

(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2005-522554
(P2005-522554A)

(43) 公表日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl.⁷
C09D 183/04F I
C09D 183/04テーマコード (参考)
4J038

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2003-584178 (P2003-584178)	(71) 出願人	591063187
(86) (22) 出願日	平成15年4月7日 (2003.4.7)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年11月30日 (2004.11.30)		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/003589		番地なし)
(87) 国際公開番号	W02003/087229		D-51368 Leverkusen,
(87) 国際公開日	平成15年10月23日 (2003.10.23)		Germany
(31) 優先権主張番号	102 17 202.1	(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成14年4月18日 (2002.4.18)		弁理士 青山 稜
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100088801
			弁理士 山本 宗雄
		(74) 代理人	100126789
			弁理士 後藤 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応器用粘着防止コーティング

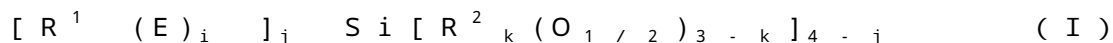
(57) 【要約】

本発明は、粘着防止コーティングとしての特定のゾル ゲル材料を含有する特定の組成物の使用方法、並びに疎水性ゾル ゲル材料を含有する粘着防止コーティングを有することを特徴とするポリマー、特にゴムを製造および加工するための装置に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーを製造および加工する装置における粘着防止コーティングとしての式 (I)



(式中、i は 0 または 1 であり、

j は 1、2 または 3 であり、

k は 0、1 または 2 であり、

E は酸素または硫黄であり、

R¹ は任意に置換アルキルまたはアリール基、あるいはブリッジするアルキレンまたはアリーレン基であり、

R² は任意に置換アルキルまたはアリール基である)

の少なくとも 1 つの構造要素を含有する組成物の使用方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の粘着防止コーティングを有することを特徴とするポリマーを製造および加工する装置。

【請求項 3】

請求項 1 記載の粘着防止コーティングを有することを特徴とするゴムを製造および加工する装置。

【請求項 4】

ポリマーを製造および加工するための請求項 2 記載の装置の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粘着防止コーティングとしての特定のゾルゲル材料を含有する特定の組成物の使用方法、並びに疎水性ゾルゲル材料を含有する粘着防止コーティングを有することを特徴とするポリマー、特にゴムを製造および加工するための装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーの製造および加工は、しばしば、使用した出発材料、単離されるべき生成物または補助剤 (添加剤) の付着を伴う。このような付着により、例えば、化学反応装置を通る熱の伝達を著しく低下させ、多くの場合、たった 1 つのバッチ終了毎に完全な洗浄を行わなければならない。これは、特にプラントの運転停止のために非常にコストアップとなり、更に洗浄することがしばしばリスクとなり、従って、処分しなければならない廃棄物 (例えば、汚れた溶剤) を生じる。更に、上記付着自体が、所望の製品の品質にひどい悪影響を与えることがある。例えば、変色した付着物の溶解が、加熱された反応器壁の過熱のために、完全な製品に損傷を与えることがある。

【0003】

従って、前述のような理由のために、その目的は可能な限り、ポリマーの製造および加工に使用する装置への付着物を防止することである。例えば、特許文献 1 には、上記ポリマーの付着を低減する重合反応器の内壁用の保護コーティング (付着防止材料) が開示されている。上記保護コーティングは、アルキレンスルホン酸置換 (ヒドロキシ) ナフトールのアルカリ溶液を塗布することによって得られる。得られた保護コーティングは黄色から褐色であり、ポリ塩化ビニルに対して非常に有効であることが証明されている (1000 反応バッチ後、実際に付着物なし)。しかしながら、アクリロニトリルニトリルブタジエンスチレン (ABS) およびポリスチレンを製造する場合、上記反応器は、従来の方法では、50 および 150 の充填またはバッチそれぞれの後、洗浄しなければならない。上記反応器の洗浄なしに行うことができる規定数のバッチと同様に、上記特許文献 1 に記載の保護コーティングは、特に、各重合が行われた後、再生しなければなら

いという不都合を有する。

【0004】

更に、フルオロポリマーをベースとする材料、特にポリテトラフルオロエチレン（テフロン（登録商標））をベースとする材料を、粘着防止コーティングとして用いることができるが知られている。しかしながら、この種のポリマーは製造および使用方法が複雑である。適当な前処理なしには、それらを金属支持体、例えばスチール支持体（低密着性）に固定することはできない。多くの場合、これを達成するために、いくらかの付加的な密着性促進コーティングが必要である。更に、上記ポリマーは、強い溶媒、例えばハロゲン化炭化水素によって、しばしば初期溶解（膨潤）を起こし、結果としてゴムの製造および加工に関しては多くの場合使用することができない。

10

【特許文献1】欧州特許第0 8 4 7 4 0 4号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の目的は、各製造または加工工程の後に再生する必要のない適当なコーティングを適用することによってポリマーの付着を大きく低減または防止する、ポリマーを製造および加工するための装置を提供することである。

【0006】

特に、本発明の目的は、ゴムを製造および加工するのに対応して装備した装置を提供することである。ゴムは対応する装置の内壁に付着する非常に高い傾向を有するため、技術的解決のため最も強く要求されている。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記装置を疎水性ゾルゲル材料でコーティングすることによって、ポリマー、特にゴムの付着が非常に簡単に、かつ有効に防止されることを驚くべきことに見出した。本技術分野での状況と対比すると、上記コーティングは加工工程（重合）毎に新しく適用する必要がなく、それ自体、適用することが非常に簡単である。上記コーティングは無色であり、化学的装置に通例用いられている材料、例えばスチールまたはエナメルに対して良好に密着し、それによって、製造または加工された製品の汚染を防止する。

【0008】

従って、本発明は、粘着防止コーティングとしての特定のゾルゲル材料を含有する特定の組成物の使用方法、並びに疎水性ゾルゲル材料を含有する粘着防止コーティングを有することを特徴とするポリマー、特にゴムを製造および加工するための装置を提供する。

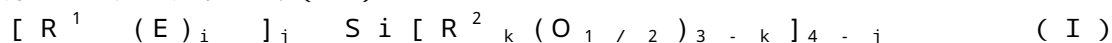
30

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に用いられる疎水性ゾルゲル材料は、低分子量化合物、例えばケイ素アルコキシドの加水分解および縮合反応により得られる、実質的に3次元架橋した、有機変性した、アモルファスガラスである。加水分解および縮合に次いで、本発明の疎水性ゾルゲル材料は、好ましくは以下の式（I）：

40



（式中、iは0または1であり、

jは1、2または3であり、

kは0、1または2であり、

Eは酸素または硫黄であり、

R¹は任意に置換アルキルまたはアリール基、あるいはブリッジするアルキレンまたはアリーレン基であり、

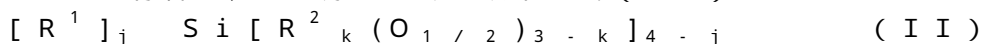
R²は任意に置換アルキルまたはアリール基である）

の少なくとも1つの構造要素を有する。

【0010】

50

上記ゾル ゲル材料は、より好ましくは以下の式 (I I) :



(式中、j は 1、2 または 3 であり、

k は 0、1 または 2 であり、

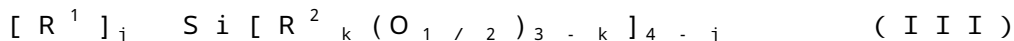
R¹ はブリッジする C₁ ~ C₈ アルキレン基であり、

R² は任意に置換アルキルまたはアリール基である)

の構造要素を有する。

【 0 0 1 1 】

上記ゾル ゲル材料は、より好ましくは以下の式 (I I I) :



10

(式中、j は 1 であり、

k は 0、1 または 2 であり、

E は酸素または硫黄であり、

R¹ はブリッジする C₁ ~ C₄ アルキレン基であり、

R² はメチルまたはエチル基である)

の構造要素を有する。

【 0 0 1 2 】

R¹ がアルキレン基である上記式 (I)、(I I) および (I I I) のゾル ゲル材料を製造するためには、多官能性オルガノシランを用いることが好ましい。本発明に用いるためには、これらは、加水分解性基および/または縮合架橋基を含有する少なくとも 2 つのケイ素原子が、それぞれの場合に少なくとも 1 つの Si、C 結合、好ましくは少なくとも 1 つのアルキレン基 (C H₂) によって、上記ケイ素原子を結合する構造ユニットに結合することを特徴とするモノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーである。加水分解性基および/または縮合架橋基を含有する少なくとも 3 つ、またはそれ以上の少なくとも 4 つのケイ素原子を有する多官能性オルガノシランが特に好ましい。加水分解および縮合に次いで、結果的に前述の式 (I)、(I I) および (I I I) 中の基 Si (O_{1/2}) を提供する特に好適な加水分解性基は、アルコキシまたはアリールオキシ基であり、好ましくはアルキルオキシ、例えばメチルオキシ、エチルオキシ、プロピルオキシまたはブチルオキシであってもよい。縮合架橋基は、特に好ましくはシラノール基 (Si - OH) である。本発明に用いられる結合する構造ユニットとして、個々の原子および分子の両方であってもよい。分子構造ユニットは例えば、直鎖状または分岐状 C₁ ~ C₂₀ アルキレン鎖、C₅ ~ C₁₀ シクロアルキレン基或いは C₆ ~ C₁₂ 芳香族基、例えばフェニル、ナフチルまたはビフェニル基であってもよい。上記基は単置換または多置換であってもよく、特に上記分子鎖または環内にヘテロ原子、例えば Si、N、P、O または S を含有していてもよい。

20

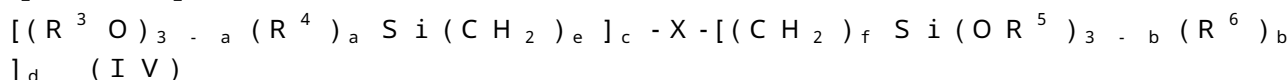
30

【 0 0 1 3 】

上記多官能性オルガノシランの結合する構造ユニットが直鎖状、分岐状、環状またはかご状 (c a g e - f o r m) カルボシラン、カルボシロキサンまたはシロキサンから成る場合、特定の耐化学薬品性を有するコーティングが得られる。そのような多官能性オルガノシランの例は、以下の式 (I V)、(V) および (V I) により表される。

40

【 0 0 1 4 】



(式中、R³、R⁴、R⁵ および R⁶ は互いに独立して、C₁ ~ C₈ アルキル基またはフェニル基、好ましくはメチル、エチルまたはフェニル基であり、

a および b は互いに独立して、0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 であり、

c および d、e および f それぞれは、互いに独立して、1 以上、好ましくは 2 以上であり、

X は、ブリッジする構造ユニットとしての、直鎖状、分岐状、環状またはかご状シロキサン、カルボシランまたはカルボシロキサン、好ましくは環状またはかご状シロキサン、

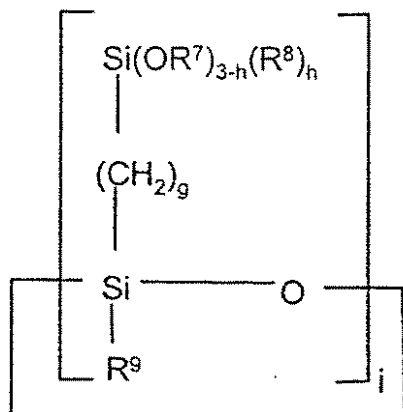
50

カルボシランまたはカルボシロキサンである)

【0015】

一般式(V)：

【化1】



(V)

10

(R⁷、R⁸ および R⁹ は互いに独立して、C₁ ~ C₄ アルキル基であり、

h は 0、1 または 2、好ましくは 0 または 1 であり、

g は 1 ~ 4 の整数、好ましくは 2 であり

i は 3 ~ 10 の整数、好ましくは 4、5 または 6 である)

20

の環状カルボシロキサンが特に好ましい。

【0016】

環状カルボシロキサンの例は、R¹⁰ がメチルまたはエチルである、以下の式(VI a) ~ (VI e)：

(VI a) シクロ {OSi[(CH₂)₂Si(OH)(CH₃)₂]}₄

(VI b) シクロ {OSi[(CH₂)₂Si(OR¹⁰)(CH₃)₂]}₄

(VI c) シクロ {OSi[(CH₂)₂Si(OH)₂(CH₃)]}₄

(VI d) シクロ {OSi[(CH₂)₂Si(OR¹⁰)₂(CH₃)]}₄

(VI e) シクロ {OSi[(CH₂)₂Si(OR¹⁰)₃]}₄

の化合物であってもよい。

30

【0017】

国際公開第WO 98/52992号(第2頁)に記載の前述の環状カルボシロキサンのオリゴマーはもちろん、多官能性オルガノシランとして本発明の方法に用いてもよい。異なる環状モノマーカルボシロキサンまたは他のオリゴマーカルボシロキサンの混合物を用いることもできる。

【0018】

上記ゾルゲルコーティング溶液は、水および要すれば触媒を加えることによって上記加水分解および/または縮合反応を開始した後、例えば溶液中に好適な低分子量化合物を混合することによって調製する。そのようなゾルゲル法は、原則として当業者に公知である。例えば、多官能性オルガノシランおよびオルガノシロキサンの合成並びに、それによって上記式(III)のゾルゲル材料を得ることができる対応するゾルゲルコーティング溶液の調製方法が、欧州特許第A 0 7 4 3 3 1 3号、欧州特許第A 0 7 8 7 7 3 4号および国際公開第WO 98/52992号に開示されている。

40

【0019】

本発明のゴムを製造および加工するための装置は、

a) 適当なゾルゲルコーティング溶液を通例の方法によって塗布する工程、

b) 揮発性成分、例えば溶媒および縮合生成物を蒸発する工程、および

c) 要すれば高温で硬化して、最終的に疎水性ゾルゲル材料のコーティングを提供する工程

によって製造される。

50

【0020】

塗布は、如何なる通例の方法、例えば浸漬 (dipping)、噴霧 (spraying)、流し塗り (flooding)、スピンコーティング、ナイフコーティングまたは流し込み (pouring) によって行ってもよく、基材の表面全体または表面の一部のみを被覆してもよい。ゾル ゲルコーティング溶液を用いることにより、その標準的に低い粘度および良好なスチールへの密着性のために、複雑な形状を有するゴムを製造および加工するための装置の内側を被覆することができるという特定の優位性を有する。例えば、存続する反応器および/またはパイプラインは、上記ゾル ゲルコーティング溶液をそれらに通し、揮発性成分を蒸発し、要すれば、例えば、空気または不活性ガス (例えば、窒素) の熱風により硬化することによって被覆することができる。そのようなコーティングの適用に関しては、例えば、オーガニック・コーティングス (Organic Coatings) : サイエンス・アンド・テクノロジー (Science and Technology)、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons)、1994年、第22章、第65~82頁参照。

10

【0021】

例えば、接着性プライマーを塗布することによって上記装置を前処理する必要はほとんどないので、塗布は、被覆する表面の適当な洗浄の後、直接行ってもよい。

【0022】

本発明の装置を構成してもよい典型的材料は、金属またはエナメル、好ましくは鉄を含む金属性材料、特に好ましくはスチールである。

20

【0023】

疎水性ゾル ゲル材料を有する本発明の装置は、ゴム、例えばブチルゴム、プロモブチルゴム、クロロブチルゴム、ポリブタジエン、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素化アクリロニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン酢酸ビニルゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴムを製造および加工するのに特に好適である。

【0024】

特に好ましくは、ポリブタジエン、クロロプレンゴムおよびエチレンプロピレンゴム並びにブチルゴムを製造および加工するのに用いることができる。

【0025】

特に、以下のゴムが挙げられる。

30

【0026】

上記ゴムはすべての確立された方法によって製造されてもよく、それらの例には、以下に更に詳細に記載した方法がある。本発明に用いることができる溶媒の例には、有機化合物 (またはそれらの異性体混合物)、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、塩化メチレン、トルエンまたは工業用混合物、例えばエクソソル (Exxsol) 社製の DHN 50 (50~70重量%のnヘキサン+5~10重量%のシクロヘキサン+25~35重量%のメチルシクロペンタン、0~5重量%の2メチルペンタン、0~10重量%の3メチルペンタン) が挙げられる。良好な熱安定性およびコーティングの装置の内壁への良好な接着性のため、製造および加工は、温度 -40~150 および圧力 0.1~6 バールで行われる。

40

【0027】

例証として、種々のゴムを製造する以下の方法を説明する。

【0028】

クロロプレン

クロロプレンを、F. ローゼンメイヤー (Roethemeyer) および F. ソマー (Sommer) の "Kautschuktechnologie" Hanserverlag、2001年、第150~152頁に記載されているように、クロリンのブタジエンとの付加反応によって調製する (蒸留器工程)。上記反応により、1,2 および 1,4 ジクロロブテンの混合物を生成する。1,4 ジクロロブテンの 1,2 ジクロロブテン

50

への異性化の後、HCl除去によって、2 クロロ 1,3 ブタジエンを得る。

【0029】

クロロプレンの工業的重合を、温度10～45℃でのフリーラジカル機構によって、水性エマルジョン中で行う。用いた乳化剤は、樹脂酸、NaOHおよびホルムアルデヒドとナフタレンスルホン酸との縮合生成物のNa塩である。上記重合は、過硫酸カリウムまたはレドックス系によって開始される。クロロプレンの高い反応性により、変換率ちょうど30重量%でゲル化が起こる。調節剤（チオール、二硫化キサントゲンまたは硫黄）を添加することによって、上記ゲル含量を低減することができる。上記重合は、抑制剤、例えばチウラムジスルフィドおよびtピロカテコールによって停止される。

【0030】

過剰のモノマーは、減圧下での水蒸気蒸留によって、除去および回収される。上記脱気ラテックスを酸でpH約6.0に調節し、フリーズロール（-15℃）上で凝固させる。上記ゴムフィルムを、取り外し、洗浄し、乾燥する。

【0031】

上記ゴムを、用いた調節剤によって、以下のように分類する。

ホモポリマー：メルカプタン およびキサントゲネート 変性タイプ

コポリマー：硫黄 変性タイプ

【0032】

ブチルゴム

モノマーイソブチレンおよびイソプレンを、F.ローゼンメイヤー（Roethemeyer）およびF.ソマー（Sommer）の“Kautschuktechnologie” Hanserverlag、2001年、第136～146頁に記載されているように、ナフサの製造におけるそれぞれC4およびC5カットから回収する。

【0033】

ブチルゴムを、溶液中での少量のイソプレン（0.5～2.5モル重量%）を有するイソブチレンとのカチオン共重合によって製造する。上記イソプレンユニットを上記コポリマー中にランダムに分散する。

【0034】

カチオン重合の生長反応は非常に速く進行する。結局、分子量は重合温度の非常に大きな範囲に依存する。上記分子量は、温度と反対に増加する。室温でのイソブチレンの重合により、連鎖移動反応が支配的であるので、オノゴマーを生成する。低温（約-90℃）でだけ、長鎖ポリマー鎖が得られる。好適な溶媒には、低極性のもの、例えば塩素化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム）が挙げられる。用いる触媒は、ルイス酸、例えばAlCl₃またはBF₃であり、それらは少量の共触媒（水、酸）によって活性化される。1ブテンは調節剤として作用するが、同時に触媒を非活性化させる。

【0035】

イソブチレンおよびイソプレンの個々の共重合は、温度-100℃で塩化メチレン中で行われる。モノマー濃度は25重量%であり、用いた触媒はAlCl₃である。塩化メチレンの溶液中の冷却したモノマー混合物（イソブチレンおよび0.5～3重量%のイソプレン）および触媒は、連続反応器に供給される。上記重合は、-100℃でも非常に速く進行する。ポリブチレンは塩化メチレンに不溶性であり、懸濁液として得られる（沈殿重合）。上記重合懸濁液は連続的に引き出され、熱湯を加える。溶媒およびモノマー残渣をストリッピングにより除去し、蒸留分離後、上記操作に再供給する。上記ポリマー懸濁液を安定剤と、並びにステアリン酸およびステアリン酸亜鉛（0.4～1重量%）と混合する。粒子凝集を回避するために、ステアレートを用いる。第2の段階では、残余炭化水素を減圧下で除去する。脱水は、押出機を用いて行う。乾燥小片（crumb）を次いで圧縮して、ボール（ball）を形成する。

【0036】

EPDM

モノマーエチレンおよびプロピレンは、天然ガスまたは原油スピリットから、熱分解す

10

20

30

40

50

ることによって得られ、ターモノマーをF.ローゼンメイヤー (Roethemeyer) およびF.ソマー (Sommer) の "Kautschuktechnologie" Hanserverlag、2001年、第122~123頁に記載のように、化学合成によって生成する。

【0037】

上記溶液重合は、脂肪族炭化水素 (ペンタン、ヘキサン) 中で僅かに高温 (30~60) で攪拌カスケード中で連続的に行う。上記モノマー間で反応性が大きく異なるため、エテンおよびジエン成分を連続的に計量しながら、過剰量のプロペンを用いる。チーグラナーナッタ (Ziegler Natta) 触媒を希釈溶液として加える。重合のかなりの熱、ポリマー1Kg当たり2500kJ、を除去するのに十分な冷却が必要である。上記コポリマーはヘキサンに可溶であるため、水およびカルボン酸を加えることによって、変換率約8~10重量%になった後、上記反応を停止することによって過度に高い粘度となるのを回避する。副反応 (酸化、ゲル化) を回避するため、触媒の残りは洗浄して除去しなければならない。溶媒および残余モノマーは水蒸気蒸留によって除去する。その後、上記ポリマーを分離、乾燥および圧縮してペールを形成する。上記分子量を、触媒量および調節剤を用いることによって調節する。懸濁重合 (沈殿重合) を液状プロペン中で、冷却のために上記プロペンの蒸発熱を用いて行う。触媒、エチレンおよび/またはターモノマーを連続的に上記懸濁媒体 (プロペン) に計り入れる。生成したコポリマーはプロピレンに不溶であり、懸濁液として得られる。上記懸濁プロセスによって、実質的に高い変換率 (30重量%以下) および高い分子量を有するポリマーの生成を達成する。上記分子量は、水素を加えることによって (水素化物移動 (hydride transfer)) 調節する。気相法 (1996年から) では、エチレン、プロピレンおよび/または上記ターモノマーを、流動床反応器に連続的に供給する。ガス状モノマーは、上記ポリマー粒子を流動化し、重合の熱を除去するのに用いられる。

10

20

【0038】

ポリブタジエン

ブタジエンは、F.ローゼンメイヤー (Roethemeyer) およびF.ソマー (Sommer) の "Kautschuktechnologie" Hanserverlag、2001年、第81~85および104~107頁に記載のように、アニオン重合、配位重合またはフリーラジカル重合することができる。アニオン重合および配位重合は溶液中で行い、フリーラジカル重合はエマルジョン中で行う。工業的に、ポリブタジエンはリチウムアルキレンまたはチーグラナーナッタ触媒を用いて生成される。得られるポリマーはそのミクロ構造 (シス、トランスおよびビニル含量) が異なる。

30

【0039】

Liアルキレンを用いた重合は溶液中で行われ、アニオン機構に従って進行する。脂肪族または脂環式炭化水素を溶媒として用いる。上記モノマー濃度は10~20重量%であり、反応温度は30~120である。温度が低いほど直鎖状生成物を生成し、温度が高いほど分岐状生成物を生成する。上記分子量は、モノマーの触媒に対するモル比のみに依存する (停止反応なし)。しかしながら、上記重合は、連鎖停止剤 (水、酸) を加えることによって、意図的に停止することができる。上記ミクロ構造は、アルカリ金属の性質および上記溶媒の極性に依存する。

40

【0040】

チーグラナーナッタ触媒を用いるブタジエンの配位重合は、溶液中で行われる。高粘度となるのを回避するため、上記モノマーフラクションを10~15重量%に規定する。重合は、不活性雰囲気下で一連の攪拌オートクレーブ中で行われる。分子量調節剤として水素を用いる。計画された変換率を達成すると、上記触媒は不活性化され、かつ上記モノマーは安定剤を加えることにより保護される。市販のチーグラナーナッタポリブタジエンは、以下の触媒系: チタン、コバルト、ニッケル、ネオジムを用いて製造される。得られたポリマーは、高いシス含量を特徴とする。

【0041】

50

ブタジエンのフリーラジカル重合は、水性エマルジョン中で行われる。用いる触媒には、レドックス系（ヒドロペルオキシド、ナトリウムホルムアルデヒドスルホネートおよびFe(II)錯体）が挙げられ、用いる乳化剤には脂肪酸および樹脂酸が挙げられる。

【0042】

スチレン ブタジエンゴム / SBR

溶液中のスチレンおよびブタジエンの共重合は、アニオン機構に従って溶液中で行われる。共重合パラメータが大きく異なるため、ブタジエンの重合が最初に行われ、次いでスチレンの重合が行われる。これにより、規定された転移領域を有するブロックコポリマーが生成される。極性成分（例えば、THF、テトラメチレンジアミン）を加えることにより、上記共重合パラメータはスチレンがランダムに導入されるように変化する。

10

【0043】

SBRもまた、乳化重合としてフリーラジカル開始を用いて行われる。

【0044】

分岐度は、反応温度によって影響を受ける。所謂、低温重合法（ $T = 5$ ）においては、ほんの小さい程度に分岐が起こる。高温重合法（ $T = 40 \sim 50$ ）においては、分岐したまたは予備架橋したポリマー鎖が形成される。フリーラジカル重合の場合、上記モノマーユニットが、それが形成するポリマー中でランダムに配置される。乳化重合は、温度に関して、容易に制御することができるという優位性を有する。工業的製造は、連続攪拌タンクカスケード中で行われる。スチレン、ブタジエン、調節剤および乳化剤系を水中に分散し、5℃まで冷却した反応器を通して連続的にポンプで供給する。用いる開始剤は水溶性過酸化物質、例えばp-メタンヒドロペルオキシドであり、それはレドックス系を用いて活性化される。上記反応器中の平均滞留時間は、8～10時間である。変換率が60～65重量%に達すると、フリーラジカルスカベンジャー（例えば、ジメチルジチオカルバメート）を加えることにより停止することができる。生成したラテックスは、残余モノマーを分離して除去した後（真空+水蒸気）、固形分約65重量%を有する。

20

【0045】

アクリロニトリル ブタジエンゴム

ブタジエンおよびアクリロニトリルのコポリマーは、ニトリルゴムとも呼ばれる。それらは、脂、油および自動車の燃料に対する抵抗性を有する製品の製造に対して、大きな重要性を有する。

30

【0046】

アクリロニトリル ブタジエンゴム (NBR) は、固形ゴムおよびラテックスの形として、異なるアクリロニトリルフラクションで供給される。

【0047】

アクリロニトリルは、現在、プロピレンを酸素およびアンモニアと反応することによって広く製造されている。

【0048】

ニトリルゴムは、F. ローゼンメイヤー (Roethemeyer) およびF. ソマー (Sommer) の "Kautschuktechnologie" Hanserverlag、2001年、第107～109頁に記載のように、水性エマルジョン中で、ブタジエンおよびアクリロニトリルのフリーラジカル共重合によって製造される。重合温度に依存して、高温重合法と低温重合法との間で区別され、後者が好ましく用いられる。用いる乳化剤には、脂肪酸（例えば、ラウリル酸、パルミチン酸、オレイン酸）、樹脂石鹸（不均化アピエチン酸）またはアルキルアリアルスルホン酸が挙げられる。後者は、加硫成形物の汚損を低減する。用いる開始剤は、還元剤（レドックス系）を有するアルカリ金属パーсульフェートまたは有機過酸化物質のいずれかである。アクリロニトリルは、ブタジエンと如何なる比率でも共重合することができる。市販の通例のゴムのアクリロニトリル含量は、15～50重量%の間で変化する。

40

【0049】

上記分子量は、調節剤（アルキルメルカプタン）を用いて調節し、分子鎖の分岐を回避

50

するため、上記重合を連鎖停止剤（ナトリウム水素スルフィド）を加えることにより変換率70～80重量%で停止する。過剰のモノマーを水蒸気を用いて真空下で除去し、回収し、再度使用する。貯蔵安定性を向上するため、かつ混合時の環状化反応を防止するため、僅かに変色安定剤（アミン）および/または非変色安定剤（立体障害アミン）をNBRラテックスに加える。

【実施例】

【0050】

カルボシランシクロ $\{OSi[(CH_2)_2SiOH(CH_3)_2]\}_4$ および(オリゴマー)シクロ $\{OSi[(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2CH_3]\}_4$ を、米国特許第5 880 305号および同6 136 939号それぞれに記載されているのと同様にして調製した。すべての他の成分は市販されており、更に精製することなく用いた。 10

【0051】

(実施例1): コーティング装置用ゾル ゲル材料1の調製

a) 17.6gの1-メトキシ-2-プロパノール中に溶解した8.3gのシクロ $\{OSi[(CH_2)_2SiOH(CH_3)_2]\}_4$ を攪拌しながら10.7gのテトラエチルオルトシリケートおよび1.8gのp-トルエンスルホン酸の0.1N水溶液と混合した。1時間攪拌後、最後に更に4.4gの1-メトキシ-2-プロパノールを希釈のため加え、0.04gのテゴグライド^R (Tegoglide^R) 410をレベリング添加剤として加えた。5時間を超えるポットライフを有する低粘度の無色透明のコーティング溶液を得た。 20

b) 上記a)記載のバッチを、139.6gのシクロ $\{OSi[(CH_2)_2SiOH(CH_3)_2]\}_4$ 、295.5gの1-メトキシ-2-プロパノール、180.1gのテトラエチルオルトシリケート、30.4gのp-トルエンスルホン酸の0.1N水溶液および0.7gのテゴグライド^R 410を用いて繰り返して、対応するコーティング溶液を得た。

【0052】

(実施例2): コーティング装置用ゾル ゲル材料2の調製

295.5gの1-メトキシ-2-プロパノール中に溶解した139.6gのシクロ $\{OSi[(CH_2)_2SiOH(CH_3)_2]\}_4$ を攪拌しながら180.1gのテトラエチルオルトシリケートおよび30.4gのp-トルエンスルホン酸の1N水溶液と混合した。1時間攪拌後、最後に更に74.0gの1-メトキシ-2-プロパノールを希釈のため加えが、添加剤を加える結果として得られるフィルムの表面特性に影響を与えないようにレベリング添加剤は添加しなかった。実施例1b)と同様に、5時間を超えるポットライフを有する低粘度の無色透明のコーティング溶液を得た。 30

【0053】

(実施例3): 実施例1b)のゾル ゲル材料を用いたスチールパイプの内部コーティング

実施例1b)に従って調製したゾル ゲルコーティング溶液200gを、一端を閉じ、直径約7cmおよび長さ約1.5mを有するスチールパイプに入れた。上記コーティング溶液を入れた後、まだ開いている一端をシールし、上記パイプをその軸の回りに約5分間回転した。次いで、上記シールした一端を開け、上記コーティング溶液を排出し、上記スチールパイプを周囲温度で15時間貯蔵した。最後に、約80℃の熱風を1時間通過させ、結果として、上記ゾル ゲルコーティングを更に硬化した。実際の試験の結果として、上記スチールパイプに視覚的に傷のない完全なコーティングを均一に付与した(被覆厚さ約5μm)。 40

【0054】

(実施例4): ゾル ゲル材料1a)を用いたスチールシートのコーティングおよびゴム溶液との密着傾向試験

平滑表面を有する2つの市販の通例のスチールシートを、実施例1a)のゾル ゲル材料を用いてスピンコートした(500rpm、20秒間)。室温で簡単に溶媒を蒸発させた後(約10分間)、最後に、上記コーティングを80℃で1時間および次いで、130℃ 50

で1時間硬化した。視覚的に傷のない完全なコーティングを得た。

【0055】

1ミリリットルの約10重量%のゴム溶液（nヘキサン中のブチルゴム）を各スチールシートの被覆した面に加え、室温で簡単に溶媒を蒸発させた後（約10分間）、上記シートを70℃で1時間加熱した（強制通風乾燥炉）。比較のため、未被覆のスチール板を同様に上記ゴム溶液を用いて処理した。

【0056】

室温まで冷却後、上記ゴムを容易にかつ完全に上記被覆スチールシートから除去することができたが、上記未処理スチールシートからは、指爪を用いて断片的に引っ掻くことによつてのみ引き離すことができた。

【0057】

（実施例5）：ゾルゲル材料1a）を用いたスチールシートのコーティングおよびジクロロメタン抵抗性試験

A S T Mに従って鉛筆硬度を評価することによつて、実施例4に従って上記スチールシート上に作製したコーティングの機械的強度をまず第1に評価した。硬度「2H」の鉛筆を用いて、損傷はなかった。

【0058】

その後、上記スチールプレートをジクロロメタン（工業グレード）中に24時間浸漬し、最後に、上記鉛筆硬度を再度評価した。視覚的に未変化のコーティング（クラック、ふくれまたは剥離なし）により鉛筆硬度「2H」が得られ、言い換えれば、強い溶媒中の貯蔵であっても、上記コーティングへの損傷は与えなかった。

【0059】

（実施例6）：実施例1b）および2）のゾルゲル材料を用いたスチールシートのコーティングおよびE P D M加工に関する粘着防止効果試験

a）平滑表面を有するスチールシートのコーティング：実施例1b）に従って調製したゾルゲルコーティング溶液を適当なディップタンクに入れ、次いで一定速度でスチールシート（ほぼD I N A 4形式）を浸漬し、再度引き出した。室温で簡単に溶媒を蒸発させた後（約10分間）、最後に上記コーティングを強制通風乾燥炉中130℃で硬化した。

【0060】

視覚的に傷のないフィルムの被覆厚さは約6～8ミクロンであり、上記密着性は優れていた（I S O 2409に従ったクロスカット試験）。

【0061】

b）粗い表面を有するスチールパネルのコーティング：実施例1b）のゾルゲルコーティング溶液を用いた上記6a）に記載のコーティングを作製したが、この場合には、粗い表面を有するスチールシートを用いた。粗さの平均深さは約50μmであった。

【0062】

c）上記6b）に記載の方法に従って、実施例2）のゾルゲルコーティング溶液をこのために用いて更に粗いスチールシートを被覆した。硬化することによつて、被覆厚さ約8～10μmを有する視覚的に傷のないコーティングを得た。

【0063】

d）E P D M加工に関する有効性試験：実施例6a）、6b）および6c）に従って作製した試験用金属シートを、E P D Mの乾燥（ドライヤーライン）に対するプラント中での粘着防止効果を評価した。上記試験は極端な製造条件下、即ち、温度約120℃および湿潤E P D M分散体のp H 1未満で行った。比較のため、テフロン（登録商標）製の市販のコーティング系および未被覆の平滑なV Aグレードのスチールプレートを、同様の条件下で試験した。第1のスクリーニングでは、上記シートを約24時間、直接、塗布室への密着性臨界の入り口で、稼働中の製造ラインに載せた。上記ドライヤー入り口地点は、ワークアップ工程において、粘着に関して最も問題の多い場所であることが知られている。上記シート表面の官能試験（ゴム粒子の密着）によつて、1～5の範囲の粘着性評点（非

10

20

30

40

50

常に低粘着性； 1 ~ 非常に激しい粘着性； 5) を評価した。

【 0 0 6 4 】

以下の表 1 から明らかなように、最良の市販コーティングを用いて粘着性評点 2 が得られ、未被覆の平滑スチールシートはゴム粒子の激しい付着（粘着性評点 5）を示した。

【 0 0 6 5 】

本発明のゾル ゲル材料コーティングを用いると、平滑および粗い基材上共に非常に良好な密着性評点（ 2 ）が達成された。従って、驚くべきことに、本発明のコーティングを用いると、実質的により簡単な加工にもかかわらず、テフロン（登録商標）を用いて達成されるのと同等の粘着防止効果を達成することができる。

【 0 0 6 6 】

【表 1】

表 1

試料No.	タイプ	粗さの 平均深さ	コーティング	粘着性 評点
1	比較試料	平坦	なし	5
2	比較試料	50 μ m	テフロン ^(登録商標)	2
3	発明試料	平坦	実施例 6a)のゾルーゲル材料	2
4	発明試料	50 μ m	実施例 6b)のゾルーゲル材料	2
5	発明試料	50 μ m	実施例 6c)のゾルーゲル材料	2

10

20

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	application No
PCT.	03/03589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08L101/00 C09D183/14 C09D201/00 B29C33/64 C10M107/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08L C09D B29C C10M C07F C08G C08K		
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)		
EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 825 004 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 25 February 1998 (1998-02-25) page 2, line 31 -page 3, line 2 page 5, line 56 -page 6, line 5; claim 1; examples 1-5	1-4
Y	EP 0 967 253 A (BAYER AG) 29 December 1999 (1999-12-29) paragraph '0010! - paragraph '0016! paragraph '0032! - paragraph '0036! paragraph '0048! - paragraph '0050!; claims 1-14	1-4
Y	EP 0 743 313 A (BAYER AG) 20 November 1996 (1996-11-20) cited in the application page 2, column 45 -page 3, column 48; claims 13-15; tables 1-6	1-4
	-/--	
<input checked="" 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		Date of mailing of the international search report
24 July 2003		01/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Contet, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern	Application No
PCT/EP	03/03589

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 787 734 A (BAYER AG) 6 August 1997 (1997-08-06) cited in the application the whole document ---	1-4
Y	WO 98 52992 A (VOETS RAF ;TAVERNIER SERGE (BE); EICKMANS JOHANNES (DE); MAGER MIC) 26 November 1998 (1998-11-26) cited in the application the whole document -----	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern:	Application No
PCT/EP	03/03589

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0825004	A	25-02-1998	CA 2183299 A1	15-02-1998
			JP 9012886 A	14-01-1997
			EP 0825004 A1	25-02-1998
			US 5861458 A	19-01-1999
EP 0967253	A	29-12-1999	DE 19828256 A1	30-12-1999
			EP 0967253 A2	29-12-1999
			JP 2000034443 A	02-02-2000
			KR 2000006441 A	25-01-2000
			NO 993143 A	27-12-1999
			US 6413446 B1	02-07-2002
EP 0743313	A	20-11-1996	DE 19603242 A1	21-11-1996
			DE 59608896 D1	25-04-2002
			EP 0743313 A2	20-11-1996
			JP 8311205 A	26-11-1996
			US 5677410 A	14-10-1997
EP 0787734	A	06-08-1997	DE 19603241 C1	10-07-1997
			CN 1161969 A ,B	15-10-1997
			DE 59708463 D1	21-11-2002
			EP 1207163 A2	22-05-2002
			EP 0787734 A1	06-08-1997
			JP 9208591 A	12-08-1997
			TW 399058 B	21-07-2000
			US 6005131 A	21-12-1999
			WO 9852992	A
AT 226226 T	15-11-2002			
AU 7653598 A	11-12-1998			
AU 7653698 A	11-12-1998			
DE 59805979 D1	21-11-2002			
WO 9853372 A1	26-11-1998			
WO 9852992 A1	26-11-1998			
EP 0981780 A1	01-03-2000			
EP 0981570 A1	01-03-2000			
ES 2184268 T3	01-04-2003			
JP 2002502447 T	22-01-2002			
JP 2001525833 T	11-12-2001			
PT 981570 T	31-01-2003			
US 6136939 A	24-10-2000			
US 6413638 B1	02-07-2002			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/03589

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	C08L101/00	C09D183/14 C09D201/00 B29C33/64 C10M107/50
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7	C08L C09D B29C C10M C07F C08G C08K	
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)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 825 004 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 25. Februar 1998 (1998-02-25) Seite 2, Zeile 31 -Seite 3, Zeile 2 Seite 5, Zeile 56 -Seite 6, Zeile 5; Anspruch 1; Beispiele 1-5	1-4
Y	EP 0 967 253 A (BAYER AG) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Absatz '0010! - Absatz '0016! Absatz '0032! - Absatz '0036! Absatz '0048! - Absatz '0050!; Ansprüche 1-14	1-4
Y	EP 0 743 313 A (BAYER AG) 20. November 1996 (1996-11-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Spalte 45 -Seite 3, Spalte 48; Ansprüche 13-15; Tabellen 1-6	1-4
	-/-	
<input checked="" 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 Benützung, 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 naheliegend ist		
G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts	
24. Juli 2003	01/08/2003	
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Contet, F	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT, L. 3/03589

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 787 734 A (BAYER AG) 6. August 1997 (1997-08-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-4
Y	WO 98 52992 A (VOETS RAF ;TAVERNIER SERGE (BE); EICKMANS JOHANNES (DE); MAGER MIC) 26. November 1998 (1998-11-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat	Aktenzeichen
PCT/EP	U3/03589

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0825004	A	25-02-1998	CA 2183299 A1	15-02-1998
			JP 9012886 A	14-01-1997
			EP 0825004 A1	25-02-1998
			US 5861458 A	19-01-1999
EP 0967253	A	29-12-1999	DE 19828256 A1	30-12-1999
			EP 0967253 A2	29-12-1999
			JP 2000034443 A	02-02-2000
			KR 2000006441 A	25-01-2000
			NO 993143 A	27-12-1999
			US 6413446 B1	02-07-2002
EP 0743313	A	20-11-1996	DE 19603242 A1	21-11-1996
			DE 59608896 D1	25-04-2002
			EP 0743313 A2	20-11-1996
			JP 8311205 A	26-11-1996
			US 5677410 A	14-10-1997
EP 0787734	A	06-08-1997	DE 19603241 C1	10-07-1997
			CN 1161969 A ,B	15-10-1997
			DE 59708463 D1	21-11-2002
			EP 1207163 A2	22-05-2002
			EP 0787734 A1	06-08-1997
			JP 9208591 A	12-08-1997
			TW 399058 B	21-07-2000
			US 6005131 A	21-12-1999
			WO 9852992	A
AT 226226 T	15-11-2002			
AU 7653598 A	11-12-1998			
AU 7653698 A	11-12-1998			
DE 59805979 D1	21-11-2002			
WO 9853372 A1	26-11-1998			
WO 9852992 A1	26-11-1998			
EP 0981780 A1	01-03-2000			
EP 0981570 A1	01-03-2000			
ES 2184268 T3	01-04-2003			
JP 2002502447 T	22-01-2002			
JP 2001525833 T	11-12-2001			
PT 981570 T	31-01-2003			
US 6136939 A	24-10-2000			
US 6413638 B1	02-07-2002			

フロントページの続き

(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,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM ,ZW

(72) 発明者 ミヒャエル・マーガー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、フランツ - マルク - シュトラーセ 5 4 番

(72) 発明者 クリスティアン・メーナー

ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 4 1 ドルマゲン - ツォンス、ヘレンヴェーク 7 ベー番

(72) 発明者 ゲルハルト・ラングシュタイン

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 5 キュルテン、アム・リンゲンシュトック 4 3 番

Fターム(参考) 4J038 DL031 DL161 NA10 PB06