

(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2018-517073****(P2018-517073A)**(43) 公表日 **平成30年6月28日(2018.6.28)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>D21H 19/24 (2006.01)</b>	D21H 19/24 B	4J034
<b>C08G 18/08 (2006.01)</b>	C08G 18/08	4L055
<b>C08G 18/76 (2006.01)</b>	C08G 18/76 O57	
<b>C08G 18/10 (2006.01)</b>	C08G 18/10	
<b>C08G 18/48 (2006.01)</b>	C08G 18/48	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-560226 (P2017-560226)  
 (86) (22) 出願日 平成28年5月18日 (2016.5.18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成29年12月15日 (2017.12.15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/033048  
 (87) 国際公開番号 W02016/187282  
 (87) 国際公開日 平成28年11月24日 (2016.11.24)  
 (31) 優先権主張番号 62/162,866  
 (32) 優先日 平成27年5月18日 (2015.5.18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ  
 ィヒスハーフェン・アム・ライン カール  
 -ボッシュ-シュトラッセ 38  
 Carl-Bosch-Strasse  
 38, 67056 Ludwigsha  
 fen am Rhein, Germa  
 ny  
 (74) 代理人 100114890  
 弁理士 アイゼル・フェリックス=ライ  
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 板紙および紙媒体の処理方法、および関連して処理された板紙および紙媒体

## (57) 【要約】

板紙または紙媒体を処理する方法が提供される。これらの方法においては、組成物を板紙または紙媒体の表面に塗布する。該方法のいずれかにより処理された板紙または紙媒体は、乾燥試験方法と湿潤試験方法との両方において、同じ坪量の未処理の板紙および紙媒体よりも高められた強度を達成した。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

板紙または紙媒体を処理する方法であって、以下の段階：  
 多官能価のアルコール、アミン、アミン誘導体、スズ系触媒、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの成分を含む第1の組成物を準備する段階；  
 イソシアネート成分を含む第2の組成物を準備する段階；  
 前記第1の組成物および前記第2の組成物の一方を板紙または紙媒体の表面上に塗布する段階；  
 前記第1の組成物および前記第2の組成物の他方を板紙または紙媒体の表面上に塗布して、処理組成物を形成する段階

10

を含み、前記イソシアネート成分が、メチレンジフェニルジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、イソシアネート末端化プレポリマー、未反応のイソシアネート基を有するカルボジイミドポリマー、およびそれらの組み合わせの群から選択される、前記方法。

## 【請求項 2】

前記イソシアネート成分が、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート(PMDI)、またはメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)とポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PMDI)との組み合わせを含む、請求項1に記載の方法。

20

## 【請求項 3】

前記イソシアネート成分が、活性水素含有種と、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)および/またはポリメチレンポリフェニルジイソシアネート(PMDI)との反応生成物を含むイソシアネート末端化プレポリマーである、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記活性水素含有種が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアミン、またはそれらの任意の組み合わせを含む、請求項3に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記活性水素含有種が、ポリエーテルポリオールを含む、請求項3または4に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記活性水素含有種が、ポリエステルポリオールを含む、請求項3または4に記載の方法。

30

## 【請求項 7】

前記活性水素含有種が、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの重合から誘導される異種ポリオールである、請求項3または4に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記活性水素含有種が、エチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックコポリマーである、請求項3または4に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記活性水素含有種が、76~5500 g/molにわたる質量平均分子量を有する、請求項3から8までのいずれか1項に記載の方法。

40

## 【請求項 10】

前記イソシアネート末端化プレポリマーが、イソシアネート成分中に、イソシアネート成分100質量部に対して25~90質量部、好ましくは25~75質量部の量で存在する、請求項3から9までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記イソシアネート成分が、0質量%超~48質量%のNCO含有率を有するイソシアネート末端化プレポリマーである、請求項3から10までのいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記イソシアネート成分が、カルボジイミド化触媒の存在下で形成されたメチレンジフ

50

エニルジイソシアネートの自己重合生成物である未反応のイソシアネート基を有するカルボジイミドポリマーである、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 の組成物がさらに水を含み、前記第 1 の組成物中の少なくとも 1 つの成分の濃度が、水と前記少なくとも 1 つの成分とを合わせた質量に対して 10% 超 ~ 100% 未満である、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

板紙または紙媒体を処理する方法であって、以下の段階：

板紙または紙媒体を準備する段階、

未反応のイソシアネート基を有するカルボジイミドポリマーと、一官能価のイソシアネート、一官能価のアルコール、一官能価のアミン、およびそれらの組み合わせの群から選択される反応性基との反応生成物を含む、キャップドポリカルボジイミドを準備する段階、および

前記キャップドポリカルボジイミドをコーティングとして板紙または紙媒体の表面上に塗布する段階

を含む、前記方法。

【請求項 15】

前記未反応のイソシアネート基を有するカルボジイミドポリマーが、カルボジイミド化触媒の存在下で形成されたメチレンジフェニルジイソシアネートの自己重合生成物である、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記未反応のイソシアネート基を有するカルボジイミドポリマーが、5500 ~ 30000 g/mol にわたる質量平均分子量を有する、請求項 14 または 15 に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項に記載の方法によって形成される、処理された板紙または紙媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

この出願は米国仮出願第 62/162866 号 (2015 年 5 月 18 日提出) の優先権を主張し、その内容は参照をもって本願内に含まれるものとする。

【0002】

発明の背景

1. 発明の分野

本発明は一般に、板紙および紙媒体の強度およびバリア特性を高めるための処理方法、および関連して処理された板紙および紙媒体に関する。

【0003】

2. 関連技術の説明

板紙および他の紙媒体は、包装および印刷産業において、多様な品物を梱包および保護するために一般に使用される。例えば、ガラス瓶または缶を運搬するために紙器を使用することが一般的である。そのような紙器は、所望の最終用途に依存して、一連の切開部、穿孔部または折り曲げ部を含むことがある。

【0004】

そのような板紙の強度および耐久性は、主として板紙の坪量によって定義され、一般には板紙 1000 平方フィートのポンドでの重量として定義される。運搬用のボード、一般に 12 パックまたは 6 パックの容器兼用ディスペンサーの製造において一般に使用される板紙について、坪量は典型的には 21 ~ 26 ポイントである。

【0005】

使用中に破損しやすい板紙の全体または選択的な部分を、コーティングを板紙の表面に

10

20

30

40

50

塗布するか、または多孔質の板紙を、圧縮強度、引張強度、引裂強度、柔軟性湿分、またはバリア特性等を高めることができる特定の樹脂で含浸させることによって、選択的に強化または処理することも一般的な方法である。

【0006】

発明の要旨および利点

本願は、板紙または紙媒体の強度およびバリア特性を高めるための方法に関する。

【0007】

1つの実施態様において、前記方法は以下の段階：

多官能価のアルコール、アミン、アミン誘導体、スズ系触媒、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの成分を含む第1の組成物を準備する段階；

イソシアネート成分を含む第2の組成物を準備する段階；

前記第1の組成物および前記第2の組成物の一方を板紙または紙媒体の表面上に塗布する段階；

前記第1の組成物および前記第2の組成物の他方を板紙または紙媒体の表面上に塗布して、処理組成物を形成する段階

を含む。この実施態様において、前記イソシアネート成分は、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PMDI)、イソシアネート末端化プレポリマー、未反応イソシアネート基を有するカルボジイミドポリマー、およびそれらの組み合わせの群から選択される。

【0008】

他の実施態様において、前記方法は、

板紙または紙媒体を準備すること、

キャップドポリカルボジイミドを準備すること、ここで前記キャップドポリカルボジイミドは、未反応のイソシアネート基を有するカルボジイミドポリマーと、一官能価のイソシアネート、一官能価のアルコール、一官能価のアミン、およびそれらの組み合わせから選択される反応性基との反応生成物を含む、

および前記キャップドポリカルボジイミドをコーティングとして板紙または紙媒体の表面上に塗布すること

を含む。

【0009】

本発明は、上記に記載された方法のいずれかにより形成された、処理された板紙および紙媒体も提供する。

【0010】

上述の方法のいずれかにより処理された板紙または紙媒体(つまり、未漂白のクラフト紙、硬質漂白硫酸塩ボード、または100%リサイクルボード)は、乾燥試験方法と湿潤試験方法との両方において、同じ坪量の未処理の板紙および紙媒体と比較して高められた強度を達成した。特定の実施態様において、それらの処理された板紙の平均湿潤引張強度の測定は、同じ坪量の未処理の板紙および紙媒体と比較して80%より高い改善をもたらした。従って本発明は、低減された坪量を有する処理された板紙または紙媒体の使用で、より高い坪量の未処理の板紙または紙媒体と比較して同様および/または改善された強度を達成することを可能にする。さらに、本発明の方法により処理された板紙または紙媒体は、同じ坪量の板紙または紙媒体と比較して、改善されたバリア特性、例えば高められた透水防止性を達成した。

【0011】

発明の詳細な説明

本発明は、板紙または紙媒体の強度およびバリア特性を高めるための方法を提供する。

より具体的には、本発明は、板紙または紙媒体の強度およびバリア特性を強化するように設計された組成物を用いて、板紙または紙媒体を処理することによる、板紙または紙媒体の強度およびバリア特性を高めるための方法を提供する。この組成物はウレタン基および/またはウレア基を含み、従って一般にポリウレタン組成物および/またはポリウレア組

10

20

30

40

50

成物であり得る処理組成物とみなすことができる。

【0012】

本発明の板紙または紙媒体は、包装および印刷産業において多様な品物を梱包および保護するために一般に使用されるものを含み、例えば、限定されずに、12パックまたは6パックの容器を梱包するために使用される紙器を含む。本発明において使用できる例示的な板紙または紙媒体は、未漂白のクラフト紙、硬質漂白硫酸塩ボード、または100%リサイクルボード紙を含む。本発明の板紙または紙媒体は典型的には、セルロースから、紙産業において公知の製紙技術によって製造され、従って典型的には板紙または紙媒体を定義する繊維または他の構造を含む。なおもさらには、板紙または紙媒体は多孔質であり、且つ、典型的には水蒸気の形態でそれらの孔の中に存在し且つ水素結合を介して繊維または構造に付着し得る固有湿分の含分を有する。

10

【0013】

特定の実施態様において、本発明において使用される板紙または紙媒体の坪量は、12~34ポイント、例えば14~26ポイントである。坪量の範囲は、板紙または紙媒体の種類に依存することがあり、飲料の容器用板紙はより低い坪量（例えば12~14ポイント）であり、且つ段ボールは上端（例えば30~32ポイント）である。本願において定義される坪量は、それぞれの板紙または紙媒体の1000平方フィートのポンドでの重量である（「ポイント」で測定）。従って、14ポイントの坪量の板紙は、例えば、1000平方フィートの試料に対して約14ポンドの重量である一方、26ポイントの板紙は、同じ厚さの1000平方フィートの試料に対して26ポンドの重量である。本発明において使用できる例示的な板紙または紙媒体は、限定されずに、12、18および22ポイントの未漂白クラフト紙； 18ポイントの塗工リサイクルボード； 12および14ポイントのSBSボード； 14ポイントの非塗工リサイクルボード； および34ポイントのライナーボードを含む。

20

【0014】

本発明の第1の方法においては、処理された板紙または紙媒体は、2つの別個の組成物（第1の組成物および第2の組成物）を板紙または紙媒体の表面上に連続して塗布し（つまり、第1の組成物を板紙または紙媒体の表面上に塗布し、続いて第2の組成物を板紙または紙媒体の表面上に塗布して、塗布された第1の組成物が、塗布された第2の組成物と反応する）、処理された板紙または紙媒体を形成することによって形成される。第1の組成物と第2の組成物との反応により、処理組成物（つまりウレタン基および/またはウレア基および/またはカルボジイミド基を含み得る硬化組成物）が板紙または紙媒体上に形成されて、処理された板紙または紙媒体が形成される。

30

【0015】

より具体的には、この第1の実施態様において、前記第1の方法は以下の段階：  
多官能価のアルコール、アミン、アミン誘導体、スズ系触媒、およびそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つの成分を含む第1の組成物を準備する段階；  
イソシアネート成分を含む第2の組成物を準備する段階；  
前記第1の組成物および前記第2の組成物の一方を板紙または紙媒体の表面上に塗布する段階； および  
前記第1の組成物および前記第2の組成物の他方を板紙または紙媒体の表面上に、例えば板紙または紙媒体の表面上に塗布された第1の組成物および第2の組成物の前記一方の上に塗布して、処理組成物を形成する段階  
を含む。

40

【0016】

上記で使用されるような「塗布」との用語は、例えばドロウダウンバーまたはロッド、ハンドブルーフィング、噴霧塗布等を使用することにより、表面上にコーティングを形成する、任意の公知の従来の板紙被覆技術に関する。塗布との用語は、特定の紙のコーティングの製造装置、例えばフレキソ印刷機、オフセット印刷機、グラビアおよびその種のものの使用も含む。第1の組成物または第2の組成物の塗布前に、板紙または紙媒体を洗浄

50

するか、もしくは固定されていない繊維またはくずを除去するように準備することができる。

【0017】

塗布のためにドロウダウンバーが使用される塗布において、塗布された第1の組成物および第2の組成物のコーティング（いずれかの順番で塗布）は、塗布の間または塗布後に、その表面内で、および多孔質の板紙および/または紙媒体中に押し込まれ（つまり、イソシアネート末端化プレポリマーの塗布されたコーティングまたは未反応のイソシアネート基を有するポリカルボジイミドの塗布されたコーティングが板紙または紙媒体に浸透もしくは含浸する）、そのようにして板紙または紙媒体の繊維または構造を実質的に被覆する。

10

【0018】

第1の組成物の少なくとも1つの成分は、第2の組成物（以下に詳述する）のイソシアネート成分からの未反応のイソシアネート基と各々反応性である化合物を含み、ウレタンおよび/またはウレア基、および/またはカルボジイミド基を有するプレポリマー（つまり、ポリウレタンおよび/またはポリウレアおよび/またはポリカルボジイミド）を形成する。

【0019】

第1の組成物の少なくとも1つの成分は、多官能価のアルコール、アミン、アミン誘導体、スズ系触媒、およびそれらの任意の組み合わせであってよい。従って、例えば特定の実施態様において、第1の組成物の少なくとも1つの成分は、多官能価のアルコール、アミン、アミン誘導体およびスズ系触媒の任意の2つまたは3つまたは全てを含んでよい。

20

【0020】

第1の組成物中の少なくとも1つの成分の1つとして使用される、適した多官能価のアルコール、アミンおよびアミン誘導体は、2つまたはそれより多くの活性水素種を有するものを含む。適した多官能価のアルコール、アミンおよびアミン誘導体は、限定されずに、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびその種のものを含む。

【0021】

第1の組成物中の少なくとも1つの成分の1つとして使用される、適したスズ系触媒は、限定されずに、スズカルボキシレート触媒、スズメルカプチド触媒、スズチオグリコレート触媒、およびそれらの任意の組み合わせを含む。より具体的な例示的なスズ系触媒は、ジメチルスズジネオデカノエート、ジオクチルスズジネオデカノエート、およびジメチルスズメルカプチドを含む。

30

【0022】

さらに、第1の組成物の少なくとも1つの成分がスズ系触媒を含む実施態様において、第1の組成物は低分子量の連鎖延長剤および架橋剤も含んでよい。低分子量の連鎖延長剤および架橋剤は、上述の特定の種類の多官能価のアルコール、アミンおよびアミン誘導体を含み、且つ、限定されずに、ジプロピレングリコール、グリセロール、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびその種のものを含む。

【0023】

特定の実施態様において、第1の組成物は前記少なくとも1つの成分に加えて水も含み、従って第1の組成物は水と前記少なくとも1つの成分との両方を含む溶液である。水を含むこの第1の方法の実施態様において、第1の組成物中の水中での前記少なくとも1つの成分の濃度は、水と前記少なくとも1つの成分とを合わせた合計の質量に対して10%超～100%未満であり、例えば水中での前記少なくとも1つの成分の濃度は、水と前記少なくとも1つの成分とを合わせた合計の質量に対して50%～100%未満である。

40

【0024】

上述のとおり、第2の組成物はイソシアネート成分を含む。第2の組成物のイソシアネート成分は、典型的には平均官能価約1.5～約3.0、より典型的には約2.0～約2.8、およびさらにより典型的には約2.7を有する。イソシアネート成分は、典型的に

50

はNCO含有率約30～約33質量%、より典型的には約30.5～約32.5質量%、およびさらにより典型的には約31.5質量%を有する。

【0025】

第2の組成物のために適したイソシアネート成分は、限定されずに、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PMDI)、イソシアネート末端化プレポリマー、未反応イソシアネート基(つまりフリー(ペンダント)のNCO基)を有するカルボジイミドポリマー、およびそれらの任意の組み合わせを含む。

【0026】

イソシアネート末端化プレポリマーは、第2の組成物のイソシアネート成分中に存在する場合、一般にイソシアネートと活性水素含有種との反応生成物であり、且つ、当業者によって理解される様々な方法によって形成されるか、または製造元、供給元等から購入できる。

10

【0027】

特定の実施態様において、第2の組成物のイソシアネート末端化プレポリマー中の活性水素含有種はポリオールまたはポリアミンである。

【0028】

なおもさらなる実施態様において、活性水素含有種は、単分散ポリスチレン標準に基づく較正曲線を使用して予め較正された、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)または核磁気共鳴(NMR)によって測定された場合に、76～5500g/molにわたる質量平均分子量(Mw)を有する。この発明について、本願内で記載される全ての質量平均分子量は、単分散ポリスチレン標準に基づく較正曲線を使用して予め較正された、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)または核磁気共鳴(NMR)によって測定された。

20

【0029】

この第1の方法においてイソシアネート末端化プレポリマーを形成するために使用されるイソシアネートに関して、該イソシアネートは、1つまたはそれより多くのイソシアネート(NCO)官能基、典型的には少なくとも2つのNCO官能基を含んでよい。イソシアネート末端化プレポリマーの形成において使用するための本発明の目的のために適したイソシアネートは、限定されずに、従来脂肪族、脂環式、アリールおよび芳香族のイソシアネートを含む。

30

【0030】

特定の実施態様において、第2の組成物のイソシアネート末端化プレポリマーのイソシアネートは、メチレンジフェニルジイソシアネート(ジフェニルメタンジイソシアネート、MDIまたはモノマーのMDIと称されることもある)、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート(ポリマーのジフェニルメタンジイソシアネート、ポリマーのMDIまたはPMDIと称されることもある)、およびそれらの組み合わせの群から選択される。3つの異性体(2,2'-MDI、2,4'-MDIおよび4,4'-MDI)において存在するMDIが使用されるが、4,4'異性体(純粋なMDIと称されることもある)が最も広く使用される。本発明に関し、「MDI」との用語は、特段記載されない限り3つ全ての異性体に関する。それらの実施態様において、MDIおよびPMDIはトルエンジイソシアネート(TDI)よりも使用のために望ましく、なぜならそれらのより低い反応性が、塗布後且つ実質的な硬化前に、イソシアネート末端化プレポリマーが板紙または紙媒体にさらに浸透/含浸することを可能にするからである。さらに、MDIまたはPMDIは、それらの構造内にメチレンブリッジが含有されるため、TDIの使用と比較してより柔軟に処理された板紙の形成を可能にする。なおもさらには、MDIおよびPMDIは、TDIよりも低い蒸気圧を有し、塗布前または塗布の間のより安全な取り扱いを可能にする。

40

【0031】

第2の組成物中の活性水素種として使用されるポリオールは、用いられる場合、1つまたはそれより多くのヒドロキシル(OH)官能基、典型的には少なくとも2つのOH官能

50

基を含む。前記ポリオールは、当該技術分野で公知の任意の種類のパリオールであってよい。前記ポリオールはエトキシ化されていない、またはエトキシ化されたポリオール、または単鎖の、低分子量ポリオールであって1つまたはそれより多くのOH官能基を有するものであってよい。前記ポリオールは典型的には、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、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ペンタエリトリール、ソルビトール、およびそれらの組み合わせの群から選択される。本発明の目的のために適した他のポリオールは、追加的な、任意の成分、補助的なポリオールの記載と共に以下に記載される。

#### 【0032】

前記ポリオールを、イソシアネート末端化プレポリマー中のイソシアネートに対して様々な量で使用できるが、ただし、反応前にOH官能基に対して過剰なNCO官能基が存在して、イソシアネート末端化プレポリマーが形成後に、引き続く反応のためのペンダント(フリー)のNCO官能基を含む。イソシアネート末端化プレポリマーは、典型的にはNCO含有率0超~約48質量%、例えば18~28質量%、例えば20~25質量%を有する。イソシアネート末端化プレポリマー中のフリーなNCOの含有率が見合わない(つまり約0%)の場合、処理された板紙の強度特性は、塗布されたポリマーに依存し、且つ、板紙または紙媒体のセルロース中の湿分またはフリーなヒドロキシル基と反応して塗布後にネットワークを形成する能力には依存しない。NCO含有率は、質量%に関して測定して、1当量のn-ジブチルアミンと結合するイソシアネートの量として決定できる。

#### 【0033】

この第1の方法の第2の組成物のイソシアネート末端化プレポリマー中で使用するための特に適したポリオールは、ポリエーテルポリオールおよび/またはポリエステルポリオールを含む。

#### 【0034】

この第1の方法の第2の組成物のイソシアネートプレポリマー中で使用するために適したポリエーテルポリオールは、限定されずに、環状オキシド、例えばエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド(BO)またはテトラヒドロフランを、多官能性の開始剤の存在下で重合させることによって得られた生成物を含む。適した開始剤化合物は、複数の活性水素原子を含有し、且つ、水、ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール(PG)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トルエンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、フェニルジアミン、ジフェニルメタンジアミン、エチレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、シクロヘキサジメタノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリトリール、およびそれらの組み合わせを含む。

#### 【0035】

他の適したポリエーテルポリオールは、エチレンおよびプロピレンオキシドを二官能性または三官能性の開始剤に同時または連続的に添加することによって得られる、ポリエーテルジオールおよびトリオール、例えばポリオキシプロピレンジオールおよびトリオール、およびポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)ジオールおよびトリオールを含む。ポリオール成分の質量に対して約5~約90質量%のオキシエチレン含有率を有するコポリマーも使用でき、前記ポリオールはブロックコポリマー、ランダム/ブロックコポリマーまたはランダムコポリマーであってよい。さらに他の適したポリエーテルポリオールは、テトラヒドロフランの重合によって得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールを含む。

#### 【0036】

この第1の方法のイソシアネート末端化プレポリマー中で使用するために特に適したポリエーテルポリオールは、完全に異種(heteric)(またはランダム)のEO、PO構造

10

20

30

40

50



に基づくもの、または異種であるがEOおよびPOの均一のブロック、例えばEOを含むブロックおよびPOを含むブロックを有するものを含む。さらに他の適した例として、この第1の方法において使用されるポリエーテルポリオールは、EOおよびPOの異種ブロックおよび均一ブロック、例えば全てEOを含むブロックと、ランダムなEO、POを含むブロックを有することができる。

**【0037】**

それらの特定の実施態様において、この第1の方法において使用するためのポリエーテルポリオールは、単分散ポリスチレン標準に基づく較正曲線を使用して予め較正された、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)または核磁気共鳴(NMR)によって測定された場合に、76~5500 g/molにわたる質量平均分子量を有する。

10

**【0038】**

この第1の方法のイソシアネート末端化プレポリマーにおいて使用するために適したポリエステルポリオールは、多価アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたはポリエーテルポリオールまたはかかる多価アルコールの混合物と、ポリカルボン酸、特にジカルボン酸またはそれらのエステル形成誘導体、例えばコハク酸、グルタル酸およびアジピン酸またはそれらのジメチルエステル、セバシン酸、フタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、またはジメチルテレフタレートまたはそれらの混合物との、ヒドロキシル末端化反応生成物を含む。ポリオールと共に、ラクトン、例えばカプロラクトンの重合、またはヒドロキシカルボン酸、例えばヒドロキシカプロン酸の重合によって得られたポリエステルポリオールも使用できる。適したポリエステルポリオールは、BASF Corporation (Florham Park, NJ) から、商品名 PLURACOL (登録商標) および PLURONIC (登録商標) として市販されている。

20

**【0039】**

それらの特定の実施態様において、この第1の方法の第2の組成物において使用するためのポリエステルポリオールは、単分散ポリスチレン標準に基づく較正曲線を使用して予め較正された、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)または核磁気共鳴(NMR)によって測定された場合に、76~5500 g/molにわたる質量平均分子量を有する。

30

**【0040】**

この第1の方法の第2の組成物のイソシアネート末端化プレポリマーを形成するために用いられる場合、ポリアミンは、1つまたはそれより多くのアミン官能基、典型的には少なくとも2つのアミン官能基を含む。前記ポリアミンは、当該技術分野で公知の任意の種類のポリアミンであってよい。前記ポリアミンは典型的には、エチレンジアミン、トルエンジアミン、ジアミノジフェニルメタンおよびポリメチレンポリフェニレンポリアミン、アミノアルコールおよびそれらの組み合わせの群から選択される。適したアミノアルコールの例は、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびそれらの組み合わせを含む。

**【0041】**

それらの特定の実施態様において、この第1の方法における第2の組成物のイソシアネートプレポリマーの形成において使用するためのポリアミンは、単分散ポリスチレン標準に基づく較正曲線を使用して予め較正された、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)または核磁気共鳴(NMR)によって測定された場合に、76~5500 g/mol、例えば76~145 g/molにわたる質量平均分子量を有する。

40

**【0042】**

前記ポリアミンを、イソシアネートに対して様々な量で使用できるが、ただし、反応前にアミン官能基に対して過剰なNCO官能基が存在して、イソシアネート末端化プレポリマーが形成後に、引き続き反応のためのNCO官能基を含む。イソシアネート末端化プレポリマーのNCO含有率は、上記で記載され且つ例示されたとおりである。

50

## 【0043】

本発明のこの第1の方法の第2の組成物において使用されるイソシアネート末端化プレポリマーは、2つまたはそれより多くの上述のポリオールを組み合わせ(ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、およびそれらの組み合わせ)、および/または2つまたはそれより多くのポリアミンから形成できる(つまり、前記イソシアネート末端化プレポリマーは2つまたはそれより多くの化学的に別個の活性水素含有種を含んでよい)ことが理解されるべきである。典型的には、前記イソシアネート末端化プレポリマーはイソシアネートと少なくとも1つのポリオールとの反応生成物であり、従って前記イソシアネート末端化プレポリマーは、形成後にウレタン結合およびNCO官能基を含む。

## 【0044】

例えば、特定の実施態様において、2つまたはそれより多くのポリエーテルポリオールの組み合わせを使用でき、その際、2つまたはそれより多くのポリエーテルポリオールの各々は、上述の76~5500g/molの範囲内の同一または異なる質量平均分子量を有する。従って、例えばこの第1の方法の第2の組成物のイソシアネート末端化プレポリマーの形成において使用されるポリエーテルポリオールは、1800~2000g/molにわたる質量平均分子量を有する第1のポリエーテルポリオール、および4700~4900g/molにわたる質量平均分子量を有する第2のポリエーテルポリオールを含み得る。

## 【0045】

同様に、特定のさらなる実施態様において、2つまたはそれより多くのポリエステルポリオールの組み合わせを使用して、イソシアネート末端化プレポリマーを形成でき、その際、2つまたはそれより多くのポリエステルポリオールの各々は、上述の76~5500g/molの範囲内の同一または異なる質量平均分子量を有する。従って、例えばこの第1の方法において使用されるポリエステルポリオールは、2200~2400g/molにわたる質量平均分子量を有する第1のポリエステルポリオール、および4800~5000g/molにわたる質量平均分子量を有する第2のポリエステルポリオールを含み得る。

## 【0046】

なおもさらには、特定の実施態様において、2つまたはそれより多くの異なる種類の活性水素含有種の混合物(つまりポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリアミンの2つまたは3つ全ての混合物(上述のとおり他の種類の活性水素含有種と組み合わせた、1つより多くのポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたはポリアミンを含む))を使用して、イソシアネート末端化プレポリマーを形成してもよい。

## 【0047】

特定の実施態様において、第2の組成物のイソシアネート末端化プレポリマーは、PMDIと、4,4'-メチルジフェニルジイソシアネートの準プレポリマーとのブレンドを含む。本願に関して、適したイソシアネート末端化プレポリマーの具体的な例は、BASF Corporation (Florham Park, NJ)から商品名LUPRANATE(登録商標)、例えばLUPRANATE(登録商標)MP102として市販されているものである。前記系は、2つまたはそれより多くの上述のイソシアネート末端化プレポリマーの組み合わせを含んでよいと理解されるべきである。

## 【0048】

特定の実施態様において、第2の組成物の塗布されたコーティングは、(1)活性水素含有種と、(2)メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)および/またはポリメチレンポリフェニルジイソシアネート(PMDI)との反応生成物を含む。特定の実施態様において、活性水素含有種は、上述のとおりポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよび/またはポリアミンの任意の1つまたはそれより多くである。

## 【0049】

この第1の方法の第2の組成物のイソシアネート成分において使用するためのカルボジイミドポリマーまたはポリカルボジイミドは、 $-(N=C=N)_n-$ によって表される繰

10

20

30

40

50

り返しの構造単位を含み、ここで下付の n はこの構造単位がポリカルボジイミド中で繰り返される数を示す。この発明において使用されるポリカルボジイミドは一般に、イソシアネート成分、典型的には有機のイソシアネートを、適したカルボジイミド化触媒で処理することによって形成される。

【 0 0 5 0 】

この第 2 の方法においてポリカルボジイミドを形成するために使用されるイソシアネート成分に関して、該イソシアネート成分は、1 つまたはそれより多くのイソシアネート ( N C O ) 官能基、典型的には少なくとも 2 つの N C O 官能基を含む。特に適したイソシアネート成分はジイソシアネート ( 分子あたり平均 2 つの N C O 官能基を有するイソシアネート ) である。適したイソシアネート成分は、限定されずに、従来の脂肪族、脂環式、アリールおよび芳香族のイソシアネートを含み、且つモノマーまたはポリマーのイソシアネートを含んでよい。

10

【 0 0 5 1 】

ポリカルボジイミドの形成において使用できる例示的なジイソシアネートは、限定されずに、MDI ( 任意の 3 つの異性体 ( 2 , 2 ' - M D I 、 2 , 4 ' - M D I 、 および 4 , 4 ' - M D I ) ) ; m - フェレンジイソシアネート ; 2 , 4 - トルエンジイソシアネート ; 2 , 6 - トルエンジイソシアネート ; ヘキサメチレンジイソシアネート ; 1 , 4 - フェレンジイソシアネート ; テトラメチレンジイソシアネート ; シクロヘキサン - 1 , 4 - ジイソシアネート ; ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート ; メチレンジイソシアネート ; 2 , 6 - ジイソプロピルフェニルイソシアネート ; m - キシリレンジイソシアネート ; ドデシルイソシアネート ; 3 , 3 ' - ジクロロ - 4 , 4 ' - ジイソシアナト - 1 , 1 ' - ビフェニル ; 1 , 6 - ジイソシアナト - 2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサン ; 3 , 3 ' - ジメトキシ - 4 , 4 ' - ビフェレンジイソシアネート ; 2 , 2 - ジイソシアナトプロパン ; 1 , 3 - ジイソシアナトプロパン ; 1 , 4 - ジイソシアナトブタン ; 1 , 5 - ジイソシアナトペンタン ; 1 , 6 - ジイソシアナトヘキサン ; 2 , 3 - ジイソシアナトトルエン ; 2 , 4 - ジイソシアナトトルエン ; 2 , 5 - ジイソシアナトトルエン ; 2 , 6 - ジイソシアナトトルエン ; イソホロンジイソシアネート ; 水素化メチレンビス ( フェニルイソシアネート ) ; ナフタレン - 1 , 5 - ジイソシアネート ; 1 - メトキシフェニル - 2 , 4 - ジイソシアネート ; 1 , 4 - ジイソシアナトブタン ; 4 , 4 ' - ビフェレンジイソシアネート ; 3 , 3 ' - ジメチルジフェニルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート ; 4 , 4 ' , 4 ' ' - トリフェニルメタントリイソシアネート ; トルエン - 2 , 4 , 6 - トリイソシアネート ; 4 , 4 ' - ジメチルジフェニルメタン - 2 , 2 ' , 5 , 5 ' - テトライソシアネート ; ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート ; またはそれらの任意の 2 つまたはそれより多くの混合物を含む。好ましい実施態様において、前記ジイソシアネートは 2 , 4 - トルエンジイソシアネート、2 , 6 - トルエンジイソシアネート、または 2 , 4 - トルエンジイソシアネートと 2 , 6 - トルエンジイソシアネートとの混合物である。1 つの実施態様において、前記ジイソシアネートは 1 0 0 % の 2 , 4 - トルエンジイソシアネートを含む。他の実施態様において、前記ジイソシアネートは、約 8 0 % の 2 , 4 - トルエンジイソシアネートと約 2 0 % の 2 , 6 - トルエンジイソシアネートとを含む。他の実施態様において、前記ジイソシアネートは、約 6 5 % の 2 , 4 - トルエンジイソシアネートと約 3 5 % の 2 , 6 - トルエンジイソシアネートとを含む。

20

30

40

【 0 0 5 2 】

特定の実施態様において、ポリカルボジイミドを形成するためのイソシアネート成分は MDI ( 任意の 3 つの異性体 ( 2 , 2 ' - M D I 、 2 , 4 ' - M D I 、 および 4 , 4 ' - M D I ) ) を含む。選択的に、前記イソシアネート成分はそれら 3 つの MDI 異性体の 2 つまたは 3 つ全てのブレンドを含んでよく、つまり、前記イソシアネート成分は 2 , 2 ' - M D I 、 2 , 4 ' - M D I および 4 , 4 ' - M D I の少なくとも 2 つを含んでよい。

【 0 0 5 3 】

特定の実施態様において、ポリカルボジイミドを形成するためのイソシアネート成分は

50

、トルエンジイソシアネート（TDI）を含む。前記イソシアネート成分はトルエンジイソシアネート（TDI）のいずれかの異性体を含んでよく、つまり、前記イソシアネート成分は2,4-トルエンジイソシアネート（2,4-TDI）または2,6-トルエンジイソシアネート（2,6-TDI）を含んでよい。選択的に、前記イソシアネート成分は、それらの異性体のブレンドを含んでよい、つまり、前記イソシアネート成分は2,4-トルエンジイソシアネート（2,4-TDI）と2,6-トルエンジイソシアネート（2,6-TDI）との両方を含んでよい。本発明の目的のために適した市販のイソシアネート成分の1つの具体的な例はLupranate（登録商標）T-80であり、これはBASF Corporation（Florham Park, New Jersey）から市販されている。特に、Lupranate（登録商標）T-80は、2,4-トルエンジイソシアネート（2,4-TDI）と2,6-トルエンジイソシアネート（2,6-TDI）とのブレンドを含む。特定の実施態様において、前記イソシアネート成分は本質的にTDIからなる、またはTDIからなる。一般に前記イソシアネート成分は、イソシアネート成分中に存在するイソシアネートの総質量に対して、95質量%超、選択的に96質量%超、選択的に97質量%超、選択的に98質量%超、選択的に99質量%超の量でTDIを含む。

10

## 【0054】

前記カルボジイミド化触媒は、ポリカルボジイミドの製造のために当業者に公知の任意の種類のカルボジイミド化触媒であってよい。一般に、前記カルボジイミド化触媒は、第三級アミン、塩基性金属化合物、カルボン酸の金属塩、および/または非塩基性の有機金属化合物の群から選択される。特定の実施態様において、前記カルボジイミド化触媒はリン化合物を含む。

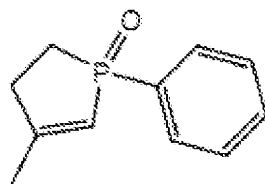
20

## 【0055】

カルボジイミド化触媒の目的のために適したリン化合物の具体的な例は、限定されずに、ホスホレンオキシド、例えば3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレンオキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、およびそれらの3-ホスホレン異性体を含む。特に適したホスホレンオキシドは、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレンオキシドである。単なる例示的な目的として、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレンオキシドは、以下の構造によって表される：

30

## 【化1】



## 【0056】

カルボジイミド化触媒の目的のために適したリン化合物のさらなる例は、限定されずに、ホスフェート、ジアザ-およびオキサアザホスホレン、およびホスホリナンを含む。そのようなリン化合物の具体的な例は、限定されずに、ホスフェートエステルおよび他のホスフェート、例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、およびその種のもの； 酸性ホスフェート、例えばメチル酸ホスフェート、エチル酸ホスフェート、イソプロピル酸ホスフェート、ブチル酸ホスフェート、2-エチルヘキシル酸ホスフェート、イソデシル酸ホスフェート、ラウリル酸ホスフェート、イソトリデシル酸ホスフェート、ミリスチル酸

40

50

ホスフェート、イソステアリル酸ホスフェート、オレイル酸ホスフェート、およびその種のもの； 第三級ホスフィット、例えばトリフェニルホスフィット、トリ（p-クレジル）ホスフィット、トリス（ノニルフェニル）ホスフィット、トリイソオクチルホスフィット、ジフェニルイソデシルホスフィット、フェニルジイソデシルホスフィット、トリイソデシルホスフィット、トリストアリルホスフィット、トリオレイルホスフィット、およびその種のもの； 第二級ホスフィット、例えばジ-2-エチルヘキシル水素ホスフィット、ジラウリル水素ホスフィット、ジオレイル水素ホスフィット、およびその種のもの； およびホスフィンオキシド、例えばトリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、トリス（クロロメチル）ホスフィンオキシド、トリス（クロロメチル）ホスフィンオキシド、およびその種のものを含む。ホスフェートエステルを含むカルボジイミド化触媒およびその製造方法は、米国特許第3056835号内に記載されており、その全文が参照によって本願内に含まれるものとする。

10

## 【0057】

前記カルボジイミド化触媒のさらなる例は、限定されずに、1-フェニル-3-メチルホスホレンオキシド、1-ベンジル-3-メチルホスホレンオキシド、1-エチル-3-メチルホスホレンオキシド、1-フェニル-3-メチルホスホレンジクロリド、1-ベンジル-3-メチルホスホレンジクロリド、1-エチル-3-メチルホスホレンジクロリド、1-フェニル-3-メチルホスホレンスルフィド、1-フェニル-3-メチルホスホレンスルフィド、1-ベンジル-3-メチルホスホレンスルフィド、1-エチル-3-メチルホスホレンスルフィド、1-フェニル-1-フェニルイミノ-3-メチルホスホレンオキシド、1-ベンジル-1-フェニルイミノ-3-メチルホスホレンオキシド、1-エチル-1-フェニルイミノ-3-メチルホスホレンオキシド、1-フェニルホスホリジン、1-ベンジルホスホリジン、1-エチルホスホリジン、および1-フェニル-3-メチルホスホレンオキシドを含む。

20

## 【0058】

前記カルボジイミド化触媒は選択的に、ジアザおよびオキサアザホスホレンおよびホスホリナンを含んでよい。ジアザおよびオキサアザホスホレンおよびホスホリナン、およびそれらの製造方法は、米国特許第3522303号内に記載されており、その全文が参照によって本願内に含まれるものとする。具体的なジアザおよびオキサアザホスホレンおよびホスホリナンは、限定されずに、2-エチル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-クロロメチル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-トリクロロメチル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-フェニル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-ベンジル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-アリル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-プロモメチル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-シクロヘキシル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； 2-シクロヘキシル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアホスホラン-2-オキシド； 2-(2-エトキシエチル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド； および2-ナフチル-1,3-ジメチル-1,3,2-ジアザホスホラン-2-オキシド、トリエチルホスフェート、ヘキサメチルホスホルアミド、およびその種のものを含む。

30

40

## 【0059】

前記カルボジイミド化触媒は、トリアリールアルシンを含んでよい。トリアリールアルシンおよびそれらの製造方法は、米国特許第3406198号内に記載されており、その全文が参照によって本願内に含まれるものとする。トリアリールアルシンの具体的な例は、限定されずに、トリフェニルアルシン、トリス（p-トリル）アルシン、トリス（p-メトキシフェニル）アルシン、トリス（p-エトキシフェニル）アルシン、トリス（p-クロロフェニル）アルシン、トリス（p-フルオロフェニル）アルシン、トリス

50

(2,5-キシリル)アルシン、トリス(p-シアノフェニル)アルシン、トリス(1-ナフチル)アルシン、トリス(p-メチルメルカプトフェニル)アルシン、トリス(p-ピフェニル)アルシン、p-クロロフェニルビス(pトリル)アルシン、フェニル(p-クロロフェニル)(p-プロモフェニル)アルシン、およびその種のものを含む。さらなるアルシン化合物は、米国特許第4143063号内に記載されており、その全文が参照によって本願内に含まれるものとする。そのようなアルシン化合物の具体的な例は、限定されずに、トリフェニルアルシンオキシド、トリエチルアルシンオキシド、ポリマー結合アルシンオキシド、およびその種のものを含む。

【0060】

さらに、前記カルボジイミド化触媒は、アセチルアセトンの金属誘導体を含んでよい。アセチルアセトンの金属誘導体および方法は、米国特許第3152131号内に記載されており、その全文が参照によって本願内に含まれるものとする。アセチルアセトンの金属誘導体の具体的な例は、限定されずに、アセチルアセトンの金属誘導体、例えばベリリウム、アルミニウム、ジルコニウム、クロムおよび鉄の誘導体を含む。

10

【0061】

カルボジイミド化触媒のさらなる例は、一酸化炭素、酸化窒素、ヒドロカルビルイソシアニド、トリヒドロカルビルホスフィン、トリヒドロカルビルアルシン、トリヒドロカルビルスチルビン(stilbine)およびジヒドロカルビルスルフィドからなる群から選択されるd群の遷移元素および結合リガンドから誘導される金属錯体を含み、ここでヒドロカルビルはそれぞれ、1~12個の炭素原子を含有し、ただし錯体中の少なくとも1つの結合リガンドが一酸化炭素またはヒドロカルビルイソシアニドである。そのような金属錯体および製造法は、米国特許第3406197号内に記載されており、その全文が参照によって本願内に含まれるものとする。金属錯体の具体的な例は、限定されずに、鉄ペンタカルボニル、二鉄ペンタカルボニル、タングステンヘキサカルボニル、モリブデンヘキサカルボニル、クロムヘキサカルボニル、ニマンガンデカカルボニル、ニッケルテトラカルボニル、ルテニウムペンタカルボニル、錯体の鉄テトラカルボニル:メチルイソシアニド、およびその種のものを含む。

20

【0062】

前記カルボジイミド化触媒は有機スズ化合物を含んでよい。有機スズ化合物の具体的な例は、限定されずに、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジ(2-エチルヘキサノエート)、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジ(n-オクチル)スズマレエート、ビス(ジブチルアセトキシスズ)オキシド、ビス(ジブチラウロイルオキシスズ)オキシド、ジブチルスズジブトキシド、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズジサリチレート、ジブチルスズビス(イソオクチルマレエート)、ジブチルスズビス(イソプロピルマレエート)、ジブチルスズオキシド、トリブチルスズアセテート、トリブチルスズイソプロピルスクシネート、トリブチルスズリノレエート、トリブチルスズニコチネート、ジメチルスズジラウレート、ジメチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ビス(トリブチルスズ)オキシド、ジフェニルスズオキシド、トリフェニルスズアセテート、トリ-n-プロピルスズアセテート、トリ-n-プロピルスズラウレートおよびビス(トリ-n-プロピルスズ)オキシド、ジブチルスズジラウリルメルカプチド、ジブチルスズビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ビス(トリフェニルスズ)オキシド、シュウ酸第一スズ、オレイン酸第一スズ、ナフテン酸第一スズ、酢酸第一スズ、酪酸第一スズ、2-エチルヘキサン酸第一スズ、ラウリン酸第一スズ、パルミチン酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、およびその種のものを含む。典型的な有機スズ化合物は、限定されずに、シュウ酸第一スズ、オレイン酸第一スズおよび2-エチルヘキサン酸第一スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジラウリルメルカプチド、ジブチルスズビス(イソオクチルメルカプトアセテート)、ジブチルスズオキシド、ビス(トリフェニルスズ)オキシド、およびビス(トリ-n-ブチルスズ)オキシドを含む。

30

40

【0063】

50

さらに、前記カルボジイミド化触媒様々な有機および金属カルベン錯体、チタン（IV）錯体、銅（I）および/または銅（II）錯体を含んでよい。

【0064】

イソシアネート成分を重合する段階から形成されるポリカルボジイミドは、典型的には数平均分子量（NMRまたはGPCを使用して測定）約76～約10000、より典型的には約5000～約10000、例えば7500～9000g/mol（ダルトン）を有する。

【0065】

ポリカルボジイミドの形成において使用するためのイソシアネート成分の重合段階は、典型的には不活性雰囲気、つまり、実質的に酸素不含の雰囲気下で行われる。当該技術分野において公知の任意の不活性雰囲気を、イソシアネート成分の重合段階の間に使用できる。典型的には、不活性雰囲気は、不活性ガス、例えば窒素、アルゴンおよびヘリウム等を含む。

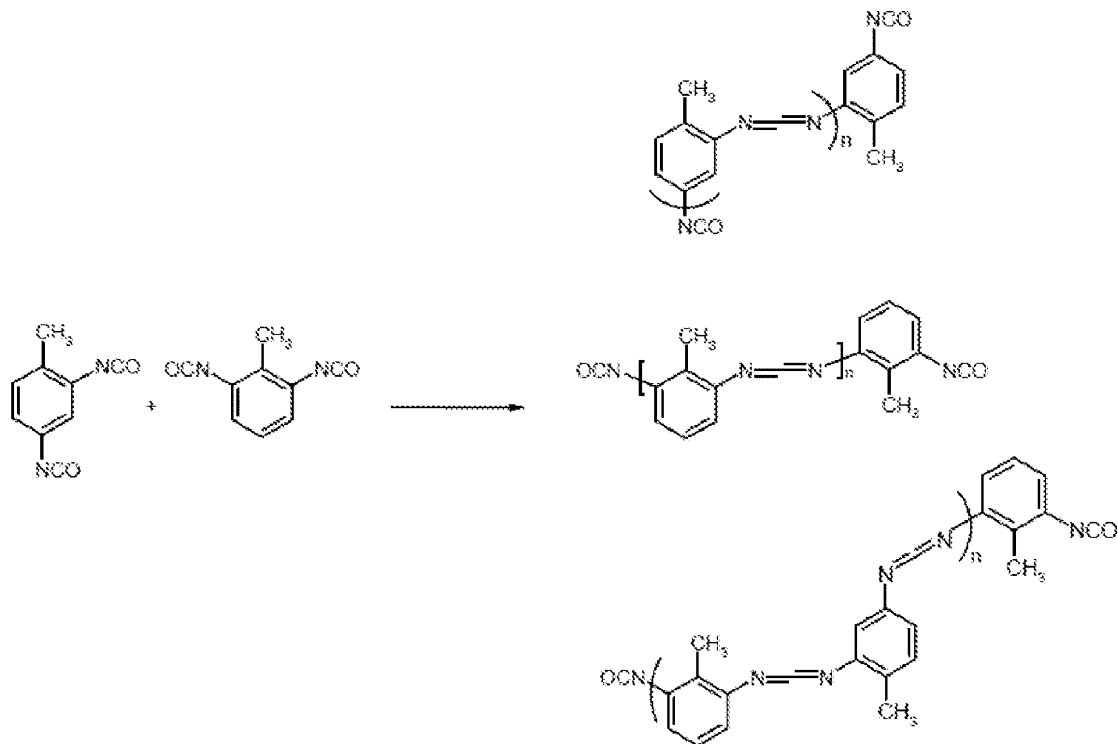
【0066】

当該技術分野においては容易に理解されたとおり、イソシアネート成分の重合段階の間に二酸化炭素ガスが放出される。具体的には、二酸化炭素は、イソシアネート成分中に存在する-N=C=O基が互いに反応して-N=C=N-結合を形成する際に形成される副生成物である。

【0067】

イソシアネート成分とカルボジイミド化触媒との重合の例示的な反応機構を、以下に記載する。下記の反応機構において、イソシアネート成分は2,4-トルエンジイソシアネート（2,4-TDI）と2,6-トルエンジイソシアネート（2,6-TDI）とを含み、それらがカルボジイミド化触媒の存在下で反応して、様々なポリカルボジイミドを生成する。下記の反応機構のカルボジイミドにおいて、nは特定のポリカルボジイミドの分子量に依存する整数である。

【化2】



【0068】

この第一の実施態様において、イソシアネート成分の塗布方法は、任意の公知の従来の板紙被覆技術、例えばドロウダウンパー、噴霧コーティング等によって行い、コーティングを形成することができる。第1の組成物および第2の組成物の塗布前に、板紙または紙

媒体を洗浄するか、もしくは固定されていない繊維またはくずを除去するように準備することができる。

【0069】

塗布のためにドロウダウンバーが使用される塗布において、塗布された第1の組成物および第2の組成物のコーティングは、その表面内で、および多孔質の板紙および/または紙媒体中に押し込まれ(つまり、塗布された第1の組成物および第2の組成物が板紙または紙媒体に浸透する、あるいは含浸する)、そのようにして板紙または紙媒体の繊維または構造を実質的に被覆する。

【0070】

処理組成物を形成するための、2つの塗布される組成物の2番目の塗布(第1の組成物または第2の組成物の一方の塗布に続く、第1の組成物または第2の組成物の他方の塗布)の際に、イソシアネート成分のペンダントまたはフリーのNCO基が、イソシアネート反応性成分中の水(存在する場合)と、および板紙または紙媒体中に存在する湿分と反応して、板紙または紙媒体上の処理組成物中に最終的にウレア結合を形成する。さらに、塗布されたイソシアネート成分のペンダントまたはフリーのNCO基は(第1の組成物または第2の組成物の他方として)、板紙または紙媒体中に存在するフリーのヒドロキシル基とも反応して、板紙または紙媒体上の処理組成物中にウレタン基を形成する。なおもさらには、塗布されたイソシアネート成分のペンダントまたはフリーのNCO基は、(存在する場合)イソシアネート反応性成分の多官能価のアルコール、アミン、またはアミン誘導体中で見出される活性水素と反応して、ウレタン基またはウレア基をさらに形成する。イソシアネート反応性成分中に存在するスズ触媒は、それらの反応を触媒し、且つイソシアネート成分の自己重合反応を触媒するために機能することもでき、スズ触媒がイソシアネート反応性成分の唯一の成分である場合には処理組成物中でカルボジイミド基を形成する。従って、この実施態様において定義される処理組成物は、いかなる反応も生じる前の第1の組成物と第2の組成物との混合物との両方に関し、且つ、上記のとおり、第1の組成物と第2の組成物とがウレア基、ウレタン基および/またはカルボジイミド基を形成する引き続く反応にも関する。

【0071】

処理組成物中の第1の組成物と第2の組成物との反応が完了または実質的に完了した後、イソシアネート成分のフリーのNCO基の全て、または実質的に全てが、水と、および/またはイソシアネート反応性成分からの活性水素基、または他には板紙または紙媒体中に存在するフリーのヒドロキシル基と、または板紙または紙媒体中に存在する湿分と反応し、生じる処理組成物の硬化組成物は、NMRまたはGPCによって測定して174~7000g/mol(ダルトン)にわたる質量平均分子量を有する。

【0072】

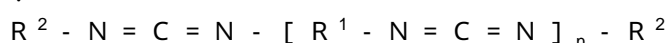
反応プロセスを容易にする、または速度を上げるために、特定の実施態様において、追加的な触媒または熱を使用して、処理組成物中に存在するフリーのNCO基の実質的に全てが反応することを確実にすることができる。添加され得る適したさらなる触媒は、限定されずに、アミン触媒(例えばTEDA)、スズ系触媒、有機金属、およびその種のものを含む。特定の実施態様において、処理された板紙または紙媒体を、60~90、例えば60~80の温度に加熱することもできる。なおもさらには、湿度が相対湿度80~100%に設定されたチャンパー内で加熱を行うことができる。

【0073】

本発明の他の選択的な実施態様において、板紙または紙媒体を処理する方法を、キャップドポリカルボジイミドをコーティングとして、板紙または紙媒体上に塗布することによって処理された板紙または紙媒体を形成することによって達成することができる。

【0074】

様々な実施態様において、この方法のキャップドポリカルボジイミドは以下の式を有する:



10

20

30

40

50



前記式中、各々の $R^1$ は独立してアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、複素環式基、またはヘテロアリール基であり、各々の $R^2$ は独立してアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、複素環式基、またはヘテロアリール基であり、且つ $n$ は1~100の整数である。

**【0075】**

この方法のキャップドポリカルボジイミドにおいて、 $R^1$ はジイソシアネートから形成される結合基であり、且つ $R^2$ はモノイソシアネートから形成される末端キャップである。様々な実施態様において、前記結合基はアルキル、シクロアルキル、芳香族、複素環またはヘテロアリールである。 $R^1$ および $R^2$ の例示的な例は、限定されずに、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デカリニレン、ドデシレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、トリルまたはキシリルを含む。

10

**【0076】**

それらの実施態様のいくつかにおいて、 $R^2$ は $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ -芳香族、 $C_6 \sim C_{12}$ -複素環、または $C_6 \sim C_{12}$ -ヘテロアリールであってよい。例えば、 $R^2$ はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デカリニル、ドデシル、シクロヘキシル、フェニル、またはトリルの基であってよい。いくつかの好ましい実施態様において、 $R^2$ は芳香族基である。例えば、いくつかの実施態様において、モノイソシアネートは芳香族イソシアネートであり、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、トリルまたはキシリル基である。

20

**【0077】**

それらの実施態様のいくつかにおいて、 $R^1$ は $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{12}$ -芳香族、 $C_6 \sim C_{12}$ -複素環、または $C_6 \sim C_{12}$ -ヘテロアリールであってよい。例えば、 $R^1$ はメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デカリニレン、ドデシレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、またはトリル基であってよい。いくつかの好ましい実施態様において、 $R^1$ はアリーレン基である。例えば、いくつかの実施態様において、 $R^1$ は1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、トリルまたはキシリル基である。

30

**【0078】**

1つの具体的な実施態様において、 $R^2$ はフェニルまたはトリル基であり、且つ $R^1$ は1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレンまたはトリル基である。

**【0079】**

上記の実施態様のいずれかにおいて、この方法のキャップドポリカルボジイミドは、質量平均分子量約4500~約30000、選択的に約5500~約30000、選択的に約12000~約18000、選択的に約12000~約14000 g/mol (ダルトン)を有することができる。

40

**【0080】**

さらには、この方法で板紙または紙媒体を処理する方法は、キャップドポリカルボジイミドを、その塗布前に形成する段階を含んでもよい。より具体的には、前記キャップドポリカルボジイミドは、それが残留イソシアネート(NCO)基を欠くように、または少なくとも残留NCO基に比べて非常に高い割合で-N=C=N-結合を有するようなプロセスによるものであってよい。前記キャップドポリカルボジイミドは、約0.25質量%未満、選択的に約0.1質量%未満、選択的に約0.075質量%未満のフリーのNCO基を有する。いくつかの実施態様において、前記キャップドポリカルボジイミドはフリーのNCO基を有さず、例えばいくつかの実施態様においては、いかなる残留NCO基も、赤外線分光によって検出できないくらい少ない。

50

## 【0081】

特定の実施態様において、前記キャップドカルボジイミドは、未反応のNCO基を有するカルボジイミドポリマー、例えば限定されずに上述の第2の方法および第3の方法において記載されたカルボジイミドポリマーと、反応性種との反応生成物として形成される。

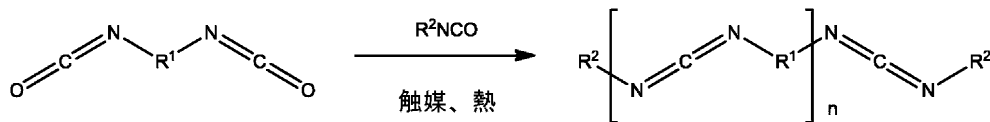
## 【0082】

特定の実施態様において、前記反応性種は一官能価のイソシアネートである。特定の他の実施態様において、前記反応性種は一官能価のアルコール基である。さらに他の実施態様において、前記反応性種は一官能価のアミンである。

## 【0083】

なおもさらなる実施態様において、前記キャップドポリカルボジイミドを、下記のスキーム1に記載される反応によって製造できる：

## 【化3】



## 【0084】

スキーム1に記載された反応において、ポリカルボジイミドは、ジイソシアネートと、酸素捕捉剤と、モノイソシアネートと、カルボジイミド化触媒とを混合して反応混合物を形成することを含むプロセスにおいて製造される。前記反応混合物を次に、ポリカルボジイミドを形成するために十分な温度に、十分な時間の間加熱する。前記プロセスは0.25質量%以下、選択的に0.1質量%以下のフリーのイソシアネート基を有するポリカルボジイミドを生成する（つまり、前記ポリカルボジイミドは、キャップドポリカルボジイミドである）。さらには、混合段階および加熱の段階は、溶剤の不在下で行う。

## 【0085】

当該技術分野においては容易に理解されるとおり、イソシアネート成分の重合段階の間に二酸化炭素ガスが放出される。具体的には、二酸化炭素は、イソシアネート成分中に存在するイソシアネート（-N=C=O）基が互いに反応してカルボジイミド結合（-N=C=N-）を形成する際に形成される副生成物である。

## 【0086】

スキーム1のとおり、キャップドポリカルボジイミドを形成するプロセスの間、ジイソシアネート、モノイソシアネート、酸素捕捉剤、およびカルボジイミド化触媒を、全て一緒に、または任意の順で反応器に加えてよい。1つの実施態様において、ジイソシアネート、モノイソシアネートおよび酸素捕捉剤を混合し、且つカルボジイミド化触媒の添加前に加熱する。形成されたら、前記反応混合物を、温度約30～約200、選択的に約60～約120、選択的に約100～約110に、約2時間～約48時間、選択的に約4時間～約20時間、選択的に約4時間～約14時間の間、加熱してよい。

## 【0087】

スキーム1においてR<sup>1</sup>は結合基であり、それはジイソシアネート中で、イソシアネートがその上に位置している基である。反応混合物中にモノイソシアネート（R<sup>2</sup>NCO）も含まれ、それはポリカルボジイミドの末端基のキャッピングをもたらす。

## 【0088】

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は個々に、アルキル、シクロアルキル、芳香族、複素環またはヘテロアリアルであってよい。上記の化合物のいくつかの実施態様において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は個々に、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-シクロアルキル基、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>-芳香族基、C<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>-複素環式基、またはC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>-ヘテロアリアル基であってよい。例えば、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は個々に、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デカリニレン、ドデシレン、1,2-シクロヘキシレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン、1,

10

20

30

40

50

2 - フェニレン、1, 3 - フェニレン、1, 4 - フェニレン、トリル、1, 5 - ナフチル、イソホロンまたは1, 3 - キシリルであってよい。いくつかの好ましい実施態様において、 $R^1$ はアリール基である。例えば、 $R^1$ は好ましくはフェニル、トリルまたはキシリルであってよい。他の好ましい実施態様において、 $R^2$ はアリール基である。例えば、 $R^2$ は好ましくはフェニル、トリルまたはキシリルであってよい。

【0089】

ポリカルボジイミドの形成において使用できる例示的なジイソシアネートは、限定されずに、MDI（任意の3つの異性体（2, 2' - MDI、2, 4' - MDI、および4, 4' - MDI））； m - フェニレンジイソシアネート； 2, 4 - トルエンジイソシアネート； 2, 6 - トルエンジイソシアネート； ヘキサメチレンジイソシアネート； 1, 4 - フェニレンジイソシアネート； テトラメチレンジイソシアネート； シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート； ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート； メチレンジイソシアネート； 2, 6 - ジイソプロピルフェニルイソシアネート； m - キシリレンジイソシアネート； ドデシルイソシアネート； 3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジイソシアネート - 1, 1' - ビフェニル； 1, 6 - ジイソシアネート - 2, 2, 4 - トリメチルヘキサン； 3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート； 2, 2 - ジイソシアネートプロパン； 1, 3 - ジイソシアネートプロパン； 1, 4 - ジイソシアネートブタン； 1, 5 - ジイソシアネートペンタン； 1, 6 - ジイソシアネートヘキサン； 2, 3 - ジイソシアネートトルエン； 2, 4 - ジイソシアネートトルエン； 2, 5 - ジイソシアネートトルエン； 2, 6 - ジイソシアネートトルエン； イソホロンジイソシアネート； 水素化メチレンビス（フェニルイソシアネート）； ナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート； 1 - メトキシフェニル - 2, 4 - ジイソシアネート； 1, 4 - ジイソシアネートブタン； 4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート； 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート； 4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネート； トルエン - 2, 4, 6 - トリイソシアネート； 4, 4' - ジメチルジフェニルメタン - 2, 2', 5, 5' - テトライソシアネート； ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート； またはそれらの任意の2つまたはそれより多くの混合物を含む。好ましい実施態様において、前記ジイソシアネートは2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、または2, 4 - トルエンジイソシアネートと2, 6 - トルエンジイソシアネートとの混合物である。1つの実施態様において、前記ジイソシアネートは100%の2, 4 - トルエンジイソシアネートを含む。他の実施態様において、前記ジイソシアネートは、約80%の2, 4 - トルエンジイソシアネートと約20%の2, 6 - トルエンジイソシアネートとを含む。他の実施態様において、前記ジイソシアネートは、約65%の2, 4 - トルエンジイソシアネートと約35%の2, 6 - トルエンジイソシアネートとを含む。

【0090】

キャップドポリカルボジイミドの形成において使用できる例示的なモノイソシアネートは、限定されずに、クロロスルホニルイソシアネート； トリクロロメチルイソシアネート； トリクロロアセチルイソシアネート； トリクロロアセチルイソシアネート； クロロアセチルイソシアネート； ビニルイソシアネート； メチルイソシアネートホルメート； 2 - プロモエチルイソシアネート； 2 - クロロエチルイソシアネート； 2 - クロロエチルイソシアネート； エチルイソシアネート； イソシアネート（メトキシ）メタン； アリルイソシアネート； エチルイソシアネートホルメート； 3 - クロロプロピルイソシアネート； イソプロピルイソシアネート； プロピルイソシアネート； （トリメチルシリル）イソシアネート； イソシアネートシクロブタン； エチルソシアネートアセテート； メチル（2s） - 2 - イソシアネートプロパノエート； ブチルイソシアネート； tert - ブチルイソシアネート； 1, 1 - ジメトキシ - 2 - イソシアネートエタン； シクロペンチルイソシアネート； 2 - イソシアネート - 2 - メチル - プロピオン酸メチルエステル； エチル 3 - イソシアネートプロピオネート； (r) - (-) - 3 - メチル - 2 - ブチルイソシアネート； 1 - イソシアネート - 2, 2 - ジメチルプロパン；

1 - イソシアナト - 3 - メチルブタン ; 3 - イソシアナトペンタン ; ペンチルイソシアナート ; 1 - エトキシ - 3 - イソシアナトプロパン ; ペンタフルオロフェニルイソシアナート ; 4 - ブロモ - 2 , 6 - ジフルオロフェニルイソシアナート ; 2 , 4 , 6 - トリブロモフェニルイソシアナート ; 2 , 3 , 4 - トリフルオロフェニルイソシアナート ; 2 , 4 , 5 - トリフルオロフェニルイソシアナート ; 4 - ブロモ - 1 - クロロ - 2 - イソシアナトベンゼン ; 4 - ブロモ - 2 - フルオロフェニルイソシアナート ; 1 - クロロ - 3 - フルオロ - 2 - イソシアナトベンゼン ; 2 - クロロ - 3 - フルオロフェニルイソシアナート ; 3 - クロロ - 4 - フルオロフェニルイソシアナート ; 4 - クロロ - 2 - フルオロフェニルイソシアナート ; 5 - クロロ - 2 - ニトロフェニルイソシアナート ; 2 , 4 - ジクロロフェニルイソシアナート ; 2 , 6 - ジクロロフェニルイソシアナート ; 3 , 4 - ジクロロフェニルイソシアナート ; 3 , 5 - ジクロロフェニルイソシアナート ; 2 - フルオロ - 4 - ヨードフェニルイソシアナート ; 4 - フルオロ - 2 - ニトロフェニルイソシアナート ; 2 , 4 - ジフルオロフェニルイソシアナート ; 2 , 4 - ジフルオロフェニルイソシアナート ; 2 , 5 - ジフルオロフェニルイソシアナート ; 2 , 6 - ジフルオロフェニルイソシアナート ; 3 , 4 - ジフルオロフェニルイソシアナート ; 3 , 5 - ジフルオロフェニルイソシアナート ; 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール - 4 - イルイソシアナート ; 3 , 5 - ジニトロフェニルイソシアナート ; 3 , 5 - ジニトロフェニルイソシアナート ; 2 - ブロモフェニルイソシアナート ; 3 - ブロモフェニルイソシアナート ; 4 - ブロモフェニルイソシアナート ; 2 - クロロフェニルイソシアナート ; 3 - クロロフェニルイソシアナート ; 3 - クロロフェニルイソシアナート ; 4 - クロロフェニルイソシアナート ; 2 - クロロベンゼンスルホニルイソシアナート ; 4 - (クロロスルホニル)フェニルイソシアナート ; 4 - クロロベンゼンスルホニルイソシアナート ; 2 - フルオロフェニルイソシアナート ; 3 - フルオロフェニルイソシアナート ; 4 - フルオロフェニルイソシアナート ; 4 - フルオロベンゼンスルホニルイソシアナート ; 2 - ヨードフェニルイソシアナート ; 3 - ヨードフェニルイソシアナート ; 4 - ヨードフェニルイソシアナート ; 2 - ニトロフェニルイソシアナート ; 3 - ニトロフェニルイソシアナート ; 4 - ニトロフェニルイソシアナート ; フェニルイソシアナート ; フェニルイソシアナート ; ベンゼンスルホニルイソシアナート ; 2 - イソシアナトエチルメタクリレート ; (イソシアナトメチル)シクロペンタン ; シクロヘキシルイソシアナート ; 2 - イソシアナト - 3 - メチル - 酪酸メチルエステル ; ブチルイソシアナトアセテート ; エチル 4 - イソシアナトブチレート ; メチル (2s) - 2 - イソシアナト - 4 - (メチルスルファニル)ブタノエート ; ヘキシルイソシアナート ; 4 - ブロモ - 2 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 2 - クロロ - 4 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 2 - クロロ - 6 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 4 - クロロ - 3 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 5 - クロロ - 2 - イソシアナトベンゾニトリル ; 5 - フルオロ - 2 - イソシアナトベンゾニトリル ; 2 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 2 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 3 - フルオロ - 5 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 4 - フルオロ - 2 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 4 - フルオロ - 3 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 3 - イソシアナトベンゾイルクロリド ; 4 - イソシアナトベンゾイルクロリド ; 2 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 3 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 4 - (トリフルオロメチル)フェニルイソシアナート ; 4 - (トリフルオロメチルチオ)フェニルイソシアナート ; 2 - (トリフルオロメトキシ)フェニルイソシアナート ; 4 - (トリフルオロメトキシ)フェニルイソシアナート ; 3 - シアノフェニルイソシアナート ; 4 - シアノフェニルイソシアナート ; 4 - ブロモ - 2 - クロロ - 6 - メチルフェニルイソシアナート ; 2 , 4 - ジクロロベンジルイソシアナート ; 3 , 4 - ジクロロベンジルイソシアナート ; 2 - (ジフルオロメトキシ)フェニルイソシアナート ; 4 - (ジフルオロメトキシ)フェニルイソシアナート ;

10

20

30

40

50

ベンゾイルイソシアネート； 3, 4 - (メチレンジオキシ)フェニルイソシアネート；  
 フェニルイソシアナトホルメート； 4 - プロモ - 3 - メチルフェニルイソシアネート  
 ； 4 - プロモベンジルイソシアネート； 2 - (クロロメチル)フェニルイソシアネー  
 ト； 2 - クロロ - 5 - メチルフェニルイソシアネート； 2 - クロロ - 6 - メチルフェ  
 ニルイソシアネート； 2 - クロロベンジルイソシアネート； 3 - クロロ - 2 - メチル  
 フェニルイソシアネート； 3 - クロロ - 4 - メチルフェニルイソシアネート； 4 - (  
 クロロメチル)フェニルイソシアネート； 4 - クロロベンジルイソシアネート； 5 -  
 クロロ - 2 - メチルフェニルイソシアネート； 5 - クロロ - 2 - メトキシフェニルイソ  
 シアネート； 2 - フルオロ - 5 - メチルフェニルイソシアネート； 2 - フルオロベン  
 ジルイソシアネート； 3 - フルオロ - 2 - メチルフェニルイソシアネート； 3 - フル  
 オロ - 4 - メチルフェニルイソシアネート； 3 - フルオロベンジルイソシアネート；  
 4 - フルオロ - 3 - メチルフェニルイソシアネート； 4 - フルオロベンジルイソシアネ  
 ート； 5 - フルオロ - 2 - メチルフェニルイソシアネート； 4 - フルオロベンジルイ  
 ソチオシアネート； 2 - メチル - 3 - ニトロフェニルイソシアネート； 2 - メチル -  
 4 - ニトロフェニルイソシアネート； 4 - メチル - 2 - ニトロフェニルイソシアネート  
 ； 5 - メチル - 2 - ニトロフェニルイソシアネート； 2 - メトキシ - 4 - ニトロフェ  
 ニルイソシアネート； 4 - メトキシ - 2 - ニトロフェニルイソシアネート； ベンジル  
 イソシアネート； m - トリルイソシアネート； o - トリルイソシアネート； p - ト  
 リルイソシアネート； 2 - メトキシフェニルイソシアネート； 3 - メトキシフェニル  
 イソシアネート； 4 - メトキシフェニルイソシアネート； o - トルエンシルホニルイ  
 ソシアネート； p - トルエンシルホニルイソシアネート； シクロヘプチルイソシアネ  
 ート； シクロヘキサメチルイソシアネート； 6 - イソシアナト - ヘキサ酸メチル  
 エステル； メチル (2s) - 2 - イソシアナト - 4 - メチルペンタノエート； エチル  
 2 - イソシアナト - 4 - (メチルチオ)ブチレート； (r) - (-) - 2 - ヘプチル  
 イソシアネート； (s) - (+) - 2 - ヘプチルイソシアネート； ヘプチルイソシア  
 ネート； 3, 5 - ビス(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネート； 2 - イソシ  
 アナト - 5 - メチルベンゾニトリル； 4 - イソシアナトベンジルシアニド； 2, 4 -  
 ジクロロフェネチルイソシアネート； 3, 4 - ジクロロフェネチルイソシアネート；  
 4 - アセチルフェニルイソシアネート； メチル 2 - イソシアナトベンゾエート； メ  
 チル 3 - イソシアナトベンゾエート； メチル 4 - イソシアナトベンゾエート； (s)  
 - (-) - 1 - (4 - プロモフェニル)エチルイソシアネート； 4 - プロモ - 2,  
 6 - ジメチルフェニルイソシアネート； 4 - プロモ - 2 - エチルフェニルイソシアネ  
 ート；  
 (r) - (+) - 1 - (4 - クロロフェニル)エチルイソシアネート； 3 - クロロフ  
 エネチルイソシアネート； 4 - クロロフェネチルイソシアネート； (r) - (+) -  
 1 - (4 - フルオロフェニル)エチルイソシアネート； (s) - (-) - 1 - (4 - フ  
 ルオロフェニル)エチルイソシアネート； 2 - フルオロフェネチルイソシアネート；  
 4 - フルオロフェネチルイソシアネート； 2, 3 - ジメチル - 6 - ニトロフェニルイソ  
 シアネート； 4 - エトキシ - 2 - ニトロフェニルイソシアネート； 2, 5 - ジメチル  
 フェニルイソシアネート； 2, 6 - ジメチルフェニルイソシアネート； 2 - メチルベ  
 ンジルイソシアネート； 3, 5 - ジメチルフェニルイソシアネート； 3 - メチルベン  
 ジルイソシアネート； 4 - エチルフェニルイソシアネート； 4 - メチルベンジルイソ  
 シアネート； フェネチルイソシアネート； 2 - メトキシ - 5 - メチルフェニルイソシ  
 アネート； 2 - メトキシベンジルイソシアネート； 3 - エトキシフェニルイソシアネ  
 ート； 3 - メトキシベンジルイソシアネート； 4 - メトキシベンジルイソシアネート  
 ； 1 - イソシアナト - 2, 3 - ジメトキシベンゼン； 2, 4 - ジメトキシフェニルイ  
 ソシアネート； 2, 5 - ジメトキシフェニルイソシアネート； 2, 6 - ジメトキシフ  
 エニルイソシアネート； 3, 4 - ジメトキシフェニルイソシアネート； 3, 5 - ジメ  
 トキシフェニルイソシアネート； 4 - (ジメチルアミノ)フェニルイソシアネート；  
 エチル 2 - イソシアナト - 4 - メチルバレレート； エチル 6 - イソシアナトヘキサ

10

20

30

40

50

ノエート； (r) - (-) - 2 - オクチルイソシアネート； (s) - (+) - 2 - オクチルイソシアネート； 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルイソシアネート； 2 - エチルヘキシルイソシアネート； オクチルイソシアネート； 5 - エチル - 2 - イソシアナトベンゾニトリル； (s) - (+) - 1 - インダニルイソシアネート； 5 - インダニルイソシアネート； トランス - 2 - フェニルシクロプロピルイソシアネート； 3, 4 - メチレンジオキシフェネチルイソシアネート； エチル 2 - イソシアナトベンゾエート； エチル 3 - イソシアナトベンゾエート； エチル 4 - イソシアナトベンゾエート； メチル 3 - イソシアナト - 2 - メチルベンゾエート； 3 - プロモ - 2, 4, 6 - トリメチルフェニルイソシアネート； (r) - (+) - 1 - フェニルプロピルイソシアネート； (s) - (-) - 1 - フェニルプロピルイソシアネート； 2 - エチル - 6 - メチルフェニルイソシアネート； 3 - フェニルプロピルイソシアネート； (r) - (+) - 1 - (3 - メトキシフェニル)エチルイソシアネート； (r) - (+) - 1 - (4 - メトキシフェニル)エチルイソシアネート； (s) - (-) - 1 - (3 - メトキシフェニル)エチルイソシアネート； 1 - エトキシ - 4 - イソシアナト - 2 - メトキシベンゼン； 2, 4 - ジメトキシベンジルイソシアネート； 3, 4, 5 - トリメトキシフェニルイソシアネート； (r) - (-) - 2 - ノニルイソシアネート； (s) - (+) - 2 - ノニルイソシアネート； 1 - ナフチルイソシアネート； 2 - ナフチルイソシアネート； ジメチル 2 - イソシアナトテレフタレート； ジメチル 5 - イソシアナトイソフタレート； 1 - イソシアナト - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン； エチル (4 - イソシアナトフェニル)アセテート； 2, 6 - ジエチルフェニルイソシアネート； 4 - ブチルフェニルイソシアネート； 4 - エチルフェネチルイソシアネート； 4 - フェニルブチルイソシアネート； 4 - sec - ブチルフェニルイソシアネート； 4 - tert - ブチルフェニルイソシアネート； 2, 3 - ジメトキシフェネチルイソシアネート； 2, 5 - ジメトキシフェネチルイソシアネート； 3, 4 - ジメトキシフェネチルイソシアネート； 3, 4, 5 - トリメトキシベンジルイソシアネート； 1 - アダマンチルイソシアネート； エチル 4 - (イソシアナトメチル)シクロヘキサカルボキシレート； デシルイソシアネート； 8 - (イソシアナトメチル) - 6h - [1, 3]ジオキソロ [4, 5 - g]クロメン - 6 - オン； 2 - エチル - 6 - イソプロピルフェニルイソシアネート； 4 - ブチル - 2 - メチルフェニルイソシアネート； 4 - ペンチルフェニルイソシアネート； ウンデシルイソシアネート； 4 - クロロ - 2 - フェノキシフェニルイソシアネート； 5 - クロロ - 2 - フェノキシフェニルイソシアネート； 2 - ビフェニリルイソシアネート； 4 - ビフェニリルイソシアネート； 3 - フェノキシフェニルイソシアネート； 4 - フェノキシフェニルイソシアネート； p - フェニルアゾフェニルイソシアネート； 1 - (1 - ナフチル)エチルイソシアネート； (1r, 2r) - (-) - 2 - ベンジルオキシシクロペンチルイソシアネート； 4, 4' - オキシピス (フェニルイソシアネート)； 9h - フルオレン - 2 - イルイソシアネート； 9h - フルオレン - 9 - イルイソシアネート； 4 - イソシアナトベンゾフェノン； 2 - ベンジルフェニルイソシアネート； 4 - ベンジルフェニルイソシアネート； ジフェニルメチルイソシアネート； 4 - (ベンジルオキシ)フェニルイソシアネート； (1r, 2r) - (-) - 2 - ベンジルオキシシクロヘキシルイソシアネート； (1s, 2s) - (+) - 2 - ベンジルオキシシクロヘキシルイソシアネート； 2, 2 - ジフェニルエチルイソシアネート； 2 - (4 - ビフェニル)エチルイソシアネート； 4' - イソシアナトベンゾ - 15 - クラウン - 5； 2, 5 - ジ - tert - ブチルフェニルイソシアネート； テトラデシルイソシアネート； n - エフモック - イソシアネート； 3, 3 - ジフェニルプロピルイソシアネート； 2, 2 - ビス (4 - イソシアナトフェニル)ヘキサフルオロプロパン； ヘキサデシルイソシアネート； またはオクタデシルイソシアネートを含む。1つの実施態様において、前記モノイソシアネートは芳香族のイソシアネートである。任意の2つまたはそれより多くのモノイソシアネートの混合物も使用できる。

【0091】

10

20

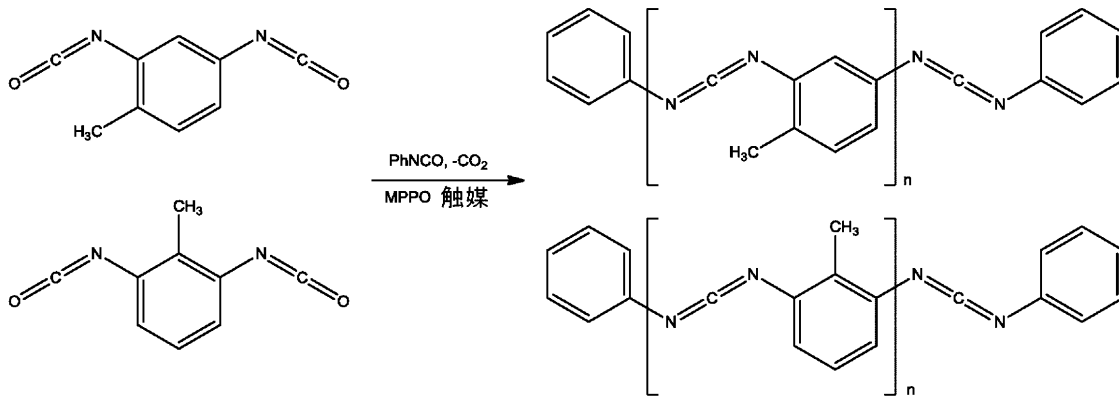
30

40

50

特定の実施態様において、前記ジイソシアネートは、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、およびそれらの組み合わせから選択され、且つ前記モノイソシアネートは芳香族モノイソシアネートである。例えば、化学反応の見地から、前記キャップドポリカルボジイミドを、下記のスキーム2に記載される反応によって製造できる：

【化4】



10

【0092】

キャップドポリカルボジイミドの形成において使用するための適したイソシアネートは、BASF Corporation (Florham Park, NJ) から、商品名 LUPRANATE (登録商標) として市販されている。

20

【0093】

第一の実施態様に類似して、コーティングとしてのキャップドポリカルボジイミドの塗布方法は、任意の公知の従来の板紙被覆技術、例えばドロダウンバー、噴霧コーティング等を使用して行うことができる。塗布前に、板紙または紙媒体を洗浄するか、もしくは固定されていない繊維またはくずを除去するように準備することができる。

【0094】

塗布のためにドロダウンバーが使用される塗布において、塗布されたキャップドポリカルボジイミドのコーティングは、その表面内で、および多孔質の板紙および/または紙媒体中に押し込まれ(つまり、塗布されたキャップドポリカルボジイミドが板紙または紙媒体に浸透もしくは含浸する)、そのようにして板紙または紙媒体の繊維または構造を実質的に被覆する。

30

【0095】

塗布後、塗布されたキャップドポリカルボジイミドのコーティングは一般に、板紙または紙媒体に付着する。

【0096】

本願内で定義される場合、付着とは、キャップドポリカルボジイミドと板紙または紙媒体との相互作用に関する。これに関して、付着は機械的な付着の形態であってよく、その際、塗布されたキャップドポリカルボジイミドのコーティングは、板紙または紙媒体の表面内のポイドまたは孔を、連結または含浸の観点で充填し、特にその際、上述のとおり塗布技術としてドロダウンバーが使用される。さらに、前記付着は、化学的な付着の形態であってよく、その際、塗布されたキャップドポリカルボジイミドのコーティングの板紙または紙媒体への付着は、イオン結合および水素結合の形態であってよい。さらに、前記付着は、塗布されたキャップドポリカルボジイミドのコーティングと板紙または紙媒体との間の共有結合およびその種のものの形成も含み得るが、付着の主要なモードは一般に、塗布されたキャップドポリカルボジイミドのコーティングと板紙または紙媒体との間の化学反応に関しては定義されない。なおもさらには、前記付着は、キャップドポリカルボジイミドのコーティングと板紙または紙媒体との間の他の付着現象、例えばファンデルワールス力、分散付着、静電気付着、および拡散付着の形態であってよい。

40

【0097】

50

この実施態様において、キャップドポリカルボジイミドは実質的にまたは完全に未反応のイソシアネート基不含である（つまり、NCO含分はほぼ0である）ように設計されているので、キャップドポリカルボジイミドのコーティングの塗布から生じる強度の増強は、キャップドポリカルボジイミド自体の固有の強度の結果であり、並びに部分的にキャップドポリカルボジイミドと板紙または紙媒体との付着に関連するためであると考えられる。従って、上記のとおり、塗布されたキャップドカルボジイミドの質量平均分子量は、少なくとも4500、およびより典型的には5500~30000 g/mol（ダルトン）である。

#### 【0098】

本願内に記載される方法のいずれかにより処理された板紙または紙媒体（つまり、未漂白のクラフト紙、硬質漂白硫酸塩ボード、または100%リサイクルボード）は、乾燥試験方法と湿潤試験方法との両方において、同じ坪量の未処理の板紙および紙媒体よりも高められた強度を達成した。特定の実施態様において、それらの処理された板紙の平均湿潤引張強度の測定は、同じ坪量の未処理の板紙および紙媒体と比較して80%より高い改善をもたらした。従って本発明は、低減された坪量を有する処理された板紙または紙媒体の使用で、より高い坪量の未処理の板紙または紙媒体と比較して同様および/または改善された強度、および高められたバリア特性を達成することを可能にする。

#### 【0099】

以下の実施例は、本発明を説明することを意図しており、且つ本発明の範囲をどのようにも限定するとみなされるべきではない。

#### 【実施例】

#### 【0100】

##### 測定および塗布装置

下記の例1および例2の様々な実験試料の、生じるNCO含有率および粘度を、品質の検証のために測定し且つ公知の標準に対して比較した。

#### 【0101】

Metrohm 798 滴定装置を用いて、%でのNCO（つまりNCO含有率、または%でのNCO値）を測定した。実験試料を反応させ、ジブチルアミンを用いて5分間、穏やかに加熱し且つ攪拌しながら誘導体化した。過剰なジブチルアミンをメタノールに対して滴定し、次に、使用されたメタノールの既知の濃度および体積を考慮して、%でのNCO値を逆算した。試料を複製して試験し、平均を報告した。粘度を、#21のスピンデルを備えたブルックフィールドレオメーターによって測定した。25 で20分のコンディショニング後に測定を行った。

#### 【0102】

RK Print Coat Instruments LTDのAK101 Control Coaterを使用して例1および例2の板紙を準備および処理した。Gardcoの12' OA 3/8' 直径（30.5 cm OA 0.95 cm 直径）の#00および#03ワイヤが巻き付いたJRロッド（Paul Gardner Company, Inc）を、前記K Control Coaterと共に使用した。ドロウダウン速度を、コーティング組成物の粘度、および所望のコーティング重量を達成するために用いられる基材の内部サイジングに依存して、0~10の可変の単位に調節した。

#### 【0103】

塗布および試験のために、様々な基材を用いた（つまり、14ポイントの未塗工、未漂白のクラフト紙（MWV製）、18ポイントの塗工リサイクルボード（Cascades製））。各々の基材を7' x 14'のシート（17.8 cm x 35.6 cm）に切断し、且つKコーターの台に設置した。

#### 【0104】

イソシアネート末端化プレポリマーの調製（下記の例1において使用するため）：

PMDI、4,4' MDIと2,4' MDIとの変性プレポリマーをフラスコ内に

10

20

30

40

50



装填した。内容物をかきまぜながら摂氏60度に加熱し、追加の4, 4' MDIを添加し、且つその内容物を15分間攪拌した。次いで、二官能性のポリエステルポリオール(Mil Lester 16-30 ポリオール、Huntsmen Chemical から入手可能)を揺り動かしながらフラスコに添加し、且つ、該成分を1時間、摂氏80で攪拌して、イソシアネート末端化プレポリマーを形成した。形成されたイソシアネート末端化プレポリマーを脱熱し、使用前に室温に冷却した。

【0105】

キャップドカルボジイミドの調製(下記の例2において使用するため) :

TDI、トリフェニルホスフェート(TPP)およびフェニルイソシアネートをフラスコ内に装填した。内容物をかきまぜながら摂氏70度に加熱し、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン1-オキソド(MPPO)を、かきまぜながらフラスコに添加し、且つ該成分を1時間、摂氏120度で攪拌した。第2の部分のMPPOを、かきまぜながら添加し、且つ、該成分を6時間、摂氏120度で攪拌して、キャップドカルボジイミドポリマーを形成した。形成されたキャップドカルボジイミドポリマーを脱熱し、使用前に室温に冷却した。場合により、前記キャップドカルボジイミドを、使用前に、溶剤、例えばトリエチルホスフェート、n-ブチルアセテート、t-ブチルアセテート、またはエチルアセテートと混合して、塗布の際のより良好な流動および板紙中への浸透を可能にすることができる。

10

【0106】

例1: 二成分の塗布および試験プロセス :

20

反応性ポリイソシアネートおよびアミン化学物質(chemistry)についての二成分コーティング系を以下のとおりに塗布した(被覆順序 下記表AのB): 14ポイントの未漂白クラフト紙の板紙(MWV製)および#00のロッドをKコーターの台に設置し、5mLの反応性ポリイソシアネート(下記の表Aに記載されるポリマーのMDIまたはイソシアネート末端化プレポリマー)をドロダウンドロッドの底に塗布した。速度設定10で、Kコーターを順方向に切り替え、且つ前記化学物質を基材に押し下げた。残留する反応性ポリイソシアネートを基材表面から拭き取り、ドロダウンドロッドを取り外し、アセトンで洗浄して、Kコーターの台上に戻した。

【0107】

30

次に、5mLのトリエチレンジアミンの、ジプロピレングリコール中の溶液(つまり、下記の表Bに記載されるアミン触媒を含む溶液)をドロダウンドロッドの底に塗布した。速度設定10を継続し、Kコーターを順方向に切り替え、且つ前記化学物質を基材に押し下げた。残留する溶液(a)を基材表面から拭き取り、且つ、その二成分塗布プロセスを介して形成された被覆された板紙をコーティングの台から取り外して硬化させた。

【0108】

被覆順序Aで(下記の表A参照)、反応性ポリイソシアネートと前記溶液との塗布順序を逆にした(つまり、上記の被覆順序Bと類似して、上述の溶液を先に塗布し、続いて反応性イソシアネートを前記溶液上に塗布した)。

【0109】

40

下記の表Bに示される例によって形成される二成分塗布は、得られる紙のロールにおいてブロッキングを生じず、且つ、オープンエアで4分後に硬化され、それぞれの試料を物理的試験に供した。

【0110】

処理された板紙の試料を試験し、処理された板紙の試料と同じ基準の板紙からの未処理の参照試料に対して比較した。各々の物理的特性試験において、処理された試料および未処理の試料を比較のために試験した。例えば、全ての湿潤強度試験は処理済みと未処理の各々の試料を要し、脱イオン水中に30分間沈めて、吸い取り乾燥させた後、引裂試験に供した。

【0111】

結果を下記の表Aに示す :

50

【表 1】

表A：二成分処理された板紙

コーティング 処理	被覆 順序	% NCO	強度およびバリアの結果			
			Cobb 30 分 (g/m <sup>2</sup> )	湿潤張力 (パスカル)	湿潤引裂 MD (mN)	湿潤引裂 CD (mN)
被覆されていない ブランク	N/A	0.00	131.84	104.52	2325.35	2530.90
ポリマーのMDI (32% 高い環構造)	--	31.5	75.72	130.24 (+24.60%)	2108.82 (-21.13%)	3621.40 (+27.37%)
ポリマーのMDI (32% 高い環構造)	A	31.5	86.54	174.02 (+66.55%)	3160.10 (+35.90%)	4085.84 (+61.44%)
ポリマーのMDI (32% 高い環構造)	B	31.5	73.92	186.36 (+78.35%)	3706.13 (+59.38%)	3853.62 (+52.26%)
ポリエーテルポリ オールと架橋剤 (二官能性アルコ ール) とを用いた MDI プレポリマー	--	22.8	--	--	2343.13 (+0.07%)	2798.16 (+10.26%)
ポリエーテルポリ オールと架橋剤 (二官能性アルコ ール) とを用いた MDI プレポリマー	A	22.8	88.88	152.99 (+46.40%)	3226.00 (+38.73%)	3900.69 (+54.12%)
ポリエーテルポリ オール、架橋剤 (二官能性アルコ ール)、ヒマシ油 を用いた MDI プレ ポリマー	A	20.4	87.92	150.86 (+44.34%)	3489.60 (+50.07%)	4227.06 (+67.02%)

10

20

30

## 【0112】

例 2： キャップドポリカルボジイミドの塗布および試験プロセス：

40

キャップドポリカルボジイミド（上記のとおり形成）を 14 ポイントの未漂白クラフト紙の板紙（M W V 製）上に、# 00 ドローダウンロッドを使用し且つ速度設定 10 で被覆した。基材および設置されたドローダウンロッドと共に、過剰なキャップドポリカルボジイミド（ほぼ 5 mL）を、ドローダウンロッドの底で、一様な流れで基材シート上で塗布した。K コーターを順方向に切り替え、且つドローダウンロッドを自動的に基材へと下方に動かした。残留するキャップドポリカルボジイミドを基材表面から拭き取り、且つ、被覆された板紙をコーティングの台から取り外した。

## 【0113】

表 B に示される処理された基材を少なくとも 15 分間、オープンエアで乾燥させて、キャップドポリカルボジイミドポリマーを板紙に浸透させ、且つ、存在するいかなる残留溶

50

剤（使用される場合）も乾燥させる。

【 0 1 1 4 】

処理された板紙の試料を試験し、同じ坪量の未処理の板紙に対して比較した。下記で説明するとおり、各々の物理的特性試験において、処理された試料および未処理の試料を同じ条件下で比較のために試験した。全ての湿潤強度試験について、各々の試料（処理済みと未処理）を、脱イオン水中に30分間沈めて、吸い取り乾燥させた後、引裂試験に供した。結果を下記の表Bに示す：

【表2】

表B - キャップドポリカルボジイミドポリマー (pCDI)

10

被覆処理	MW	%NCO	強度およびバリアの結果			
			Cobb 30分 (g/m <sup>2</sup> )	湿潤張力 (パスカル)	湿潤引裂 MD (mN)	湿潤引裂 CD (mN)
被覆されていない ブランク	N/A	0.00	92.38	169.89	--	--
2-エチルヘキサノールでキャップされた TDI ポリカルボジイミド	4850	~0.00	--	181.88 (+7.06%)	--	--
2-プロピルヘキサノールでキャップされた TDI ポリカルボジイミド	5750	~0.00	--	203.74 (+19.92%)	--	--
フェニルイソシアネートでキャップされた TDI ポリカルボジイミド	10 000	~0.00	52.46	340.26 (+100.30%)	--	--

20

30

【 0 1 1 5 】

例3： 二成分の塗布および試験プロセスのさらなる例：

OMET Vary Flex 530 プレスを使用して板紙を準備および処理した。60度のセル角度および5および8 BCM / 平方インチ（“平方インチあたりの10億立方ミクロン、1.55 cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>に対応）のロードセルを有する、Ometのベタ（solid）のアニロックスロールをプレスと共に使用した。60度のセル角度およびセルサイズ1.03、1.53、1.75、2.22、2.85、3.58、4.09、4.43、5.08、5.86、6.41、6.95、8.0、10、12、16、18、および20 BCMを有するOmetのバンデッドアニロックスロールも用いた。使い捨てるプラスチックドクターブレードを備えた天然ゴムの転写ロールを、塗布のための各々のプレスユニットにおいて使用した。塗布および試験のために、様々な基材を用いた（つまり、36#のライナーボード（Rock Tenn製）、14ポイントの塗工リサイクルボード（Cascades製））。各々の基材を、ロールし且つプレスを通して速度50、100、175および200フィート/分（つまり15.24、30.48、53.34および60.

40

50

9.4メートル/分)の速度で給送した。2つのプレスユニットを周囲条件下で乾燥させずに連続的に使用した。

【0116】

反応性ポリイソシアネートおよびアミン化学物質についての二成分コーティング系を、フレクソ印刷機を使用して以下のとおりに塗布した(被覆順序 上述の表AのA): ジプロピレングリコール中のトリエチレンジアミン溶液(つまり、上記の表Bに記載されるアミン触媒を含む溶液)を、3 BCM/平方インチ(4.65 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>)のOmetのアニロックスロールを備えたユニット1のOmet Vary Flex 530プレスに装填し、且つ反応性ポリイソシアネート(表Aに記載されるポリマーのMDI(32%高い環構造))を、5 BCM/平方インチ(7.75 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>)のOmetのアニロックスロールを備えたプレスのユニット2(または前記アミンのものに引き続く任意のユニット)に装填し、36#のライナーボード(Rock Tenn製)をプレスを通じて約15 m/分(50フィート/分)で給送した。転写ローラーから板紙にかかる圧力をインラインで調節し、印刷を開始し、30.5メートル超の基材(つまり、100フィート超の基材)を連続的に被覆し、機械でロールし、オープンエア中で乾燥させた。二成分のコーティング系をこの方法によって塗布した。結果を下記の表Cに示す:

10

【表3】

表C: 二成分処理された板紙

20

被覆処理	ライン速度 (m/分)	水性バンド (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ) <sup>1</sup>	イソシアネートバンド (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ) <sup>1</sup>	被覆重量 (gsm)	強度およびバリアの結果	
					湿潤引裂 MD (mN)	湿潤引裂 CD (mN)
被覆されていないブランク	N/A	N/A	N/A	0.00	868.40	957.76
ポリマーの MDI, 32% 高い 環構造	15.24	7.75	12.4	4.87	899.66 (+3.6%)	1064.73 (+11.2%)
		7.75	15.5	5.74	1073.01 (+23.6%)	1385.25 (+44.6%)
		7.75	18.6	7.26	1225.56 (+41.1%)	1863.22 (+94.5%)
		7.75	24.8	8.32	1126.28 (+29.7%)	2250.63 (+135.0%)
		7.75	27.9	10.44	1346.30 (+55.0%)	1773.2 (+85.1%)
		7.75	31	12.41	1348.57 (+55.3%)	1820.98 (+90.1%)
ポリマーの MDI, 32% 高い 環構造	15.24	7.75	8	4.95	935.79 (+7.8%)	1010.32 (+5.5%)
ポリマーの MDI, 32% 高い 環構造	15.24	4.65	5	3.01	1058.65 (+21.9%)	1156.72 (+20.8%)

30

40

<sup>1</sup> 1.55 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> = 1 BCM/平方インチ)

【0117】

添付の請求項は、詳細な説明において記載される表現、および特定の化合物、表面処理材料または方法に限定されず、それらは添付の請求項の範疇に入る特定の実施態様の間で変化できることが理解されるべきである。特定の特徵または様々な実施態様の側面を記載

50

するために本願内で基づかれている任意のマーカッシュの群に関して、全ての他のマーカッシュの要素から独立して、それぞれのマーカッシュの群の各々の要素から、異なる、特別な、および/または予想されない結果が得られることがある。マーカッシュの群の各々の要素に、個々に、または組み合わせる基づくことができ、且つ、前記各々の要素は、添付の特許請求の範囲内での特定の実施態様のための十分なサポートを提供する。

【0118】

さらに、本発明の様々な実施態様の記載において独立して且つ一括して基づかれる全ての範囲および部分範囲は、添付の請求項の範囲に入り、且つ、その全ておよび/または部分的な値を含む全ての範囲を記載および意図すると(たとえそのような値が本願内に明らかに記載されていなくても)理解される。当業者は、挙げられた範囲および部分範囲が、本発明の様々な実施態様を十分に記載し且つ可能にし、且つ、かかる範囲および部分範囲を、関連する半分、 $1/3$ 、 $1/4$ 、 $1/5$ などへとさらに詳述できることをすぐに理解する。単なる1つの例として、「 $0.1 \sim 0.9$ の」範囲とは、小さい方の $1/3$ 、即ち、 $0.1 \sim 0.3$ 、中央の $1/3$ 、即ち、 $0.4 \sim 0.6$ 、および大きい方の $1/3$ 、即ち、 $0.7 \sim 0.9$ へとさらに詳述でき、それらは個々に且つ一括して、添付の請求項の範囲内であり、且つ、個々におよび/または一括してそれらに基づくことができ、且つそれらは添付の請求項の範囲内の特定の実施態様のための適切なサポートを提供する。さらに、範囲を定義または変更する用語、例えば、「少なくとも」、「 $\sim$ よりも大きい」、「未満」、「以下」、およびその種のものに関して、かかる用語が部分範囲および/または上限または下限を含むことが理解されるべきである。他の例として、「少なくとも10」の範囲は、固有に、少なくとも10 $\sim$ 35の部分範囲、少なくとも10 $\sim$ 25の部分範囲、25 $\sim$ 35の部分範囲などを含み、且つ、各々の部分範囲に、個々に且つ/または一括して基づくことができ、且つ、各部分範囲は添付の請求項の範囲内の特定の実施態様のための適切なサポートを提供する。最終的に、開示される範囲内の個々の数値は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施態様に基づくことができ、且つ、添付の特許請求の範囲内の特定の実施態様のための十分なサポートを提供する。例えば、「1 $\sim$ 9」の範囲は、様々な個々の整数、例えば3、並びに小数点(または分数)を含む個々の数字、例えば4.1を含み、それらに基づくことができ、且つそれらは添付の請求項の範囲内の特定の実施態様のための適切なサポートを提供する。

10

20

30

【0119】

本発明は例示的に記載されており、かつ使用される用語は限定というよりはむしろ説明の類の単語を意図していると理解されるべきである。明らかに、上記の教示に鑑みて本発明の多くの修正および変更が可能である。本発明を、具体的に記載されている以外の様式で実施してもよい。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/033048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	D21H17/57 D21H19/16 D21H19/24 D21H19/26 D21H19/30	
	D21H19/82 D21H21/18	
ADD.		
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)		
D21H		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/008619 A1 (MURPHY CHRISTOPHER B [US] ET AL) 13 January 2011 (2011-01-13) claims 1-25	1-13, 17
A	----- US 3 778 302 A (DAHL R) 11 December 1973 (1973-12-11) the whole document	1-13, 17
A	----- US 5 674 568 A (LAYTON HEBER D [US] ET AL) 7 October 1997 (1997-10-07) the whole document	1-13, 17
A	----- US 6 140 412 A (SAITOH TOHRU [JP] ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) the whole document	1-13, 17
	----- -/--	
<input checked="" 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 :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"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		Date of mailing of the international search report
13 October 2016		05/01/2017
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  Karlsson, Lennart

3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/033048

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/130269 A1 (LAMBERTI SPA [IT]; ALANZO VITO [IT]; COSTA GABRIELE [IT]; CONTI DARIO) 29 October 2009 (2009-10-29) the whole document -----	1-13,17
A	US 2009/240004 A1 (MAIER ALOIS [DE] ET AL) 24 September 2009 (2009-09-24) the whole document -----	1-13,17
A	US 3 152 131 A (HEBERLING JR JACK W) 6 October 1964 (1964-10-06) the whole document -----	1-13,17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/033048

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011008619	A1	13-01-2011	CA 2749032 A1 20-02-2012 EP 2420619 A1 22-02-2012 US 2011008619 A1 13-01-2011
US 3778302	A	11-12-1973	NONE
US 5674568	A	07-10-1997	CA 2184324 A1 04-04-1997 US 5674568 A 07-10-1997
US 6140412	A	31-10-2000	NONE
WO 2009130269	A1	29-10-2009	BR P10910847 A2 06-10-2015 CA 2722024 A1 29-10-2009 CN 102015803 A 13-04-2011 EP 2274352 A1 19-01-2011 KR 20110016892 A 18-02-2011 US 2011038825 A1 17-02-2011 WO 2009130269 A1 29-10-2009
US 2009240004	A1	24-09-2009	AU 2007304571 A1 10-04-2008 CA 2664687 A1 10-04-2008 CN 101553514 A 07-10-2009 CN 101671422 A 17-03-2010 CN 101671423 A 17-03-2010 DE 102006046368 A1 03-04-2008 EP 2389399 A2 30-11-2011 JP 2008088396 A 17-04-2008 US 2009240004 A1 24-09-2009 WO 2008040428 A2 10-04-2008
US 3152131	A	06-10-1964	NONE



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2016/033048**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1-13(completely); 17(partially)

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2016/ 033048

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-13(completely); 17(partially)

The first invention pertains to a method for treating paperboard or paper media comprising the steps of:providing a first composition which comprises at least one component selected from a multifunctional alcohol, an amine, an amine derivative, a tin-based catalyst, and combinations thereof;providing a second composition comprising an isocyanate component;applying one of the first composition and the second composition onto a surface of the paperboard or paper media;applying the other of the first composition and the second composition onto the surface of the paperboard or paper media to form a treatment composition,wherein the isocyanate component is selected from the group of methylene diphenyl diisocyanate, polymethylene polyphenylisocyanate, an isocyanate-terminated prepolymer, a carbodiimide polymer having unreacted isocyanate groups, and combinations thereof.

---

2. claims: 14-16(completely); 17(partially)

The second invention pertains to method for treating paperboard or paper media comprising the steps of:providing the paperboard or paper media;providing a capped polycarbodiimide that comprises the reaction product of a carbodiimide polymer having unreacted isocyanate groups and a reactive group selected from the group of a monofunctional isocyanate, a monofunctional alcohol, a monofunctional amine and combinations thereof; and applying the capped polycarbodiimide as a coating onto a surface of the paperboard or paper media.

---

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**C 0 8 G 18/79 (2006.01) C 0 8 G 18/79 0 7 0**

(81) 指定国 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, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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, NE, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74) 代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74) 代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74) 代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72) 発明者 ダニエル ニエツヴィエツキ

アメリカ合衆国 ミシガン トレントン サード ストリート 2 1 8 4

F ターム (参考) 4J034 BA06 BA07 BA08 CA04 CA05 CA15 CB03 CB04 CB07 CC03  
 CC05 DF16 DF20 DF22 DG03 DG04 DG05 DG06 DG09 DG10  
 DG12 DG15 DG23 HA01 HA04 HA07 HA09 HB06 HB16 HB17  
 HC03 HC12 HC22 HC46 HC52 HC61 HC63 HC64 HC67 HC71  
 HC73 JA42 KA01 KB02 KB03 KC17 KD02 KD05 KD12 KD15  
 KD17 KD21 KE02 QA03 QB13 QB14 QB17 QC03 RA07 RA08  
 RA09  
 4L055 AG34 AG35 AG85 AH50 BE09 CH14 EA25 EA29 EA30 FA13  
 FA14 GA05