

(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2015-510011

(P2015-510011A)

(43) 公表日 平成27年4月2日(2015.4.2)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8G 18/79	(2006.01)	CO8G 18/79	Z	4 J O 3 4
CO8G 18/16	(2006.01)	CO8G 18/16		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2014-559167 (P2014-559167) (86) (22) 出願日 平成25年2月25日 (2013.2.25) (85) 翻訳文提出日 平成26年10月24日 (2014.10.24) (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/053703 (87) 国際公開番号 W02013/127734 (87) 国際公開日 平成25年9月6日 (2013.9.6) (31) 優先権主張番号 12157299.4 (32) 優先日 平成24年2月28日 (2012.2.28) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP) (31) 優先権主張番号 12157301.8 (32) 優先日 平成24年2月28日 (2012.2.28) (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 391008825 ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン Henkel AG & Co. KGaA ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67 Henkelstrasse 67, D-40589 DuesseIdorf, Germany (74) 代理人 100081422 弁理士 田中 光雄 (74) 代理人 100084146 弁理士 山崎 宏
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高いガラス転移温度を有する 2 K ポリウレタン系

(57) 【要約】

本発明は、 $20\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 3000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (EN ISO 2555、25) の粘度を有し、i) $10 \sim 80$ 重量% の、 $200\text{ g/mol} \sim 3000\text{ g/mol}$ の平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリオール、ii) $5 \sim 70$ 重量% の少なくとも 1 種のポリイソシアネート、iii) $0 \sim 10$ 重量% の触媒を含有する、二成分型ポリウレタン組成物に関する。該組成物は $2:1 \sim 1:2$ の $\text{NCO}:\text{OH}$ 比を有し、ポリイソシアネートとしてポリイソシアネートが使用され、ここで、イソシアネートの $3 \sim 25\text{ mol}\%$ の NCO 基がカルボジイミドおよび/またはウレトニイミンに変換される。該二成分型ポリウレタン組成物は、繊維複合成形品用のマトリックスバインダーとして使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

20 mPa・s ~ 3000 mPa・s (EN ISO 2555、25) の粘度を有し、

- ・ 10 ~ 80 重量 % の、200 g/mol ~ 3000 g/mol の数平均分子量を有する少なくとも 1 種のポリオール、
- ・ 5 ~ 70 重量 % の少なくとも 1 種のポリイソシアネート、
- ・ 0 ~ 10 重量 % の添加剤

を含有する二成分型ポリウレタン組成物であって、該組成物は 2 : 1 ~ 1 : 2 の NCO : OH 比を有し、ポリイソシアネートが使用され、ここで、ポリイソシアネートの 3 ~ 25 mol % の NCO 基がカルボジイミドおよび / またはウレトニイミンに変換されている、二成分型ポリウレタン組成物。

10

【請求項 2】

混合物は 1000 mPa・s (25) 未満の粘度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の二成分型ポリウレタン組成物。

【請求項 3】

前記ポリイソシアネートとして、MDI およびそのカルボジイミドおよび / またはウレトニイミン誘導体が存在することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の二成分型ポリウレタン組成物。

【請求項 4】

前記ポリオールとして、2.5 より大きい平均官能性を有する、ポリエステルポリオールおよび / または特にポリエーテルポリオールが使用されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の二成分型ポリウレタン組成物。

20

【請求項 5】

架橋された組成物が、60 を超える、特に 100 を超えるガラス転移温度 T_g を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の二成分型ポリウレタン組成物。

【請求項 6】

第 3 級アミンまたは Sn、Ti または Bi 化合物、特に環状 α -ヒドロキシケトンまたは 1-アルキル-2,3,4-トリフェノール誘導体または環状第 3 級アミンから選択される環状錯生成剤を有する Sn 触媒が、触媒として存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の二成分型ポリウレタン組成物。

30

【請求項 7】

組成物は触媒不含であることを特徴とする請求項 1 に記載の二成分型ポリウレタン組成物。

【請求項 8】

混合物は、実質的に溶媒、可塑剤、カルボン酸および / または顔料不含であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の二成分型ポリウレタン組成物。

【請求項 9】

外部型に繊維材料を充填し、該型中に請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の液状二成分型ポリウレタン組成物を圧力下で導入する、繊維複合材料の製造方法。

40

【請求項 10】

繊維材料を充填した外部型を供給し、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の液状二成分型ポリウレタン組成物を真空を適用して導入する、繊維複合材料の製造方法。

【請求項 11】

繊維含量は 60 体積 % 以上の量である、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

混合物は 120 以下の温度で架橋される請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

架橋された請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の二成分型ポリウレタン組成物がマトリックス材料として存在する、有機および / または無機繊維から構成される繊維材料を含有する

50

繊維複合材料。

【請求項 14】

繊維含量が60体積%以上の量である、請求項13に記載の繊維複合材料。

【請求項 15】

架橋されたバインダーマトリックスがウレトニミン基を有する、請求項14に記載の繊維複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二成分型PU組成物、すなわちポリオール成分およびイソシアネート成分に基づく二成分型組成物に関し、ここで、該組成物は繊維充填型中に低粘度で導入されることが意図される。架橋状態において、該組成物は高いガラス転移温度を有することが意図される。

【背景技術】

【0002】

繊維強化型成形品は、高い機械特性を示すことが意図される。この目的のために、使用されるマトリックス材料が繊維材料に安定に接続される必要がある。いずれの欠陥も、成形品の機械特性に悪影響を有する。したがって、対応する部材は、ブローホール、窪みおよび/または気泡をできる限り含有しないべきである。エポキシバインダーに基づく適当なマトリックス材料が知られている。しかし、これは種々の欠点（例えば、系の反応性が高すぎる場合が多い）を有する。これは、ポリマーの特性をも損ない得る、反応混合物の高い発熱性をもたらす得る。このため、反応性二成分型ポリウレタン系に基づく他のバインダーが開発されている。

【0003】

WO2008/110602号には、イソシアネート用三量化触媒と共に、酸性H原子を有する化合物を含有する成分およびポリイソシアネート成分からなる、PU接着剤組成物が記載されている。

【0004】

WO2011/067246号には、ポリイソシアネート、ポリイソシアネートに対して反応性の酸性H原子を有する化合物、触媒およびより多価の酸を含有する樹脂系が記載されている。該酸は、反応性H基を有する化合物中に溶解せねばならない。

【0005】

WO2010/023060号には、三量化触媒を含有するイソシアネート-反応性化合物の混合物が記載されている。三量化触媒は、フタル酸またはトリメリット酸から、ポリオールとの反応によって得られ、ここで、特定の量割合が保たれねばならない。

【0006】

EP0305140号には、PU組成物を用いる硬質成形品の製造方法が記載され、ここで、該反応性混合物は、ポリイソシアネート、ポリオールおよび環状アルキレンカーボネートを含む。さらに、第3級アミンおよびアルキレンカーボネートから製造された触媒が存在する。

【0007】

WO2009/150010号には、イソシアネート成分を有するポリオールから製造された組成物が記載されており、ここで、該イソシアネート成分は、立体障害NCO基としての少なくとも65%のNCO基を含む。同文献において、該組成物は、繊維材料におけるマトリックス樹脂として使用することが意図される。

【0008】

上記に述べた組成物は、繊維強化成形品の製造に使用されることが多い。ここで、適切な繊維材料を閉じられた型中に入れ、次いで、該繊維材料は、マトリックス樹脂としての上記に述べた材料で包まれる。これを、種々の方法（例えば圧力の適用、温度の上昇または真空の適用）で補助することができる。欠陥は、応用特性をかなり損なわせるため、低

10

20

30

40

50

粘度材料を使用することが都合が良い。

【 0 0 0 9 】

反応の開始時において P U 系の粘度を非常に低くできることがわかった。ここで、例えば交点における繊維上の少量の残留気泡でさえ成形品を弱くするため、該バインダーは、全ての繊維分の周りを流れることが意図される。しかし、対応する成形品は比較的大きな寸法であり得るか、または、複雑な形状を有し得るため、型を充填するのに十分な時間、粘度が低いままであることも必要とされる。部品中において高い繊維フィラー含量を達成する場合、かかる状況下においてのみ、マトリックス材料中におけるできる限り少ない欠陥を確保することが可能である。しかし他方では、迅速な離型および良好な型の利用を可能にするために、該組成物はできるだけ迅速に架橋すべきである。

10

【 0 0 1 0 】

上記に述べた既知の組成物は、特定の触媒を含む。これらは、イソシアネート / O H 基の架橋反応を遅れさせることを確保するためのものである。したがってこれは、組成物の粘度の上昇を遅れさせることができる。しかし、その際、最終的架橋もまた遅くなる。さらに、このような触媒は、少量でのみ存在することが常套である。したがって、触媒は正確に測定された割合で存在せねばならず、そうでなければ、特性が工業製品に不十分な再現性となるためである。

【 0 0 1 1 】

対応するマトリックスバインダーにおけるさらなる要求は、架橋後に、外部条件に関わらず機械特性が一定に維持されることである。機械特性に影響する 1 つのパラメータはガラス転移温度 (T_g) であることがわかった。これは、ポリオールを選択および架橋密度により影響され得るが、また、これは加工に必要とされる粘度に悪影響を与えないことが意図される。特に T_g は、ポリオールを選択または架橋密度により影響され得るが、これは加工に必要とされる粘度に悪影響を与えないことが意図される。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 8 / 1 1 0 6 0 2 号パンフレット

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 1 1 / 0 6 7 2 4 6 号パンフレット

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 1 0 / 0 2 3 0 6 0 号パンフレット

30

【 特許文献 4 】 欧州特許出願公開第 0 3 0 5 1 4 0 号明細書

【 特許文献 5 】 国際公開第 2 0 0 9 / 1 5 0 0 1 0 号パンフレット

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

したがって、未架橋状態で低粘度を有し、該低粘度を長い加工時間にわたり維持するポリウレタンバインダー系を提供するという課題が生じる。架橋後、高いガラス転移温度を有するマトリックス組成物が得られるべきである。これら機械特性は、また、厳しい条件下でも維持されるべきであり、架橋されたバインダーのいずれの分解もできる限り回避されるべきである。さらに、再現可能な製造方法とするために、該成分は個々に貯蔵安定であるべきである。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

該主題は、 $20 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (E N I S O 2 5 5 5、2 5) の粘度を有し、 i) $10 \sim 80$ 重量%の、 $200 \text{ g/mol} \sim 3000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有する、2 5 で液状の少なくとも 1 種のポリオール、 $i i$) $5 \sim 70$ 重量%の、少なくとも 1 種のポリイソシアネート、および、場合により $0 \sim 10$ 重量%の触媒を含有する、二成分型ポリウレタン組成物によって達成され、ここで、該組成物は $2:1 \sim 1:2$ の N C O : O H 比を有し、ポリイソシアネートが使用され、ここで、ポリイソシアネートの $3 \sim 25 \text{ mol\%}$ の N C O 基がカルボジイミドおよび / またはウレトニイミンに変換される。

50

【 0 0 1 5 】

本発明は、また、このような二成分型 P U 組成物の繊維強化成形品を製造するための使用を提供する。本発明は、また、繊維材料およびこのような二成分型 P U 組成物から成形品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 】

【 0 0 1 6 】

本発明の二成分型 P U 組成物は、ポリオール成分および架橋成分からなる。該ポリオール成分は、少なくとも 1 種の液状ポリオールおよび場合により添加剤を含有する。該架橋成分は、イソシアネートおよび場合により N C O 基と反応しない添加剤を含有する。

【 0 0 1 7 】

当業者に既知の通常のポリオール化合物がポリオール成分として使用される。本発明の目的において、複数の多価アルコールを使用してよい。これらポリオールは、好ましくは N C O 基と反応性のさらなる官能基（例えば反応性アミノ基）を有さない。複数の O H 基を有する該化合物は、末端 O H 基を有する化合物であってよく、または、鎖に沿って分布した側鎖 O H 基を有する化合物であってよい。O H 基は、イソシアネートと反応することができる O H 基であり、特に第 1 級または第 2 級 O H 基である。適当なポリオールは、1 分子あたり 2 ~ 1 0 個、好ましくは 2 ~ 6 個の O H 基を有するものである。種々のポリオールの混合物を使用してよく、ただし、適当な平均官能価が得られる。分子量は、1 0 0 ~ 3 0 0 0 g / m o l（数平均分子量 M_n 、GPC により測定）、好ましくは 2 0 0 ~ 1 5 0 0 g / m o l である。適当なポリオールの例は、ポリエーテル、ポリアルキレン、
20 ポリエステルまたはポリウレタンに基づくポリオールである。該ポリオールは、混合物として、好ましくは室温（2 5 ）で液状を呈し、特にそれぞれのポリオールが個々に液状である。

【 0 0 1 8 】

適当なポリオールは、例えば、液状ポリエステルポリオールであり、これは、ジカルボン酸またはトリカルボン酸、例えばアジピン酸、セバシン酸およびグルタル酸と、低分子量ジオールまたはトリオール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、グリセロールまたはトリメチロールプロパンとの縮合により製造され得る。使用されるこのようなポリオールのさらなる群は、ラクトン、例
30 えばポリカプロラクトンに基づくポリエステルを含む。このような O H - 官能性ポリエステルは当業者に既知であり、市販され入手可能である。2 または 3 個の末端 O H 基を含有するポリエステルポリオールは、特に適当である。ここで、これらポリエステルポリオールは、2 0 0 0 g / m o l 以下、好ましくは 5 0 0 ~ 1 0 0 0 g / m o l の範囲の分子量を有する。

【 0 0 1 9 】

しかし、油脂化学製品由来のポリエステルポリオールを使用することも可能である。このようなポリエステルポリオールは、例えば、少なくとも一部のオレフィン系不飽和脂肪酸を含有する脂肪混合物のエポキシ化トリグリセリドの、1 ~ 1 2 個の C 原子を有する 1 種以上のアルコールを用いる完全開環、および、トリグリセリド誘導体の続く部分トランス
40 エステル化により、アルキル残基において 1 ~ 1 2 個の C 原子を有するアルキルエステルポリオールを得ることにより製造され得る。このようなポリオールの例は、ヒマシ油またはダイマージオールである。これら油脂化学製品ポリオールは、5 0 ~ 4 0 0 m g K O H / g、好ましくは 1 0 0 ~ 3 0 0 m g K O H / g のヒドロキシル価を有し、これは、約 2 5 0 ~ 2 0 0 0 g / m o l の分子量に相当する。

【 0 0 2 0 】

さらなる適当なポリエステルポリオールはポリカーボネートポリオールである。ポリカーボネートは、例えば、ジオール、例えばプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオールまたは 1, 6 - ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたは
50 テトラエチレングリコール、あるいはそれらの 2 種以上の混合物と、ジアリールカーボネ

ート、例えばジフェニルカーボネート、またはホスゲンとの反応により得てよい。本発明により使用されるポリオールは、さらなる群は、ポリラクトン、例えばε-カプロラクトンに基づくポリエステルである。適当なポリエステルポリオールは、また、分子鎖において1個以上のウレタン基を含有するものである。

【0021】

脂肪族ポリオールを使用してもよい。これらは、2～10、特に2～6の官能性を有する。これらは、既知のポリオール、例えばエチレングリコール、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-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、ダイマー脂肪アルコール、グリセロール、ヘキサントリオールグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはネオペンチルアルコールであり得る。「糖」アルコールを使用してもよい。適当な脂肪族アルコールは、60～400 g/molの分子量を有する。しかし、特に、2～30個のC原子を有する直鎖状アルコールが使用され、これは2～4個のOH基を含む。

10

20

30

40

50

【0022】

低分子量多価アルコールとアルキレンオキシドとの反応生成物であるポリエーテルポリオールは、特に適当な群の1つである。アルキレンオキシドは、好ましくは2～4個のC原子を有する。ここで、該ポリオールは、2官能性またはより多官能性のポリオールであってよく、2、3または4個のOH基を有するポリオールが好ましい。その例は以下である：エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール；多価アルコール、例えばグリセロール、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコール；糖アルコール、例えばマンニトール、ソルビトールまたはメチルグリコシド。対応する芳香族ポリオール、例えばレゾルシノール、ヒドロキノン、1,2,2'-または1,1,2'-トリス-(ヒドロキシフェニル)エタンを、アルキレンオキシドと反応させてもよい。本発明の目的において適当なさらなるポリオールは、テトラヒドロフランの重合により得られる(poly-THF)。エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダムおよび/またはブロックコポリマーを使用してもよい。2、3または4個のOH基を有するポリエーテルポリオールは好ましい。該ポリエーテルポリオールは、当業者に既知の方法で製造され、市販され入手可能である。

ポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンジオールまたはトリオールが好ましい。ここで、これらポリエーテルの分子量は、約200～3000 g/mol以下、特に1000 g/mol以下の範囲であり得る。

【0023】

第3級アミノ基を含有するポリオールは、組成物中に存在しないことが好ましく、これらは、応用的特性を害する。ポリオール混合物の官能性は、2.3より大きく、特に2.5～4である。本発明の一態様において、本発明の組成物は、2.5より大きい平均官能性を有するポリエステルポリオールおよび/または特にポリエーテルポリオールが、ポリオールとして使用されるという特徴を有する。架橋密度が不十分である場合、架橋されたマトリックスバインダーは十分な機械的強度を有さない。

【0024】

多官能性イソシアネートは、イソシアネート成分中のポリイソシアネートとして適当である。該イソシアネートは、好ましくは、平均2～5、好ましくは4個以下のNCO基を含有する。適当なイソシアネートの例は、芳香族イソシアネート、例えば1,5-ナフチレンジイソシアネート、2,4-または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、m-およびp-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM-XDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)の異性体、ジ-およびテトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル4,4'-ジイソシアネート(TODI)、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート；脂肪族イソシアネート、

例えば水素化MDI (H 1 2 MDI)、1-メチル-2,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,12-ジイソシアナトドデカン、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、1-イソシアナトメチル-3-イソシアナト-1,5,5-トリメチルシクロヘキサン (IPDI)、テトラメトキシブタン1,4-ジイソシアネート、ブタン1,4-ジイソシアネート、ヘキサン1,6-ジイソシアネート (HDI)、ダイマー脂肪酸ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネートまたはフタル酸ビス-イソシアナトエチルエステルである。

【0025】

低分子量プレポリマーの一部を用いてもよく、例えばMDIまたはTDIと低分子量ジオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールまたはトリエチレングリコールとの反応生成物を用いてもよい。これらプレポリマーは、過剰の単量体ポリイソシアネートをジオールの存在下で反応させることにより製造され得る。ここで、該ジオールの分子量は、通常1000 g/mol以下である。単量体イソシアネートは、場合により、反応生成物から蒸留により除去され得る。このようなポリオールとNCO-変性ジイソシアネートとの反応生成物が存在してもよい。これら反応生成物の量は、組成物の十分に低い粘度がなお得られるように選択される。

10

【0026】

一態様において、芳香族ジイソシアネートが本発明に好ましく、別の態様において、脂肪族および芳香族イソシアネートの混合物が好ましく用いられる。ここで、特に、少なくとも50 mol%のNCO基がMDIの異性体(2,2'; 2,4'; 4,4')に由来する。イソシアネート基の量について、カルボジイミドおよびその誘導体を与える、特にウレトニイミンを与える反応により減少させることが本発明に必要である。ここで、三官能性ウレトニイミン誘導体が主に存在すべきである。反応したNCO基の割合は、もともと存在するNCO基の3~25 mol%の量である。ポリイソシアネートの混合物は、好ましくは、室温(25℃)で流動性である。安定な組成物を得るために、該イソシアネート成分は、貯蔵条件または使用条件下でNCO基の任意の転位をもたらす成分を含有すべきでない。

20

【0027】

本発明の二成分型PU組成物は、補助物質を追加的に含有してよく、これは好ましくは全体的または部分的にポリオール成分と混合される。かかる物質は、組成物の特性、例えば粘度、濡れ挙動、安定性、反応速度、気泡形成、貯蔵寿命または接着性を変更するために、ならびに、意図される用途のサービステ性に適応するために、通常少量で添加される物質を意味すると理解される。補助物質の例は、レベリング剤、湿潤剤、触媒、酸化防止剤、染料、乾燥剤、樹脂および/またはワックスである。

30

【0028】

本発明の組成物は、例えば安定剤を追加的に含有してよい。「安定剤」は、本発明の目的において、酸化防止剤、UV安定剤、または加水分解安定剤として理解される、その例は、通常市販されている立体障害フェノールおよび/またはチオエーテルおよび/または置換ベンゾトリアゾールおよび/または「HALS」(Hindered Amine Light Stabilizer (立体障害アミン安定剤))型のアミンである。

40

【0029】

触媒を使用してもよい。使用される触媒は、ポリウレタン化学において既知の通常の有機金属化合物であり、例えば鉄、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉛、ビスマス化合物または特に錫化合物である。これら触媒について、ポリヒドロキシ化合物を、混合物または錯体として、0.25:1~2:1のモル比で含有することが好ましく可能であり、該化合物は環状α-ヒドロキシケトンおよび/または3個の隣接するOH基を有するトリフェノールから選択される。特に用いられ得る環状α-ヒドロキシケトンは、5-、6-または7-環化合物であり、トリフェノールとして、1-アルキル-置換2,3,4-または3,

50

4,5-OH誘導体が用いられ得る。これらは、上記金属原子と共に錯生成剤として作用する物質である。ここで、該錯生成剤は、500 g/mol未満の分子量を有するか、または、これらは支持体に結合していてもよい。錯生成剤として適当な物質は、特に、場合によりさらなるOH、COOHまたはエステル基を含むものである。したがって、架橋反応中に該錯生成剤は反応性組成物とも反応し得り、最終的にマトリックス中に組み込まれ得る。

【0030】

触媒の別の群は、第3級アミンに基づくものである。直鎖状または環状脂肪族アミンは例えば適当であり、例えばメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリブチルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、モルホリン、N-メチルモルホリン、ジアザビシクロオクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ-(5,4,0)-ウンデセン-7(DBU)またはジアザビシクロノネン(DBN)である。

10

【0031】

触媒は、組成物の総量に対して0.01~約5重量%の量で用いられ得る。

【0032】

本発明の二成分型PU組成物の一態様は、Sn、TiまたはBi化合物、特にSn触媒が、環状 α -ヒドロキシケトンまたは1-アルキル-2,3,4-トリフェノール誘導体または環状第3級アミンから選択される環状錯生成剤と共に、触媒として存在することを特徴とする。

20

【0033】

少量の可塑剤、着色ペーストまたはモレキュラーシーブが存在することも可能である。貯蔵中に水分を捕集する液状化合物を乾燥剤として使用してもよい。しかし、このような成分の量は、(二成分型組成物に対して)10重量%未満である。顔料、モレキュラーシーブ、充填剤および/または可塑剤が存在しないことが好ましい。本発明の組成物は好ましくは有機溶媒を含有すべきでない。これに関して、添加物を分散または溶解するために少量で使用する実質的に非揮発性の化合物は溶媒としてみなされない。

【0034】

樹脂が場合によりさらに存在してもよい。これは天然樹脂または合成樹脂であり得る。特定の一態様は、OH基を含有する樹脂、特に複数のOH基を有する樹脂を用いる。複数のOH基を有する樹脂は、イソシアネートと反応することができる。好ましい態様において、その量は、15重量%以下の量であり得る。

30

【0035】

貯蔵安定性が確保されるような方法で、添加剤が選択され、該成分に添加される。特に、接着剤中で気泡(例えばCO₂)の形成を促進する、例えばモノ-またはポリ官能性カルボン酸などの添加剤は、添加すべきでない。

【0036】

本発明の組成物の好ましい態様は、30~70重量%の、2.5より大きい官能性を有するポリオール、特にポリエーテルポリオールおよびポリエステルポリオール、70~30重量%のポリイソシアネート、ここで3~25mol%のNCO基がウレトニイミンに変換れており、ここで、特に全てのイソシアネート基の少なくとも50mol%がMDIの異性体由来する、0.1~5重量%の安定剤、触媒および離型剤から選択される添加剤を含有し、成分の合計は100%である。特に、該混合物は、アミン含有成分、例えば触媒またはポリオールを含有すべきでない。

40

【0037】

本発明の使用を可能にするために、本発明の二成分型PU組成物は、混合形態において、20~60の温度で測定して、20~3000 mPa・sの粘度を有する(Brookfield RTV、DIN ISO 2555を用いて測定)。特に、該粘度は、20~40で測定して20~1000 mPa・sである。本発明の二成分型PU組成物はかかる温度で塗布してよい。粘度は混合直後、例えば混合後2分以内に測定すべきであり、該

50

粘度は架橋反応の開始により次第に上昇する。

【0038】

本発明の二成分型PU組成物は、加工に関して変化して使用され得る。一態様は、60分を超えることが意図される長い作業時間を有する。別の態様は、10分を超えるポットライフを有し、その後、非常に迅速な架橋が見られる。作業時間は、該時間の後に、混合物の粘度が25で3000mPa・sを超えるまで上昇する時間を意味すると理解される。より高粘性(1500mPa・s超)の混合物について、対応する限界は5000mPa・s超である。作業時間は、イソシアネートおよび触媒の選択により影響され得る。

【0039】

成分の選択により、本発明の二成分型PU組成物は、60を超えるガラス転移温度(T_g)を有することが意図され(DSC、DIN 11357により測定)、別の態様において特に、100~130のガラス転移温度(T_g)を有する。高い T_g は、硬化した複合材系において求められる機械的安定性を達成するために好都合である。ポリオールおよびオリゴマー性イソシアネート成分の本発明による選択によって、組成物の高い機械的安定性が得られる。マトリックスバインダーの構造的安定性は、例えば、弾性モジュラスを用いて測定してよい。本発明の組成物は、-10~+70の温度で、1000MPaより大きい弾性モジュラスを可能にする(DIN EN ISO 527に従う)。

10

【0040】

本発明の二成分型PU組成物は、繊維強化成形品(複合材料)用のマトリックス樹脂として適当である。ここで、該組成物は、種々の適用方法、例えばRTM法または注入法において用いてよい。

20

【0041】

本発明はまた、本発明の二成分型PU組成物を使用する複合材料の製造方法を提供する。ここで、本発明による該組成物は、型中に導入することにより適用される。

【0042】

既知の高強度繊維材料は、複合材料の成分として適当である。該繊維材料は、例えば以下からなり得る：ガラス繊維；合成繊維、例えばポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリアミド繊維、ポリイミド繊維またはアラミド繊維；炭素繊維；ホウ素繊維；オキシドまたは非オキシドセラミック繊維、例えばアルミニウムオキシド/二酸化ケイ素繊維、炭化ケイ素繊維；金属繊維、例えばスチールまたはアルミニウムの繊維；または天然繊維、例えば亜麻、麻またはジュート繊維。これら繊維は、マット、織物、編物、レイドファブリック、不織布または粗系の形態で導入され得る。これら繊維材料の2つ以上を混合物として使用してもよい。短い切断繊維を選択してよいが、長い繊維、特に織物およびレイドファブリックが好ましい。このような高強度繊維、粗系、レイドファブリックおよび織物は、当業者に既知である。

30

【0043】

ここで、該繊維は、特定の方向で型中に置かれる。繊維材料の量は非常に高くてもよく、特に、成形品に対して60%(体積%)を超える繊維含量が使用される。場合により、さらなる挿入がなお含まれ得る。次いで、予備混合した本発明の組成物を導入する。

【0044】

本発明の方法は、2つの態様を含む。注入は、場合により真空補助も用いて、圧力下で注入することにより、迅速に行ってよい(樹脂トランスファ成型またはRTM法)。ここで好ましくは、組成物は比較的短い作業時間を有するものであるが、その後、迅速な反応を示す。別の態様において、真空を適用することにより型を充填する(インフュージョン法)。この態様において、長いオープンタイムが有利である。本発明に適当な組成物の粘度は低くあるべきであり、型充填の方法条件下でわずかに上昇してもよい。本発明によれば、混合直後の組成物の混合物は、20~3000mPa・s(EN ISO 2555、ブルックフィールド粘度計、25)であり、好ましくは1000mPa・s未満である。ここで、空気または気体が繊維材料間から脱するように注入速度を選択することに注意すべきである。

40

50

【 0 0 4 5 】

インフュージョン法の態様において長い作業時間が特に重要であり、そのため、この態様において触媒を含有しない組成物が特に使用される。繊維材料上への注入、気泡の置き換えおよび型充填を、長い時間をかけて行ってよい。反応の遅い進行または経過のために、繊維材料をマトリックス材料中に完全に埋め込むことができる。

【 0 0 4 6 】

R T M法としての態様において、型充填は短時間で進行すべきである。ここで、濁った反応混合物は、圧力下で型内に導入される。低い初期粘度は、繊維が迅速に埋め込まれることを確保する。この態様において、該組成物は好ましくは触媒をも含有する。短時間の後に、触媒は反応を促進するため、完全な硬化が迅速に進む。これを、高温で補助してもよい。そのため、型内の短い滞留時間が可能である。

10

【 0 0 4 7 】

架橋反応は混合後に始まるため、必要な量の混合物のみを製造して直接に処理するか、または、別の方法において、P U混合物を連続的に製造し型中に導入することのいずれかが好都合である。

【 0 0 4 8 】

型がいったん充填されると、組成物は硬化し始める。これは、追加的に熱を加えることなく進行し得る。架橋反応から生じる反応の熱は、基材の局所的な過加熱をもたらさない。架橋反応を促進するために、充填された型を加熱してもよい。これは、マトリックス材料のより早い架橋を確保するために、1 2 0 までの温度に加熱され得る。そのため、該型を成形品からより速く取り除くことができ、次いで、さらなる作業操作に供することができる。

20

【 0 0 4 9 】

本発明の二成分型P U組成物は、特に、例えばインフュージョン法またはR T M法のための、繊維材料の埋め込みに適当である。ここで、既知の繊維材料がポリマーマトリックス中に全体にわたり配置および埋め込まれる。硬化の促進は、特定の組成物によって直接的ではなく、該方法の対象温度制御によりさらに達成され得る。該組成物は繊維基材に対して良好な接着性を示す。低減された粘度のために、欠陥のないマトリックスを製造することができ、特に成形品における気泡が回避される。さらなる利点は、イソシアネート成分の選択により、高い機械的強度を有する組成物が得られることである。本発明に適当な組成物は、架橋後に、複合部材として、高い機械的安定性を与える。

30

【 0 0 5 0 】

本発明の組成物のさらなる利点は、別個に貯蔵される組成物の貯蔵安定性が高いことである。N C O基の化学的修飾のために、イソシアネート成分は長い期間の貯蔵中に安定なままであり、濁りまたは沈殿としての個々の成分の析出は見られない。

【 実施例 】

【 0 0 5 1 】

以下の実施例は本発明を説明する。

【 0 0 5 2 】

実施例 1 :

成分 A

ポリエーテルトリオール (アミン不含、 M_n 約 3 5 0)

成分 B

4 , 4 ' - M D I (1 3 % のウレトニイミンとしての N C O 基)

N C O : O H 比 1 . 2 : 1

【 0 0 5 3 】

方法 : 該成分を、0 . 0 5 % の S n 触媒と共に、水分の除去を伴い、高速攪拌機を備えた容器中で混合し、その後、該混合物を攪拌しながら真空下で脱気する。粘度 (2 分) : 約 2 0 0 m P a · s

【 0 0 5 4 】

40

50

試験片（４ｍｍ）を混合物から鑄造し、９５℃で４５分および１５０℃で６０分架橋した。

弾性率＜２２００ＭＰａ。

【００５５】

実施例２：

固定されたカルボジイミド／ウレトニイミン成分含量を有するＭＤＩの混合物を、異なる温度で、３または６か月貯蔵し、安定性を確認する。

【表１】

２，４'-／４，４'-MDI 混合物	カルボジイミド／ ウレトニイミン含量	１２℃で ６か月	２３℃で ３か月	２３℃で ６か月
５０％２，４'-MDI	０％	沈澱物	濁り	濁り
	１０％	OK	OK	OK
３５％２，４'-MDI	０％	濁り	濁り	濁り
	５％	OK	OK	OK
	１０％	OK	OK	OK

10

【００５６】

前記試験は、カルボジイミド／ウレトニイミンの存在下における、イソシアネート成分の改善された貯蔵安定性を示す。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/053703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/48 C08G18/79 C08J5/04
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 464 661 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 6 October 2004 (2004-10-06) paragraphs [0025], [0026], [0030], [0040], [0042]; table 2 -----	1-15
X	EP 1 449 863 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 25 August 2004 (2004-08-25) paragraphs [0023], [0025], [0027], [0030], [0031], [0035], [0036]; table 3 -----	1-15
X	WO 2009/080740 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; SCHLINGLOFF NICOLE [DE]; BOGEDAIN DOROTHEE U) 2 July 2009 (2009-07-02) page 11, lines 1-2 page 14, last paragraph; claims 1,3,4,6,8 ----- -/-	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent 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

15 May 2013

Date of mailing of the international search report

29/05/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krätzschar, Ulrike

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/053703

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 071 939 A (FUKAMI TAKAO [JP] ET AL) 10 December 1991 (1991-12-10) column 2, lines 30-42 column 3, lines 1-5; examples 1-3 -----	1-5,8-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/053703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1464661	A1	06-10-2004	EP 1464661 A1 06-10-2004
		JP 3924258 B2	06-06-2007
		JP 2004300368 A	28-10-2004
		US 2004210027 A1	21-10-2004

EP 1449863	A1	25-08-2004	CA 2457728 A1 08-05-2003
		CN 1561354 A	05-01-2005
		EP 1449863 A1	25-08-2004
		JP 4031632 B2	09-01-2008
		JP 2003137962 A	14-05-2003
		RU 2276674 C2	20-05-2006
		TW I242019 B	21-10-2005
		US 2005072522 A1	07-04-2005
		WO 03037950 A1	08-05-2003

WO 2009080740	A1	02-07-2009	AT 519799 T 15-08-2011
		CA 2709353 A1	02-07-2009
		CN 101903433 A	01-12-2010
		DE 102007062529 A1	25-06-2009
		DK 2222745 T3	21-11-2011
		EP 2222745 A1	01-09-2010
		ES 2369236 T3	28-11-2011
		JP 2011509316 A	24-03-2011
		KR 20100096178 A	01-09-2010
		PL 2222745 T3	31-01-2012
		PT 2222745 E	10-11-2011
		US 2010297427 A1	25-11-2010
		WO 2009080740 A1	02-07-2009

US 5071939	A	10-12-1991	CA 1284863 C 18-06-1991
		JP H0464604 B2	15-10-1992
		JP S63309510 A	16-12-1988
		US 5071939 A	10-12-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053703

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/48 C08G18/79 C08J5/04
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08G C08J

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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 464 661 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 6. Oktober 2004 (2004-10-06) Absätze [0025], [0026], [0030], [0040], [0042]; Tabelle 2 -----	1-15
X	EP 1 449 863 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]) 25. August 2004 (2004-08-25) Absätze [0023], [0025], [0027], [0030], [0031], [0035], [0036]; Tabelle 3 -----	1-15
X	WO 2009/080740 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; SCHLINGLOFF NICOLE [DE]; BOGEDAIN DOROTHEE U) 2. Juli 2009 (2009-07-02) Seite 11, Zeilen 1-2 Seite 14, letzter Absatz; Ansprüche 1,3,4,6,8 ----- -/-	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ 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 frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2013

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/05/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krätzschar, Ulrike

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053703

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 071 939 A (FUKAMI TAKAO [JP] ET AL) 10. Dezember 1991 (1991-12-10) Spalte 2, Zeilen 30-42 Spalte 3, Zeilen 1-5; Beispiele 1-3 -----	1-5,8-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/053703

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1464661	A1	06-10-2004	EP 1464661 A1 06-10-2004
		JP 3924258 B2 06-06-2007	
		JP 2004300368 A 28-10-2004	
		US 2004210027 A1 21-10-2004	

EP 1449863	A1	25-08-2004	CA 2457728 A1 08-05-2003
		CN 1561354 A 05-01-2005	
		EP 1449863 A1 25-08-2004	
		JP 4031632 B2 09-01-2008	
		JP 2003137962 A 14-05-2003	
		RU 2276674 C2 20-05-2006	
		TW I242019 B 21-10-2005	
		US 2005072522 A1 07-04-2005	
		WO 03037950 A1 08-05-2003	

WO 2009080740	A1	02-07-2009	AT 519799 T 15-08-2011
		CA 2709353 A1 02-07-2009	
		CN 101903433 A 01-12-2010	
		DE 102007062529 A1 25-06-2009	
		DK 2222745 T3 21-11-2011	
		EP 2222745 A1 01-09-2010	
		ES 2369236 T3 28-11-2011	
		JP 2011509316 A 24-03-2011	
		KR 20100096178 A 01-09-2010	
		PL 2222745 T3 31-01-2012	
		PT 2222745 E 10-11-2011	
		US 2010297427 A1 25-11-2010	
		WO 2009080740 A1 02-07-2009	

US 5071939	A	10-12-1991	CA 1284863 C 18-06-1991
		JP H0464604 B2 15-10-1992	
		JP S63309510 A 16-12-1988	
		US 5071939 A 10-12-1991	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100172605

弁理士 岩木 郁子

(72)発明者 アンドレアス・フェレンツ

ドイツ 4 0 2 2 3 デュッセルドルフ、コペルニクスシュトラッセ 4 2 番

(72)発明者 ロタル・ティーレ

ドイツ 4 0 7 6 4 ランゲンフェルト、ライダーヴェーク 1 番

(72)発明者 タマラ・シュミット

ドイツ 4 6 0 4 9 オーバーハウゼン、ブラットシュトラッセ 8 番

(72)発明者 コンラート・ベッカー

ドイツ 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、ベンラター・シュロスアレー 3 6 番

(72)発明者 ヴォルフガング・ルップ

ドイツ 4 7 0 5 8 デュイスブルク、ハンザシュトラッセ 8 2 番

(72)発明者 ドゥスティン・ウルマン

ドイツ 4 0 7 8 9 モンハイム、シュピッター・ヴェーク 1 1 番

(72)発明者 オリヴァー・ケイ・オカモト

ドイツ 4 0 2 1 3 デュッセルドルフ、フリンガーシュトラッセ 7 番

F ターム(参考) 4J034 AA05 CA03 CA04 CA05 CB03 CC03 DA01 DB04 DB05 DF01
 DF02 DF11 DF12 DF16 DF20 DG03 DG04 DG06 DG10 DG12
 DG22 EA07 EA12 HA01 HA07 HB05 HC03 HC12 HC13 HC17
 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 KA01
 KB02 KC13 KC16 KC17 KC18 KC23 KD02 KD04 KD07 KD08
 KD12 KE02 MA22 MA24 QA01 QA02 QA03 QA05 QB13 RA09