

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-111963

(P2012-111963A)

(43) 公開日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/12 (2006.01)	C08G 63/12	4 J 0 2 9
C09D 11/02 (2006.01)	C09D 11/02	4 J 0 3 8
C09D 167/02 (2006.01)	C09D 167/02	4 J 0 3 9
C09J 167/02 (2006.01)	C09J 167/02	4 J 0 4 0

審査請求 有 請求項の数 28 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2012-44085 (P2012-44085)	(71) 出願人	508020155
(22) 出願日	平成24年2月29日 (2012. 2. 29)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(62) 分割の表示	特願2007-513792 (P2007-513792) の分割		B A S F S E
原出願日	平成17年5月25日 (2005. 5. 25)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(31) 優先権主張番号	102004026904.1		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(32) 優先日	平成16年6月1日 (2004. 6. 1)	(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	100112793
			弁理士 高橋 佳大
		(74) 代理人	100128679
			弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステル、それらの生成及びそれらの使用

(57) 【要約】

【課題】技術的に単純で、経済的な方法により得られる、官能基及び特性、例えば溶解性又は融解若しくはガラス転移温度が、その適用の要求に容易に適合可能であり、有利な特性、例えば高い官能性、高い反応性、低い粘度及び／又は即座の溶解性を組み合わせることのできるポリエステルの提供。

【解決手段】少なくとも1つの脂肪族等のジカルボン酸 (A_2)、及び、2つのOH基を含む、少なくとも1つの2価脂肪族等のアルコール (B_2) を、

a) 2超のOH基を含む、少なくとも1つのx価の脂肪族等のアルコール (C_x) 又は

b) 2超の酸基を含む、少なくとも1つの脂肪族等のカルボン酸 (D_y) のいずれかと反応させることにより得られる、少なくとも500 g／モルのポリエステル分子量 M_n 及び1.2～50の多分散性 M_w/M_n を有し、且つ反応混合物における全ての要素の反応基の比を、ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比5：1～1：5である、高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステル。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族ジカルボン酸 (A_2) 又はそれらの誘導体、及び、2 つの OH 基を含む、少なくとも 1 つの 2 価脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (B_2) を、

a) 2 超の OH 基を含む、少なくとも 1 つの x 価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (C_x) (x は、2 超の数である)、

又は

b) 2 超の酸基を含む、少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族カルボン酸 (D_y) 又はそれらの誘導体 (y は、2 超の数である)、

のいずれかと反応させ、

それぞれの場合において、適切な場合には、更なる官能基化した構成単位 E の存在下で反応させ

且つ

c) 適切な場合には、その生成物をモノカルボン酸 F とその後に反応させること

により得られる、

少なくとも 500 g / モルのポリエステル分子量 M_n 及び 1.2 ~ 50 の多分散性 M_w / M_n を有し、

且つ

反応混合物における全ての要素の反応基の比を、ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 5 : 1 ~ 1 : 5 となるように選択される、高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステル。

【請求項 2】

少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族ジカルボン酸 (A_2) 又はそれらの誘導体、及び

2 つの OH 基を含む、少なくとも 1 つの 2 価脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (B_2) を、

a) 2 超の OH 基を含む、少なくとも 1 つの x 価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (C_x) (x は、2 超の数である)、

又は

b) 2 超の酸基を含む、少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族カルボン酸 (D_y) 又はそれらの誘導体 (y は、2 超の数である)、

のいずれかと反応させ、

それぞれの場合において、適切な場合には、更なる官能基化した構成単位 E の存在下で反応させ

且つ

c) 適切な場合には、その生成物をモノカルボン酸 F とその後に反応させること

を含んで成る、請求項 1 に記載のポリエステルを製造するための方法。

【請求項 3】

ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 4 : 1 ~ 1 : 4 となるように、反応混合物中の反応基の比が選択される、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載のポリエステル又は方法。

【請求項 4】

ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 3 : 1 ~ 1 : 3 となるように、反応混合物中の反応基の比が選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリエステル又は方法。

【請求項 5】

モノカルボン酸 F が少なくとも 8 つの炭素原子を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリエステル又は方法。

【請求項 6】

モノカルボン酸 F が、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、メサコン酸及びグルタコン酸から成る群から選択される、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリエステル又は方法。

【請求項 7】

D I N 5 3 2 4 0、パート 2 による酸価及び OH 価の合計が、最大で 5 0 0 m g K O H / g である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のポリエステル又は方法。

【請求項 8】

ガラス転移温度 T_g が -40°C ～ 100°C である、請求項 1 及び 3～7 のいずれか一項に記載のポリエステル又は方法。

10

【請求項 9】

印刷用インクにおけるガラス転移温度 T_g が -40°C ～ 60°C である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリエステルの使用。

【請求項 10】

コーティング物質、被覆又は塗料において、少なくとも 0°C のガラス転移温度 T_g を有する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリエステルの使用。

【請求項 11】

接着剤、封止剤、キャストینگエラストマー又は発泡体における重付加又は重縮合ポリマーを製造するための、チキソトロップ剤又は構成単位としての、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリエステルの使用。

20

【請求項 12】

少なくとも 1 つの請求項 1 及び 3～7 のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んで成るか、或いは請求項 1 及び 3～7 のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルから製造される重付加又は重縮合生成物を含んで成る、印刷用インク、接着剤、コーティング、発泡体、被覆又は塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジー、トリ-又はポリカルボン酸及びジー、トリ-又はポリオールに基づいた、具体的な構造の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステル、それらを製造するための方法、並びにそれらの使用に関する。

30

【0002】

本発明の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルは、他のものの中で、例えば印刷用インク中で、接着促進剤として、例えば塗料、被覆剤、接着剤、封止剤、キャストینگエラストマー又は発泡体の中で、チキソトロップ剤として又は重付加又は重縮合ポリマーを製造するための構成単位として、そしてまた結合剤の構成成分として、接着剤、印刷用インク、コーティング、発泡体、被覆剤及び塗料の中で、適切な場合には他の成分、例えばイソシアネート、エポキシ官能基化結合剤又はアルキド樹脂とともに、有利に工業的に用いることができる。

【背景技術】

40

【0003】

ポリエステルは、カルボン酸のアルコールとの反応から通常得られる。工業的に重要であるのは、芳香族ポリエステル、すなわち例えばフタル酸、イソフタル酸又はテレフタル酸及びエタンジオール、プロパンジオール又はブタンジオールから製造される、少なくとも 1 つのカルボキシル基が芳香族基に結合した酸要素を有するポリエステル、並びに脂肪族ポリエステル、すなわちコハク酸、グルタル酸又はアジピン酸及びエタンジオール、プロパンジオール又はブタンジオール、ペンタンジオール又はヘキサンジオールから製造される、全てのカルボキシル基が脂肪族又は脂環式炭素原子に結合した酸要素を有するポリエステルである。これとの関連においては、Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Vol. 3/1, Polycarbonates, Poly

50

acetals Polyesters, Cellulose Esters, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1992, ページ9-116及びBecker/Braun, Kunststoff-Handbuch Vol. 7, Polyurethanes, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1993, ページ67-75も参照のこと。ここに記載された芳香族又は脂肪族ポリエステルは、一般的に、直鎖構造で、厳密に二官能性であり、或いは低度の分岐を有する。

【0004】

2以上のOH官能基を有するポリエステルは同様に知られている。従って、WO02/34814は、最大で3モル%の三官能性アルコール又は三官能性カルボン酸を用いたポリエステルを製造するための方法を開示する。

10

【0005】

この場合の低比率の三官能性アルコールを考慮しても、得られる分岐の程度は低い。

【0006】

US4,749,728は、トリメチロールプロパン及びアジピン酸からポリエステルを製造するための方法を記載する。当該方法は、溶媒及び触媒の不在下で実施する。反応の間に形成した水は、単蒸留により取り除く。この方法により得られる生成物は、例えば、エポキシドと共に反応させ、そして熱硬化性塗料系に加工することができる。

【0007】

この場合における三官能性アルコールの排他的使用は、非常に速く架橋をもたらすことができる。それは、ゲル化又は不溶性画分の形成を通して目に見えるようになる。

20

【0008】

EP-A0680981は、ポリオール、例えばグリセロール、及びアジピン酸を150~160℃で、触媒及び溶媒の不在下で加熱することを含んでなるポリエステルポリオールを合成するための方法を開示する。硬いポリウレタンフォームのためのポリエステルポリオール成分として適切な生成物が得られる。

【0009】

WO98/17123は、チューインガムの塊において用いる、グリセロール及びアジピン酸のポリエステルを製造するための方法を開示する。それらは、無溶媒方法により触媒を用いずに得られる。この場合、4時間後にゲルが形成し始める。しかし、ゼラチン状のポリエステルポリオールは、例えばそれらが塊の形成をもたらす且つ分散特性を損ねるので、多くの適用、例えば印刷用インク及び接着剤に関しては不要である。

30

【0010】

この種のゲル化は、高い粘度において明らかにされる架橋に由来し得る。

【0011】

上記のWO02/34814は、芳香族ジカルボン酸を、脂肪族ジカルボン酸及びジオール並びに少量の分岐剤、例えばトリオール又はトリカルボン酸と共に反応させることにより、粉体コーティング物質のための低度の分岐を有するポリエステルの製造について記載する。

【0012】

EP-A776920は、ポリアクリル酸塩及びポリエステルから形成される結合剤について記載する。後者が、合成成分として、ヘキサヒドロフタル酸及び／又はメチルヘキサヒドロフタル酸及びいくつかの場合においては任意に、ネオペンチルグリコール、トリエチロールプロパン、他のアルカンジオール、他のジカルボン酸及びモノカルボン酸及び／又はヒドロキシカルボン酸を規定された比率で含んで成ることができる。

40

【0013】

そこに開示されたポリエステルの不利点は、比較的低い分子量に関わらず、既に溶液中のその粘度が非常に高いことである。

【0014】

EP1334989は、不揮発性画分を増大させるための、塗装用の低粘度の分岐ポリエステルの製造について開示する。この場合、二官能性カルボン酸及び高官能化カルボン

50

酸の混合物を（その混合物の官能基は少なくとも 2、1 である）、三官能性アルコール及び脂肪族分岐モノカルボン酸と反応させる。記載されたポリエステルは、分岐したものとみなされる；しかし、ここで本質的なことは、その系の粘度を非常に減少させ、そしてポリエステルの非反応性画分を増大させる分岐モノカルボン酸の使用として理解される。2 以上の官能基を有する酸、3 以上の官能基を有するアルコール及びモノカルボン酸の同時の反応、又は 3 以上の官能基を有するアルコールをモノカルボン酸と第一に反応させ、次に得られた反応生成物を 2 以上の官能基を有する酸と反応させる二段階の反応のいずれかにより、EP 1 3 3 4 9 8 9 に従ってモノカルボン酸を添加する。

【0015】

この種の反応型の不利点は、第一のバージョンにおいてはモノカルボン酸が全体としてポリエステルをとおして乱雑に分配され、連鎖停止剤として作用し、低分子量且つ生成物の分子量における広範囲の広がりをもたらす。第二の変異形において、アルコール成分の官能性は、モノカルボン酸との反応により低下し、ポリマーの直鎖画分を顕著に増大させ、そして例えばポリエステルの特性、溶解性又は結晶化度に影響する。

【0016】

高官能性のポリエステル及び規定した構造物は、比較的最近の現象である。

【0017】

従って、WO 9 3 / 1 7 0 6 0 (EP 6 3 0 3 8 9) 及び EP 7 9 9 2 7 9 は、 AB_2 単位 (A = 酸基、 B = OH 基) として分子間縮合を受けポリエステルを形成する、デンドリマー及びジメチロールプロピオン酸に基づいた超分岐ポリエステルについて記載する。この合成法は、唯一の成分としてジメチロールプロピオン酸などの AB_2 単位に頼っているため、高度に非柔軟的である。更に、 AB_2 単位成分が既に一般的に高価であるため、デンドリマーは一般的な使用には高価でありすぎ、合成法は多段式であり、そして厳しい要求が中間体及び最終生成物の純度に課される。

【0018】

WO 0 1 / 4 6 2 9 6 は、 AB_2 単位としてトリメチロールプロパン及びジメチロールプロピオン酸などの中心的分子、及び官能基化剤としてのジカルボン酸又はグリシジルエステルから出発する多段式合成法における樹枝状ポリマーの製造について記載する。この合成法は、同様に AB_2 単位の存在に依存する。

【0019】

WO 0 3 / 0 7 0 8 4 3 及び WO 0 3 / 0 7 0 8 4 4 は、 AB_2 又は AB_3 単位及び鎖延長剤に基づき、コーティング系において用いられる超分岐共重合体ポリオールについて記載する。用いる成分の例としては、ジメチロールプロピオン酸及びカプロラクタムが挙げられる。ここで再び、 AB_2 単位に依存する。

【0020】

EP 1 1 0 9 7 7 5 は、四官能性中心基を有する超分岐ポリエステルの製造について記載する。この場合、中心分子としてホモペンタエリトリールなどの非対称テトラオールから出発する、塗料として用いるデンドリマー様生成物が合成される。しかし、この種の非対称テトラオールは、大量に商業的に入手可能でない高価な特殊化学物質である。

【0021】

EP 1 0 7 0 7 4 8 は、超分岐ポリエステルの製造及び粉体コーティング物質におけるそれらの使用について記載する。 AB_2 単位としてのジメチルプロピオン酸などの自己縮合性 (autocondensable) モノマーに再び基づいたエステルは、適切な場合には鎖延長の後に、流動性向上剤としてコーティング系に、0.2 重量% ~ 5 重量% の量で添加する。

【0022】

DE 1 0 1 6 3 1 6 3 及び DE 1 0 2 1 9 5 0 8 は、 $A_2 + B_3$ アプローチに基づいた超分岐ポリエステルの製造について記載する。この原理の基礎は、ジカルボン酸及びトリオール又はトリカルボン酸及びジオールを使用することである。 AB_2 単位に頼らないため、これらの合成方法の柔軟性は非常に高い。

10

20

30

40

50

【0023】

しかしながら、具体的には官能基の設置、溶解挙動及び溶解又はガラス転移温度に関して、高度分岐又は超分岐ポリエステルのための合成法の柔軟性を更に増大させることが望ましい。

【0024】

R. A. Gross 及び同僚は、ジカルボン酸をグリセロール又はソルビトール及び脂肪族ジオールと反応させることにより、分岐ポリエステルの合成法について記載する。これらの合成法は、酵素触媒により実施し、 -28°C ～ 7°C のガラス転移温度を有する「ソフト」な生成物を生み出す：Polym. Prep. 2003, 44(2), 635), Macromolecules 2003, 36, 8219 及び Macromolecules 2003, 36, 9804 を参照。この反応は酵素触媒を伴い、一般的に長い反応時間を有する。これは、反応の空間／時間の収率を顕著に低下させ、ポリエステルを製造するためのコストを引き上げる。更に、特定のモノマー、例えばアジピン酸、コハク酸、グリセロール、ソルビトール又はオクタンジオールだけが酵素と反応することができ、一方生成物、例えばフタル酸、トリメチロールプロパン又はシクロヘキサジオールは、不可能でないにしても、酵素的に反応させるのは困難である。印刷用インク及び印刷系における高度分岐又は超分岐ポリマーポリエステルの使用は、WO 02/36697 又は WO 03/93002 に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0025】

【特許文献1】WO 02/34814

【特許文献2】US 4,749,728

【特許文献3】EP-A 0680981

【特許文献4】WO 98/17123

【特許文献5】EP-A 776920

【特許文献6】EP 1334989

【特許文献7】WO 93/17060

【特許文献8】EP 799279

【特許文献9】WO 01/46296

【特許文献10】WO 03/070843

【特許文献11】WO 03/070844

【特許文献12】EP 1109775

【特許文献13】EP 1070748

【特許文献14】DE 10163163

【特許文献15】DE 10219508

【特許文献16】WO 02/36697

【特許文献17】WO 03/93002

【非特許文献】

【0026】

【非特許文献1】Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Vol. 3/1

【非特許文献2】Polycarbonates, Polyacetals Polyesters, Cellulose Esters, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1992, ページ9-116

【非特許文献3】Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch Vol. 7

【非特許文献4】Polyurethanes, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1993, ページ67-75

【非特許文献5】Polym. Prep. 2003, 44(2), 635)

【非特許文献6】Macromolecules 2003, 36, 8219

【非特許文献7】Macromolecules 2003, 36, 9804

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0027】

本発明の目的は、技術的に単純で、経済的な方法により、高官能性の、高度に分岐した脂肪族又は芳香族ポリエステルであって、その構造、分岐の程度、官能基及び特性、例えば溶解性又は融解若しくはガラス転移温度が、その適用の要求に容易に適合可能であり、有利な特性、例えば高い官能性、高い反応性、低い粘度及び／又は即座の溶解性を組み合わせることのできるポリエステルを提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0028】

この目的は、本発明に従って、ジカルボン酸又はそれらの誘導体を、2以上の官能基を有するアルコールの混合物と反応させること、或いは二官能性アルコールを2以上の官能基を有するカルボン酸の混合物と反応させることにより達成された。

【0029】

従って、本発明は、少なくとも1つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族ジカルボン酸 (A_2) 又はそれらの誘導体、及び

2つのOH基を含む、少なくとも1つの2価脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (B_2) を、

a) 2超のOH基を含む、少なくとも1つのx価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (C_x) (x は、2超の数、好ましくは3～8、特に好ましくは3～6、より好ましくは3～4、そして特に3である)、

又は

b) 2超の酸基を含む、少なくとも1つのy価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (D_y) (y は、2超の数、好ましくは3～8、より好ましくは3～6、非常に好ましくは3～4、そして特に3である)、

のいずれかと反応させ、

それぞれの場合において、適切な場合には、更なる官能基化した構成単位Eの存在下で反応させ

30

且つ

c) 適切な場合には、その生成物をモノカルボン酸Fとその後に反応させ

且つ

反応混合物における反応基の比を、OH基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が5:1～1:5、好ましくは4:1～1:4、より好ましくは3:1～1:3そして非常に好ましくは2:1～1:2となるように選択すること

により得られる、少なくとも500g/モルの分子量 M_n 及び1.2～50の多分散性 M_w/M_n を有する、高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを提供することである。

40

【0030】

本発明は更に、この種の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを製造するための方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明の目的では、超分岐ポリエステルにより、構造的及び分子的に不均一なヒドロキシル及びカルボキシル基を含む非架橋ポリエステルが意味される。本明細書の目的では、非架橋は、ポリマーの不溶性画分により決定される存在する架橋の程度が15重量%未満、好ましくは10重量%未満であることを意味する。ポリマーの不溶性画分は、Soxhlet装置において、どの溶媒がそのポリマーに対して優れた溶解性を有するかに依存して、ゲル浸透クロマトグラフィーに用いるのと同じ溶媒、つまりテトラヒドロフラン又

50

はヘキサフルオロイソプロパノールを4時間用いて抽出し、一定重量まで残渣を乾燥させ、そして残りの残渣の重量を量ることにより決定した。

【0032】

超分岐ポリエステルは、一方で、その分岐の鎖長が均一性を欠くが、デンドリマーに関して同一の方法で中心的分子から出発して合成することができる。一方で、それらは、官能側基を有する直鎖構造であることもでき、或いは、2つの極端 (e x t r e m e) の組み合わせとして、直鎖及び分岐部分を含むことができる。デンドリマー及び超分岐ポリマーの定義については、P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718及びH. Frey他, Chemistry—A European Journal, 2000, 6, No. 14, 2499も参照のこと。

10

【0033】

本発明との関連で、「超分岐」により、分岐 (DB) の程度、つまり1分子あたりの樹枝状結合の平均数及び末端基の平均数が、10%~99.9%、好ましくは20%~99%、より好ましくは20%~95%であることが意味される。

【0034】

本発明との関連で、「デンドリマーの」により、分岐の程度が99.9%~100%であることが意味される。分岐の程度の定義については、H. Frey他, Acta Polym. 1997, 48, 30~35を参照のこと。

【0035】

本発明の詳細は以下のとおりである：

20

ジカルボン酸 (A_2) としては、例えば脂肪族ジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸 (pimelinic acid)、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン- α 、 ω -ジカルボン酸、ドデカン- α 、 ω -ジカルボン酸、シスー及びトランスーシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、シスー及びトランスーシクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シスー及びトランスーシクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、シスー及びトランスーシクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸及びトランスーシクロペンタン-1, 3-ジカルボン酸が挙げられる。更に、芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸又はテトラフタル酸を用いることも可能である。不飽和ジカルボン酸、例えばマレイン酸又はフマル酸も同様に用いることができる。

30

【0036】

前記ジカルボン酸は、

$C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、イソアミル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、 n -ヘプチル、イソヘプチル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、トリメチルペンチル、 n -ノニル又は n -デシル、

$C_3 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、及びシクロドデシル；好ましくはシクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル；

40

アルキレン基、例えばメチレン若しくはエチリデン又は

$C_6 \sim C_{14}$ アリール基、例えばフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル及び9-フェナントリル、好ましくはフェニル、1-ナフチル及び2-ナフチル、より好ましくはフェニル

から選択される1又は複数の基により置換することもできる。

言及することのできる置換ジカルボン酸の典型的な代表としては、以下のものが挙げられる：2-メチルマロン酸、2-エチルマロン酸、2-フェニルマロン酸、2-メチルコハク酸、2-エチルコハク酸、2-フェニルコハク酸、イタコン酸、3, 3-ジメチルグル

50

タル酸。

【0037】

前記のジカルボン酸の2以上の混合物を使用することも可能である。

【0038】

ジカルボン酸は、それ自体又は誘導体の形態のいずれかで用いることができる。

【0039】

誘導体により、好ましくは

- － モノマー又はポリマー形態の対応する無水物、
 - － モノアルキル又はジアルキルエステル、好ましくはモノー又はジ－ $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、より好ましくはモノメチル又はジメチルエステル、或いは対応するモノエチル又はジエチルエステル、
 - － 更に、モノビニル及びジビニルエステル、及び
 - － 混合エステル、好ましくは異なる $C_1 \sim C_4$ アルキル要素、より好ましくは混合メチルエチルエステル
- が意味される。

【0040】

本明細書の目的では、 $C_1 \sim C_4$ アルキルは、メチル、エチル、イソプロピル、 n －ブロピル、 n －ブチル、イソブチル、 sec －ブチル及び $tert$ －ブチル、好ましくはメチル及び n －ブチル、より好ましくはメチル及びエチル、そして非常に好ましくはメチルを意味する。

本発明との関連の中では、ジカルボン酸及び1又は複数のその誘導体の混合物を用いることも可能である。同様に、本発明との関連の中では、1つ以上のジカルボン酸の2つ以上の異なる誘導体の混合物を用いることが可能である。

マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 2－1, 3－又は1, 4－シクロヘキサンジカルボン酸（ヘキサヒドロフタル酸）、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はそれらのモノアルキル若しくはジアルキルエステルを用いることが、特に好ましい。

【0041】

用いることのできるトリカルボン又はポリカルボン酸（ D_y ）の例としては、アコニット酸、1, 3, 5－シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4－ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5－ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5－ベンゼンテトラカルボン酸（ピロメリット酸）並びにメリット酸及び低分子量ポリアクリル酸が挙げられる。

【0042】

トリカルボン酸又はポリカルボン酸（ D_y ）は、本発明の反応において、それ自体又は誘導体の形態のいずれかで用いることができる。

誘導体により、好ましくは

- － モノマー又はポリマー形態の対応する無水物、
 - － モノー、ジ－又はトリアルキルエステル、好ましくはモノー、ジ－又はトリ－ $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、より好ましくはモノー、ジ－又はトリメチルエステル、或いは対応するモノー、ジ－又はトリエチルエステル、
 - － 更に、モノー、ジ－又はトリビニルエステル、及び
 - － 混合エステル、好ましくは異なる $C_1 \sim C_4$ アルキル要素、より好ましくは混合メチルエチルエステル
- が意味される。

【0043】

本発明との関連の中では、トリカルボン酸又はポリカルボン酸及び1又は複数のその誘導体の混合物、例えばピロメリット酸及びピロメリット二無水物の混合物を用いることも可能である。本発明との関連の中では、1又は複数のトリカルボン酸又はポリカルボン酸の2以上の異なる誘導体の混合物、例えば1, 3, 5－シクロヘキサントリカルボン酸及びピロメリット二無水物の混合物を用いることも同様に可能である。

【0044】

10

20

30

40

50

本発明で用いるジオール (B_2) としては、例えばエチレングリコール、プロパン-1, 2-ジオール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 2-ジオール、ブタン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ブタン-2, 3-ジオール、ペンタン-1, 2-ジオール、ペンタン-1, 3-ジオール、ペンタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ペンタン-2, 3-ジオール、ペンタン-2, 4-ジオール、ヘキサン-1, 2-ジオール、ヘキサン-1, 3-ジオール、ヘキサン-1, 4-ジオール、ヘキサン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、ヘキサン-2, 5-ジオール、ヘプタン-1, 2-ジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 5-ヘキサジン-3, 4-ジオール、1, 2-、1, 3-シクロペンタジオール、1, 2-、1, 3及び1, 4-シクロヘキサジオール、1, 1-、1, 2-、1, 3-及び1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 1-、1, 2-、1, 3-及び1, 4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、(2)-メチル-2, 4-ペンタジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ピナコール、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、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、 $HO(CH_2CH_2O)_n-H$ 又はポリプロピレングリコール $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ (n は整数で、 $n \geq 4$)、ポリエチレン-ポリプロピレングリコール(エチレンオキシド又はプロピレンオキシド単位の配列は、ブロック型又はランダムである)、ポリテトラメチレングリコール(好ましくは、最大で5000g/モルの分子量を有する)、ポリ-1, 3-プロパンジオール(好ましくは、最大で5000g/モルの分子量を有する)、ポリカプロラクトン、又は上記の化合物の2つ以上の代表の混合物が挙げられる。上記のジオールのどちらか一方又は双方のヒドロキシル基は、SH基により置換することができる。その使用が好ましいジオールは、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 2-、1, 3-及び1, 4-シクロヘキサジオール、1, 3-及び1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、並びに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及びトリプロピレングリコールである。

【0045】

二価アルコール B_2 は任意に、官能基、例えばカルボニル、カルボキシル、アルコキシカルボニル又はスルホニル、例えばジメチルプロピオン酸又はジメチルブチル酸、及びそれらの $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル(好ましくは、更なる官能基を含まないアルコール B_2 であるが)をも、更に含んで成ることができる。

【0046】

少なくとも3つの官能基を有するアルコール (C_x) は、グリセロール、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 4-ブタントリオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミン、トリス(ヒドロキシエチル)アミン、トリス(ヒドロキシプロピル)アミン、ペンタエリトリール、ジグリセロール、トリグリセロール又はグリセロールの高度縮合物、ジ(トリメチロールプロパン)、ジ(ペンタエリトリール)、トリスヒドロキシメチルイソシアヌール酸塩、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌール酸塩(THIC)、トリス(ヒドロキシプロピル)イソシアヌール酸塩、イノシトール又は糖、例えばグルコース、フルクトース又はシュクロース、糖アルコール、例えばソルビトール、マンニトール、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(ガラクトイトール)、マルチトール、イソマルト、3つ以上の官能基を有するポリエテロール(polyetherol)(3つ以上の官能基を有するアルコール及びエチレンオキシド、プロピレンオキシド及び/又はブチレンオキシドに基づいた)を含んで成る。

【0047】

グリセロール、ジグリセロール、トリグリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 4-ブタントリオール、ペンタエリトリール、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌール酸塩およびエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドに基づいたそれらのポリエテロールが特に好ましい。

【0048】

本発明の方法は、大量に又は溶媒の存在下で実施することができる。適切な溶媒の例としては、炭化水素、例えばパラフィン又は芳香族化合物が挙げられる。特に適切なパラフィンはn-ヘプタンとシクロヘキサンである。特に適切な芳香族化合物は、トルエン、オルト-キシレン、メタ-キシレン、パラ-キシレン、キシレン異性体混合物、エチルベンゼン、クロロベンゼン及びオルト-及びメタ-ジクロロベンゼンである。溶媒としての更なる適合性に関しては、酸触媒の不在下では、エーテル、例えばジオキサン又はテトラヒドロフラン、及びケトン、例えばメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンが非常に好ましい。

10

【0049】

添加する溶媒の量は、本発明に従って、少なくとも0.1重量%（反応させるのに用いる出発物質の質量に基づいて）、好ましくは少なくとも1重量%、そしてより好ましくは少なくとも10重量%である。過剰の（反応させるのに用いる出発物質の質量に基づいて）、例えば1.01~10倍の溶媒を用いることも可能である。顕著に低い反応物濃度では、反応速度は顕著に落ち、非経済的な長い反応時間をもたらすので、100倍超の（反応させるのに用いる出発物質の質量に基づいて）量の溶媒は有利ではない。

20

【0050】

1つの好ましい実施態様において、反応は溶媒なしで実施する。

【0051】

本発明の方法を実施するために、反応の最初に添加する添加剤として、水除去剤の存在下で操作することが可能である。適切な例としては、分子ふるい、特に4 Åの分子ふるい、 $MgSO_4$ 及び Na_2SO_4 が挙げられる。反応の間に、更なる水除去剤を添加、或いは水除去剤を新鮮な水除去剤に置き換えることも可能である。蒸留により反応の間に形成した水及び／又はアルコールを除去し、そして例えば水分離器（この場合、共沸混合物形成剤（former）の助けにより水を除去する）を用いることも可能である。

30

【0052】

分離はストリッピングによっても起こすことができる：例えば、不活性なガスを反応条件下で反応混合物に通し、更にもし適切な場合は蒸留する。適切な不活性ガスとしては、好ましくは窒素、優れたガス、二酸化炭素又は燃焼ガスが挙げられる。

【0053】

本発明の方法は、触媒の不在下で実施することができる。しかし、少なくとも1つの触媒の存在下で操作することが好ましい。これらは、好ましくは酸性無機、有機金属若しくは有機触媒又は2つ以上の酸性無機、有機金属若しくは有機触媒の混合物である。本発明の目的に関する酸性無機触媒は、例えば硫酸、硫酸塩及び硫酸水素塩、例えば硫酸水素ナトリウム、リン酸、ホスホン酸、ヒドロホスホン酸、硫酸アルミニウム水和物、硫酸アルミニウム、酸性シリカゲル（ $pH \leq 6$ 、特に ≤ 5 ）及び酸性アルミニウム酸化物である。用いることのできる更なる酸性無機触媒としては、例えば一般式 $Al(OR^1)_3$ のアルミニウム化合物及び一般式 $Ti(OR^1)_4$ のチタン酸塩が挙げられる。基 R^1 はそれぞれの場合において同一又は異なることができ、互いに独立して選択される。

40

$C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、sec-ペンチル、ネオペンチル、1, 2-ジメチルプロピル、イソアミル、n-ヘキシル、イソヘキシル、sec-ヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、n-ノニル、n-デシル、n-ドデシル、n-ヘキサデシル又はn-オクタデシル、

50

C₃～C₁₂シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル及びシクロドデシル；好ましくは、シクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘプチル

Al(OR¹)₃及び／又はTi(OR¹)₄における基R¹は、好ましくは互いに同一であり、n-ブチル、イソプロピル及び2-エチルヘキシルから選択する。

【0054】

好ましい酸性有機金属触媒は、例えばジアルキルチン(dialkyltin)オキシドR¹₂SnO又はジアルキルチンエステルR¹₂Sn(OR²)₂(ここで、R¹は上記で定義したとおりであり、同一又は異なっていることができる)から選択する。

10

【0055】

R²は、R¹と同一の定義を有することができ、更にC₆～C₁₂アリールであることができる；フェニル、o-、m-若しくはp-トリル、キシリル又はナフチル。R²は、それぞれの場合において、同一であるか又は異なっていることができる。

【0056】

有機スズ触媒の例としては、スズ(II)n-オクタン酸塩、スズ(II)2-エチルヘキサン酸塩、スズ(II)ラウリン酸塩、ジブチルスズ酸化物、ジフェニルスズ酸化物、ジブチルスズ二塩化物、ジブチルスズ二酢酸塩、ジブチルスズニラウリン酸塩、ジブチルスズニマレイン酸塩又はジオクチルスズ二酢酸塩である。

20

【0057】

酸性有機金属触媒の特に好ましい代表は、ジブチルスズ酸化物、ジフェニルスズ酸化物及びジブチルスズニラウリン酸塩である。

【0058】

好ましい酸性有機触媒は、例えばリン酸基、スルホン酸基、硫酸基又はホスホン酸基を含む酸性有機化合物である。スルホン酸、例えばパラートルエンスルホン酸が特に好ましい。酸性イオン交換体は、酸性有機触媒として用いることもできる。例としては、スルホン酸基を含み、約2モル%のジビニルベンゼンと架橋したポリスチレン樹脂である。

【0059】

2以上の前記の触媒の組み合わせも用いることができる。例えば固定化型の別個の分子の形態、シリカゲル上又はゼオライト上の、有機又は有機金属又は無機触媒を用いることも更に可能である。

30

【0060】

酸性無機、有機金属又は有機触媒を用いることを望むならば、用いる触媒の量は本発明に従って、0.1重量%～10重量%、好ましくは0.2重量%～2重量%である。

【0061】

酵素又はその分解生成物は、本発明の目的に関しては酸性有機触媒の中に含まれない。本発明に従って反応させるジカルボン酸は、本発明の目的に関しては酸性有機触媒の中に含まれない。

【0062】

本発明の目的を実行するためには、酵素の使用を控えることが有利である。

40

【0063】

本発明の方法は、好ましくは不活性ガス、すなわち反応条件下で不活性であるガス下、例えば二酸化炭素、燃焼ガス、窒素又は優れたガスの雰囲気下で実施する。それらの中で、アルゴンを特に言及することができる。

【0064】

本発明の方法は、60～250℃の温度で実施する。80～200℃の温度で操作するのが好ましく、より好ましくは100～180℃である。

【0065】

本発明の方法の気圧条件は、一般的に重要ではない。顕著な減圧下、例えば10～500mバールで操作することが可能である。本発明の方法は、500mバール超で実施する

50

こともできる。簡素化のために、大気圧で反応させることが好ましく；しかし、少し上昇させた気圧（例えば、1200 mバールまで）での実施も可能である。顕著に増大した気圧（例えば、10 バールmでの気圧）下で操作することも可能である。減少した気圧又は大気圧下での反応が好ましく、大気圧が特に好ましい。

【0066】

本発明の方法の反応時間は、通常10分～48時間、好ましくは30分～24時間、より好ましくは1～12時間である。

【0067】

反応の終了後に、高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを、例えば触媒をろ過し、適切な場合には触媒をストリッピング（この場合、触媒のストリッピングは通常減圧下で実施する）することにより容易に単離することができる。更なる高度に適したワークアップ（Work up）方法は、水の添加後のポリマーの沈殿、並びにその後の洗浄及び乾燥である。

【0068】

d) この反応混合物は、必要であれば、例えば10～200℃、好ましくは20～180℃、より好ましくは30～160℃の温度で、例えば0.1重量%～50重量%、好ましくは0.5重量%～25重量%、より好ましくは1重量%～10重量%の量の、例えば活性炭素又は金属酸化物、例えばアルミナ、シリカ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化ホウ素又はそれらの混合物を用いた処理により、脱色操作にかけることができる。

【0069】

これは、粉末又は顆粒形態の脱色剤を反応混合物に添加し、その後濾過することにより、或いは反応混合物を任意の所望の形態（適切な形状）の脱色剤のベッドに通すことにより行うことができる。

【0070】

反応混合物は、ワークアップ手順の任意の時点で脱色することができる：例えば、粗反応混合物の段階、或いは任意の予備的な洗浄、中和、溶媒の洗浄又は除去の後。

【0071】

反応混合物は更に、予備的な洗浄e) 及び／又は中和f) 及び／又はその後の洗浄g) 、好ましくは中和のみf))にかけることができる。適切な場合には、中和f) 及び予備的洗浄e))を実施する順序を逆にすることもできる。

【0072】

洗浄及び／又は中和からの水相から、存在する価値のある生成物を、酸性化及び溶媒による抽出により少なくとも部分的に回収し、そして再び使用することが可能である。

【0073】

予備的又は後の洗浄に関して、反応混合物は、例えば水又は5重量%強度～30重量%強度、好ましくは5重量%強度～20重量%強度、より好ましくは5重量%強度～15重量%強度の塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、硫酸ナトリウム又は硫酸アンモニウム、好ましくは水又は塩酸ナトリウム溶液である洗浄液を用いて、スクラバー中で処理する。

【0074】

反応混合物と洗浄液との比率は、一般的に1:0.1～1、好ましくは1:0.2～0.8、より好ましくは1:0.3～0.7である。

【0075】

洗浄及び中和は、例えば、かくはん槽又は他の従来の装置、例えばカラム又はミキサー・セトラ装置において実施することができる。

【0076】

本発明の方法における洗浄又は中和に関して、プロセス工学の観点から、それ自体知られている任意の抽出及び洗浄の技術及び装置を用いることが可能である。例としては、Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chem

10

20

30

40

50

istry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Chapter: Liquid-Liquid Extraction-Apparatusにおいて記載されているものである。これらは、例えば1段階又は多段階、好ましくは1段階の抽出であり、抽出は並流又は向流様式、好ましくは向流様式で実施する。

【0077】

網目トレイ (sieve tray) カラム又は積層若しくはダンプ (dumped) パッキングで充填したカラムを用いること、或いはかくはん槽又はミキサー・セトラ装置、及びパルスカラム又は回転内部を有するものを用いることが好ましい。

【0078】

金属塩 (好ましくは、有機スズ化合物) が用いる触媒である場合、好ましくは予備的洗浄を利用する。

【0079】

中和反応混合物から微量の塩基又は塩を取り除くためには、後の洗浄が有利であり得る。

【0080】

中和に関して、反応混合物 (適切な場合には予備的洗浄の後の) であって、少量の触媒及び／又はカルボン酸をなお含んで成る可能性のある混合物は、5重量%～25重量%、好ましくは5重量%～20重量%、より好ましくは5重量%～15重量%の強度を有する塩基、例えばアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化カルシウム、乳状石灰、アンモニア、水溶性アンモニア又は炭酸カリウムの水溶液 (適切な場合には、これらに5重量%～15重量%の塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム又は硫酸アンモニウムを添加することができた) を用いて；より好ましくは、水酸化ナトリウム又は水酸化ナトリウム／塩化ナトリウム溶液を用いて中和することができる。中和の程度は、好ましくは、5～60モル%、より好ましくは10～40モル%、非常に好ましくは20～30モル% (酸基を含んで成るモノマーに基づいて) である。

【0081】

装置の温度が60℃ (好ましくは、20～35℃に保持する) を超えて上昇しないように、そしてpHが4～13となるように、塩基を添加する。中和の熱は、好ましくは、内部冷却コイル又はダブルジャケット (double jacket) 冷却によって容器を冷却することにより取り除く。

【0082】

反応混合物と中和液との比率は、一般的に1:0.1～1、好ましくは1:0.2～0.8、より好ましくは1:0.3～0.7である。

【0083】

装置に関係する限り、上記のコメントを適用する。

【0084】

f) 溶媒が反応混合物中に存在する場合は、それは蒸留によりその後取り除くことができる。好ましくは、存在する任意の溶媒は、洗浄及び／又は中和の後に反応混合物から取り除く；しかし、もし必要であるなら、これは洗浄及び／又は中和の前に行うこともできる。

【0085】

この目的に関連して、溶媒が取り除かれた後に、標的のエーテル中のその残渣が100～500 ppm、好ましくは200～500 ppm、より好ましくは200～400 ppmであるような量の保存安定剤を反応混合物に添加することが可能である。

【0086】

多量の用いた任意の溶媒又は低沸点副産物の蒸留分離は、例えばダブルジャケット加熱及び／又は内部冷却コイルを有するかくはん槽において、減圧下 (例えば、20～700 mバール、好ましくは30～500 mバール、より好ましくは50～150 mバール) で

10

20

30

40

50

、40～120℃の温度において起こる。

【0087】

蒸留は、流下膜式又は薄膜エバポレーターにおいても当然起こる。この目的に関して、反応混合物（好ましくは、循環において2回以上）は、減圧下（例えば、20～700mバール、好ましくは30～500mバール、より好ましくは50～150mバール）で、40～80℃の温度で装置に通す。

【0088】

反応条件下で不活性なガス（例えば、1時間あたり、1m³の反応混合物あたりに0.1～1、好ましくは0.2～0.8、より好ましくは0.3～0.7m³の酸素を含むガス）を蒸留装置に導入することは、有利に可能である。

10

【0089】

蒸留後の残渣中の残渣溶媒含有量は、一般的に5重量%、好ましくは0.5重量%～5重量%、より好ましくは1重量%～3重量%である。

【0090】

分離した溶媒は濃縮し、好ましくは再び利用する。

【0091】

蒸留は、必要であれば、溶媒ストリッピン*i*）により置き換え又は補完することができる。

【0092】

その目的のために、少量の溶媒又は低沸点不純物をなお含んで成る可能性のある生成物は、50～150℃、好ましくは80～150℃で加熱し、そして残量の溶媒は適切な装置において適切なガスを用いて取り除く。適切な場合には、その目的を助けるために、減圧を適用することもできる。

20

【0093】

適切な装置の例としては、通常の内筒（例えば、トレイ、ダンプパッキング又は規則（*ordered*）パッキング、好ましくはダンプパッキング）を含む、従来のデザインのカラムが挙げられる。適切なカラム内筒としては、原則として全て通例の内筒が挙げられる。例としては、トレイ、積層及び／又はダンプパッキングである。トレイの中で、バブルトレイ、網目トレイ、バルブトレイ、Thormannトレイ及び／又はデュアルフロー（*dual-flow*）トレイが好ましい；ダンプパッキングの中で、リング、コイル、サドル、Raschig、Intos若しくはPallリング、バレルサドル（*barrel saddle*）若しくはIntaloxサドル、Top-Pak、などを含んで成るものであり、或いはメッシュが好ましい。

30

【0094】

また、流下膜式、薄膜又はワイプフィルム（*wiped-film*）エバポレーター（例えばLuwa、Rotafilm又はSambayエバポレーター）がここでは適している。それらは、跳ねよけとして、例えばデミスターを装備することもできる。

【0095】

適切なガスとしては、ストリッピング条件、特に50～100℃の温度に条件付けしたものの下で不活性であるガスである。

40

【0096】

ストリッピングガスの量は、1時間あたり、1m³の反応混合物あたりに、例えば5～20、より好ましくは10～20、非常に好ましくは10～15m³のストリッピングガスである。

【0097】

必要な場合には、ワークアップ方法の任意の所望の段階において、好ましくは洗浄／中和の後に、そして適切な場合には溶媒除去の後に、エステル化混合物を、ろ過*j*）にかけ、微量の沈殿した塩及び存在する任意の脱色剤を除去することができる。

【0098】

予備又は後の洗浄*e*）又は*g*）を省略することが好ましい；ろ過段階*j*）のみが目的に

50

かない得る。同様に、中和 f) を控えることが好ましい。

【0099】

段階 e) / g)、並びに h) 及び j) の順序は、任意である。

【0100】

本発明は更に、本発明の方法により得られる、高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを提供する。これらのポリエステルは、変色及び樹脂化の特に低い画分により区別される。

【0101】

本発明のポリエステルは、少なくとも 500、好ましくは少なくとも 600、より好ましくは 750 g / モルの分子量 Mn を有する。分子量 Mn の上限は、好ましくは 100000 g / モルであり、より好ましくは、80000 g / モル以下であり、非常に特に好ましくは、30000 g / モル以下である。

【0102】

多分散性並びに数平均及び重量平均分子量 Mn 及び Mw に対して与えられる数値は、ここでは、標準としてのポリメチルメタクリル酸塩及び溶離剤としてのテトラヒドロフラン又はヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲル透過クロマトグラフィーにより得られる測定を指す。その方法は、Analytiker Taschenbuch Vol. 4, ページ 443 ~ 442, Berlin 1984 に記載されている。

【0103】

本発明のポリエステルの多分散性は、1.2 ~ 50、好ましくは 1.4 ~ 40、より好ましくは 1.5 ~ 30、非常に好ましくは最大で 10 である。

【0104】

本発明のポリエステルの溶解性は、通常非常に優れている；すなわち、25℃において透明な溶液は、テトラヒドロフラン (THF)、酢酸エチル、n-ブチル酢酸塩、エタノール及び多くの他の溶媒中で、最大で 50 重量%、いくつかの場合には最大で 80 重量%の量の本発明のポリエステルを用いて製造することができる（ゲル粒子は肉眼で見えない）。これは、本発明のポリエステルの低度の架橋を実証する。

【0105】

本発明の高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルは、カルボキシ末端、カルボキシー及びヒドロキシ末端、好ましくはヒドロキシ末端であり、例えば接着剤、印刷用インク、コーティング、発泡体、被覆剤及び塗料を精製するために有利に用いることができる。

【0106】

更なる側面において、本発明は、重付加又は重縮合生成物（例えば、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル及びポリエーテル）を製造するための、本発明の高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルの使用を提供する。ポリカーボネート、ポリエステル又はポリウレタンの製造に関しては、本発明のヒドロキシ末端の高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルを用いることが好ましい。

【0107】

別の側面において、本発明は、本発明の高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステル、及び印刷用インク、接着剤、コーティング、発泡体、被覆剤及び塗料の成分として高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルから製造される重付加又は重縮合生成物の使用を提供する。

【0108】

別の側面において、本発明は、少なくとも 1 つの本発明の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んで成る或いは本発明の高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルから製造される重付加又は重縮合生成物を含んで成る印刷用インク、接着剤、コーティング、発泡体、被覆剤及び塗料を提供する。これらの生成物は、顕著な性能特性により区別される。

【0109】

更に好ましい側面において、本発明は、フレキソ印刷及び／又はグラビア印刷用の印刷

10

20

30

40

50

用インク、特に包装用インクを提供する。それらは、少なくとも1つの溶媒又は異なる溶媒の混合物、少なくとも1つの着色剤、少なくとも1つのポリマー結合剤、及び任意に更なる添加剤、少なくとも1つの本発明の高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んで成るポリマー結合剤を含んで成る。

【0110】

本発明との関連の中では、本発明の高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルは、他の結合剤を含む混合物中でも用いることができる。本発明の印刷用インクのための更なる結合剤の例は、ポリビニルブチラル、ニトロセルロース、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアクリル酸塩又はポリアクリル酸塩共重合体を含んで成る。特に有利であることが証明された組み合わせは、ニトロセルロースとの高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルである。本発明の印刷用インク中の全ての結合剤の総量は、通常5重量%～35重量%、好ましくは6重量%～30重量%、より好ましくは10重量%～25重量%（全ての構成成分の合計に基づいて）である。高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルの全ての結合剤の総量に対する比率は、通常30重量%～100重量%、好ましくは少なくとも40重量%であるが、高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルの量は、一般的には印刷用インクの全ての構成成分の合計と比較して、3重量%未満、好ましくは4重量%、より好ましくは5重量%未満であるべきではない。

【0111】

1つの溶媒又は2以上の溶媒の混合物を用いることができる。原則として適切な溶媒としては、通例の印刷用インク、特に包装用インクのための溶媒が挙げられる。本発明の印刷用インクのための溶媒として特に適しているのは、アルコール、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、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、置換アルコール、例えばエトキシプロパノール、並びにエステル、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、及びn-プロピル又はn-ブチル酢酸塩である。水も、原則として適切な溶媒である。特に好ましい溶媒は、エタノール又は主にエタノールから構成される混合物、及び酢酸エチルである。原則として可能な溶媒の中から、当業者は、ポリエステルの溶解特性及び印刷用インクの所望の特性に従って、適切な選択をするだろう。印刷用インクの全ての構成成分の合計と比較して、40重量%～80重量%の溶媒を用いるのが通常である。

【0112】

用いることのできる着色剤としては、通例の色素、特に通例の顔料が挙げられる。例としては、無機顔料、例えば二酸化チタン顔料又は酸化鉄顔料、干渉（interference）顔料、カーボンブラック、金属粉体、例えば特にアルミニウム、黄銅又は同粉体、及び有機顔料、例えばアゾ、フタロシアニン又はイソインドリン顔料である。異なる色素又は着色剤、及び溶解性有機色素の混合物を用いることも当然可能である。全ての構成成分の合計と比較して、5重量%～25重量%の着色剤を用いるのが通常である。

【0113】

本発明の包装用インクは、任意に添加剤及び助剤を更に含んで成ることができる。添加剤及び助剤の例としては、充填剤、例えば炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、又はアルミニウム及び／又はマグネシウムケイ酸塩である。ワックスは摩耗耐性を増大させ、潤滑性の強化に役立つ。例としては、特に、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、石油ワックス又はセレシンワックスである。脂肪酸アミドは表面シールを増すために使うことができる。可塑剤は、乾燥フィルムの弾力性の許可に役立つ。例としては、フタル酸塩、例えばジブチルフタル酸塩、ジイソブチルフタル酸塩、ジオクチルフタル酸塩、クエン酸エステル又はアジピン酸のエステルである。顔料を分散させるために、分散助剤を用いることが可能である。本発明の印刷用インクの場合、これが接着促進剤の使用を除外することを意図していないが、有利には接着促進剤なしで実施することは可能である。全ての添加剤及び助剤の総量は、印刷用インクの全ての構成成分の合計と比較して、通常20重量%を超えず、好ましくは0重量%～10重量%である。

【0114】

本発明の包装インクは、通例の装置、例えば溶解機、攪拌ボールミル又はトリプルロールミルにおいて、構成成分を強く混合及び／又は分散することにより、原則として知られている方法において製造することができる。有利には、濃縮顔料分散物を一部分の成分及び一部分の溶媒を用いて最初に製造し、その後追加の構成及び更なる溶媒を用いて完成した印刷用インクへと更に加工する。

【0115】

更なる好ましい側面において、本発明は、少なくとも1つの溶媒又は異なる溶媒の混合物、少なくとも1つのポリマー結合剤、並びに任意に更なる添加物、少なくとも1つの本発明の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んでなるポリマー結合剤を含んでなる印刷用ニスを提供し、保護用ニスとしての下塗りのための及び多層物質を生成するための、印刷用ニスの使用を提供する。

10

【0116】

本発明の印刷用ニスは当然、既に概説した本発明の印刷用インクと同一の構成成分を有するものは別として、着色剤を含まない。残りの成分の量は、対応して増加する。

【0117】

驚いたことに、高官能性高度分岐及び超分岐ポリエステルに基づいた結合剤を含む印刷用インク、特に包装用インク、及び印刷用ニスの使用にも関わらず、個々の層の間の顕著な接着性を有する多層物質が得られる。接着促進剤の添加は、もはや必要ない。特に驚くべき事実は、接着促進剤を用いなくても、得られる結果物は、接着促進剤を添加する場合よりも優れている。特に極性（polar）フィルムについては、接着性に関して明らかな改善が達成可能であった。

20

【0118】

本発明のポリエステルは、例えばコーティング物質中で、結合剤成分として、適切な場合には他のヒドロキシル含有又はアミノ含有結合剤と共に、例えばヒドロキシ（メタ）アクリル酸塩、ヒドロキシスチリル（メタ）アクリル酸塩、直鎖若しくは分岐ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、メラミン樹脂又は尿素ホルムアルデヒド樹脂と共に、カルボキシル及び／又はヒドロキシル官能基（function）への反応性がある化合物と共に、例えばイソシアネート、ブロックイソシアネート、エポキシド、カルボネート及び／又はアミノ樹脂と共に、好ましくはイソシアネート、エポキシド又はアミノ樹脂と共に、より好ましくはイソシアネート又はエポキシドと共に、非常に好ましくはイソシアネートと共に用いることができる。

30

【0119】

イソシアネートは、少なくとも1.8、好ましくは1.8～5、より好ましくは2～4の平均NCO官能基を有する例えば脂肪族、芳香族及び脂環式ジ－及びポリイソシアネート、並びにそれらのイソシアヌレート、オキサジアジントリオン、イミノオキサジアジジオン、尿素、ビウレット、アミド、ウレタン、アロファネート、カルボジイミド、ウレトニミン（uretonimine）及びウレトジオンである。

【0120】

ジイソシアネートは、好ましくは4～20の炭素原子を有するイソシアネートである。通例のジイソシアネートの例としては、脂肪族ジイソシアネート、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、（1,6-ジイソシアネートヘキサン）、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの誘導体、トリメチルヘキサジイソシアネート、又はテトラメチルヘキサジイソシアネート、脂環式脂環式、例えば1,4-、1,3-若しくは1,2-ジイソシアネートシクロヘキサン、4,4'-若しくは2,4'-ジ（イソシアネートシクロヘキシル）-メタン、1-イソシアネート-3,3,5-トリメチル-5-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート）、1,3-若しくは1,4-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン又は2,4-若しくは2,6-ジイソシアネート-1-メチルシクロヘキサン、並びに芳香族ジイソシアネート、例えば2,4-若しくは2,

40

50

6-トリレンジイソシアネート及びそれらの異性体混合物、m-若しくはp-キシリレンジイソシアネート、2,4'-若しくは4,4'-ジイソシアナートジフェニルメタン及びそれらの異性体混合物、1,3-若しくは1,4-フェレンジイソシアネート、1-クロロ-2,4-フェレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニル4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナート-3,3'-ジメチルビフェニル、3-メチルジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナートベンゼン又はジフェニルエーテル4,4'-ジイソシアネートである。

【0121】

当該ジイソシアネートの混合物も存在することができる。

10

【0122】

適切なポリイソシアネートとしては、イソシアヌレート基を含むポリイソシアネート、ウレトジオンジイソシアネート、ビウレット基を含むポリイソシアネート、アミド基を含むポリイソシアネート、ウレタン若しくはアロファネート基を含むポリイソシアネート、オキサジアジントリオン又はイミノオキサジアジンジオン基を含んで成るポリイソシアネート、直鎖若しくは分岐 $C_4 \sim C_{20}$ アルキレンジイソシアネートのカルボジイミド-若しくはウレトニミン-修飾ポリイソシアネート、合計で6~20の炭素原子を有する脂環式ジイソシアネート又は合計で8~20の炭素原子を有する芳香族ジイソシアネート、或いはそれらの混合物が挙げられる。

【0123】

20

用いることのできるジ-及びポリイソシアネートは好ましくは、1重量%~60重量%(ジイソシアネート及びポリイソシアネート(混合物)に基づいて)、好ましくは2重量%~60重量%、より好ましくは10重量%~55重量%のイソシアネート基含有量(NCOとして計算、分子量=42)を有する。

【0124】

脂肪族及び/又は脂環式ジ-及びポリイソシアネートが好ましい。例としては、上記の脂肪族及び/又は脂環式ジイソシアネート、又はそれらの混合物である。

【0125】

ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート及びジ(イソシアナートシクロヘキシル)メタンが特に好ましく、非常に特に好ましくはイソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート、格別に好ましくはヘキサメチレンジイソシアネートである。

30

【0126】

好ましさは、

1) 芳香族、脂肪族及び/又は脂環式ジイソシアネートのイソシアヌレート基を含むポリイソシアネートにまで及ぶ。特に好ましいのは、対応する脂肪族及び/又は脂環式イソシアナート-イソシアヌレート、そして特にヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートに基づいたものである。本イソシアヌレートは、特にトリス-イソシアナートアルキル及び/又はトリス-イソシアナートシクロアルキルイソシアヌレートであり、それらはジイソシアネートの環状トリマー意味し、1以上のイソシアヌレート環を含むそれらの高いホモログを含む混合物である。イソシアナート-イソシアヌレートは一般的に、10重量%~30重量%、特に15重量%~25重量%のNCO含有量、及び2.6~4.5の平均NCO官能基を有する。

40

2) 芳香族的、脂肪族的及び/又は脂環式的に結合したイソシアネート基、好ましくは脂肪族的及び/又は脂環式的に結合したイソシアネート基を含むウレトジオンジイソシアネート、並びに特にヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから得られるものにまで及ぶ。ウレトジオンジイソシアネートは、ジイソシアネートの環状二量化生成物である。

ウレトジオンジイソシアネートは、唯一の成分として又は他のポリイソシアネート、特に1)で言及したものを含む混合物において、本発明の製剤中で用いることができる。

50

3) ビウレット基及び芳香族的、脂環式的若しくは脂肪族的、好ましくは脂環式的若しくは脂肪族的に結合したイソシアネート基を含むポリイソシアネート、特にトリス(6-イソシアナートヘキシル)ビウレット又はその高いホモログを含むその混合物にまで及ぶ。ビウレット基を含むこれらのポリイソシアネートは、一般的に18重量%~23重量%のNCO含有量及び2.8~4.5の平均NCO官能基を有する。

4) 過剰量のヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートを、一価又は多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-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、tert-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-デカノール、n-ドデカノール(ラウリルアルコール)、2-エチルヘキサノール、ステア 10
リルアルコール、セチルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1,3-プロパンジオールモノメチルエーテル、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール又はポリエステロールのための上記に挙げた多価アルコール、或いはそれらの混合物と反応させることにより得ることのできるような、ウレタンおよび/又はアロファ 20
ネート基及び芳香族的、脂肪族的又は脂環式的に結合した、好ましくは脂肪族的又は脂環式的に結合したイソシアネート基を含むポリイソシアネートにまで及ぶ。ウレタン及び/又はアロファネート基を含むこれらのポリイソシアネートは、一般的に12重量%~20重量%のNCO含有量及び2.5~4.5の平均NCO官能基を有する。

5) 好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから 20
得られる、オキサジアジントリオン基を含んで成るポリイソシアネートにまで及ぶ。オキサジアジントリオン基を含んで成るこの種のポリイソシアネートは、ジイソシアネート及び二酸化炭素から製造することができる。

6) 好ましくはヘキサメチレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートから 20
得られる、ジイミノオキサジアジンジオン基を含んで成るポリイソシアネートにまで及ぶ。ジイミノオキサジアジンジオン基を含んで成るこの種のポリイソシアネートは、特定の触媒によりジイソシアネートから製造可能である。

7) カルボイミジン-修飾及び/又はウレトニミン-修飾ポリイソシアネートにまで及ぶ。

【0127】

1)~7)のポリイソシアネートは、混合物、例えば適切な場合にはジイソシアネートを含む混合物中で用いることができる。

【0128】

ジ-又はポリイソシアネートのイソシアネート基は、ブロック形態であることもできる。NCO基用のブロック剤の例としては、オキシム、フェノール、イミダゾール、ピラゾール、ピラゾリノン、トリアゾール、ジケトピペラジン、カプロラクタム、マロン酸 40
エステル又はZ. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975) 73-99及びProg. Org. 9 (1981), 3-28、D. A. WicksおよびZ. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 36 (1999), 148-172及びProg. Org. Coat. 41 (2001), 1-83による刊行物において、並びにHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XIV/2, 61 ff. Georg Thime Verlag, Stuttgart 1963において特定される化合物が挙げられる。

【0129】

ブロック剤又はキャッピング剤により、イソシアネート基をブロック(キャップ又は保護)イソシアネート基に変換する化合物が意味される。それはその後、非ブロック化温度として知られる温度未満で、遊離イソシアネート基の通常の反応を示さない。ブロックイソシアネート基を有するこの種の化合物は、一般的に二重硬化(dual-cure)コーティング物質中又はイソシアネート硬化により硬化して完成させるフンタイコーティング物質中で用いることができる。

10

20

30

40

50

【0130】

エポキシド化合物は、分子中に少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つ、より好ましくは2～10のエポキシド基を有するものである。

【0131】

適切な例としては、エポキシド化オレフィン、飽和若しくは不飽和カルボン酸のグリシジルエステル（例えば、グリシジル（メタ）アクリル酸塩）又は脂肪族若しくは芳香族ポリオール、例えばグリシジルエーテルが挙げられる。この種の生成物は、大量に商業的に入手可能である。ビスフェノールA、F又はB型のポリグリシジル化合物、及び多官能性アルコール、例えばブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセロール及びペンタエリトリトールのグリシジルエーテルが特に好ましい。この種のポリエポキシド化合物の例は、ResolutionからのEPikote（登録商標）812（エポキシド値：約0.67モル/100g）及びEPikote（登録商標）828（エポキシド値：0.53約モル/100g）、EPikote（登録商標）1001、EPikote（登録商標）1007及びEPikote（登録商標）162（エポキシド値：約0.61モル/100g）、Bakelite AGからのRutapox（登録商標）0162（エポキシド値：約0.58モル/100g）、Rutapox（登録商標）0164（エポキシド値：約0.53モル/100g）及びRutapox（登録商標）0165（エポキシド値：約0.48モル/100g）、並びにVantico AGからのAraldite（登録商標）DY0397（エポキシド値：約0.83モル/100g）である。

【0132】

炭酸塩化合物は、好ましくは末端 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル炭酸塩基、より好ましくは末端 $C_1 \sim C_4$ アルキル炭酸塩基、非常に好ましくは末端炭酸メチル、炭酸エチル又はn-ブチル炭酸塩を含んで成る、少なくとも1つの、好ましくは少なくとも2つの、より好ましくは2つ又は3つの炭酸塩基を分子中に有するものである。

【0133】

活性メチロール又はアルキルアルコキシ基、特にメチルアルコキシ基を含む化合物、例えばホルムアルデヒドのアミン、例えばメラミン、尿素などとのエステル化反応性生物、フェノール/ホルムアルデヒド付加化合物、シロキサン又はシラン基及び無水物（例えば、US5, 770, 650に記載されている）により、適合性が更に所有される。

【0134】

工業的に知られ、広く利用されている好ましいアミノ樹脂の中で、尿素樹脂及びメラミン樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂又はメラミン-尿素-ホルムアルデヒド樹脂の使用が特に好ましい。

【0135】

適切な尿素樹脂は、尿素をアルデヒドと反応させることにより得られ、適切な場合には修飾することのできるものである。

【0136】

適切な尿素は、尿素、N-置換又はN, N'-二置換尿素、例えばN-メチル尿素、N-フェニル尿素、N, N'-ジメチル尿素、ヘキサメチレン二尿素、N, N'-ジフェニル尿素、1, 2-エチレン二尿素、1, 3-プロピレン二尿素、ジエチレン三尿素、ジプロピレン三尿素、2-ヒドロキシプロピレン二尿素、2-イミダゾリジノン（エチレン尿素）、2-オキソヘキサヒドロピリミジン（プロピレン尿素）又は2-オキソ-5-ヒドロキシヘキサヒドロピリミジン（5-ヒドロキシプロピレン尿素）である。

【0137】

尿素樹脂は、適切な場合には、例えば一価若しくは多価アルコール、アンモニア及び/又はアミン（カチオン修飾尿素樹脂）、或いは亜硫酸（水素）（アニオン修飾尿素樹脂）との反応により、部分的又は完全に修飾することができる。

【0138】

修飾のための適切なアルコールは、 $C_1 \sim C_6$ アルコール、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アル

キルアルコール、特にメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール及び*sec*-ブタノールである。

【0139】

適切なメラミン樹脂は、メラミンをアルデヒドと反応させることにより得られ、適切な場合には完全又は部分的に修飾することのできるものである。

【0140】

特に適切なアルデヒドは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、イソブチルアルデヒド及びグリオキサールである。

【0141】

メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、メラミンのアルデヒド（例は、上記のアルデヒド、特にホルムアルデヒド）との反応からの反応生成物である。適切な場合には、得られるメチロール基は、上記の一価又は多価アルコールによるエーテル化により修飾する。更に、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂は、上記のように、アミン、アミノカルボン酸又は亜硫酸との反応により修飾することもできる。

10

【0142】

メラミン及び尿素の混合物又はメラミン及びフェノールの混合物へのホルムアルデヒドの作用は、それぞれ、本発明に従って同様に用いることのできるメラミン-尿素-ホルムアルデヒド樹脂及びメラミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂を生み出す。

【0143】

記載したアミノ樹脂は、従来の方法により製造する。

20

【0144】

特に引用する例としては、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、例えばモノマー又はポリマーメラミン樹脂及び部分的又は完全にアルキル化したメラミン樹脂、尿素樹脂、例えばメチロール尿素、例えばホルムアルデヒド-尿素樹脂、アルコキシ尿素、例えばブチル化ホルムアルデヒド-尿素樹脂、更に*N*-メチロールアクリルアミドエマルジョン、イソブトキシメチルアクリルアミドエマルジョン、ポリ酸無水物、例えばポリコハク酸無水物、及びシロキサン又はシラン、例えばジメチルジメトキシシランである。

【0145】

アミノ樹脂、例えばメラミン-ホルムアルデヒド樹脂又はホルムアルデヒド-尿素樹脂が特に好ましい。

30

【0146】

本発明のポリエステルを用いることのできるコーティング物質は、従来のベースコート、水性ベースコート、実質的に溶媒及び水を含まない液体ベースコート（100%の系）、実質的に溶媒及び水を含まない固体ベースコート（粉体コーティング物質、例えば色素性粉体コーティング物質）又は色素を含む若しくは含まない実質的に溶媒を含まない粉体コーティング分散液（粉体スラリーベースコート）であることができる。それらは、熱硬化、放射線硬化又は二重硬化することができ、自己架橋又は外部（*externally*）架橋であることができる。

【0147】

反応後、つまり更なる修飾をせずに、本発明の方法により形成される高官能性高度分岐ポリエステルは、ヒドロキシル基及び／又は酸基で終結する。様々な溶媒、例えば水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、アルコール／水混合物、アセトン、2-ブタノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシプロピル、酢酸メトキシエチル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、炭酸エチレン又は炭酸プロピレンにおけるそれらの溶解性は、一般的に優れている。

40

【0148】

本発明との関連における高官能性ポリエステルは、ポリマー骨格に結合するエステル基に加えて、末端又はペンダントとして（*pendently*）、少なくとも3個の、好ましくは少なくとも6個の、より好ましくは少なくとも10個の官能基を有する生成物であ

50

る。官能基は、酸基及び／又はOH基である。多くの官能基を有する生成物は所望されない特性、例えば高い粘度を示すかもしれないが、原則として末端又はペンダント官能基の数に上限は存在しない。本発明の高官能性ポリエステルは、一般的に、500以下の末端及び／又はペンダント官能基、好ましくは100以下の末端及び／又はペンダント官能基を含む。

【0149】

本発明の1つの好ましい実施態様において、本発明のポリエステルは、その反応にx個アルコールC_xの総量のほんの少しの部分（又は無し）、例えば0～90%、好ましくは0～75%、より好ましくは10～66%、非常に好ましくは25～50%を、反応の第一段階において、すなわち例えば全反応時間の最初の半分の間、好ましくは最初の4分の1の間、より好ましくは全反応時間の最初の10%の間に入れることによる、変形a）に従って製造することができる。

10

【0150】

反応の上記の第一段階が自然な経過をたどる場合、残量のx個アルコールC_xをその反応に入れるだけである。

【0151】

鎖末端では実質的に分岐が存在するが、この反応型は内部が実質的に直鎖構造である本発明のポリエステルをもたらす。

【0152】

本発明の1つの好ましい実施態様において、本発明のポリエステルは、その反応にy個アルコールD_yの総量のほんの少しの部分（又は無し）、例えば0～90%、好ましくは0～75%、より好ましくは10～66%、非常に好ましくは25～50%を、反応の第一段階において、すなわち例えば全反応時間の最初の半分の間、好ましくは最初の4分の1の間、より好ましくは全反応時間の最初の10%の間に入れることによる、変形b）に従って製造することができる。

20

【0153】

反応の上記の第一段階が自然な経過をたどる場合、残量のy個アルコールD_yをその反応に入れるだけである。

【0154】

鎖末端では実質的に分岐が存在するが、この反応型は内部が実質的に直鎖構造である本発明のポリエステルを同様にもたらす。

30

【0155】

本発明の更に好ましい実施態様において、本発明のポリエステルは、その反応に2個アルコールB₂の総量のほんの少しの部分（又は無し）、例えば0～90%、好ましくは0～75%、より好ましくは10～66%、非常に好ましくは25～50%を、反応の第一段階において、すなわち例えば全反応時間の最初の半分の間、好ましくは最初の4分の1の間、より好ましくは全反応時間の最初の10%の間に入れることによる、変形a）に従って製造することができる。

【0156】

反応の上記の第一段階が自然な経過をたどる場合、残量の2個アルコールB₂をその反応に入れるだけである。

40

【0157】

この反応型は、基本的に分岐から直鎖が広がる、内部が実質的に分岐構造である本発明のポリエステルをもたらす。

【0158】

本発明の更に好ましい実施態様において、本発明のポリエステルは、その反応に2個カルボン酸A₂の総量のほんの少しの部分（又は無し）、例えば0～90%、好ましくは0～75%、より好ましくは10～66%、非常に好ましくは25～50%を、反応の第一段階において、すなわち例えば全反応時間の最初の半分の間、好ましくは最初の4分の1の間、より好ましくは全反応時間の最初の10%の間に入れることによる、変形b）に従

50

って製造することができる。

【0159】

反応の上記の第一段階が自然な経過をたどる場合、残量の2価カルボン酸 A_2 をその反応に入れるだけである。

【0160】

この反応型は、基本的に分岐から直鎖が広がる、内部が実質的に分岐構造である本発明のポリエステルを同様にもたらす。

【0161】

更に好ましい実施態様において、本発明のポリエステルは、その反応により既に得られた官能基に加えて更なる官能基を含むことができる。これとの関連における官能基化は、分子量の増加の間、又はその後、すなわち段階a)及びb)の実際の反応の終わりの後に起こり得る。成分 A_2 、 B_2 、 C_x 及び/又は D_y の変換は、少なくとも75%、好ましくは少なくとも80%、より好ましくは少なくとも85%、非常に好ましくは90%、特に好ましくは95%、格別に好ましくは97%で終結する。

【0162】

分子量増加の間の飽和又は不飽和モノカルボン酸による官能基化は、本発明に従って除外される。

【0163】

分子量増加の前又はその間に、ヒドロキシル基又はカルボキシル基に加えて、更なる官能基又は官能要素を所有する成分を添加する場合、カルボキシル基又はヒドロキシル基とは異なるランダムに分配された官能基を有するポリエステルポリマーが得られる。

【0164】

官能基は、例えばさらに、エーテル基、炭酸塩基、ウレタン基、尿素基、チオール基、チオエーテル基、チオエステル基、ケト若しくはアルデヒド基、1-、2-若しくは3置換アミノ基、ニトリル若しくはイソニトリル基、カルボキサミド基、スルホンアミド基、シラン基若しくはシロキサン基、スルホン酸、スルフェン酸若しくはスルフィン酸基、ホスホン酸基、ビニル若しくはアリール基又はラクトン基であることができる。

【0165】

例えば、ヒドロキシル基又はカルボキシル基に加えて、更なる官能基又は官能要素、例えばメルカプト基、1級、2級若しくは3級アミノ基、エーテル基、カルボニル基、スルホン酸基若しくはスルホン酸基の誘導体、スルフィン酸若しくはスルフィン酸の誘導体、ホスホン酸若しくはホスホン酸の誘導体、ホスフィン酸若しくはホスフィン酸の誘導体、シラン基、シロキサン基を運ぶ化合物として、重縮合の間に官能基化構成単位Eを添加することにより、この種の効果を得ることができる。アミド基による修飾のために、エステル化の間に、例えばエタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、2-(ブチルアミノ)エタノール、2-(シクロヘキシルアミノ)エタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-(2'-アミノエトキシ)エタノール若しくはアンモニアの高度にアルコキシル化した生成物、4-ヒドロキシピペリジン、1-ヒドロキシエチルピペラジン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリス(ヒドロキシエチル)アミノメタン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヒキサメチレンジアミン又はイソホロンジアミンを更に用いることが可能である。

【0166】

メルカプト基による修飾のために、例えばメルカプトエタノールを用いることが可能である。3級アミノ基は、例えばN-メチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン又はN,N-ジメチルエタノールアミンを組み入れることにより生成することができる。エーテル基は、例えば2以上の官能基を有するポリエーテルオール中で縮合することにより生成することができる。アルキル又はアリールジイソシアネートがアルキル、アリール及びウレタン官能性ポリエステルを生成する一方で、長鎖アルカンジオールとの反応は長鎖アルキル基の導入を可能にする。

【0167】

その後の官能基化は、ポリエステルのOH及び／又はカルボキシル基と反応することのできる適切な官能化試薬を用いて、追加の工程段階において、得られた高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを反応させることによりえることができる。

【0168】

本発明のヒドロキシル含有ポリエステルの、飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族モノカルボン酸Fによる官能基化は、本発明に従ってその後、すなわち段階a)及びb)における実際の反応の終結の後に、別の段階c)において起こり得る。

【0169】

適切な飽和モノカルボン酸Fは、1～30個の炭素原子、好ましくは2～30個、より好ましくは4～25個、非常に好ましくは6～20個、特別には8～20個の炭素原子を含んで成ることができる。

10

【0170】

適切な飽和モノカルボン酸Fの例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ピバル酸、カプロン酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、イソノナン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、及び α -又は β -ナフトエ酸(naphthoic acid)である。

【0171】

適切な α 、 β -不飽和モノカルボン酸Fは、3～20個の炭素原子、好ましくは3～10個、より好ましくは3～6個、非常に好ましくは3～5個、特別には3～4個の炭素原子を含んで成ることができる。

20

【0172】

適切な α 、 β -不飽和モノカルボン酸Fの例は、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、メサコン酸又はグルタコン酸、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びクロトン酸、より好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びクロトン酸、非常に好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸、特別にはアクリル酸である。

【0173】

飽和又は不飽和のモノカルボン酸Fとの反応は、カルボン酸の代わりに、それらの誘導体、例えばそれらの無水物、塩化物又はエステル、好ましくはそれらの無水物又はエステル、より好ましくはそれらのC₁～C₄アルキルアルコールとのエステル、非常に好ましくはそれらのメチルエステルとも起こり得る。

30

【0174】

エステル化の意味における反応は、例えば少なくとも1つのエステル化触媒、例えば硫酸、アリアル-若しくはアルキルスルホン酸又はそれらの混合物の存在下で起こり得る。アリアルスルホン酸の例としては、ベンゼンスルホン酸、パラートルエンスルホン酸又はドデシルベンゼンスルホン酸であり；アルキル硫酸の例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸又はトリフルオロメタンスルホン酸である。強酸性イオン交換体またはゼオライトも、エステル化触媒として用いることができる。硫酸及びイオン交換体が好ましい。

40

【0175】

反応の温度は、一般的に40～160℃であり；共沸混合物形成溶媒、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン又はキシレンにより、反応の間に形成した水を除去することが目的にかない得る。

反応混合物中に存在する水が共沸混合物形成溶媒を用いて除去されない場合は、不活性ガス、好ましくは酸素含有ガス、より好ましくは空気又は希薄な(lean)空気を用いたストリップングによりそれを除去することが可能である。

50

【0176】

エステル交換の意味における反応は、例えば少なくとも1つのエステル交換触媒、例えばハフニウム、チタン、ジルコニウム又はカルシウムの金属キレート化合物、アルカリ金属アルコキシド及びマグネシウムアルコキシド、有機スズ化合物又はカルシウム及びリチウム化合物、例えば酸化物、水酸化物、炭酸塩又はハロゲン化物、好ましくはチタンアルコキシド、マグネシウムアルコキシド又はアルミニウムアルコキシドの存在下において起こり得る。

【0177】

エステル交換反応の間に発生したアルコールは、例えば蒸留、ストリッピング又は減圧の適用により除去することができる。

【0178】

反応温度は、一般的に80～140℃になる。

【0179】

α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の反応における重合を防ぐために、それ自体が当業者に知られている商業的に通例の重合阻害剤の存在下で操作することが目的にない得る。

【0180】

α 、 β -不飽和カルボン酸の本発明のポリエステルとこの種のエステルは、例えば放射線硬化コーティング物質中で用いることができる。

【0181】

ヒドロキシル基含有の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルは、例えばイソシアネート基を含んで成る分子を添加することにより修飾することができる。一例として、アルキル又はアリールイソシアネートとの反応によりウレタン基を含んで成るポリエステルを得ることが可能である。

【0182】

更に、ヒドロキシル含有高官能性ポリエステルを、アルキレン酸化物、例えばエチレン酸化物、プロピレン酸化物又はイソブチレン酸化物との反応により高官能性ポリエステル-ポリエーテルポリオールに変換することが可能である。これらの化合物は、例えば水溶性形態で得ることができる。

【0183】

本発明に従って得られるポリエステルは、一般的に100 Pa·s以下の粘度を有する(DIN EN 3219に従って80℃で測定)。

【0184】

本発明に従って得られるポリエステルは、一般的に-40℃～100℃のガラス転移温度を有する。

【0185】

本発明に従って得られるポリエステルは、DIN 53240、パート2に従って、最大で500 mg KOH/gの合計の酸価及びOH価を有する。

【0186】

ガラス転移温度 T_g は、ASTM 3418/82に従って、DSC法(示差走査熱量測定法)により決定する。

【0187】

本発明の1つの好ましい実施態様において、この場合得られる印刷用インクが適切な場合には最上層に関する結合強度と組み合わせて基質に対する優れた接着性を示すので、-40℃～60℃の T_g を有する本発明のポリエステルは印刷用インク中で用いる。

【0188】

本発明の1つの好ましい実施態様において、少なくとも0℃のガラス転移温度 T_g を有する本発明のポリエステルは、コーティング物質及び塗料中で用いる。この範囲のガラス転移温度は、例えば十分なフィルム硬度及び耐化学性を得るのに有利である。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0189】

本発明による高分岐又は超分岐ポリエステルの実施例

実施例1：

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ペンタエリトリトール及び1, 4-シクロヘキサンジオールから形成するポリエステル

58.8 g (0.38 モル) のシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、28.6 g (0.21 モル) のペンタエリトリトール及び12.6 g (0.11 モル) の1, 4-シクロヘキサンジオールを、攪拌器、内部温度計、窒素用のガス注入チューブ、還流冷却器及び冷却トラップを有する真空付属物を装備した250 ml の4つ口ガラスフラスコに充填した。窒素の緩流下で、0.1 g のジ-n-ブチルスズ酸化物 (A t o c h e m から F a s c a t (登録商標) 4201 として商業的に入手可能) を添加し、その混合物を油浴を用いて155℃の内部温度まで加熱した。60 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で9時間保持した。冷却の際に、反応生成物を透明な液体として得た。分析データを表1に要約する。

10

【0190】

実施例2：

アジピン酸、ペンタエリトリトール及び1, 4-シクロヘキサンジオールから形成されるポリエステル

58.2 g (0.40 モル) のアジピン酸、22.6 g (0.17 モル) のペンタエリトリトール及び22.8 g (0.16 モル) の1, 4-シクロヘキサンジオールを、実施例1で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.1 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて135℃の内部温度まで加熱した。70 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で4時間保持した。冷却することにより、透明で、非常に粘性のある液体として超分岐ポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

20

【0191】

実施例3：

アジピン酸、ペンタエリトリトール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

55.6 g (0.38 モル) のアジピン酸、21.6 g (0.16 モル) のペンタエリトリトール及び22.8 g (0.16 モル) の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例1で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.1 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて135℃の内部温度まで加熱した。60 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で4.5時間保持した。室温まで冷却することにより、透明で、非常に粘性のある液体としてポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

30

【0192】

実施例4：

無水フタル酸、ペンタエリトリトール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

55.9 g (0.38 モル) の無水フタル酸、21.4 g (0.16 モル) のペンタエリトリトール及び22.7 g (0.16 モル) の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例1で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.1 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて150℃の内部温度まで加熱した。60 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で4時間保持した。冷却することにより、透明な固体の形態において超分岐ポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

40

【0193】

実施例5：

無水フタル酸、ペンタエリトリトール及び1, 4-シクロヘキサンジオールから形成さ

50

れるポリエステル

59. 1 g (0.40 モル) の無水フタル酸、15.4 g (0.11 モル) のペンタエリトリトール及び25.5 g (0.16 モル) の1,4-シクロヘキサンジオールを、実施例1で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.1 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて150℃の内部温度まで加熱した。70 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で7時間保持した。冷却することにより、透明な固体の形態において超分岐ポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

【0194】

実施例6：

コハク酸、無水フタル酸、ブタンジオール及びトリグリセロールから形成されるポリエステル

150 g (1.27 モル) のコハク酸、8.2 g (0.055 モル) の無水フタル酸、163.6 g (0.55 モル) のブタンジオール及び265.4 g (1.105 モル) のトリグリセロール (Polyglycerol-3, Solvay) を、攪拌器、内部温度計、ガス注入チューブ、還流冷却器及び冷却トラップとの真空接続を装備した1000 ml の4つ口ガラスフラスコに充填した。窒素の緩流下で、1000 ppm の硫酸 (0.42 ml の2%水溶液の形態) を添加し、反応混合物を油浴を用いて130℃の内部温度まで加熱した。20 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で15時間保持した。冷却により、透明な固体の形態のポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

【0195】

実施例7：

アジピン酸、トリメチロールプロパン及び1,4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

233.8 g (1.6 モル) のアジピン酸、118.1 g (0.88 モル) のトリメチロールプロパン及び22.8 g (0.16 モル) の1,4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例6で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.41 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて115℃の内部温度まで加熱した。100 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で5.5時間保持した。冷却することにより、透明な粘性の液体として生成物を得た。分析データを表1に要約する。

【0196】

実施例8：

アジピン酸、ペンタエリトリトール及び1,4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

233.8 g (1.6 モル) のアジピン酸、119.8 g (0.88 モル) のペンタエリトリトール及び63.5 g (0.44 モル) の1,4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例6で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.42 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて115℃の内部温度まで加熱した。100 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で4時間保持した。冷却することにより、透明な非常に粘性のある液体としてポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

【0197】

実施例9：

1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、トリメチロールプロパン及び1,4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

1480 g (9.6 モル) のシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、354.2 g (2.6 モル) のトリメチロールプロパン及び761.4 g (5.3 モル) の1,4-シクロヘキサンジメタノールを、攪拌器、内部温度計、ガス注入チューブ、還流冷却器

10

20

30

40

50

及び冷却トラップとの真空接続を装備した4 lの4つ口ガラスフラスコに充填した。窒素の緩流下で、2.6 gのジ-n-ブチルスズ酸化物の添加し、反応混合物を油浴を用いて115℃の内部温度まで加熱した。110 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で10時間保持した。冷却することにより、透明な固体として生成物を得た。分析データを表1に要約する。

【0198】

実施例10：

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、グリセロール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

1790 g (11.6 モル) のシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、588 g (6.39 モル) のグリセロール及び460.7 g (3.2 モル) の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例9で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。2.8 gのジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて150℃の内部温度まで加熱した。100 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で12時間保持した。冷却することにより、透明な固体として超分岐ポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

【0199】

実施例11：

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ペンタエリトリトール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

1480 g (9.6 モル) のシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、719 g (5.3 モル) のペンタエリトリトール及び381 g (2.6 モル) の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例9で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。2.6 gのジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて150℃の内部温度まで加熱した。200 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で11時間保持した。冷却することにより、透明な固体として超分岐ポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

【0200】

実施例12：

アジピン酸、グリセロール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

233.8 g (1.6 モル) のアジピン酸、81 g (0.88 モル) のグリセロール及び63.5 g (0.44 モル) の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例6で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.38 gのジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて130℃の内部温度まで加熱した。110 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で8時間保持した。冷却することにより、透明な粘性のある液体として超分岐ポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

【0201】

実施例13：

コハク酸、トリメチロールプロパン及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

188.9 g (1.6 モル) のコハク酸、118.1 g (0.88 モル) のトリメチロールプロパン及び63.5 g (0.44 モル) の1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例6で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.37 gのジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて130℃の内部温度まで加熱した。110 mバールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で8時間保持した。冷却することにより、透明な粘性のある液体として超分岐ポリエステルを得た。分析データを表1に要約する。

【0202】

実施例 14 :

コハク酸、グリセロール及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

188.9 g (1.6 モル) のコハク酸、40.5 g (0.44 モル) のグリセロール及び 126.9 g (0.88 モル) の 1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例 6 で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.36 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて 130℃ の内部温度まで加熱した。200 m バールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で 5 時間保持した。冷却することにより、透明な非常に粘性のある液体としてポリエステルを得た。分析データを表 1 に要約する。

10

【0203】

実施例 15 :

コハク酸、グリセロール及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

377.9 g (3.2 モル) のコハク酸、162.1 g (1.76 モル) のグリセロール及び 126.9 g (0.88 モル) の 1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例 6 で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.67 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて 140℃ の内部温度まで加熱した。300 m バールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で 3 時間保持した。冷却することにより、透明な粘性のある液体としてポリエステルを得た。分析データを表 1 に要約する。

20

【0204】

実施例 16 :

コハク酸、ペンタエリトリトール及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

188.9 g (1.6 モル) のコハク酸、119.8 g (0.88 モル) のペンタエリトリトール及び 63.45 g (0.44 モル) のシクロヘキサンジメタノールを、実施例 6 で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.37 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて 125℃ の内部温度まで加熱した。200 m バールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で 3 時間保持した。冷却することにより、透明な固体としてポリエステルを得た。分析データを表 1 に要約する。

30

【0205】

実施例 17 :

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、エトキシ化ペンタエリトリトール及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

246.7 g (1.6 モル) のシクロヘキサノン-1, 2-ジカルボン酸無水物、80 g (0.1 モル) のエトキシ化ペンタエリトリトール (Perstorp からの Poliol PP (登録商標) 150) 及び 126.9 g (0.88 モル) の 1, 4-シクロヘキサンジメタノールを、実施例 6 で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.44 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて 135℃ の内部温度まで加熱した。150 m バールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で 11 時間保持した。冷却することにより、透明な固体として生成物を得た。分析データを表 1 に要約する。

40

【0206】

実施例 18 :

1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、エトキシ化トリメチロールプロパン及び 1, 4-シクロヘキサンジメタノールから形成されるポリエステル

246.7 g (1.6 モル) のシクロヘキサノン-1, 2-ジカルボン酸無水物、242 g (0.88 モル) のエトキシ化トリメチロールプロパン (Lupranol (登録商

50

標) VP9236, Elastogran GmbH) 及び 63.45 g (0.44 モル) の 1, 4-シクロヘキサジメタノールを、実施例 6 で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.55 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて 150 °C の内部温度まで加熱した。400 m バールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で 11.5 時間保持した。冷却することにより、透明な固体として生成物を得た。分析データを表 1 に要約する。

【0207】

実施例 19 :

無水フタル酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物及びエチレングリコールから形成されるポリエステル

10

30.0 g (0.203 モル) の無水フタル酸、77.8 g (0.405 モル) の 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物及び 45.7 g (0.737 モル) のエチレングリコールを、実施例 1 で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.1 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて 120 °C の内部温度まで加熱した。20 m バールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で 7.5 時間保持した。冷却することにより、透明な固体として超分岐ポリエステルを得た。分析データを表 1 に要約する。

【0208】

実施例 20 :

無水フタル酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物及びエチレングリコールから形成されるポリエステル

20

60.0 g (0.405 モル) の無水フタル酸、38.9 g (0.203 モル) の 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物及び 45.7 g (0.737 モル) のエチレングリコールを、実施例 1 で特定し、窒素ガスを供給した反応容器に充填した。0.1 g のジ-n-ブチルスズ酸化物の添加後に、この混合物を油浴を用いて 120 °C の内部温度まで加熱した。20 m バールの減圧を適用し、反応の間に形成した水を分離した。反応混合物を、上記の温度及び気圧で 6 時間保持した。これにより、透明な固体として超分岐ポリエステルを得た。分析データを表 1 に要約する。

【0209】

第 1 表 : 本発明によるポリエステル

30

【表 1】

実施例番号	M _w / M _n (GPC)	ガラス転移温度 (T _g , °C)	酸価 (mg KOH/g)	OH価 (mg KOH/g)
1	4050 / 2110	54,0	89	124
2	5220 / 1750	-16,9	136	269
3	15130 / 2830	-21,6	101	223
4	4980 / 1840	54,0	58	n.b
5	3080 / 1490	55,0	77	n.b
6	11900 / 3020*	n.b.	18	n.b
7	13190 / 3020	-25,0	92	n.b
8	10480 / 2520	-19,4	131	317
9	1360 / 1040	n.b.	137	78
10	2580 / 1320	28,3	160	187
11	3330 / 1410	51,0	92	149
12	12640 / 2940	-24,1	99	154
13	18030 / 3170	-26,0	87	144
14	2520 / 960	-10,0	136	125
15	1360 / 640	-23,3	196	257
16	2130 / 980	1,9	118	333
17	1840 / 700	5,0	168	n.b
18	1700 / 740	n.b.	37	n.b
19	1830 / 1290*	16,9	220	152
20	1840 / 1290*	1,6	145	164

【0210】

n. d. = 測定されない

本発明による生成物の分析：

ポリエステルは、屈折率検出器を用いてゲル透過クロマトグラフィーにより分析した。用いる移動相はテトラヒドロフラン、又は標識*されたモル質量の場合はヘキサフルオロイソプロパノールであり、分子量を決定するのに用いる標準はポリメチルメタクリル酸塩 (PMMA) であった。

【0211】

ガラス転移温度は、第二の加熱曲線カーブが上昇したカーブである、示差走査熱量測定法により測定した。

【0212】

酸価及びOH価は、DIN 53240、パート2に従って本明細書中で決定した。

【0213】

実施例21～31：

塗料製剤における本発明によるポリエステルの使用

塗料の製造：

10

20

30

40

50

全ての塗料混合物は、室温でのアルコール基に対するイソシアネート基の化学量論比を用いて製造した。

【0214】

粘性は、ISO 2431 及び DIN 4 カップにおける EN 535 に従って、20 秒のフロー時間に調節した。塗料は、箱型コーティングバーを用いて、室温でシート金属基板上にナイフコーティングし、180 μm の湿潤膜厚を得た。乾燥後の塗料膜厚は、平均で約 40 μm であった。

【0215】

考慮する比較例は、商業用原材料から得られる塗料であった。

【0216】

表 2 は、本発明による実施例の組成物及び比較塗料の概観を与える。

【0217】

試験方法：

23 $^{\circ}\text{C}$ 、50 % 相対大気湿度の、環境が制御された部屋において塗装したシートを 24 時間保存した後に、塗料特性を調べた。

【0218】

室温、80 $^{\circ}\text{C}$ 及び 130 $^{\circ}\text{C}$ での硬化の後に、調べた全ての塗料は、澄んでおり且つ透明であった。130 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間硬化した後に、調べた全ての塗料は、アセトン二重摩擦 (double-rub) 試験において少なくとも 100 二重摩擦を与えた。

【0219】

フロー時間：室温で、ISO 2431 及び DIN 4 における EN 535 に基づいて測定。報告した結果は、フローの始まりから液体のストリング (string) の破壊までの時間 (秒) である。

【0220】

アセトン二重摩擦試験：アセトン浸漬綿パッドを、塗料コートがシート金属までこすり落とされるまで、手により前後のストロークで擦った。これを達成するのに必要とした二重摩擦の数を報告する。100 摩擦で、試験を終わりにした。

【0221】

Erichsen カッピング：DIN EN ISO 1520 のカッピング試験 (mm のカッピング)。

【0222】

硫酸を用いた Etch 試験：ピペットを用いて 25 μm の液滴を、勾配オープンシートに適用し、勾配オープン中で 30 分間 30 ~ 75 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した。金属シートをその後水で洗い落とし、乾燥した。報告した結果は、初期のエッチングが目で観察された最も低い温度である。

【0223】

DIN 53151 のクロスカットを用いた接着、評価 0 は最も優れたスコアを表し、評価 5 は最も悪いスコアを表す。この関連においては、Goldberg and Streiberger, BASF Handbuch Lackiertechnik, Vincentz-Verlag Hannover, 2002、ページ 395 も参照のこと。

【0224】

不揮発分 (NVC)：1 g の塗料混合物を、強制空気オープンにおいて 125 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間乾燥させ、残留物の重量を、初期値と比較して決定した (= 100 %)。

【0225】

DIN EN ISO 1522 に基づいた、Konig 振り子減衰 (スイングの数)。

【0226】

スクラブ試験、スコッチブライト試験における引っかかり抵抗性：ファイバーウェブ (Scotchbrite (登録商標), 7448 タイプ S 超微細) を、両面接着テープを用いて、500 g の仕上げハンマーの先端に付着させた。ハンマーを 2 つの指によりシャ

10

20

30

40

50

フトの末端で保持し、ティピング及び力の追加の適用をせずに、単一の前後のストロークを用いて、塗料フィルム上で直線的に前後に引いた。50回の前後ストローク、その後の強制空気オーブンにおける60℃での60分間の加熱（リフロー）、及び23℃、50%相対大気湿度での4時間の保存の後に、摩耗の方向に対して直角に光沢を測定した。ファイバーウェブを、各試験の後に新しいウェブにより置き換えた。

【0227】

光沢測定：60°の入射角での、光沢計MikroTRI-Gloss。

【0228】

130℃の硬化温度での塗料調査の結果

一般的に、超分岐ポリエステルの使用は、相当な弾力性及びクロスカット接着性と共に硬度の向上をもたらし、そして化学的耐性を全く落とさずに引っかかり抵抗性の向上をもたらす（表3を参照）。比較例21（その非常に優れた柔軟性（Ericksenカップリング）に関して注目すべき塗料系）及び実施例22の直接的な比較において、ポリアクリル酸塩ポリオールを本発明の超分岐ポリエステルで置き換えることにより、向上した弾力性と併せてより大きな硬度がもたらされる。引っかかり抵抗性及び50回の前後ストロークの後のリフローにおける向上が、同様に存在する。

10

【0229】

HDIをベースとするポリイソシアネートをより硬いIPDIをベースとするイオシアネートに置き換えることにより、硬度が、相当な弾力性及びクロスカット接着性と共に顕著に増大し、向上した引っかかり抵抗性及び向上した酸抵抗性が見出される（実施例23）。超分岐ポリイソシアネート架橋剤の添加は同様に、引っかかり抵抗性を更に向上させる（実施例24）。

20

【0230】

実施例25（比較）及び26において、結合剤混合物においても同様に、アクリル酸塩成分を本発明のポリエステルに置き換えることにより、硬度、柔軟性、化学的抵抗性及び引っかかり抵抗性に関して、コーティング性能の明確な増大を達成できることが明らかになる。

【0231】

実施例29～31は、従来のポリエステルをベースとする塗料系（比較例28）と比較して、硬度、柔軟性及び接着性に関して、実質的に向上した性能を達成できることを示す。引っかかり抵抗性の場合も同様に、アクリル酸塩をベースとする系を超えて、明確な有利な証拠が存在する（比較例27）。

30

【0232】

80℃の硬化温度での塗料調査の結果

結合剤として本発明のポリエステルを用いた系は、実施例22を除いた本発明による全ての実施例において、80℃での30分間の硬化に関するアセトン二重摩擦試験において100の値を与える。酸抵抗性は、比較例より一貫して優れており、引っかかり抵抗性も顕著に向上する。

【0233】

【表 2】

第2表：塗料系の組成物、初期の重量 (g)

実施例	21 (比較)	22	23	24	25 (比較)	26	27 (比較) 28 (比較)	29	30	31
Macrynal SM 636/70BAC	93,3			31,1	32,0		71,4	35,7		
Macrynal SM 600/60XBAC					48,0	48,0				
Desmophen 680 BA							85,7			
実施例11からのポリエステル 酢酸ブチル中で50%		143,3	80,8	47,5						
実施例11からのポリエステル 酢酸ブチル中で60%						33,8		37,8	89,7	
実施例9からのポリエステル 酢酸ブチル中で60%										85,6
Basonat HI 100	30,0	30,0		10,0						
Vestanat T 1890					36,8	36,8	42,1	27,3	42,1	50,0
Basonat HYB			50,0	29,4						25,0
酢酸ブチル	75,0	38,5	74,4	65,0	49,0	41,0	53,0	36,0	38,0	50,0
nFA [%]	51,3	48,0	34,3	40,0	46,4	46,9	47,4	53,1	50,2	46,8
フロー時間 [s]	20,0	20,3	20,0	20,3	19,8	20,0	20,2	20,1	19,7	20,0
										19,6

【 0 2 3 4 】

10

20

30

40

【表 3】

第3表：130℃で30分間硬化した後の塗料調査

実施例	21 (比較)	22	23	24	25 (比較)	26	27 (比較)	28 (比較)	29	30	31
振り子硬度	148	156	162	156	146	151	149	136	149	159	166
Erichsenカッピング [mm]	8,6	8,8	8,2	7,8	4,8	6,0	1,9	0,5	3,8	0,6	0,1
クロスカット [比]	0,5	0	0	0	4	4,5	5	5	2	3	5
Etch試験硫酸 [°C]	49	46	54	52	51	54,5	64,5	63,5	68	65,5	57
スクラブ試験50DS*、光沢60℃	19,5	32,6	30,4	34,2	19,2	36,1	27,0	13,5	41,1	41,4	31,0
スクラブ試験50DS、リフロー											
光沢60℃	31,4	38,3	34,9	38,6	19,6	38,7	28,8	15,7	43,9	43,1	31,2

第4表：80℃で30分間硬化した後の塗料調査

実施例	21 (比較)	22	23	24	25 (比較)	26	27 (比較)	28 (比較)	29	30	31
振り子硬度	135	99	138	151	144	142	144	139	144	137	140
Erichsenカッピング [mm]	8,9	>9,0	9,0	8,7	0,5	6,7	0,1	0,3	0,5	0,1	0,2
クロスカット [比]	0	2	5	0,5	5	5	5	5	5	5	5
アセトン 前後 ストローク試験 [ストローク]	30	88	100	100	18	100	16	64	100	100	100
Etch試験硫酸 [°C]	43,0	44,0			44,0	46,0	49,5	62,5	58,5	54,0	48,5
スクラブ試験50DS、光沢60℃	6,3	26,8	22,6	20,2							
スクラブ試験50DS、リフロー											
光沢60℃	6,6	26,8	26,6	23,8							

DS=ダブル (すなわち、前後) ストローク

【0235】

用いる成分：

10

20

30

40

50

－ Macrynall（登録商標）SM636／70BAC、UCB、アクリル酸塩ポリオール、酢酸ブチル中で70%、135 KOH／gのOH価。

【0236】

－ Macrynall（登録商標）SM600／60XBAC、UCB、ポリアクリル酸塩ポリオール、キシレン／ブチル酢酸塩中で60%、約100 mg KOH／gのOH価。

【0237】

－ Desmophen（登録商標）680BA、Bayer AG、分岐ポリエステル、酢酸ブチル中で70%、約73 mg KOH／gのOH価。

【0238】

－ Basonat（登録商標）HI 100、BASF AG、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づいたポリイソシアネート（イソシアヌレート）、約22.0%のNCO含量。

【0239】

－ Vestanat（登録商標）T 1890、Degussa AG、イソホロンジイソシアネートに基づいたポリイソシアネート（イソシアヌレート）、酢酸ブチル／Solivesso 100中で70%、約12.0%のNCO含量。

【0240】

－ Basonat（登録商標）HYB、BASF AG、超分岐ポリイソシアネート、酢酸ブチル中で60%。約7.2%のNCO含量。

【0241】

本発明の高度分岐又は超分岐ポリエステルを用いた印刷用インク

印刷用インクの性質を、異なる印刷媒体に対する接着性に基づいて決定した。

【0242】

接着テープ強度測定方法

「接着テープ強度」試験方法を、印刷媒体に対する印刷用インクのフィルムの接着性を決定するのに用いる。

【0243】

試料製造

インク（印刷粘度に希釈）を特定の媒体上に印刷し、又は6 μmのドクターブレードを用いて適用する。

【0244】

試験手順

19 mmの幅の接着テープ（Tesa（登録商標）、Article BDF4102、Beiersdorf AG）の細長い一片を、印刷用インクのフィルムに付着させ、均一に押し、10秒後に再びはがす。毎回テープの新しい細長い一片を用いて、この操作を試験片上での同じ部位で4回繰り返す。それぞれのテープの細長い一片を、その後白色の紙に付着させ、或いは白色のインク場合には黒い髪に付着させる。インクの適用の直後に、この試験を実施する。

【0245】

評価

試験片の表面の損傷を検査する。得点は、1（非常に悪い）～5（非常に優れている）である。

【0246】

以下の処方（重量により分ける）を例として選択した：

標準的処方A（比較）

70.0 顔料調製物（BASF Drucksysteme）

8.0 ニトロセルロース（Wolff）

1.0 オレイン酸アミド（Croda）

0.5 PEワックス（BASF AG）

2. 0 ジブチルフタル酸塩 (Brenntag)
 12. 5 エタノール
 6. 0 従来のポリウレタン PUR 7317 (BASF)
 処方1 (本発明による)
 70. 0 顔料調製物 (BASF Drucksysteme)
 8. 0 ニトロセルロース (Wolf)
 1. 0 オレイン酸アミド (Croda)
 0. 5 PEワックス (BASF AG)
 2. 0 ジブチルフタル酸塩 (Brenntag)

12. 5 エタノール

10

6. 0 実施例12からのポリマー (第1表) (エタノール中の75%強度溶液として)

第5表：実施例12 (第1表) からのポリマーとの比較における標準的結合剤
 【表4】

実施例	系	塗料基材 (フィルム)	
		ポリプロピレン	ポリアミド Emblem 1500
32 (比較)	標準的処方A	1	2
33 (本発明による)	処方1	4	5

20

【0247】

積層のコンポジット強度の決定：

印刷したポリマーフィルム、例えばポリアミド、ポリエチレン又はポリプロピレンフィルムを、他のタイプのフィルム、例えば金属箔又はポリマーフィルムに積層することにより、積層パッケージングを生成した。積層パッケージングとしての使用のためのこのような積層の重要な性能特性としては、標準貯蔵条件下での積層の強度だけでなく、厳しい条件下、例えば加熱又は滅菌した場合における積層の強度が挙げられる。

30

【0248】

本発明の印刷用インクの性質は、コンポジット強度を測定することにより評価した。コンポジット強度により、積層又は押し出しにより結合した、2つのフィルム又は金属箔の間の結合接着性の測定が意味される。

【0249】

測定及び試験装置：

Zwickからの引っ張り強度テスター

パンチ (punch) (幅：15mm)：

40

試料調整：

試験下での各物質の少なくとも2つの細長い一片 (15mmの幅) は、フィルムウェブに関して縦方向及び横方向にカットしなければならない。コンポジットを分離するために、穿孔した細長い一片の末端は、その物質が互いに別々になるまで、適切な溶媒 (例えば、2-ブタノ) 中に浸すことができる。その後、その片を再び慎重に乾燥させなければならない。

【0250】

試験手順：

離層した試験片の末端は、引っ張り強度テスター中に固定する。より伸縮性の低いフィルムは、上部のクランプに挿入すべきである。機械が起動したら、その片の末端は引っ張

50

りの方向に対して正しい角度で保持すべきであり、それにより一定の引っ張りを確実にする。引く速さは100mm/分であり、離れていない複合体に関して分離したフィルムの引く角度は90°である。

【0251】

評価：

コンポジット強度値は平均として読み取り、N/15mmで記録する。

【0252】

試料製造：

インク（印刷粘度に希釈）を特定の印刷基材であるポリアミド（Emb l e m 1500）上に印刷し、又は6μmのドクターブレードを用いて適用する。これと平行して、ポリエチレン積層フィルムを、接着剤／硬化剤混合物であるM o r f r e e A 415（接着剤）及びC90（硬化剤、R o h m & H a a s）（100：4の重量比）で被覆し、およそ6μm（約2.5g/m²に対応）の膜厚を得る。次に、2つのフィルムを共に押圧し、印刷用インク及び接着剤を接触させる。押圧後に、コンポジットフィルムを60℃で5日間保存する。

【0253】

実施例のために選択した処方（重量により分ける）は、以下の通りであった：

標準的処方B（比較）：

13.0 顔料H e l i o g e n（登録商標）B l u e D 7080（B A S F A G）

15.0 結合剤（ポリビニルブチラール）

3.0 接着剤（ポリエチレンイミン、B A S F A G）

69.0 エタノール

処方1（本発明による）

70.0 顔料調製物（B A S F D r u c k s y s t e m e）

8.0 ニトロセルロース（W o l f）

1.0 オレイン酸アミド（C r o d a）

0.5 P E ワックス（B A S F A G）

2.0 ジブチルフタル酸塩（B r e n n t a g）

12.5 エタノール

6.0 実施例12からのポリマー（第1表）（エタノール中の75%強度溶液として）

実施例34：ポリアミド／ポリエチレン積層に関するコンポジット強度値

コンポジット強度（N/15mm）：

標準的な系B（比較）： 3.93

処方1（本発明による）： 7.30

【手続補正書】

【提出日】平成24年3月30日(2012.3.30)

【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】

少なくとも1つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族ジカルボン酸（A₂）又はそれらの誘導体、及び、2つのOH基を含むが、更なる官能性を含まない、少なくとも1つの2価脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール（B₂）を、
a) 2超のOH基を含む、少なくとも1つのx価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール（C_x）（xは、2超の数である）、又は

b) 2 超の酸基を含む、少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族カルボン酸 (D_y) 又はそれらの誘導体 (y は、2 超の数である)、
 のいずれかと反応させることにより得られる、
 少なくとも 500 g / モルのポリエステル分子量 M_n 及び $1.2 \sim 10$ の多分散性 M_w / M_n を有し、分岐 (DB) の程度、つまり 1 分子あたりの樹枝状結合の平均数及び末端基の平均数が、20 % ~ 99 % であり、末端又はペンダントとして (pendently)、
少なくとも 6 個の官能性基を有し、且つ
 反応混合物における全ての要素の反応基の比を、ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 5 : 1 ~ 1 : 5 となるように選択され、かつ該反応が酸触媒の存在下に行われる、高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステル。

【請求項 2】

前記反応を、更なる官能基化した構成単位 E の存在下で反応させる、請求項 1 に記載のポリエステル。

【請求項 3】

c) 前記反応により得られる生成物をモノカルボン酸 F とその後に反応させる、請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル。

【請求項 4】

少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族ジカルボン酸 (A_2) 又はそれらの誘導体、及び
 2 つの OH 基を含む、少なくとも 1 つの 2 価脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (B_2) を、
 a) 2 超の OH 基を含む、少なくとも 1 つの x 価の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族アルコール (C_x) (x は、2 超の数である)、又は
 b) 2 超の酸基を含む、少なくとも 1 つの脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族カルボン酸 (D_y) 又はそれらの誘導体 (y は、2 超の数である)、
 のいずれかと反応させることを含んで成る、
反応混合物における全ての要素の反応基の比を、ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 5 : 1 ~ 1 : 5 となるように選択され、かつ該反応が酸触媒の存在下に行われる、請求項 1 に記載のポリエステルの製造するための方法。

【請求項 5】

前記反応を、更なる官能基化した構成単位 E の存在下で反応させる、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

c) 前記反応により得られる生成物をモノカルボン酸 F とその後に反応させる、請求項 4 又は 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 4 : 1 ~ 1 : 4 となるように、反応混合物中の反応基の比が選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 8】

ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 3 : 1 ~ 1 : 3 となるように、反応混合物中の反応基の比が選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 9】

モノカルボン酸 F が 8 ~ 20 の炭素原子を含む、請求項 3 に記載のポリエステル。

【請求項 10】

モノカルボン酸 F が、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、及びクロトン酸から成る群から選択される、請求項 3 に記載のポリエステル。

【請求項 11】

D I N 53240、パート 2 による酸価及び OH 価の合計が、最大で 500 mg K

OH/gである、請求項 1～3 及び 7～10 のいずれか一項に記載のポリエステル。

【請求項 12】

ガラス転移温度 T_g が $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ である、請求項 1～3 及び 7～11 のいずれか一項に記載のポリエステル。

【請求項 13】

ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 4：1～1：4 となるように、反応混合物中の反応基の比が選択される、請求項 4～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

ヒドロキシル基とカルボキシル基又はその誘導体とのモル比が 3：1～1：3 となるように、反応混合物中の反応基の比が選択される、請求項 4～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

モノカルボン酸 F が 8～20 の炭素原子を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 16】

モノカルボン酸 F が、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 α -クロロアクリル酸、及びクロトン酸から成る群から選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 17】

得られるポリエステルが、DIN 53240、パート 2 による酸価及び OH 価の合計が、最大で 500 mg KOH/g である、請求項 4～6 及び 13～16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

得られるポリエステルのガラス転移温度 T_g が $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ である、請求項 4～6 及び 13～16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

印刷用インクにおけるガラス転移温度 T_g が $-40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ である、請求項 1 に記載のポリエステルの使用。

【請求項 20】

コーティング物質、被覆又は塗料において、少なくとも 0°C のガラス転移温度 T_g を有する、請求項 1 に記載のポリエステルの使用。

【請求項 21】

接着剤における重付加又は重縮合ポリマーを製造するための、チキソトロップ剤又は構成単位としての、請求項 1 に記載のポリエステルの使用。

【請求項 22】

封止剤における重付加又は重縮合ポリマーを製造するための、チキソトロップ剤又は構成単位としての、請求項 1 に記載のポリエステルの使用。

【請求項 23】

キャストエラストマーにおける重付加又は重縮合ポリマーを製造するための、チキソトロップ剤又は構成単位としての、請求項 1 に記載のポリエステルの使用。

【請求項 24】

発泡体における重付加又は重縮合ポリマーを製造するための、チキソトロップ剤又は構成単位としての、請求項 1 に記載のポリエステルの使用。

【請求項 25】

少なくとも 1 つの請求項 1～3 及び 7～12 のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んで成るか、或いは請求項 1～3 及び 7～12 のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルから製造される重付加又は重縮合生成物を含んで成る、印刷用インク。

【請求項 26】

少なくとも 1 つの請求項 1～3 及び 7～12 のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んで成るか、或いは請求項 1～3 及び 7～12 のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルから製造される重付加又は重縮合生成物を含んで成る、接着剤。

【請求項 27】

少なくとも1つの請求項1～3及び7～12のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んで成るか、或いは請求項1～3及び7～12のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルから製造される重付加又は重縮合生成物を含んで成る、コーティング、被覆又は塗料。

【請求項 28】

少なくとも1つの請求項1～3及び7～12のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルを含んで成るか、或いは請求項1～3及び7～12のいずれか一項に記載の高官能性高度分岐又は超分岐ポリエステルから製造される重付加又は重縮合生成物を含んで成る、発泡体。

フロントページの続き

(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ベルント ブルフマン
ドイツ連邦共和国 フラインスハイム バーンホーフシュトラッセ 5 8

(72)発明者 ジャン＝フランソワ シュトゥンベ
フランス国 ストラスブール リュ ド グレスヴィラー 1 0

(72)発明者 ハラルト シューファー
ドイツ連邦共和国 マンハイム シャウエンブルクヴェーク 2 4

(72)発明者 ジョエル ベダ
フランス国 オッフENDORF リュ ド ラ タンシュ 1 0

Fターム(参考) 4J029 AA01 AB01 AD01 AD02 AD03 AD07 AE11 AE13 BA01 BA02
BA03 BA04 BA05 BA08 BA09 BA10 BF09 BF10 BF18 BF26
CA02 CA03 CA04 CA05 CA06 CA09 CB04 CB05 CB06 CD03
FC02 FC03 FC04 FC05 FC07 FC08 FC12 FC14 FC32 FC35
FC36 HA01 HB01 HB06
4J038 DA162 DB002 DD051 DG262 DJ002 GA02 GA03 GA06 GA08 GA11
GA13 KA04 MA13 MA14 MA15 MA16 NA13 NA23
4J039 AB12 AE06 BA04 BA06 BA13 BA16 BC07 BC09 BC20 BC32
BC39 BE01 BE02 BE12 EA10 EA23 FA02 GA34
4J040 EB132 EC002 ED031 EF282 EH002 GA05 GA07 GA08 GA13 GA20
GA23 GA24 GA25 KA16 LA01 LA02 LA06 LA08