

(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2005-530868

(P2005-530868A)

(43) 公表日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/72</b>	C08G 18/72	Z 4F055
<b>C09D 5/00</b>	C09D 5/00	Z 4F056
<b>C09D 5/02</b>	C09D 5/02	4J034
<b>C09D 175/04</b>	C09D 175/04	4J038
<b>C14C 11/00</b>	C14C 11/00	4L033
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-503527 (P2004-503527)	(71) 出願人	595123069
(86) (22) 出願日	平成15年5月2日 (2003.5.2)		ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト
(85) 翻訳文提出日	平成16年11月12日 (2004.11.12)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/004604	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開番号	W02003/095517		弁理士 矢野 敏雄
(87) 国際公開日	平成15年11月20日 (2003.11.20)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	102 21 220.1		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成14年5月13日 (2002.5.13)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 久野 琢也
		(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】 水性ポリウレタン調剤

## (57) 【要約】

- 側方のアルキル基を有しない少なくとも1つの有機イソシアネート、 - 400 ~ 6000の数平均分子量の少なくとも1つの少なくとも2価のアルコール、 - 62 ~ 399の数平均分子量の少なくとも1つの少なくとも2価のアルコール、 - 少なくとも1個のヒドロキシ基を有する少なくとも1つのカルボン酸から構成されているポリウレタンを所定の量比で含有する水性ポリウレタン調剤、その使用および該調剤被覆されている支持体。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a) 側方のアルキル基を有しない少なくとも 1 つの有機イソシアネート [モノマー I]、  
 b) 場合によっては少なくとも 1 個の側方のアルキル基を有する少なくとも 1 つの有機イソシアネート [モノマー II]、  
 c) 400 ~ 6000 の数平均分子量の少なくとも 1 つの少なくとも 2 価のアルコール [モノマー III]、  
 d) 62 ~ 399 の数平均分子量の少なくとも 1 つの少なくとも 2 価のアルコール [モノマー IV]、  
 e) 少なくとも 1 個のヒドロキシ基を有する少なくとも 1 つのカルボン酸 [モノマー V]

10

- f) 少なくとも 2 個の >N-H 基を有するポリアミンなしかまたは少なくとも 2 個の >N-H 基を有する 1 つ以上のポリアミン [モノマー VI]、  
 g) 少なくとも 1 個のアルコール性 OH 基および少なくとも 1 個の >N-H 基を有する化合物なしかまたは少なくとも 1 個のアルコール性 OH 基および少なくとも 1 個の >N-H 基を有する 1 つ以上の化合物 [モノマー VII] および  
 h) 1 価ポリエーテルアルコールなしかまたは 1 つ以上の 1 価ポリエーテルアルコール [モノマー VIII] から構成されている少なくとも 1 つのポリウレタン A 10 ~ 60 質量 % を含有し、この場合導入されたモノマー I ~ VII の量は、  
 導入された

20

モノマー III / モノマー I + II の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0.1 ~ 0.75 であり、

モノマー IV / モノマー I + II の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0.2 ~ 0.8 であり、

モノマー V / モノマー I + II の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0.05 ~ 0.5 であり、

モノマー VI / モノマー I + II の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0.4 であり、

モノマー VII / モノマー I + II の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0.4 であり、

30

モノマー VIII / モノマー I + II の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0.2 であり、

モノマー III ~ VIII の総和 / モノマー ( I + II ) の ( -OH + >N-H ) / NCO - 当量比が 0.80 ~ 1.25 であり、

モノマー I とモノマー II の全体量がモノマー I に対して 50 ~ 100 モル % を含有し、水性調剤中でポリウレタン A 1 kg 当たり導入されたモノマー V のカルボキシ基 50 ~ 2000 mmol が陰イオンで存在する程度に定められている水性ポリウレタン調剤。

## 【請求項 2】

モノマー I がヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) および 4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタンから選択されている、請求項 1 記載の水性ポリウレタン調剤。

40

## 【請求項 3】

モノマー I と II の全体量がモノマー I に対して 90 モル % より多く 100 モル % 以下である、請求項 1 または 2 記載の水性ポリウレタン調剤。

## 【請求項 4】

モノマー V が乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、トリメチロール酢酸、ヒドロキシピバリン酸およびグルクロン酸から選択されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

## 【請求項 5】

50

モノマー V が乳酸およびジメチロールプロピオン酸から選択されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 6】

モノマー V がジメチロールプロピオン酸である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 7】

モノマー VI がエチレンジアミン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサンおよび 4, 4 - ジ (アミノシクロヘキシル) - メタンから選択されている、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 8】

モノマー VI が 1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサンである、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 9】

モノマー VI / モノマー (I + II) の > N - H / NCO - 当量比が 0.02 ~ 0.4 である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 10】

導入されたモノマー V のカルボキシ基の対イオンとしてアンモニウム  $\text{NH}_4^+$  が存在する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 11】

モノマーの反応が金属オルガニレンの不在下で実施されている、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 12】

モノマーをセシウム塩の存在下で反応させることによって得ることができる、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 13】

1 ~ 20  $\mu\text{m}$  の粒径を有する、分散分布されたポリウレタン粒子を含有する、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 14】

織物、皮革、金属、プラスチック、ガラス、木材、紙または厚紙を被覆するための請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤の使用。

【請求項 15】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤で被覆された、織物、皮革、金属、プラスチック、ガラス、木材、紙または厚紙。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

支持体、例えば木材、金属、プラスチック、織物または皮革の被覆に使用されるポリウレタン分散液は、一般に高光沢のポリマー被膜をもたらす。

【0002】

しかし、若干の使用の場合、例えば自動車用皮革およびクッション用皮革を被覆する場合には、できるだけ僅かな光沢度を有する被覆がよく売れる。この僅かな光沢度は、例えば利用した際に生じるような摩擦によって変化してはならず；即ち、被覆は、できるだけ僅かな程度に再艶出し可能でなければならない。更に、被覆は、支持体の色調の変化を生じてはならず；例えば、黒に呈色した皮革は、被覆によって灰色になってはならない。

【0003】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4016713 号明細書 A1 には、艶消し仕上げされた被覆を製造するために、70 未満で被膜形成するポリマー分散液と 70 未満で被膜形成しないポリウレタン - ポリ尿素分散液との混合物が記載されている。この混合物の欠点は、この混合物の製造のために 2 つの異なる分散液を準備しなければならないことであり、このことは、増大された合成費用を意味する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4 0 1 7 5 2 5 号明細書 A 1 には、側方の側鎖基を有しない少なくとも 1 つのジイソシアネートおよび少なくとも 1 個の側方の側鎖基を有する少なくとも 1 つのジイソシアネートから得ることができるポリウレタンを含有する水性ポリウレタン調剤が記載されている。しかし、この分散液を用いて得ることができる被覆は、再艶出し可能性に関連してもはや現代の要求を満たすものではない。更に、こうして得ることができる分散液は、安定性の問題を示す。

## 【 0 0 0 5 】

即ち、本発明の課題は、次の要求：

- 前記分散液から得ることができる被覆は、できるだけ低い光沢度を有するべきであること、
- 光沢度は、摩擦によって本質的に変化すべきではないこと（再艶出し可能性なし）、
- 支持体の色調は、被覆によって本質的に変化すべきではないこと、
- 記載された性質は、若干のポリウレタン分散液の使用によって得ることができること、
- ポリウレタン分散液で処理された皮革は、良好な機械的性質を有するべきであることを満たすポリウレタン分散液を提供することであった。

## 【 0 0 0 6 】

この課題は、

- a) 側方のアルキル基を有しない少なくとも 1 つの有機イソシアネート [モノマー I]、
- b) 場合によっては少なくとも 1 個の側方のアルキル基を有する少なくとも 1 つの有機イソシアネート [モノマー II]、
- c) 4 0 0 ~ 6 0 0 0 の数平均分子量の少なくとも 1 つの少なくとも 2 価のアルコール [モノマー III]、
- d) 6 2 ~ 3 9 9 の数平均分子量の少なくとも 1 つの少なくとも 2 価のアルコール [モノマー IV]、
- e) 少なくとも 1 個のヒドロキシ基を有する少なくとも 1 つのカルボン酸 [モノマー V]、
- f) 少なくとも 2 個の > N - H 基を有するポリアミンなしがまたは少なくとも 2 個の > N - H 基を有する 1 つ以上のポリアミン [モノマー VI]、
- g) 少なくとも 1 個のアルコール性 OH 基および少なくとも 1 個の > N - H 基を有する化合物なしがまたは少なくとも 1 個のアルコール性 OH 基および少なくとも 1 個の > N - H 基を有する 1 つ以上の化合物 [モノマー VII] および
- h) 1 価ポリエーテルアルコールなしがまたは 1 つ以上の 1 価ポリエーテルアルコール [モノマー VIII] から構成されている少なくとも 1 つのポリウレタン A 1 0 ~ 6 0 質量 % を含有し、この場合導入されたモノマー I ~ VII の量は、  
導入された  
モノマー III / モノマー I + II の ( - OH + > N - H ) / NCO 当量比が 0 . 1 ~ 0 . 7 5 であり、  
モノマー IV / モノマー I + II の ( - OH + > N - H ) / NCO 当量比が 0 . 2 ~ 0 . 8 であり、  
モノマー V / モノマー I + II の ( - OH + > N - H ) / NCO 当量比が 0 . 0 5 ~ 0 . 5 であり、  
モノマー VI / モノマー I + II の ( - OH + > N - H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0 . 4 であり、  
モノマー VII / モノマー I + II の ( - OH + > N - H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0 . 4 であり、  
モノマー VIII / モノマー I + II の ( - OH + > N - H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0 . 2 であり、  
モノマー III ~ VIII の総和 / モノマー ( I + II ) の ( - OH + > N - H ) / NCO

O - 当量比が 0.80 ~ 1.25 であり、

モノマー I とモノマー II の全体量がモノマー I に対して 50 ~ 100 モル% を含有し、水性調剤中でポリウレタン A 1 kg 当たり導入されたモノマー V のカルボキシ基 50 ~ 2000 mmol が陰イオンで存在する程度に定められている水性ポリウレタン調剤によって解決された。

【0007】

更に、本発明は、特に僅かな光沢度および僅かな再艶出し可能性を有する被覆のための被覆剤として前記調剤を製造する方法にも関する。

【0008】

有機基本骨格が側方のアルキル基を有しないモノマー I として、モノイソシアネート、ジイソシアネートもしくはポリイソシアネートまたはその混合物、有利に脂肪族ジイソシアネートヘキサメチレンジイソシアネートおよび 4,4 - ジイソシアナト - ジシクロヘキシルメタンがこれに該当する。

10

【0009】

有機基本骨格が少なくとも 1 個の側方のアルキル基を有するモノマー II として、モノイソシアネート、ジイソシアネートもしくはポリイソシアネートまたはその混合物、有利にイソシアネート、例えばトリメチルヘキサジイソシアネート、1 - イソシアナト - 3,3,5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン (IPDI)、2,4 - ジイソシアネートトルエン、2,6 - ジイソシアナトトルエン、テトラメチルキシリレンジイソシアネートならびにそれから誘導されたカルボジイミド基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレタン基またはビウレット基を有するポリイソシアネートがこれに該当する。好ましいのは、ジイソシアネートであり、この中で脂肪族ジイソシアネート、殊に 1 - イソシアナト 3,3,5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサンおよびトリメチルヘキサジイソシアネートが特に好ましい。有利に、モノマー II の側方のアルキル基は、側方のアルキル基 1 個当たり 1 ~ 3 個の C 原子、特に有利に 1 個の C 原子を有する。

20

【0010】

モノマー I または II の場合にモノイソシアネートを共用する場合には、このモノイソシアネートの含量は、有利にモノマー I または II 中のイソシアネート基の全体量に対してそれぞれイソシアネート基最大で 10 モル% である程度に定められる。好ましくは、モノマー I ならびにモノマー II は、2 の平均 NCO 官能性を有する。特に好ましいのは、モノマー混合物 I および II または II であり、これらは、専らジイソシアネートから構成されている。更に、モノマー I および II からの全体量は、モノマー I に対して特に 50 ~ 100 モル%、特に有利に 70 ~ 100 モル%、殊に有利に 90 モル% を上廻り 100 モル% 以下、殊に 95 モル% ~ 100 モル%、際立って有利には、100 モル% を含む。

30

【0011】

適当なモノマー III は、殊に 2 価または多価のポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールであり、この場合には、2 価のポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールが好ましい。ポリエステルポリオールとしては、なかんずく多価アルコールと多塩基性カルボン酸との自体公知の反応生成物がこれに該当し、この場合アルコール成分は、過剰量で使用される。多塩基性カルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族、複素環式またはエチレン系不飽和の性質を有していてもよく、ならびに場合によってはハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、多塩基性カルボン酸の代わりに、この多塩基性カルボン酸の無水物は、エステル化されていてもよい。適当な多塩基性出発カルボン酸の例としては、次のものが挙げられる：コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロルフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸またはフマル酸。過剰量で使用することができる多価アルコールとしては、次のものが挙げられる：

40

エタンジオール - (1,2)、プロパンジオール - (1,2)、プロパンジオール - (1

50

、3)、ブタンジオール-(1,2)、ブタンジオール-(1,3)、ブタンジオール-(1,4)、ブテンジオール-(1,4)、ブチンジオール-(1,4)、ペンタンジオール-(1,5)およびその位置異性体、ヘキサジオール-(1,6)、オクタンジオール-(1,8)、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール-(1,2,6)、ブタントリオール-(1,2,4)、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、378~900、有利に378~678の分子量を有するポリエチレングリコール、134~1178、有利に134~888の分子量を有するポリ-1,2-プロピレングリコールまたはポリ-1,3-プロパンジオール、162~2000、有利に378~1458、特に有利に378~678の分子量を有するポリ-THF。

10

## 【0012】

好ましいのは、ジオールとジカルボン酸とからのポリエステルポリオールである。更に、ポリエステルポリオールとしては、開始剤分子として使用された2価アルコールへのラクトンまたはラクトン混合物の付加生成物が適している。好ましいラクトンの例は、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -プロピオラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトンまたはメチル- $\gamma$ -カプロラクトンである。

## 【0013】

適当な開始剤分子は、殊に既にポリエステルポリオールのために構成成分として記載された低分子量の2価アルコールである。

20

## 【0014】

勿論、モノマーIIIとしてのヒドロキシカルボン酸からのポリエステルも適している。更に、例えばホスゲンまたはジフェニルカーボネートおよびポリエステルポリオールのための構成成分として挙げられた低分子量の2価アルコールから過剰量で得ることができるポリカーボネートは、ポリエステルとして適当なモノマーIIIである。

## 【0015】

ポリエーテルポリオールとして適当なモノマーIIIとしては、有利にポリエーテルジオールがこれに該当し、例えばこのポリエーテルジオールは、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、テトラヒドロフラン、酸化スチレンまたはエピクロロヒドリンそれ自体かまたは互いの硼素三弗化物により促進される結合によって得ることができるかまたは前記化合物を個々にかまたは混合物で反応能力を有する水素原子を有する開始剤成分、例えば水、多価アルコールまたはアミン、例えばエタンジオール-(1,2)、プロパンジオール-(1,3)、1,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンもしくは2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンまたはアニリンに付加することによって得ることができる。更に、ポリエーテル-1,3-ジオール、例えば酸化アルキレン鎖が1~18個のC原子を有するアルキル基で終結されている、OH基上でアルコキシ化されたトリメチロールプロパン、有利に使用されるモノマーIIIである。

30

## 【0016】

モノマーIVは、2価または多価のアルコールであってよく、その中で2価のアルコールが好ましい。

40

## 【0017】

モノマーIVとしては、なかんずくポリエステルポリオールのための構成成分として記載された低分子量のポリオールならびに多価アルコール、例えばトリメチロールブタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ペンタエリトリット、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、グリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリトリット、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールS、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,2

50

- シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノールおよび1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 2 - シクロヘキサンジオール、1, 3 - シクロヘキサンジオールまたは1, 4 - シクロヘキサンジオールまたは糖アルコール、例えばソルビトール、マンニトール、ジグリセロール、トレイトール、エリトリトール、アドニトール（リビトール）、アラビトール（リキシトール）、キシリトール、ズルシトール（ガラクトール）、マルチトールまたはイソマルトールがこれに該当する。有利には、直鎖状1, - ジヒドロキシアルカン、特に有利にブタンジオール - (1, 4) およびヘキサンジオール - (1, 6) は、ポリウレタンA中に組み込まれる。特に好ましくは、モノマーIIIならびにモノマーIVは、専ら2価アルコールからなる。好ましくは、少なくとも1つのポリウレタンA中に組み込まれたモノマーIIIおよびIVは、アルコール性-OH基のモル比（IV：III）が1～8、有利に2～6である程度に定められる。

10

## 【0018】

少なくとも1個のヒドロキシ基（-OH）を有するカルボン酸[モノマーV]は、1つの任意の対イオンまたは多数の任意の対イオン、例えば $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ または $Ba^{2+}$ が随伴されていてよい少なくとも1個、有利に1～3個、特に有利に1～2個および殊に有利に1個のカルボキシ基官能基（-COOH）またはその陰イオン形を有する化合物である。更に、対イオンとしては、アンモニウムまたはアミン、殊に第三アミンから誘導されたアンモニウムイオンまたは第四アンモニウムイオン、例えばアンモニウム、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジ-イソプロピル-エチル-アンモニウム、ベンジルジメチルアンモニウム、モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム、ヒドロキシエチル-ジメチルアンモニウム、ヒドロキシエチル-ジエチルアンモニウム、モノプロパノールアンモニウム、ジプロパノールアンモニウム、トリプロパノールアンモニウム、ピペリジニウム、ピペラジニウム、N, N - ジメチルピペラジニウム、モルホリニウム、ピリジニウム、テトラメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、2 - ヒドロキシエチル-トリメチルアンモニウム、ビス - (2 - ヒドロキシエチル) - ジメチルアンモニウム、トリス - (2 - ヒドロキシエチル) - メチルアンモニウムが随伴されていてよい。

20

## 【0019】

対イオンとして好ましいのは、アンモニウムである。多数の異なる対イオンが存在する場合には、これらの対イオンの下でのアンモニウムイオンの含量は、有利に50～100モル%、特に有利に75～100モル%、殊に有利に90～100モル%、殊に100モル%である。

30

## 【0020】

少なくとも1個のヒドロキシ基を有するカルボン酸は、脂肪族、脂環式または芳香族であってもよいし、分枝鎖状または非分枝鎖状であってもよく、場合によっては置換されていてよい。

## 【0021】

特に好ましいモノマーVは、2～6個の炭素原子、特に有利に3～5個の炭素原子、殊に4～5個の炭素原子を有する。

40

## 【0022】

モノマーVの例は、ヒドロキシ酢酸、酒石酸、乳酸、3 - ヒドロキシプロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、トリメチロール酢酸、ヒドロキシピバリン酸または糖酸、例えばグルコン酸、グルカル酸、グルクロン酸、ガラクトン酸またはムチン酸（ガラクトール酸）であり、好ましいのは、乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、トリメチロール酢酸、ヒドロキシピバリン酸およびグルクロン酸であり、特に好ましいのは、乳酸およびジメチロールプロピオン酸であり、殊に好ましいのは、ジメチロールプロピオン酸である。

## 【0023】

50

また、モノマー V は、混合物として使用されてもよい。

【0024】

特に、本発明によるポリウレタン調剤は、ポリウレタン A を含有し、この場合には、水性調剤中でポリウレタン A 1 kg 当たり導入されたモノマー V に対してカルボン酸 70 ~ 1000 mmol、特に有利に 100 ~ 700 mmol がイオン化され、即ち陰イオン形で存在する。

【0025】

モノマー VI は、特に 32 ~ 500、有利に 60 ~ 300 の分子量を有する。専ら、第三アミノ基を有しないポリアミンが重要である。適当なモノマー VI の例は、ジアミン、例えば 1, 2 - ジアミノエタン、1, 6 - ジアミノヘキサン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン (IPDA)、4, 4 - ジ (アミノシクロヘキシル) - メタン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 2 - ジアミノプロパンおよび 1, 3 - ジアミノプロパン、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、トリアミン、例えばジエチレントリアミンまたはテトラミン、例えば N, N - ビス - (3 - アミノプロピル) 1, 4 - ジアミノブタンである。しかし、モノマー VI としては、ケチミン、例えばドイツ連邦共和国特許出願公告第 2725589 号明細書に記載されているようなケチミン、ケタジン、例えばドイツ連邦共和国特許出願公告第 2811148 号明細書および米国特許第 4269748 号明細書に記載されているようなケタジン、アミン塩、例えば米国特許第 4292226 号明細書に記載されているようなアミン塩またはオキサゾリジン、例えばドイツ連邦共和国特許出願公告第 2732131 号明細書および米国特許第 4192937 号明細書に記載されているようなオキサゾリジンがこれに該当する。この場合には、マスクドポリアミンが重要であり、このマスクドポリアミンからは、水の存在下に中期に相応するポリアミンが放出される。

【0026】

好ましくは、モノマー VI としてエチレンジアミン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン (IPDA) および 4, 4 - ジ (アミノシクロヘキシル) - メタンが使用され、特に有利には、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン (IPDA) が使用される。

【0027】

$(-OH + >N-H) / NCO$  当量比は、本発明によれば、使用されたモノマー VI /  $(I + II)$  については、0 ~ 0.4。有利に 0 ~ 0.2、特に有利に 0.02 ~ 0.2 である。

【0028】

モノマー VII としては、殊にアミノアルコール、例えばエタノールアミン、イソプロパノールアミン、メチルエタノールアミンならびにアミノエトキシエタノールがこれに該当する。

【0029】

モノマー VIII は、有利に 500 ~ 10000 の数平均分子量、特に有利に 1000 ~ 5000 の数平均分子量を有する。このモノマー VIII は、通常、低分子量の 1 価の開始剤分子、例えばメタノール、エタノールまたは n - ブタノールをアルコキシル化することによって得ることができ、この場合には、アルコキシル化剤として有利に酸化エチレンまたは酸化エチレンと別のアルキレン酸化物、殊に酸化プロピレンとの混合物が使用される。アルキレン酸化物を用いてアルコキシル化する場合には、このアルキレン酸化物は、有利に酸化エチレン少なくとも 40 モル%、特に有利に酸化エチレン少なくとも 65 モル%を含有する。導入されたモノマーの全体量に対するモノマー VIII の質量分は、有利には 10 質量%を超えてはならない。

【0030】

更に、ポリウレタン A の構成に適したモノマー I ~ VII の例は、例えば High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", Interscience Publishers, New York, 第 1 巻, 1962, 第 32 ~ 42 頁, 第 44 ~ 54 頁および第 II 巻, 第 5 ~ 6 頁および第 19

10

20

30

40

50

8～199頁に記載されている。特に、ポリウレタンAは、2個のイソシアネート基またはイソシアネート基と反応しうる2個の基を有するモノマーI～VIIを組み込んで含有している。有利には、モノマーI～VIIは、イソシアネート基と反応しうるヒドロキシ基およびアミノ基に対してほぼ等量の全体数が、イソシアネート基の全体数に相対するような量で少なくとも1つのポリウレタンA中に組み込まれる。特に、当量比は、0.9～1.11、特に有利に0.95～1.05である。

#### 【0031】

本発明による水性ポリウレタン調剤の製造は、有利にモノマーI～Vならびに場合によってはモノマーVIおよびVIIを溶解液中でかまたは水と混和性の不活性溶剤、例えばアセトン、テトラヒドロフラン、ブタノン、ジエチルケトン、環状または開鎖状のカーボネートまたはN-メチルピロリドンの存在下で20～160、有利に50～100の温度で反応させるようにして行なわれ、この場合反応時間は、通常、2～10時間である。自体公知の方法で触媒活性の物質、例えばジブチル錫ジラウレート、錫-(II)-オクトエートまたは1,4-ジアゾビスクロ-(2,2,2)-オクタンを通常溶剤不含の反応混合物に対して10～100ppmの量で共用することによって、反応は、促進させることができる。引続き、場合によっては水と混和性の溶剤で希釈され、モノマーVのイオノゲン基は、中和によって場合によりイオン化され、水が添加され、場合によってはモノマーVIが攪拌混入される。その後、通常、沸点が水の沸点よりも低い溶剤が好ましいので、場合によっては共用される有機溶剤は、留去される。モノマーVIをポリウレタンA中に導入する場合には、このモノマーVIは、残りのモノマーから構成されたポリウレタンを含有する水性反応混合物に、有利に攪拌混入によって20～50の温度で添加される。場合によっては、モノマーVIは、分散前に水と一緒に添加されてもよい。

10

20

#### 【0032】

添加される水量は、通常、本発明による水性ポリウレタン調剤が10～80質量%の固体含量を有するように定められる。調剤中に含有されているポリウレタンは、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中で不溶性の代表例を除外してDMF中で一般に20～80のK値を有する。K値は、DIN53726と同様に23で定められる相対粘度数である。このK値は、純粋なDMFの流速に対するDMF中でのポリウレタンの1質量%の溶液の流速を含み、ポリウレタンの平均分子量を特性決定する。

#### 【0033】

水性ポリウレタン分散液を製造する場合、付加反応、即ち個々のモノマーの互いの反応は、しばしば触媒を使用しながら実施される。この場合には、殊に錫の有機化合物、例えばジブチル錫ラウレートまたは錫-(II)-オクタノエートが良好であることが証明された。しかし、錫のこの種の有機化合物が、なかんずく高い毒性を有し、劣悪な分解可能性のために不所望にも環境中で増加することは、公知である。錫の通常使用されるジオルガニル化合物は、実際に所謂トリオルガニル化合物よりも危険性が少ないが、しかし、錫のジオルガニル化合物の購買可能な調製物は、特殊な製造のために常に錫のトリオルガニル化合物の或る程度の含量を含む。また、選択的に別の金属有機化合物、即ち少なくとも1個の共有金属-炭素結合を有する金属有機化合物、例えばビスマスオルガニルも使用される。

30

40

#### 【0034】

本発明によれば、好ましくは、それぞれの金属オルガニルの触媒反応は、省略される。

#### 【0035】

本発明によるポリウレタン調剤を製造するための上記モノマーのポリ付加は、出願日2001年12月12日の出願番号10161156.0をもつドイツ連邦共和国特許出願の記載と同様に、特に有利にセシウム塩の存在下で行なうことができる。この場合、好ましいセシウム塩は、次の陰イオン：

$F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $ClO^-$ 、 $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $IO_3^-$ 、 $CN^-$ 、 $OCN^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $SH^-$ 、 $HSO_3^-$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $S_2O_2^{2-}$ 、 $S_2O_4^{2-}$ 、 $S_2O_5^{2-}$ 、

50

$S_2O_6^{2-}$ 、 $S_2O_7^{2-}$ 、 $S_2O_8^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $P_2O_7^{4-}$ 、 $(OC_nH_{2n+1})^-$ 、 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ 、 $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ ならびに $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ が使用されるような化合物であり、この場合 n は、1 ~ 20 の数を表わす。

【0036】

この場合、特に好ましいのは、陰イオンが式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ ならびに $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ に従うようなセシウムカルボキシレートであり、但し、n は 1 ~ 20 であるものとする。殊に好ましいセシウム塩は、陰イオンとして一般式 $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ のモノカルボキシレートを有し、この場合 n は、1 ~ 20 の数を表わす。この場合には、殊に蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、ヘキサン酸塩および 2 - エチルヘキサン塩酸である。

10

【0037】

セシウム塩は、溶剤不含のバッチ量 1 kg 当たりセシウム塩 0.01 ~ 10 mmol の量で使用される。好ましくは、セシウム塩は、溶剤不含のバッチ量 1 kg 当たりセシウム塩 0.05 ~ 2 mmol の量で使用される。

【0038】

セシウム塩は、バッチ量に固体の形で添加されうるが、しかし、好ましくは、溶解された形で添加されることができる。溶剤としては、極性の非プロトン性溶剤が適当であるが、プロトン性溶剤も適当である。特に好適なのは、水とともにアルコールであり；殊に好適なのは、とにかくポリウレタンのための構成成分として使用されるようなポリオール、例えばエタンジオール、プロパンジオールおよびブタンジオールである。セシウム塩の使用は、常用の条件下でポリ付加を生じることが可能にする。

20

【0039】

ポリマーへの反応に続いて、好ましくは、出願日 2001 年 6 月 5 日の出願番号 10127208.1 をもつドイツ連邦共和国特許出願に記載された方法と同様に、上記の中和度になるまで中和が行なわれる。このためには、殊にアンモニアが好適である。

【0040】

この場合、中和後の  $COO^-NH_4^+$  の含量は、例えば 50 ~ 2000 mmol / kg、有利に 100 ~ 600 mmol / kg、特に有利に 200 ~ 500 mmol / kg、殊に有利に 250 ~ 500 mmol であった。

30

【0041】

更に、中和後に水で分散され、場合によっては溶剤は留去される。水を添加し、引続き蒸留によって溶剤を除去することによって、殊に望ましい固体濃度を生じさせることができる。

【0042】

原料およびその量比を特別に選択することによって、本発明によるポリウレタン調剤は、ポリウレタンマトリックス中で不溶性の粒子を含有し、この場合この粒子の平均直径は、1 ~ 20  $\mu m$ 、特に有利に 2 ~ 15  $\mu m$ 、殊に有利に 3 ~ 10  $\mu m$ 、殊に 3 ~ 7  $\mu m$  である。

【0043】

よりいっそう大きな粒径を有する粒子を含有する水性ポリウレタン分散液は、安定性がなく、皮革上でざらざらした感触を示し；よりいっそう小さな粒径は、艶消し効果を全く示さない。

40

【0044】

ポリウレタン分散液は、市販の助剤および添加剤、例えば発泡剤、消泡剤、乳化剤、濃稠化剤、湿潤剤およびチキソトロップ剤、着色剤、例えば染料および顔料を含有することができる。

【0045】

本発明による水性ポリウレタン調剤は、技術的または審美的な理由から減少された表面光沢を有する被覆が望ましい場合には、有利に被覆に対する質量のための結合剤として適

50

当である。適当な支持体は、織物、皮革、金属、プラスチック、ガラス、木材、紙または厚紙であり、好ましい支持体は、織物および皮革であり、特に好ましいのは、皮革である。注目すべきことに、本発明による水性ポリウレタン調剤を使用する際に結合剤として得ることができる被覆は、減少された光沢と共に高められた耐磨耗性、水安定性、弾性、僅かな再艶出し可能性、濃い色の濃さおよび快く温かく柔らかい（"センチメンタルな"）感触を有する。従って、特に有利には、本発明による水性ポリウレタン調剤は、市販の下塗り剤で前処理されていてよい皮革上、特に自動車用皮革上およびクッション用皮革上に最終被覆のための結合剤として適している。この場合、本発明による水性調剤は、それ自体かまたは別の結合剤および常用の添加剤との混合物で使用されることができる。別の結合剤、例えば別のポリウレタン分散液と混合することによって、光沢度は、望ましい水準に調節されることができる。この別の結合剤は、噴霧、吹き付け、注型、ナイフ塗布、浸漬によって前記対象上に塗布することができるかまたは被膜の形で前記対象上に塗布することができる、引続き乾燥させることができる。好ましくは、10～75質量%、有利に20～65質量%の固体含量および10～1500 m P a sの粘度（20の温度および250 s<sup>-1</sup>の剪断速度で測定された）を有する本発明による水性調剤が塗布される。

10

## 【0046】

下塗り被覆中での結合剤としての本発明による水性ポリウレタン調剤の使用は、同様に可能である。

## 【0047】

本発明によるポリウレタン調剤を用いて得ることができる被覆は、僅かな再艶出し可能性および快く温かく柔らかい（"センチメンタルな"）感触を示す。

20

## 【0048】

本明細書中で使用された p p m および百分率の記載は、別記しない限り、質量%および質量 p p m に関連する。

## 【0049】

例

比較例

アジピン酸とネオペンチルグリコールとヘキサンジオール - (1, 6) (D I N 5 3 2 4 0 によるヒドロキシ価 5 6) とからなるポリエステルジオール 3 9 4 k g、ブタンジオール - (1, 4) 9 0 k g、ジブチル錫ジラウレート 0.1 k g、1 - イソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン 7 2.5 k g および 4, 4 - ジイソシアナト - ジシクロヘキシルメタン 2 5 8.2 k g からなる混合物を、70 で 3 時間に亘って反応させた。引続き、アセトン 1 0 0 0 k g で希釈し、50 に冷却した。引続き、50 で N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタンカルボン酸の N a 塩の 4 0 質量%の水溶液 4 8 k g および水 1 2 5 0 k g を攪拌混入した。アセトンを蒸留により除去した後、約 4 0 質量%の水性ポリウレタン調剤を得ることができた。

30

## 【0050】

分散液は、貯蔵の際、4週間後に濃厚な底部沈殿物を示し、この底部沈殿物は、振盪または攪拌によって再び均一に分布させることができなかつた。

## 【0051】

1. 本発明によるポリウレタン調剤 Z 1 の製造:

還流冷却器および温度計を備えた攪拌型フラスコ中で、OH 価 5 6 のポリテトラヒドロフラン 4 0 0 g (0.20 モル)、ジメチロールプロピオン酸 4 0.2 g (0.30 モル) およびブタノン 1 0 0 g を攪拌しながら 8 0 にもたらしした。そのために、注型中にヘキサメチレンジイソシアネート 1 6 8 g (1.00 モル) (H D I) を加えた。15分後、バッチ量に 4 5 に加熱されたヘキサンジオール - 1, 6 4 7.2 g (0.40 モル) を添加した。15分後、アセトン 7 0 g を添加し、8 0 でさらに 2 0 0 分間、攪拌した。この場合、上昇する粘度を最初にブタノン全部で 2 0 0 g、次にアセトン全部で 2 0 0 g を連続的に添加することによって減少させた。ヘキサンジオールを添加してから 2 1 0 分後に、さらにアセトン 5 0 0 g で希釈し、3 0 に冷却した。希釈された溶液の N C

40

50

0 含量を 0.49 質量%に定めた(計算値: 0.49 質量%)。次に、イソホロンジアミン 17.0 g (0.1 モル) (IPDA) を添加し、30 で 60 分間、攪拌した。水 80 g 中の 25% のアンモニア水 18 g の溶液を添加した後、水 1300 g の添加によって分散させ、アセトンおよびブタノンを真空中で留去した。

【0052】

33 質量%の固体含量を有する水性ポリウレタン分散液を得ることができた。

【0053】

また、分散液は、貯蔵の際に4週間に亘って僅かな底部沈殿物のみを示し、この場合この底部沈殿物は、振盪または攪拌によって簡単に再び均一に分布させることができた。

【0054】

対象の担体上に塗布された薄手の被膜は、光学顕微鏡の下で平均直径が約 6 μm であることが測定された粒子を示した。

【0055】

2. 被覆のための結合剤としての本発明による PUD の使用

a) 自動車用皮革外被を水 250 g、Lepton (登録商標) ブラック (Schwarz) N 150 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Luron (登録商標) 艶消し剤 100 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Lepton (登録商標) 充填剤 CEN 50 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Lepton (登録商標) 艶消し剤 MF 50 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Corialgrund (登録商標) DN 100 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Astacin (登録商標) 仕上げ剤 PUMN TF 250 g (BASF AG, Ludwigshafen) および Astacin (登録商標) 仕上げ剤 PFM TF 50 g (BASF AG, Ludwigshafen) からなる市販の下塗り剤で下塗りし(塗布量: 吹き付け塗装において縦横 1 回ずつ)、乾燥させ、80 で 200 パールで 1.5 秒間型押しし、3 時間ロール処理した。

【0056】

上塗り塗料として、水 300 g、Lepton (登録商標) ブラック (Schwarz) N 150 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Luron 艶消し剤 100 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Lepton (登録商標) 充填剤 CEN 50 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Lepton 艶消し剤 MF 50 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Corialgrund (登録商標) DN 100 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Astacin (登録商標) 仕上げ剤 PUMN TF 250 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Astacin (登録商標) 仕上げ剤 PFM TF 100 g (BASF AG, Ludwigshafen) および Astacin (登録商標) 硬化剤 CN 30 g (BASF AG, Ludwigshafen) からなる混合物を、吹き付け塗装で塗布した(塗布量: 吹き付け塗装において縦横 1 回ずつ)。

【0057】

引続き、粘度が Lepton (登録商標) ペースト VL (BASF AG, Ludwigshafen) で DIN 53211 による 23 DIN 容器 4 mm 中で 25 秒の流展時間に調節された、水 380 g、Lepton (登録商標) ブラック (Schwarz) N 10 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Lepton ワックス WA 40 g (BASF AG, Ludwigshafen)、Astacin (登録商標) 硬化剤 CN 60 g (BASF AG, Ludwigshafen) および Z 1 500 g (BASF AG, Ludwigshafen) からなる混合物を、吹き付け塗装で塗布した(塗布量: 吹き付け塗装において縦横 2 回ずつ、乾燥通路内での中間乾燥および 80 での最終的な乾燥)。

【0058】

IUF による耐磨耗性 (DIN EN ISO 11640)、湿った皮革: 500 回の作業周期後に損傷なし。

【0059】

IUF による耐磨耗性、乾燥した皮革: 2000 回の作業周期後に損傷なし。

【0060】

耐膨潤性、IUF 450 による乾燥フェルト: 2000 回の作業周期後に損傷なし。

【0061】

IUF 450 によるガソリンでの摩擦に対する堅牢度: 10 回の摩擦後に損傷なしおよび変色なし。

10

20

30

40

50

## 【0062】

IUP20による曲げ抵抗(DIN EN 13334)：乾燥した皮革：10000回の作業周期後に損傷なし。

## 【0063】

湿った皮革：20000回の作業周期後に損傷なし。

## 【0064】

-10の場合：30000回の作業周期後に損傷なし。

## 【0065】

テーバー(Taber)試験CS 10(1000gの荷重)(DIN 53109)：1000回の作業周期後に損傷なし。

10

## 【0066】

目視的試験により、2000回の乾式摩擦後に再艶出し可能性は、全く確認されることができなかった。

## 【0067】

b)自動車用皮革外被を水350g、Lepton(登録商標)ブラック(Schwarz) N 120g、Lepton(登録商標)充填剤CEN 200g、Corialgrund(登録商標)BANF 250gおよびAstacin(登録商標)仕上げ剤SUSI TF 150gからなる市販の下塗り剤で下塗りした(塗布量：乾燥物質20g/m<sup>2</sup>)。

## 【0068】

引続き、水157g、LeptonワックスWA 3g、Astacin(登録商標)硬化剤CN 18gおよびZ 1 122gからなる混合物を、80で5分間空気循環箱中で乾燥させ、再び同量の混合物を塗布し、再び乾燥させた。

20

## 【0069】

取扱説明書によりLange社の光沢測定器REFO 3Dを用いて測定された、次の性質：

光沢度 20°：0.1 60°：0.5 85°：0.4

を有する被覆された皮革を得ることができた。

## 【0070】

再艶出し可能性を評価するために、IUF 450により摩擦マークの光沢度を2000回の作業周期後に乾燥した皮革について測定した。

30

## 【0071】

2000回の摩擦後の光沢度：60°：0.5 85°：0.6。

## 【0072】

上記の記載から明らかなように、本発明によるポリウレタン調剤は、機械的性質についてだけでなく、再艶出し可能性についても皮革を被覆するのに極めて好適である。

## 【0073】

顕著な黒色の濃さを有する、極端に強力的に艶消しされ、再艶出し不可能な仕上げ加工を達成することができる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成15年12月20日(2003.12.20)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

a)側方のアルキル基を有しない少なくとも1つの有機イソシアネート[モノマーI]

、

b)場合によっては少なくとも1個の側方のアルキル基を有する少なくとも1つの有機イ

ソシアネート [モノマー I I]、

c) 400 ~ 6000 の数平均分子量の少なくとも 1 つの少なくとも 2 価のアルコール [モノマー I I I]、

d) 62 ~ 399 の数平均分子量の少なくとも 1 つの少なくとも 2 価のアルコール [モノマー I V]、

e) 少なくとも 1 個のヒドロキシ基を有する少なくとも 1 つのカルボン酸 [モノマー V]

f) 少なくとも 2 個の >N-H 基を有するポリアミンなしかまたは少なくとも 2 個の >N-H 基を有する 1 つ以上のポリアミン [モノマー V I]、

g) 少なくとも 1 個のアルコール性 OH 基および少なくとも 1 個の >N-H 基を有する化合物なしかまたは少なくとも 1 個のアルコール性 OH 基および少なくとも 1 個の >N-H 基を有する 1 つ以上の化合物 [モノマー V I I] および

h) 1 価ポリエーテルアルコールなしかまたは 1 つ以上の 1 価ポリエーテルアルコール [モノマー V I I I] から構成されている少なくとも 1 つのポリウレタン A 10 ~ 60 質量 % を含有し、この場合導入されたモノマー I ~ V I I I の量は、

導入された

モノマー I I I / モノマー I + I I の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0.1 ~ 0.75 であり、

モノマー I V / モノマー I + I I の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0.2 ~ 0.8 であり、

モノマー V / モノマー I + I I の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0.05 ~ 0.5 であり、

モノマー V I / モノマー I + I I の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0.4 であり、

モノマー V I I / モノマー I + I I の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0.4 であり、

モノマー V I I I / モノマー I + I I の ( -OH + >N-H ) / NCO 当量比が 0 ~ 0.2 であり、

モノマー I I I ~ V I I I の総和 / モノマー ( I + I I ) の ( -OH + >N-H ) / NCO - 当量比が 0.80 ~ 1.25 であり、

モノマー I とモノマー I I の全体量がモノマー I に対して 50 ~ 100 モル % を含有し、水性調剤中でポリウレタン A 1 kg 当たり導入されたモノマー V のカルボキシ基 50 ~ 2000 mmol が陰イオンで存在する程度に定められており、分散分布されたポリウレタン粒子が 2 ~ 15 μm の粒径を有する、水性ポリウレタン調剤。

【請求項 2】

モノマー I がヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) および 4,4'-ジイソシアナト-ジシクロヘキシルメタンから選択されている、請求項 1 記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 3】

モノマー I と I I の全体量がモノマー I に対して 90 モル % より多く 100 モル % 以下である、請求項 1 または 2 記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 4】

モノマー V が乳酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸、トリメチロール酢酸、ヒドロキシピバリン酸およびグルクロン酸から選択されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 5】

モノマー V が乳酸およびジメチロールプロピオン酸から選択されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 6】

モノマー V がジメチロールプロピオン酸である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に

記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 7】

モノマー V I がエチレンジアミン、1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサンおよび 4 , 4 - ジ ( アミノシクロヘキシル ) - メタンから選択されている、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 8】

モノマー V I が 1 - アミノ - 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサンである、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 9】

モノマー V I / モノマー ( I + I I ) の  $>N-H / NCO$  - 当量比が 0 . 0 2 ~ 0 . 4 である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 10】

導入されたモノマー V のカルボキシ基の対イオンとしてアンモニウム  $NH_4^+$  が存在する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 11】

モノマーの反応が金属オルガニレンの不在下で実施されている、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 12】

モノマーをセシウム塩の存在下で反応させることによって得ることができる、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤。

【請求項 13】

織物、皮革、金属、プラスチック、ガラス、木材、紙または厚紙を被覆するための請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤の使用。

【請求項 14】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の水性ポリウレタン調剤で被覆された、織物、皮革、金属、プラスチック、ガラス、木材、紙または厚紙。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No  
 PCT/EP 03/04604

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08G18/08 C08G18/66 C08G18/73 C09D175/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 072 652 A (BAYER AG) 31 January 2001 (2001-01-31) claims 1,5	1-11, 13-15
A	column 3, line 4 - line 16 column 7, line 47 - line 48 column 10, line 54 - column 11, line 22; example 4	12
X	US 5 610 232 A (DUAN YOU LU ET AL) 11 March 1997 (1997-03-11) column 8, line 15 - line 50 Vergleichsbeispiel 4	1,2,4-7, 9,11
X	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17 December 1986 (1986-12-17) page 16 - page 17; examples 1-8,10-13; table 1	1-6,11, 14,15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 4 August 2003		Date of mailing of the international search report 18/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Öhm, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04604

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1072652	A	31-01-2001	DE 19943933 A1	01-02-2001
			BR 0003227 A	13-03-2001
			CA 2314523 A1	30-01-2001
			CN 1282768 A	07-02-2001
			EP 1072652 A2	31-01-2001
			JP 2001098214 A	10-04-2001
			PL 341753 A1	12-02-2001
			US 6482885 B1	19-11-2002
US 5610232	A	11-03-1997	US 5608000 A	04-03-1997
			US 5703158 A	30-12-1997
			AT 188496 T	15-01-2000
			AU 695629 B2	20-08-1998
			AU 6102796 A	30-12-1996
			CA 2219378 A1	19-12-1996
			DE 69606033 D1	10-02-2000
			DE 69606033 T2	13-07-2000
			EP 0830402 A1	25-03-1998
			ES 2142591 T3	16-04-2000
			JP 11507675 T	06-07-1999
			NZ 310261 A	29-04-1999
			WO 9640811 A1	19-12-1996
			AT 181935 T	15-07-1999
			AU 683344 B2	06-11-1997
			AU 1556895 A	27-03-1996
			CA 2197186 A1	14-03-1996
			DE 69510678 D1	12-08-1999
			DE 69510678 T2	10-02-2000
			EP 0779903 A1	25-06-1997
			ES 2134433 T3	01-10-1999
			JP 2955021 B2	04-10-1999
			JP 10506658 T	30-06-1998
			KR 209563 B1	15-07-1999
			NZ 279057 A	19-12-1997
			WO 9607540 A1	14-03-1996
			US 5637639 A	10-06-1997
			US 5872182 A	16-02-1999
			AT 169313 T	15-08-1998
			AU 676583 B2	13-03-1997
			AU 7055994 A	10-04-1995
			DE 69412289 D1	10-09-1998
			DE 69412289 T2	15-04-1999
			EP 0746579 A1	11-12-1996
			JP 2726566 B2	11-03-1998
			JP 9500413 T	14-01-1997
			WO 9508583 A1	30-03-1995
EP 0204938	A	17-12-1986	DE 3516806 A1	13-11-1986
			DE 3661019 D1	01-12-1988
			EP 0204938 A1	17-12-1986

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04604

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
IPK 7	C08G18/08	C08G18/66 C08G18/73 C09D175/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C08G C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 072 652 A (BAYER AG) 31. Januar 2001 (2001-01-31) Ansprüche 1,5	1-11, 13-15
A	Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 16 Spalte 7, Zeile 47 - Zeile 48 Spalte 10, Zeile 54 - Spalte 11, Zeile 22; Beispiel 4	12
X	US 5 610 232 A (DUAN YOU LU ET AL) 11. März 1997 (1997-03-11) Spalte 8, Zeile 15 - Zeile 50 Vergleichsbeispiel 4	1,2,4-7, 9,11
X	EP 0 204 938 A (BAYER AG) 17. Dezember 1986 (1986-12-17) Seite 16 -Seite 17; Beispiele 1-8,10-13; Tabelle 1	1-6,11, 14,15
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
4. August 2003		18/08/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Öhm, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04604

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1072652	A	31-01-2001	DE 19943933 A1	01-02-2001
			BR 0003227 A	13-03-2001
			CA 2314523 A1	30-01-2001
			CN 1282768 A	07-02-2001
			EP 1072652 A2	31-01-2001
			JP 2001098214 A	10-04-2001
			PL 341753 A1	12-02-2001
			US 6482885 B1	19-11-2002
US 5610232	A	11-03-1997	US 5608000 A	04-03-1997
			US 5703158 A	30-12-1997
			AT 188496 T	15-01-2000
			AU 695629 B2	20-08-1998
			AU 6102796 A	30-12-1996
			CA 2219378 A1	19-12-1996
			DE 69606033 D1	10-02-2000
			DE 69606033 T2	13-07-2000
			EP 0830402 A1	25-03-1998
			ES 2142591 T3	16-04-2000
			JP 11507675 T	06-07-1999
			NZ 310261 A	29-04-1999
			WO 9640811 A1	19-12-1996
			AT 181935 T	15-07-1999
			AU 683344 B2	06-11-1997
			AU 1556895 A	27-03-1996
			CA 2197186 A1	14-03-1996
			DE 69510678 D1	12-08-1999
			DE 69510678 T2	10-02-2000
			EP 0779903 A1	25-06-1997
			ES 2134433 T3	01-10-1999
			JP 2955021 B2	04-10-1999
			JP 10506658 T	30-06-1998
			KR 209563 B1	15-07-1999
			NZ 279057 A	19-12-1997
			WO 9607540 A1	14-03-1996
			US 5637639 A	10-06-1997
			US 5872182 A	16-02-1999
			AT 169313 T	15-08-1998
			AU 676583 B2	13-03-1997
			AU 7055994 A	10-04-1995
			DE 69412289 D1	10-09-1998
DE 69412289 T2	15-04-1999			
EP 0746579 A1	11-12-1996			
JP 2726566 B2	11-03-1998			
JP 9500413 T	14-01-1997			
WO 9508583 A1	30-03-1995			
EP 0204938	A	17-12-1986	DE 3516806 A1	13-11-1986
			DE 3661019 D1	01-12-1988
			EP 0204938 A1	17-12-1986

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
D 0 6 M 15/564	D 0 6 M 15/564	4 L 0 5 5
D 0 6 N 3/14	D 0 6 N 3/14 1 0 1	
D 2 1 H 19/24	D 2 1 H 19/24 B	

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

(74) 代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72) 発明者 ラインハルト トライバー

ドイツ連邦共和国 ライメン ローアバッハー シュトラーセ 1 1 6

(72) 発明者 カール ヘーベルレ

ドイツ連邦共和国 シュパイアー アラーハイリゲンシュトラーセ 1 5

(72) 発明者 クラウス ディーター ヘルナー

ドイツ連邦共和国 マンハイム ブルクシュトラーセ 2 8

(72) 発明者 ルドルフ ピンゲマン

ドイツ連邦共和国 フースゲンハイム ハウプトシュトラーセ 7 6

(72) 発明者 ブルーノ ホーファー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ザンクト - ヨーゼフス - ガッセ 3

F ターム(参考) 4F055 AA21 BA12 CA15 CA18 DA16 FA16 FA39 GA03  
 4F056 AA01 CC07 CC10 CC69 DD10 DD42 DD44 FF12  
 4J034 BA02 BA06 CA02 CA04 CA15 CA22 CB03 CB04 CB08 CC03  
 CC26 CC45 CC52 CC61 CC62 CC65 HA01 HA07 HA11 HC03  
 JA02 JA15 JA30 JA42 QA03 QB14 QC05 RA12  
 4J038 DG051 DG061 DG081 DG101 DG121 DG261 DG271 JC38 KA04 MA10  
 NA01 PB07 PC02 PC03 PC06 PC08 PC09 PC10  
 4L033 AB05 AC15 CA50  
 4L055 AG85 AH37 BE08 FA12