

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4417656号
(P4417656)

(45) 発行日 平成22年2月17日 (2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009.12.4)

(51) Int.Cl.		F I	
CO3C 25/10	(2006.01)	CO3C	25/02 N
CO8G 18/80	(2006.01)	CO8G	18/80
DO6M 15/564	(2006.01)	DO6M	15/564

請求項の数 7 外国語出願 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-171652 (P2003-171652)	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成15年6月17日 (2003.6.17)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2004-250316 (P2004-250316A)		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成16年9月9日 (2004.9.9)		ドイツ連邦共和国レーフェルクーゼン (番地なし)
審査請求日	平成18年6月7日 (2006.6.7)		D-51368 Leverkusen, Germany
(31) 優先権主張番号	10226924-6	(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成14年6月17日 (2002.6.17)		弁理士 青山 稔
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫
		(72) 発明者	トルステン・リシェ
			ドイツ連邦共和国59423ウンナ、アム・ジュートフリートホーフ3番
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サイズ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- 1) 水分散性および/または水溶性アラルキルアミン-ブロックポリイソシアネート、
- 2) 膜形成樹脂、
- 3) カップリング剤、および
- 4) 潤滑剤

を含むガラス繊維処理用サイズ組成物。

【請求項2】

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネートが、

- A) 脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、
- B) 少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、
- C) 少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤、
- D) 300までの分子量範囲であり1~4個のアミノ基を有する1種またはそれ以上の脂肪族または脂環式モノアミンおよび/またはポリアミン、
- E) 250までの分子量範囲であり1~4個のヒドロキシル基を有する1種またはそれ以上の多価アルコール、

10

20

F) 少なくとも1種の安定剤および他の補助剤、および

G) 少なくとも1種の溶媒

から合成されている請求項1に記載のサイズ組成物。

【請求項3】

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネートが、

A) 20~80質量%の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、

B) 1~40質量%の、少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、

C) 15~60質量%の、少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤、

D) 0~15質量%の、300までの分子量範囲であり1~4個のアミノ基を有する1種またはそれ以上の脂肪族または脂環式モノアミンおよび/またはポリアミン、

E) 0~15質量%の、250までの分子量範囲であり1~4個のヒドロキシル基を有する1種またはそれ以上の多価アルコール、

F) 0~15質量%の、安定剤または安定剤混合物、および

G) 0~20質量%の少なくとも1種の溶媒

から合成されている請求項1に記載のサイズ組成物。

【請求項4】

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネートが、N-tert-ブチルベンジルアミンブロック化剤を含む請求項1に記載のサイズ組成物。

【請求項5】

請求項1に記載のサイズ組成物をガラス繊維に適用することを含むガラス繊維のサイズ処理の方法。

【請求項6】

請求項2に記載のサイズ組成物をガラス繊維に適用することを含み、ポリイソシアネートの溶液または分散液が、成分1)の組成物全体において15質量%未満の溶媒G)画分を有する、ガラス繊維のサイズ処理の方法。

【請求項7】

請求項1に記載のサイズ組成物を用いてサイズ処理されたガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規サイズ組成物、それらの調製および使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ブロックポリイソシアネートをベースとするサイズ剤における硬化成分の使用は、例えば欧州特許出願公開第0792900号明細書から知られている。だがサイズ剤、特にガラス繊維用サイズ剤におけるアラルキルアミン-ブロックポリイソシアネートおよびそれらの特定の適性については記載されていない。

【0003】

ポリイソシアネートをブロック化するために使用される主要化合物は、例えば欧州特許出願公開第0576952号明細書、欧州特許出願公開第0566953号明細書、欧州特許出願公開第0159117号明細書、米国特許第4482721号明細書(US-A 4 482 721)、国際公開第97/12924号パンフレットまたは欧州特許出願公開第0744423号明細書に記載されているような - カプロラクタム、ブタノンオキシム、マロネート、第2級アミン、並びにトリアゾールおよびピラゾール誘導体である。

【0004】

アラルキル置換アミンを含む第2級アミンブロック化剤は欧州特許出願公開第0096210号明細書から知られている。しかし水系における、特にサイズ剤におけるこのようなアミン

10

20

30

40

50

の使用は欧州特許出願公開第0096210号明細書からは知られていない。

【0005】

欧州特許出願公開第0096210号明細書第2頁第20～24行に記載されている式は極めて多数のジアミンを包含しているが、それでも第3頁第8行以下はすべての第2級アミンが好適なブロック化剤であると指摘している。第5頁第20～29行によれば、好適であると列挙されているのは極めて少数のジアミンだけである。第9および10頁に記載されている実施例は、同様に例えばジイソプロピルアミンのようなジアルキルアミン、例えば置換シクロヘキシルアミンのような置換第2級脂環式アミンまたは例えば2,2,4,6-テトラメチルピペリジンのような脂環式N-複素環にしか関連していない。ジイソプロピルアミンを除いて、これらの化合物は少なくとも120 の温度でイソシアネートと反応するので、従って当業者はこれ以後の反応にとって必要なこれらのブロック化剤の除去がこれよりはるかに高い温度でしか生じないとわかるはずである。

10

【0006】

欧州特許出願公開第0178398号明細書は固体のブロックトイソホロンジイソシアネートを粉体塗装材料のための硬化剤として明示している。ここで再び、ブロック化剤としてアラルキル置換第2級アミンおよびN-tert-ブチル-ベンジルアミンが言及されているが、特定実施例は挙げられていない。欧州特許出願公開第0787754号明細書は、粉体塗装材料のための硬化剤として選択されたポリイソシアネートのためのこのようなブロック化剤を特許請求するが、N-tert-ブチル-ベンジルアミンまたは他のアラルキル置換ジアミンは、この開示または実施例のいずれにおいても言及されていない。液状の溶媒ベース配合物、または水性若しくは水希釈性ブロックトポリイソシアネート、および特にサイズ剤のためのそれらの適性はいずれの文献でも言及されていない。

20

【0007】

サイズ剤、特にガラス繊維用サイズ剤を調製するには、通例は -カプロラクタムおよびブタノンオキシムを用いてブロック化された水分散性または水溶性イソシアネートが使用される。

【0008】

-カプロラクタム-ブロックトイソシアネートの場合は約160 の焼付温度を使用することが一般的であるが、ブロック化剤としてブタノンオキシムを使用してブロック化された硬化剤はそれより10～20 低い温度で脱ブロック化することができる。しかしこれらの温度では、多くのサイズ剤において所望の特性はもはや達成されない。さらに、高い脱ブロック化および/または乾燥温度はしばしばサイズ剤の望ましくない熱黄変を生じさせる。さらにその上、これらの脱ブロック化温度は、コストが高過ぎると現在は了解されている。従ってブタノンオキシムの場合より低い温度で架橋する架橋系を含むサイズ剤に対する要望がある。

30

【0009】

水分散性または水溶性ブロックトポリイソシアネートの調製の原理は知られており、例えば独国特許出願公開第2456469号明細書および独国特許出願公開第2853937号明細書に記載されている。

【特許文献1】欧州特許出願公開第0792900号明細書

40

【特許文献2】欧州特許出願公開第0096210号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0178398号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第0787754号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

このため本発明の目的は、先行技術の硬化剤と比較して有意に低い脱ブロック化温度を有する水分散性または水溶性ブロックトイソシアネートを含むサイズ組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

50

【0011】

水溶性または水分散性である親水化されたアラルキルアミン-ブロックトポリイソシアネートを含むサイズ剤は上記の要件プロファイルを満たしており、並びにはるかに低い架橋温度で有意に向上した耐加水分解性が示されることを見出した。

【0012】

従って、本発明は、

1) 水分散性および/または水溶性アラルキルアミン-ブロックトポリイソシアネート

2) 膜形成樹脂、

3) カップリング剤

4) 潤滑剤、

5) 所望により、帯電防止剤、および

6) 所望により、さらなる添加剤および補助剤

を含むサイズ組成物を提供する。

【0013】

水分散性および/または水溶性ブロックトポリイソシアネート1)は、

A) 脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、

B) 少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、

C) 少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤、

D) 所望により、300までの分子量範囲であり1~4個のアミノ基を有する1種またはそれ以上の脂肪族または脂環式モノアミンおよび/またはポリアミン、

E) 所望により、250までの分子量範囲であり1~4個のヒドロキシル基を有する1種またはそれ以上の多価アルコール、
並びに

F) 所望により、安定剤および他の補助剤、および

G) 所望により、溶媒

から合成される。

【発明を実施するための形態】

【0014】

他に明白に規定されていない限り、ここで使用するような例えば物質の量についての数値範囲、量、数値およびパーセンテージ、反応の時間および温度、量の比率、分子量の数値、および明細書の以下の部分に記載されている他の値は、たとえ用語「約」が数値、量または範囲と一緒に明白に記載されていない場合でさえ用語「約」が前置されているかのように読み取ることができる。

用語「分子量範囲」とは、同定された物質のモノマー形態の分子量にほぼ等しい分子量を意味するか、または同定された官能基を有する物質群の最も単純なものの分子量を意味する。

【0015】

水分散性および/または水溶性のアラルキルアミン-ブロックトポリイソシアネート1)は、好ましくは20~80質量%の成分A)、1~40質量%の成分B)、15~60質量%の成分C)、0~15質量%の成分D)、0~15質量%の成分E)、0~15質量%の成分F)および0~20質量%の成分G)を含有しており、A)~G)の合計は100質量%になる。

【0016】

水分散性および/または水溶性のアラルキルアミン-ブロックトポリイソシアネート1)は、特に好ましくは25~75質量%の成分A)、1~35質量%の成分B)、20~50質量%の成分C)、0~10質量%の成分D)、0~10質量%の成分E)、0~10質量%の成分F)および0~15質量%の成分G)を含有しており、A)~G)の合計は100質量%になる。

10

20

30

40

50

【0017】

水分散性および/または水溶性のアラルキルアミン-ブロックポリイソシアネート1)は、まさに好ましくは30~70質量%の成分A)、5~30質量%の成分B)、25~45質量%の成分C)、0~5質量%の成分D)、0~5質量%の成分E)、0~5質量%の成分F)および0~10質量%の成分G)を含有しており、A)~G)の合計は100質量%になる。

【0018】

水分散性ブロックポリイソシアネート1)は、本発明のサイズ剤において水溶液または水性分散液として使用できる。ポリイソシアネート1)の溶液または分散液は10~70質量%、好ましくは20~60質量%、特に好ましくは25~50質量%の固形分を有しており、組成物全体におけるG)の割合は好ましくは15質量%未満、特に好ましくは10質量%未満、まさに好ましくは5質量%未満である。

10

【0019】

ブロックポリイソシアネート1)は2.0~5.0、好ましくは2.3~4.5の(平均)NCO官能価、5.0~27.0質量%、好ましくは14.0~24.0質量%のイソシアネート基(非ブロック化およびブロック化)含有量および1質量%未満、好ましくは0.5質量%未満のモノマージイソシアネート含有量を有する。水分散性および/または水溶性のブロックポリイソシアネート1)のポリイソシアネートA)が有するイソシアネート基の少なくとも50%、好ましくは少なくとも60%、特に好ましくは少なくとも70%は、ブロック化された形態である。

【0020】

適切なポリイソシアネートA)は、単純な脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族ジイソシアネートを変性することによって調製され、例えば J. Prakt. Chem. 336 (1994) 第185~200頁に記載されているような、少なくとも2種のジイソシアネートを用いて合成されるウレトジオン、イソシアヌレート、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオンおよび/またはオキサジアジントリオン構造を有するポリイソシアネートである。

20

【0021】

ポリイソシアネートA)を調製するために適切なジイソシアネートは、ホスゲン化または無ホスゲン法、例えば加熱ウレタン分解によって入手でき、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する、140~400の分子量範囲であるジイソシアネートであり、例えば1,4-ジイソシアナトブタン、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)、2-メチル-1,5-ジイソシアナトペンタン、1,5-ジイソシアナト-2,2-ジメチルペンタン、2,2,4-および/または2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサン、1,10-ジイソシアナトデカン、1,3-および1,4-ジイソシアナトヘキサン、1,3-および1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1-イソシアナト-1-メチル-4(3)イソシアナト-メチルシクロヘキサン、ビス(イソシアナトメチル)-ノルボルナン、1,3-および1,4-ビス(2-イソシアナトプロブ-2-イル)ベンゼン(TMxDI)、2,4-および2,6-ジイソシアナトトルエン(TDI)、2,4'-および4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ジイソシアナトナフタレンまたはそのようなジイソシアネートのあらゆる所望混合物である。

30

40

【0022】

出発成分A)は、好ましくは専ら脂肪族および/または脂環式結合イソシアネート基を有する、言及した種類のポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物である。

より好ましい出発成分A)は、HDI、IPDIおよび/または4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンをベースとする、イソシアヌレートおよび/またはピウレット構造を有するポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物である。

【0023】

成分B)のために適切な化合物は、イオン性または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物である。

50

非イオン性化合物は、例えば、通常は適切な出発分子をアルコキシル化することによって入手できるような1分子当たり平均5~70個、好ましくは7~55個のエチレンオキシド単位を含有する一価ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールである(例えば、Ullmanns Encyclopaedie der technischen Chemie, 第4版第19巻第31~38頁, Verlag Chemie, ワインハイムに記載されている)。

【0024】

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

【0025】

好ましい出発分子は、飽和モノアルコールおよびまたジエチレングリコールモノアルキルエーテルである。より好ましくは、出発分子としてジエチレングリコールモノブチルエーテルを使用する。

アルコキシル化反応のために適切なアルキレンオキシドは、特にエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドであり、これらは任意の順序で、またはアルコキシル化反応における混合物中で使用できる。

【0026】

ポリアルキレンオキシドポリエーテルアルコールは、純粋ポリエチレンオキシドポリエーテルまたは混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルのいずれかであり、そのアルキレンオキシドの単位少なくとも30モル%、好ましくは少なくとも40モル%はエチレンオキシド単位から構成される。好ましい非イオン性化合物は少なくとも40モル%のエチレンオキシド単位および60モル%以下のプロピレンオキシド単位を含有する単官能性混合ポリアルキレンオキシドポリエーテルである。

【0027】

同様に成分B)のために適切な化合物は、非イオン性化合物に加えて、またはその代わりに使用できるイオン性または潜在的イオン性化合物、例えばモノ-およびジヒドロキシカルボン酸、モノ-およびジアミノカルボン酸、モノ-およびジヒドロキシルホン酸、モノ-およびジアミノスルホン酸、およびまたモノ-およびジヒドロキシホスホン酸および/またはモノ-およびジアミノホスホン酸およびそれらの塩、例えばジメチロールプロピオン酸、ヒドロキシピバリン酸、N-(2-アミノエチル)-アラニン、2-(2-アミノエチル-アミノ)エタンスルホン酸、エチレンジアミンプロピルまたはブチルスルホン酸、1,2-または1,3-プロピレンジアミン-エチルスルホン酸、リシン、3,5-ジアミノ安息香酸、欧州特許出願公開第0916647号明細書の実施例1に記載の親水化剤およびそのアルカリ金属塩および/またはアンモニウム塩; 亜硫酸水素ナトリウムとプト-2-エン-1,4-ジオールとの付加物、ポリエーテルスルホネート、2-ブテンジオールおよびNaHSO₃のプロポキシル化付加物(例えば、独国特許出願公開第2446440号明細書第5~9頁、式I~IIIを参照)であり、およびカチオン基に変換できる構成単位、例えばN-メチルジエタノールアミンが、親水性合成構成要素として使用される。

【0028】

好ましいイオン性または潜在的イオン性化合物B)は、カルボキシル基またはカルボキシレート基および/またはスルホネート基および/またはアンモニウム基を有する化合物である。特に好ましいイオン性化合物B)は、イオン性または潜在的イオン性基としてカルボキシルおよび/またはスルホネート基を有する化合物、例えばN-(2-アミノエチル)-アラニン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸の塩、欧州特許出願公開第0916647号明細書の実施例1に記載の親水化剤の塩、およびジメチロールプロピオン酸の塩である。

成分B)は、好ましくは非イオン性およびイオン性親水化剤の組み合わせである。特に好ましいものは、非イオン性およびアニオン性親水化剤の組み合わせである。

10

【0029】

本発明に従ったブロック化剤C)の例として、以下のものを挙げるができる：N-メチル-、N-エチル-、N-(イソ)プロピル-、N-n-ブチル-、N-イソブチル-、N-tert-ブチル-ベンジルアミンまたは1,1-ジメチルベンジルアミン、N-アルキル-N-1,1-ジメチルメチルフェニルアミン、ベンジルアミンと活性化二重結合を有する化合物(例えばマロネート)との付加物、N,N-ジメチルアミノプロピルベンジルアミン、およびその他の任意に置換されている3級アミノ基を有するベンジルアミン、および/またはジベンジルアミン。当然ながら、これらのアミンと、相互とのおよび/または他のブロック化剤との混合物を使用することも可能である。他のブロック化剤は、例えばアルコール、ラクタム、オキシム、マロン酸エステル、アルキルアセトアセテート、トリアゾール、フェノール、イミダゾール、ピラゾールおよびアミン、例えばブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、1,2,4-トリアゾール、ジメチル-1,2,4-トリアゾール、イミダゾール、ジエチルマロネート、エチルアセトアセテート、アセトンオキシム、3,5-ジメチルピラゾール、 ϵ -カプロラクタム、またはこれらのブロック化剤のあらゆる所望混合物である。好ましくはブロック化剤C)として、N-アララルキルアミン、例えばN-(イソ)プロピル、N-n-ブチル-、N-イソブチル-、N-tert-ブチルベンジルアミンを使用する。より好ましいブロック化剤C)はN-tert-ブチルベンジルアミンである。

20

【0030】

適切な成分D)には、300までの分子量範囲であるモノ-、ジ-、トリ-および/またはテトラ-アミノ官能性物質、例えばエチレンジアミン、1,2-および1,3-ジアミノプロパン、1,3-、1,4-および1,6-ジアミノヘキサン、1,3-ジアミノ-2,2-ジメチルプロパン、1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノエチルシクロヘキサン(IPDA)、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,4-および2,6-ジアミノ-1-メチルシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1,4-ビス(2-アミノプロピ-2-イル)シクロヘキサンまたはこれらの化合物の混合物が含まれる。

30

【0031】

成分E)には、250までの分子量のモノ-、ジ-、トリ-および/またはテトラ-ヒドロキシ官能性物質、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、異性体のヘキサントリオール、ペンタエリトリールまたはこれらの化合物の混合物が含まれる。

40

【0032】

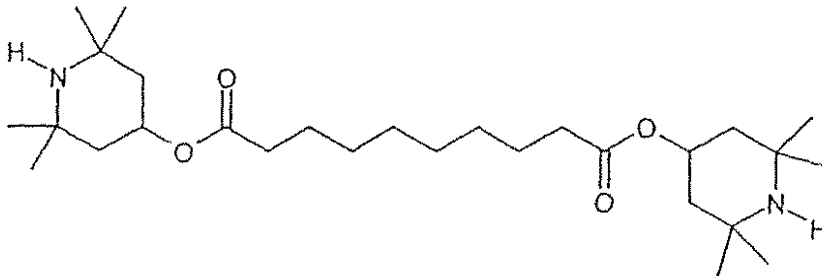
水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)は、任意に安定剤または安定剤混合物F)を含むことができる。適切な化合物F)は、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールのような酸化防止剤、2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾールタイプのUV吸収剤またはHALS化合物タイプの光安定剤、または例えば“Lichtschuttmittel fuer Lacke”(A. Valet, Vincetz Verlag, ハノーバー、1996)および“Stabilization of Polymeric Materials”(H. Zweifel, Springer Verlag, ベルリン、1997、付録3、第181~213頁)に記載されているような他の市販されている通常の安定剤である。

50

【0033】

好ましいものは、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル基（HALS環）を有する第1の化合物を特徴とする安定剤混合物である。HALS環のピペリジニル窒素は置換されておらず、ヒドラジド構造を全く有していない。より好ましいものは、式（I）：

【化1】



(I),

10

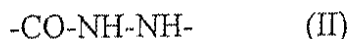
で示される化合物であり、これは、例えばCiba Spezialitaeten（ランペルトハイム、ドイツ）社からTinuvin(商標) 770 DFの名前で販売されている

【0034】

理想的には、上記の化合物は、酸ヒドラジドおよび酸ジヒドラジドのようなヒドラジド構造を有する物質、例えば酢酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、またはアジピン酸ジヒドラジド、または例えば欧州特許出願公開第0654490号明細書（第3頁第48行～第4頁第3行）に記載されているようなヒドラジンおよび環状カーボネートのヒドラジン付加物と組み合わせられる。好ましくは、アジピン酸ジヒドラジド、および一般式（II）：

20

【化2】



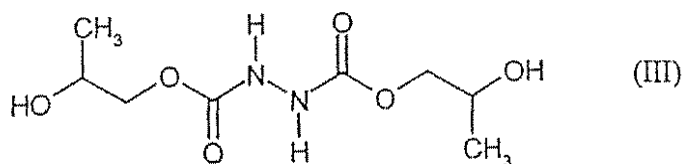
で示される2モルのプロピレンカルボネートと1モルのヒドラジンとの付加物を使用する。

【0035】

より好ましいものは、一般式（III）：

30

【化3】



(III)

で示される2モルのプロピレンカーボネートと1モルのヒドラジンとの付加物である。

【0036】

適切な有機溶媒G)は、通常のパイント用溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、3-メトキシ-n-ブチルアセテート、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、クロロベンゼンまたはホワイトスピリットである。例えばソルベントナフサ、Solvesso(商標) (Exxon Chemicals、ヒューストン、米国)、Cypar(商標) (Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)、Cyclo Sol(商標) (Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)、Tolu Sol(商標) (Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)、Shellsol(商標) (Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)の名前で市販されているような比較的高い等級または置換を有する芳香族化合物を特に含む混合物も、同様に適切である。他の溶媒は、例えば、カーボネート、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-エチレンカーボネートおよび1,2-プロピレンカーボネート、ラクトン、例えば -プロピ

40

50

オラクトン、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -メチルカプロラクトン、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルおよびブチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドンおよびN-メチルカプロラクタム、またはそのような溶媒のあらゆる所望混合物である。

【0037】

好ましい溶媒はアセトン、2-ブタノン、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、キシレン、トルエン、例えばソルベントナフサ、Solvesso(商標)(Exxon Chemicals、ヒューストン、米国)、Cypar(商標)(Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)、Cyclo Sol(商標)(Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)、Tolu Sol(商標)(Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)、Shellsol(商標)(Shell Chemicals、エッシュボーン、ドイツ)の名前で市販されているような比較的高い等級または置換を有する芳香族化合物を特に含む混合物、およびN-メチルピロリドンである。より好ましいものは、アセトン、2-ブタノンおよびN-メチルピロリドンである。

10

【0038】

水分散性ブロックポリイソシアネート1)の調製は、先行技術の既知の方法に従って行うことができる(例えば、独国特許出願公開第2456469号明細書、第7~8欄、実施例1~5および独国特許出願公開第2853937号明細書第21~26頁、実施例1~9を参照)。

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)は、成分A)、B)、C)および、所望によりD)、E)、F)をあらゆる順序で、適切な場合は有機溶媒G)を用いて、反応させることによって得られる。

20

【0039】

好ましくは、まず最初にA)と、成分B)の適切な場合は一部分、好ましくは非イオン性部分と、およびまた適切な場合はD)およびE)と反応させる。その後、成分C)を用いてブロック化を行い、その後イオン性基を有する成分B)の部分と反応させる。適切な場合は、この反応混合物へ有機溶媒G)を添加することができる。その後の工程では、適切な場合は、成分F)を添加する。

【0040】

水溶液または水性分散液の調製は、引き続いて水を添加することによって水分散性アルキルアミン-ブロックポリイソシアネートを水性分散液または水溶液に変換させることによって行う。使用した場合は有機溶媒G)を、分散後の蒸留によって除去することができる。溶媒G)を使用しないことが好ましい。

30

水分散性ブロックポリイソシアネート1)を含む水溶液または水性分散液を調製するための水の使用量は、一般に、生じる分散液または溶液が10~70質量%、好ましくは20~60質量%、より好ましくは25~50質量%の固形分を有するような量である。

【0041】

適切な膜形成樹脂2)は、水に可溶性、乳化性または分散性のポリマーである。その例は、ポリエステルポリマーまたはエポキシ官能性ポリエステルポリマー、ポリウレタン、アクリルポリマー、ビニルポリマー、例えばポリ酢酸ビニル、ポリウレタン分散液、ポリアクリレート分散液、ポリウレタン-ポリアクリレート混成分散液、ポリビニルエーテルおよび/またはポリビニルエステル分散液、ポリスチレンおよび/またはポリアクリロニトリル分散液であり、これらは、例えば、混合物として、およびまた別のブロックポリイソシアネートおよびアミノ架橋樹脂、例えばメラミン樹脂と組み合わせて使用できる。膜形成樹脂の固形分は、好ましくは10~100質量%、より好ましくは30~100質量%である。

40

【0042】

使用するカップリング剤3)は、例えば既知のシランカップリング剤であり、その例は3-アミノプロピルトリメトキシ-またはトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランまたは3-メタクリロイルオキシブ

50

ロピルトリエトキシシランである。本発明のサイズ剤中のシランカップリング剤の濃度は、全体のサイズ剤に基づいて好ましくは0.05~2質量%、より好ましくは0.15~0.85質量%である。

【0043】

本発明のサイズ剤は、例えば以下の物質群：脂肪アルコールまたは脂肪アミンのポリアルキレングリコールエーテル、ポリアルキレングリコールエーテルおよび12~18個の炭素原子を有する脂肪酸のグリセロールエステル、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールおよび/またはアルキレンアミンの12~18個の炭素原子を有する高級脂肪酸アミド、第4級窒素化合物、例えばエトキシシリル化イミダゾリニウム塩、鉱油およびワックスから構成され得る1種またはそれ以上の非イオン性および/またはイオン性潤滑剤4)を含む。潤滑剤は、全体のサイズ剤に基づいて好ましくは0.05~1.5質量%の全濃度で使用する。

10

【0044】

本発明のサイズ剤は、例えば塩化リチウム、塩化アンモニウム、Cr(III)塩、有機チタン化合物、アリアルキルスルフェートまたはスルホネート、アリアルポリグリコールエーテルスルホネートまたは第4級窒素化合物のような1種またはそれ以上の帯電防止剤5)を含むことができる。帯電防止剤は、好ましくは0.01~0.8質量%の濃度で使用する。

【0045】

そのうえ、本発明のサイズ剤は適切な場合には、例えばK.L.Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., アムステルダム、ロンドン、ニューヨーク、1983に記載されているような先行技術から知られている他の補助剤および添加剤6)をさらに含む。

20

【0046】

サイズ剤は、自体既知の方法によって調製できる。好ましくは、必要な総量の約半分の水が、適切な混合容器に装填され、攪拌しながらバインダー2)、硬化剤1)、次いで潤滑剤4)、および適切な場合は他の通例の補助剤6)が添加される。その後、pHが5~7へ調整され、次いでカップリング剤の加水分解物、例えば製造業者(例えば、UCC、ニューヨーク)の仕様書に従って調製されたトリアルコキシシランの加水分解物が添加される。さらに15分間の攪拌後にはサイズ剤はすぐ使用できる。適切な場合には、pHは5~7に再調整される。

30

【0047】

サイズ剤は、例えばスプレーアプリアクターまたはロールアプリアクターのような適切な装置を用いて、あらゆる所望の方法によって適切な基材に塗布することができる。適切な基材は、例えば金属、木材、ガラス、ガラス繊維、炭素繊維、石材、セラミック用鉱物、コンクリート、幅広い種類の硬質および軟質プラスチック、織布および不織布、皮革、紙、硬質繊維、藁およびビチューメンからなる群から選択され、これらは、適切な場合にはサイズ処理の前に通例のプライマーが提供されていてもよい。好ましい基材は、ガラス繊維、炭素繊維、金属、織物および皮革である。特に好ましい基材はガラス繊維である。

【0048】

サイズ処理ガラス繊維のために適切なガラスのタイプには、例えばE、A、CおよびSガラスのような繊維ガラス製造のために使用される既知のガラスタイプだけではなく、ガラス繊維生産者の他の通常の製品も含まれる。ガラス長繊維の製造のために、上記のガラスのタイプの中でEガラス繊維が、アルカリが含まれていないこと、高い引張強度および高い弾性率を理由に、プラスチック強化にとって最も重要である。

40

【0049】

ガラス繊維の製造方法、サイズ処理方法および引き続きの加工処理方法は知られており、例えばK.L.Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., アムステルダム、ロンドン、ニューヨーク、1983に記載されている

【0050】

50

サイズ剤は、通常、紡糸口金から高速で引き出されたガラス・フィラメントに、前記フィラメントの超音波処理の直後に、即ちそれらが巻き上げられる前に塗布される。しかしまた別の選択肢は、紡績操作後に浸漬浴内で繊維をサイズ処理することである。サイズ処理ガラス繊維は、例えばチョップトガラスを提供するために湿潤および乾燥のいずれの状態でも処理することができる。最終製品または中間物は50~200、好ましくは90~150の温度で乾燥される。これに関する乾燥とは、他の揮発性成分の除去だけではなく、例えばサイズ成分の凝固も意味する。乾燥が終了した後にのみ、サイズ剤は完成塗装物質となる。サイズ処理ガラス繊維におけるサイズ剤の比率は、好ましくは0.1~5.0質量%、特に好ましくは0.1~3.0質量%、まさに好ましくは0.3~1.5質量%である。

【0051】

マトリックスポリマーとして、熱硬化プラスチックへ硬化させることのできる多数の熱可塑性樹脂およびポリマーを使用することができる。適切な熱可塑性ポリマーの例には以下のものが含まれる：ポリオレフィン、例えばポリエチレンまたはポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、付加ポリマー、例えばスチレン/アクリロニトリルコポリマー、ABS、ポリメタクリレートまたはポリオキシメチレン、芳香族および/または脂肪族ポリアミド、例えばポリアミド-6またはポリアミド-6,6、重縮合物、例えばポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリアリールエステル、ポリアリールオキシド、ポリスルホン、ポリアリールスルフィド、ポリアリールスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリールエーテルまたはポリエーテルケトン、または重付加物、例えばポリウレタン。挙げることができる例は、熱硬化プラスチックへ硬化させることができ、以下のエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイソシアヌレート、エポキシ/イソシアヌレート複合樹脂、フラン樹脂、シアヌレート樹脂およびビスマレイミド樹脂を含み得るポリマーである。

【0052】

本発明は、サイズ処理ガラス繊維を製造するための本発明のサイズ組成物の使用も提供する。

本発明は、さらに本発明のサイズ剤を用いて処理されたガラス繊維を提供する。

本発明の具体的態様は以下のとおりである。

[1]

1) 水分散性および/または水溶性アラルキルアミン-ブロックポリイソシアネート

2) 膜形成樹脂、

3) カップリング剤、および

4) 潤滑剤

を含むサイズ組成物。

[2]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)が、

A) 脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、

B) 少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、

C) 少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤、

D) 300までの分子量範囲であり1~4個のアミノ基を有する1種またはそれ以上の脂肪族または脂環式モノアミンおよび/またはポリアミン、

E) 250までの分子量範囲であり1~4個のヒドロキシル基を有する1種またはそれ以上の多価アルコール、

F) 少なくとも1種の安定剤および他の補助剤、および

G) 少なくとも1種の溶媒

から合成されている上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

[3]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)が、

- A) 20~80質量%の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、
- B) 1~40質量%の、少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、
- C) 15~60質量%の、少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤、
- D) 0~15質量%の、300までの分子量範囲であり1~4個のアミノ基を有する1種またはそれ以上の脂肪族または脂環式モノアミンおよび/またはポリアミン、
- E) 0~15質量%の、250までの分子量範囲であり1~4個のヒドロキシル基を有する1種またはそれ以上の多価アルコール、
- F) 0~15質量%の、安定剤または安定剤混合物、および
- G) 0~20質量%の少なくとも1種の溶媒
- から合成されている上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

10

[4]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)が、

- A) 25~75質量%の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、
- B) 1~35質量%の、少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、
- C) 20~50質量%の、少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤、
- D) 0~10質量%の、300までの分子量範囲であり1~4個のアミノ基を有する1種またはそれ以上の脂肪族または脂環式モノアミンおよび/またはポリアミン、
- E) 0~10質量%の、250までの分子量範囲であり1~4個のヒドロキシル基を有する1種またはそれ以上の多価アルコール、
- F) 0~15質量%の、安定剤または安定剤混合物、および
- G) 0~15質量%の少なくとも1種の溶媒
- から合成されている上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

20

30

[5]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)が、

- A) 30~70質量%の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、
- B) 5~30質量%の、少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、
- C) 25~45質量%の、少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤、
- D) 0~5質量%の、300までの分子量範囲であり1~4個のアミノ基を有する1種またはそれ以上の脂肪族または脂環式モノアミンおよび/またはポリアミン、
- E) 0~5質量%の、250までの分子量範囲であり1~4個のヒドロキシル基を有する1種またはそれ以上の多価アルコール、
- F) 0~5質量%の、安定剤または安定剤混合物、および
- G) 0~10質量%の少なくとも1種の溶媒
- から合成されている上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

40

[6]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基A)を有する少なくとも1種のポリイソシアネートが、5.0~27.0質量%のイソシアネート基(非ブロック化およびブロック化)含有量を有する上記 [2] 項に記載のサイズ組成物。

50

[7]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)の、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基A)を有する少なくとも1種のポリイソシアネートの、イソシアネート基の少なくとも50%が、ブロック化された形態である上記 [2] 項に記載のサイズ組成物。

[8]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)が、第2級ベンジルアミンブロック化剤を含む上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

[9]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)が、N - tert - ブチルベンジルアミンブロック化剤を含む上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

10

[10]

水分散性および/または水溶性ブロックポリイソシアネート1)が、
A) 脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族結合イソシアネート基を有する少なくとも1種のポリイソシアネート、
B) 少なくとも1種のイオン性および/または潜在的イオン性および/または非イオン性化合物、および
C) 少なくとも20質量%がアラルキルアミンから構成されている少なくとも1種のブロック化剤

から合成されている上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

20

[11]

上記 [1] 項に記載のサイズ組成物をガラス繊維に適用することを含むガラス繊維のサイズ処理の方法。

[12]

成分1)の溶液または分散液が、10~70質量%の固形分を有する上記 [1] 項1に記載の方法。

[13]

上記 [2] 項に記載のサイズ組成物をガラス繊維に適用することを含み、ポリイソシアネート1)の溶液または分散液が、成分1)の組成物全体において15質量%未満の溶媒G)画分を有する、ガラス繊維のサイズ処理の方法。

30

[14]

上記 [1] 項に記載のサイズ組成物を用いてサイズ処理されたガラス繊維。

[15]

さらに少なくとも1種の帯電防止剤、さらに添加剤および補助剤を含む上記 [1] 項に記載のサイズ組成物。

【実施例】**【0053】**

本発明のサイズ剤の機械的性質を、独立フィルムで測定する。独立フィルムの調製には、完全なサイズ組成物ではなく、膜形成成分、例えば相互に混合される水分散性ブロックポリイソシアネート1)および膜形成樹脂2)しか必要としない。なぜならこれだけが、サイズ剤の機械的性質およびまた耐加水分解性の決定因子だからである。上記の混合物を、60質量%のBaybond PU 401 (40%の固形分および100~300nmの平均粒度を有するアニオン性 - 非イオン性PU分散液、Bayer AG、ドイツ) (膜形成樹脂2)および40質量%の対応する水分散性または水溶性ブロックポリイソシアネート1)から調製する。独立フィルムはこれらの混合物から次のように製造する：正確な間隔を開けてセットできる2基の磨きロールから構成されるフィルムアプリーケーターにおいて、バックロールの前に剥離紙を挿入する。紙とフロントロールの間隔はすきまゲージを使用して調節する。

40

【0054】

この間隔は、生じる塗膜の(湿潤)膜厚に相当し、各塗料の所望の適用率に調節することができる。2層以上の塗膜で塗布を連続的に実施することもまた可能である。個々の塗

50

膜を塗布するために、製品（水性配合物は、事前にアンモニア/ポリアクリル酸を添加することによって4,500mPa・sの粘度へ調整する）を紙とフロントロールとの間のニップに注入し、剥離紙を垂直に下方へ引き剥がすと、対応するフィルムが紙上に形成される。2層以上の塗膜を塗布する場合は、個々のフィルムを乾燥させ、紙を再挿入する。

【0055】

厚さ > 100 μmのフィルムについて、DIN（ドイツ工業規格）53504に従って100%モジュラスを測定する。

加水分解条件下でのフィルム貯蔵は、DIN EN 12280 - 3に従って行う。これらのフィルム試料の機械的性質をDIN 53504に従って標準環境条件（20 °Cおよび空気湿度65%）下での24時間の貯蔵後に測定する。

PU分散液の平均粒度（記載パラメーターは、数平均である）は、レーザー相関分光計によって測定した（装置：Malvern Zetasizer 1000、Malvern Inst. Limited）。

【0056】

水分散性および/または水溶性のアラルキルアミン-ブロックポリイソシアネートを含む以下に述べる混合物は、また通例の方法で、通常の潤滑剤4）、カップリング剤3）、および帯電防止剤5）と一緒に配合することによって本発明のサイズ剤に変換させることができる。

【0057】

実施例1（本発明）：

ビウレット基を有し、23.0%のNCO含有量を有する1,6 - ジイソシアナトヘキサン（HDI）をベースとするポリイソシアネート108.4gを、40 °Cで採る。10分間に渡って、Polyether LB25（Bayer AG、ドイツ、平均分子量2250（OH価 = 25）を有し、エチレンオキシド/プロピレンオキシドをベースとする単官能性ポリエーテル）91.1g、および分子量が236の式（III）で示される、1モルのヒドラジン水化物および2モルのプロピレンカーボネートの上記ヒドラジン付加物1.2gを、攪拌しながら計量供給する。この反応混合物を引き続いて90 °Cへ加熱し、この温度で理論NCO値に到達するまで攪拌する。これを65 °Cまで冷却した後、混合物の温度が70 °Cを越えないような速度で30分間に渡って攪拌しながら88.3gのN - tert - ブチルベンジルアミンを滴加する。その後Tinuvin(商標) 770 DF（Ciba Spezialitaeten GmbH、ランベルトハイム、ドイツ）1.5gを添加し、10分間攪拌し続けた後、この反応混合物を60 °Cへ冷却させる。60 °C、30分間で水713.0g（20 °C）を添加することによって分散を行う。その後の40 °Cでの攪拌時間は1時間である。

固形分27.3%を有するブロックポリイソシアネートの貯蔵安定な水性分散液が得られる。

【0058】

実施例2（比較例）：

ビウレット基を有し、23.0%のNCO含有量を有する1,6 - ジイソシアナトヘキサン（HDI）をベースとするポリイソシアネート147.4gを、40 °Cで採る。10分間に渡って、Polyether LB25（Bayer AG、ドイツ、平均分子量2250（OH価 = 25）を有し、エチレンオキシド/プロピレンオキシドをベースとする単官能性ポリエーテル）121.0gを、攪拌しながら計量供給する。この反応混合物を引き続いて90 °Cへ加熱し、この温度で理論NCO値に到達するまで攪拌する。これを65 °Cまで冷却させた後、混合物の温度が80 °Cを越えないような速度で30分間に渡ってブタノンオキシム62.8gを攪拌しながら滴加する。60 °C、30分間で水726.0g（20 °C）を添加することによって分散を行う。引き続きの40 °Cでの攪拌時間は1時間である。

固形分30.0%を有するブロックポリイソシアネートの貯蔵安定な水性分散液が得られる。

【0059】

表1に示した結果は、実施例1からの水分散性N - tert - ブチルベンジルアミンブロック化架橋剤を使用すると先行技術の架橋剤（実施例2）を使用した場合より実質的に高い耐加水分解性が達成されることを証明している。さらに、引張強度および破断時伸びは、12

10

20

30

40

50

5 での10分間の乾燥後に、混合物1を用いると、先行技術のブロック化剤（ブタンジオキシム）（実施例2）を有する架橋剤を含有している混合物2と比較して、実施例1の架橋剤（N-tert-ブチルベンジルアミン）からのブロック化剤の脱ブロック化温度の方が低いために、有意に高い機械的性質が達成されることを示している。

【0060】

【表1】

バンダーと組み合わせて実施例1および2から製造された独立フィルムの機械的性質の結果

	混合物1（本発明）	混合物2（比較例）
膜形成樹脂2）：	Baybond PU 401	Baybond PU 401
比率	60質量%	60質量%
硬化剤1）：	実施例1からの分散液 （本発明）	実施例2からの分散液 （比較例）
比率	40質量%	40質量%
ブロック化剤	N-tert-ブチルベンジルアミン	ブタンジオキシム
平均粒度	143nm	224nm
乾燥条件	10分間、125℃	10分間、125℃
混合物の調製	2) への1) の添加； 室温で5分間攪拌する	2) への1) の添加； 室温で5分間攪拌する
引張試験：0		
100%モジュラス [MPa]	2.7	0.4
引張強度 [MPa]	20.2	4.2
破断時伸び [%]	860	1540
加水分解7日後の引張試験		
引張強度 [MPa]	19.8	測定不能
破断時伸び [%]	500	測定不能
加水分解14日後の引張試験		
引張強度 [MPa]	18.3	測定不能
破断時伸び [%]	240	測定不能
加水分解4週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	12.2	測定不能
破断時伸び [%]	190	測定不能
加水分解6週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	7.2	測定不能
破断時伸び [%]	130	測定不能
加水分解8週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	測定不能	測定不能
破断時伸び [%]	測定不能	測定不能

【0061】

実施例3（本発明）：

Polyether LB25 (Bayer AG、ドイツ、平均分子量2250 (OH価 = 25) を有するエチレンオキシド/プロピレンオキシドをベースとする単官能性ポリエーテル) 13.5gおよびN-tert-ブチルベンジルアミン122.6gをまず取り扱い、攪拌しながら90℃へ加熱する。その後イソシアヌレート基を有し21.8%のNCO含有量を有する1,6-ジイソシアナトヘキサン (HDI) をベースとするポリイソシアネート193.0gを、反応混合物の温度が70℃を越えないような速度で30分間に渡って添加する。分子量が236の、1モルのヒドラジン水化物および2モルのプロピレンカーボネートから構成される上記のヒドラジン付加物11.1gを添加した後、理論NCO値に到達するまで70℃で攪拌を継続する。その後Tinuvin(商標) 770 DF (Ciba Spezialitaeten GmbH、ランペルトハイム、ドイツ) 3.5gを70℃で5分間で添加し、反応混合物をさらに5分間攪拌する。水73.7g中に溶解した親水化剤KV 1386 (BASF AG、ルートビヒスハーフェン、ドイツ) 24.6gを2分間で計量供給し、この反応混合物をさらに15分間攪拌する。分散は水736.4g (60%) を10分間で添加することによって実行する。引き続きの攪拌時間は2時間である。固形分27.6%を有する貯蔵安定な水性分散液が得られる。

10

【0062】

実施例4(比較例) :

ビウレット基を有し23.0%のNCO含有量を有する1,6-ジイソシアナトヘキサン (HDI) をベースとするポリイソシアネート963.0gと、Polyether LB25 (Bayer AG、ドイツ、平均分子量2250 (OH価 = 25) を有するエチレンオキシド/プロピレンオキシドをベースとする単官能性ポリエーテル) 39.2gおよび分子量が236の、1モルのヒドラジン水化物および2モルのプロピレンカーボネートから構成される上記のヒドラジン付加物7.8gとを、100℃で30分間混合する。その後、反応混合物の温度が110℃を越えないような速度で20分間に渡ってε-カプロラクタム493.0gを添加する。この混合物を理論NCO値に到達するまで110℃で攪拌し、その後90℃まで冷却させる。Tinuvin(商標) 770 DF (Ciba Spezialitaeten GmbH、ランペルトハイム、ドイツ) 7.9gの添加および引き続きの5分間の攪拌後に、親水化剤KV 1386 (BASF AG、ルートビヒスハーフェン、ドイツ) 152.5gおよび水235.0gの混合物を2分間で計量供給し、さらに中性温度で7分間以上攪拌し続ける。この後に水3341.4gを添加することによって分散を行う。引き続きの4時間の攪拌後に、固形分29.9%を有する貯蔵安定な水性分散液が得られた。

20

【0063】

30

【表2】

バインダーと組み合わせて実施例3および4から製造された独立フィルムの機械的性質の結果

	混合物3 (本発明)	混合物4 (比較例)
膜形成樹脂2) :	Baybond PU 401	Baybond PU 401
比率	60質量%	60質量%
硬化剤1) :	実施例3からの分散液 (本発明)	実施例4からの分散液 (比較例)
比率	40質量%	40質量%
ブロック化剤	N-tert-ブチルベンジルアミン	ε-カプロラクタム
平均粒度	95nm	235nm
乾燥条件	10分間、125°C	10分間、125°C
混合物の調製	2) への1) の添加 ; 室温で5分間攪拌する	2) への1) の添加 ; 室温で5分間攪拌する
引張試験 : 0		
100%モジュラス [MPa]	1.8	1.2
引張強度 [MPa]	17.3	8.5
破断時伸び [%]	880	1020
加水分解7日後の引張試験		
引張強度 [MPa]	17.0	測定不能
破断時伸び [%]	480	測定不能
加水分解14日後の引張試験		
引張強度 [MPa]	17.5	測定不能
破断時伸び [%]	300	測定不能
加水分解4週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	12.8	測定不能
破断時伸び [%]	300	測定不能
加水分解6週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	6.5	測定不能
破断時伸び [%]	160	測定不能
加水分解8週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	測定不能	測定不能
破断時伸び [%]	測定不能	測定不能

【0064】

表2に示した結果は、実施例3からの水分散性N-tert-ブチルベンジルアミンブロック化架橋剤を使用すると、先行技術の架橋剤(実施例4)と比較して実質的に高い耐加水分解性が達成されることを証明している。さらに、引張強度および破断時伸びは、125°Cでの10分間の乾燥後に、混合物3を用いると先行技術のブロック化剤(カプロラクタム)(実施例4)を有する架橋剤を含有している混合物6と比較して、実施例3の架橋剤(N-tert-ブチルベンジルアミン)からのブロック化剤の脱ブロック化温度の方が低いために、有

10

20

30

40

50

意に高い機械的性質が達成されることを示している。

【0065】

実施例5（本発明）：

ビウレット基を有し23.0%のNCO含有量を有する1,6 - ジイソシアナトヘキサン（HDI）をベースとするポリイソシアネート192.6gと、Polyether LB25（Bayer AG、ドイツ、平均分子量2250（OH価 = 25）を有するエチレンオキシド/プロピレンオキシドをベースとする単官能性ポリエーテル）7.8gとを、100 で30分間混合する。その後70 で反応混合物の温度が75 を越えないような速度でN - tert - ブチルベンジルアミン142.0gを、30分間で添加する。その混合物を理論NCO値に到達するまで75 で攪拌する。親水化剤KV 1386（BASF AG、ルートビヒスハーフェン、ドイツ）27.5gおよびの水46.8gの混合物を、2分間で計量供給し、中性温度で7分間以上攪拌し続ける。この後に水761.3gを添加することによって分散を行う。引き続きの4時間の攪拌後に固形分28.0%を有する貯蔵安定な水性分散液が得られた。

10

【0066】

実施例6（比較例）：

ビウレット基を有し23.0%のNCO含有量を有する1,6 - ジイソシアナトヘキサン（HDI）をベースとするポリイソシアネート963.0gと、Polyether LB25（Bayer AG、ドイツ、平均分子量2250（OH価 = 25）を有するエチレンオキシド/プロピレンオキシドをベースとする単官能性ポリエーテル）39.2gとを、100 で30分間混合する。その後、反応混合物の温度が110 を越えないような速度で20分間に渡って - カプロラクタム493.0gを添加する。この混合物を理論NCO値に到達するまで110 で攪拌し、その後90 まで冷却させる。5分間の攪拌後に、親水化剤KV 1386（BASF AG、ルートビヒスハーフェン、ドイツ）152.5gおよび水235.0gの混合物を2分間で計量供給し、さらに中性温度で7分間以上攪拌し続ける。この後に水3325.1gを添加することによって分散を行う。引き続きの4時間の攪拌後に、固形分30.0%を有する貯蔵安定な水性分散液が得られる。

20

【0067】

【表3】

バインダーと組み合わせて実施例5および6から製造された独立フィルムの機械的性質の結果

	混合物5 (本発明)	混合物6 (比較例)
膜形成樹脂2) :	Baybond PU 401	Baybond PU 401
比率	60質量%	60質量%
硬化剤1) :	実施例5からの分散液 (本発明)	実施例6からの分散液 (比較例)
比率	40質量%	40質量%
ブロック化剤	N-tert-ブチルベンジルアミン	ε-カプロラクタム
平均粒度	110nm	153nm
乾燥条件	10分間、125°C	10分間、125°C
混合物の調製	2) への1) の添加 ; 室温で5分間攪拌する	2) への1) の添加 ; 室温で5分間攪拌する
引張試験 : 0		
100%モジュラス [MPa]	2.0	0.8
引張強度 [MPa]	16.9	8.4
破断時伸び [%]	1020	1250
加水分解7日後の引張試験		
引張強度 [MPa]	17.8	測定不能
破断時伸び [%]	190	測定不能
加水分解14日後の引張試験		
引張強度 [MPa]	18.0	測定不能
破断時伸び [%]	240	測定不能
加水分解4週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	20.0	測定不能
破断時伸び [%]	210	測定不能
加水分解6週間後の引張試験		
引張強度 [MPa]	15.7	測定不能
破断時伸び [%]	200	測定不能

【0068】

表3に示した結果は、実施例5からの水分散性N-tert-ブチルベンジルアミンブロック化架橋剤を使用すると、先行技術の架橋剤(実施例6)と比較して実質的に高い耐加水分解性が達成されることを証明している。さらに、引張強度および破断時伸びは、125°Cでの10分間の乾燥後に、混合物5を用いると先行技術のブロック化剤(カプロラクタム)(実施例6)を有する架橋剤を含有している混合物6と比較して、実施例5の架橋剤(N-tert-ブチルベンジルアミン)からのブロック化剤の脱ブロック化温度の方が低いために、有意に高い機械的性質が達成されることを示している。

【0069】

混合物1~6は、例えば以下のようにサイズ剤に加工される：必要な水の総量の半分を適

10

20

30

40

50

切な混合容器に装填し、さらに攪拌しながら連続的に、膜形成樹脂2)および架橋剤1)の上記混合物の1つ、潤滑剤4)(例えばBreox(商標)50-A 140、BP Chemicals)および適切な場合は他の通例の補助剤5)、6)を添加する。その後、pHを5~7へ調整し、さらに製造業者(例えばUCC、ニューヨーク)の仕様書に従って調製した3-アミノプロピルトリエトキシシラン(A1100)の加水分解物を添加する。さらに15分間の攪拌後にはサイズ剤はすぐ使用できる。適切な場合には、pHを5~7へ再調整する。混合物1、3および5からこのようにして得られるサイズ剤は、本発明に従ったサイズ組成物である。

【0070】

【表4】

	サイズ剤1	サイズ剤2	サイズ剤3	サイズ剤4	サイズ剤5	サイズ剤6
水	42.0kg	42.0kg	42.0kg	42.0kg	42.0kg	42.0kg
バインダー	混合物1 15.0kg	混合物2 15.0kg	混合物3 15.0kg	混合物4 15.0kg	混合物5 15.0kg	混合物6 15.0kg
A1100	0.6kg	0.6kg	0.6kg	0.6kg	0.6kg	0.6kg
Breox(商標) 50-A 140	0.4kg	0.4kg	0.4kg	0.4kg	0.4kg	0.4kg
水	42.0kg	42.0kg	42.0kg	42.0kg	42.0kg	42.0kg
総計	100.0kg	100.0kg	100.0kg	100.0kg	100.0kg	100.0kg

10

20

【0071】

その後、通常の方法でガラス繊維を製造し、本発明のサイズ剤1、3および5並びに比較例2、4および6のサイズ剤を用いてサイズ処理し、切断し、乾燥させた。ガラス繊維は強化のためにポリアミド内に配合した。独立フィルムの混合物の結果は、非常に高い程度で、加水分解安定性および機械的性質に関するガラス繊維のサイズ剤の結果と共通する。混合物1、3および5から調製した本発明のサイズ剤の機械的性質は、混合物2、4および6からのサイズ剤と比較してガラス繊維で有意に向上した機械的性質および強度に向上した耐加水分解性を示している。

30

【0072】

上記において説明の目的で本発明を詳細に記載してきたが、このような詳細は説明の目的のためだけであり、特許請求の範囲によって限定され得る場合を除いて、本発明の意図および範囲から逸脱することなく当業者であれば変更を加えることが可能であると、理解されなければならない。

フロントページの続き

- (72)発明者 カリン・ナウヨクス
ドイツ連邦共和国51519オーデンタール、テオドル・シュトルム・ヴェーク2番
- (72)発明者 トーマス・フェラー
ドイツ連邦共和国42659ゾーリンゲン、ゴウダシュトラッセ24番
- (72)発明者 クリストフ・ギュルトラー
ドイツ連邦共和国50676ケルン、マウリティウスヴァル23番
- (72)発明者 ヤン・マツァネク
ドイツ連邦共和国51061ケルン、レオポルト・グメリン・シュトラッセ44番

審査官 山崎 直也

- (56)参考文献 特開平02-293473(JP,A)
特開昭61-085480(JP,A)
特開平10-045866(JP,A)
特開平11-147928(JP,A)
米国特許第5157074(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 25/00-25/70