

(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2010-513610  
(P2010-513610A)

(43) 公表日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>C08G 18/00</b> (2006.01)	C08G 18/00	C 4D075
<b>C09D 11/00</b> (2006.01)	C09D 11/00	4J034
<b>C09D 5/02</b> (2006.01)	C09D 5/02	4J038
<b>C09D 175/12</b> (2006.01)	C09D 175/12	4J039
<b>B05D 7/24</b> (2006.01)	B05D 7/24 302T	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2009-541815 (P2009-541815)
(86) (22) 出願日	平成19年12月5日 (2007.12.5)
(85) 翻訳文提出日	平成21年7月1日 (2009.7.1)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/010538
(87) 国際公開番号	W02008/074398
(87) 国際公開日	平成20年6月26日 (2008.6.26)
(31) 優先権主張番号	102006059680.3
(32) 優先日	平成18年12月18日 (2006.12.18)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(71) 出願人	504037346 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト Bayer MaterialScien ce AG ドイツ連邦共和国デーー51368レーフ エルクーゼン
(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(74) 代理人	100101454 弁理士 山田 車二
(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】共溶媒不含有自己架橋性ポリウレタン分散体

## (57) 【要約】

本発明は、自己架橋性ポリウレタン分散体の製造方法、該方法から得られた自己架橋性水性分散体、該分散体の被覆組成物としての使用、該分散体を含んでなる被覆組成物、該被覆組成物で基材を被覆するための方法、および該被覆組成物で処理された基材に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の工程：

- I . a 1 ) ポリイソシアネートと、  
a 2 ) 少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基を含有し、1 以上の平均ヒドロキシル官能価を有するアニオン性親水化剤と  
a 3 ) 1 超の平均ヒドロキシル官能価を有する少なくとも 1 種のポリオール成分との混合物を反応させる工程(成分 a 2 )と成分 a 3 )との混合物または成分 a 1 )のいずれかは、少なくとも 1 種の触媒 k )を含んでなる。)、  
I I . 工程 I からヒドロキシル官能性かつ N C O 不含有のポリウレタンを得る工程、  
I I I . 次いで、該ポリウレタンを  
a 4 ) イソシアネート基のための反応性プロッキング剤と混合する工程、  
I V . 続いて、工程 I I I からの混合物を  
a 5 ) a 1 ) の群から選択される、a 1 )と同じまたは異なった 1 種以上のポリイソシアネートと反応させる工程、  
V . その後、工程 I V からヒドロキシル官能性 N C O 不含有ポリウレタンとブロックトポリイソシアネートとの物理的混合物を得る工程、  
V I . 続いて、ヒドロキシル官能性ポリウレタンの酸基を

10

20

30

a 6 ) 中和剤

の添加により、完全または部分的脱プロトン化に付す工程、  
V I I . 工程 V I ) から得たポリウレタンを水に分散させる工程、  
または工程 V I の前に工程 V I I を実施する工程  
を含む、自己架橋性ポリウレタン水性分散体の製造方法。

## 【請求項 2】

工程 V I I の前に工程 V I を実施する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

工程 V I の前に工程 V I I を実施する、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

工程 I I I で使用するプロッキング剤が、ブタノンオキシム、ジイソプロピルアミンおよび 3 , 5 - ジメチルピラゾールからなる群から選択される化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 5】

アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよびそれらの混合物からなる群から選択される溶媒または溶媒混合物を、工程 I I からのポリウレタンに基づいて 30 重量 %までの量で、工程 I I または工程 I I I の後に使用し、工程 V I I の後に蒸留によって除去する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法によって得られた自己架橋性ポリウレタン水性分散体。

## 【請求項 7】

被覆組成物を調製するための請求項 6 に記載の自己架橋性ポリウレタン水性分散体の使用。

## 【請求項 8】

請求項 6 に記載の自己架橋性ポリウレタン水性分散体を含んでなる被覆組成物。

## 【請求項 9】

インキ、塗料および接着剤からなる群から選択される、請求項 8 に記載の被覆組成物。

## 【請求項 10】

請求項 8 および / または 9 に記載の被覆組成物を用いた、基材の被覆方法。

40

50

**【請求項 1 1】**

自動車車体または自動車車体部品を請求項 8 および / または 9 に記載の被覆組成物で被覆する、請求項 1 0 に記載の方法。

**【請求項 1 2】**

請求項 8 および 9 のいずれかに記載の被覆組成物を含んでなる被膜を有する基材。

**【請求項 1 3】**

完成した自動車車体または自動車車体部品である、請求項 1 2 に記載の基材。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0 0 0 1】**

10

本発明は、自己架橋性ポリウレタン分散体の製造方法、該方法から得られた自己架橋性水性分散体、該分散体の被覆組成物としての使用、該分散体を含んでなる被覆組成物、該被覆組成物での基材の被覆方法、および該自己架橋性水性分散体含有被覆組成物で処理された基材に関する。

**【背景技術】****【0 0 0 2】**

20

近年、塗料の適用過程で放出される溶媒を規制する放出指針が益々厳しくなっているので、水性の塗料および被覆組成物の重要性が増している。今日、多くの適用分野に利用できる水性被覆系が存在するが、これらの系はしばしば、一般に調製工程からの多量の共溶媒をなお含有する。特に、水相から調製でき、自動車下地塗りに関する技術の厳しい要求を十分に満たす、共溶媒含有量が低いポリウレタンベース被覆組成物の開示は今なお存在していない。

**【0 0 0 3】**

30

近年、一液型 (1 K) 焼付ワニスの分野で、更なる改良が達成された。E P - A 1 3 1 1 5 7 1 は、ウレタン基およびヒドロキシル基を含有するポリオールと、ジメチルピラゾール誘導体で少なくとも 50 当量 % までブロックされた非親水化ポリイソシアネートとの物理的混合物から得た自己架橋性ポリウレタン分散体を記載している。ポリオール成分とブロックトポリイソシアネートとの物理的混合物は、被膜の観点からの有意な利点を特徴とするが、その製造方法は著しい欠点がある。一方では、記載した特許出願では、ブロックトポリイソシアネート成分を独立した反応容器内で調製しており、これは、1つの容器内で実施される方法と比較するとかなり余分の作業を意味する。他方では、ブロックトポリイソシアネート自体の相当な粘度の故に、溶媒を添加しなければならない。さもなければ、計量供給できないからである。安全上の理由から、ブロックトポリイソシアネートには低揮発性溶媒しか使用できないので、例えばアセトンのような高揮発性溶媒中のこの種の溶液は、貯蔵または輸送できない。低揮発性溶媒は、必然的に分散体および被覆組成物中に残留し、ユーザーの元でしか放出されず、このことは一般に望ましくない。E P - A 1 3 1 1 5 7 1 に記載されている自己架橋性焼付系は、分散体に対して 4 . 8 ~ 1 1 . 3 重量 % の共溶媒を含有する。この量は、水性被覆系のある種の適用分野には多すぎる。

**【0 0 0 4】**

40

E P - A 1 3 1 1 5 7 1 に記載されている方法の更なる欠点は、ブロックトポリイソシアネートを、必然的に、溶媒中に安定して溶解できないことである。従って、ある種のブロッキング剤が使用できない。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0 0 0 5】****【特許文献 1】 E P - A 1 3 1 1 5 7 1****【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 6】**

50

従って、本発明の目的は、エンドユーザーの元で共溶媒の蒸発が起こらないように、共溶媒を含有しないかまたは極めて少量の共溶媒しか含有しない自己架橋性ポリウレタン水性分散体を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

この目的は、以下の工程：

I . a 1 ) ポリイソシアネートと、

a 2 ) 少なくとも 1 つのイソシアネート反応性基を含有し、1 以上の平均ヒドロキシル官能価を有するアニオン性親水化剤と

a 3 ) 1 超の平均ヒドロキシル官能価を有する少なくとも 1 種のポリオール成分  
との混合物を反応させる工程（成分 a 2 ）と成分 a 3 ）との混合物または成分 a 1 ）のい  
ずれかは、少なくとも 1 種の触媒 k ）を含んでなる。）、

I I . 工程 I からヒドロキシル官能性かつ N C O 不含有のポリウレタンを得る工程、

I I I . 次いで、該ポリウレタンを

a 4 ) イソシアネート基のための反応性プロッキング剤  
と混合する工程、

I V . 続いて、工程 I I I からの混合物を

a 5 ) a 1 ) の群から選択される、a 1 ) と同じまたは異なった 1 種以上のポリイソ  
シアネート

と反応させる工程、

V . その後、工程 I V からヒドロキシル官能性 N C O 不含有ポリウレタンとブロックトポ  
リイソシアネートとの物理的混合物を得る工程、

V I . 続いて、ヒドロキシル官能性ポリウレタンの酸基を

a 6 ) 中和剤

の添加により、完全または部分的脱プロトン化に付す工程、

V I I . 工程 V I ) から得たポリウレタンを水に分散させる工程、

または工程 V I の前に工程 V I I を実施する工程

を含む、自己架橋性ポリウレタン水性分散体の製造方法によって達成される。

**【0008】**

本発明の方法は、工程 V I I の前に工程 V I を実施する場合有利である。

本発明の方法は、工程 V I の前に工程 V I I を実施する場合も有利である。

**【0009】**

本発明の方法は、工程 I I I で使用するプロッキング剤が、ブタノンオキシム、ジイソ  
プロピルアミンおよび 3 , 5 - ジメチルピラゾールからなる群から選択される化合物である  
場合有利である。

**【0010】**

本発明の方法は、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよびそれらの  
混合物からなる群から選択される溶媒または溶媒混合物を、工程 I I からのポリウレタン  
に基づいて 30 重量 %までの量で、工程 I I または工程 I I I の後に使用し、工程 V I I  
の後に蒸留によって除去する場合有利である。

**【0011】**

本発明は更に、本発明の方法によって得られた自己架橋性ポリウレタン水性分散体を提  
供する。

**【0012】**

本発明は更に、被覆組成物を調製するための本発明の自己架橋性ポリウレタン水性分散  
体の使用を提供する。

**【0013】**

本発明は更に、本発明の自己架橋性ポリウレタン水性分散体を含んでなる被覆組成物を  
提供する。

**【0014】**

10

20

30

40

50

本発明の被覆組成物は、インキ、塗料および接着剤からなる群から選択される場合に有利である。

## 【0015】

本発明は更に、本発明の被覆組成物を用いた、基材の被覆方法を提供する。

## 【0016】

本発明の被覆方法は、自動車車体または自動車車体部品を本発明の被覆組成物で被覆する場合に有利である。

## 【0017】

本発明は更に、本発明の被覆組成物を含んでなる被膜を有する基材を提供する。

## 【0018】

本発明の物品は、完成した自動車車体または自動車車体部品である場合に有利である。

10

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

本発明の分散体において、a4)でブロックされたイソシアネート基のイソシアネート反応性OH基に対する比は、0.2~5.0:1、好ましくは0.4~2.0:1、より好ましくは0.5~1.5:1である。

## 【0020】

成分a1)~a6)が以下の重量割合となるように、個々の成分量を計算する：

a1) 3~25重量部、好ましくは6~18重量部、より好ましくは7~14重量部；

a2) 0.3~8重量部、好ましくは1~6重量部、より好ましくは2~5重量部；

a3) 40~85重量部、好ましくは50~75重量部、より好ましくは60~70重量部；

20

a4) 1~20重量部、好ましくは3~17重量部、より好ましくは4~10重量部；

a5) 3~25重量部、好ましくは5~20重量部、より好ましくは9~17重量部；

a6) 0.5~10重量部、好ましくは1~6重量部、より好ましくは2~4重量部；

k) 0.001~2重量部、好ましくは0.005~0.1重量部、より好ましくは0.01~0.08重量部。

## 【0021】

記載した重量部は、存在する水分または溶媒を除く特定成分に関係する。

## 【0022】

使用される中和剤a6)の量は、一般に、工程IIからのポリウレタン中に存在するカルボン酸基および/またはスルホン酸基の中和度（使用されるアミンの存在する酸基に対するモル比）が、少なくとも50%、好ましくは80~120%、より好ましくは95~105%となるような量である。分散工程VIIまたは溶解工程の前、間または後に、中和を実施できる。しかしながら、水の添加前（工程VIIの前）に中和することが好ましい。

30

## 【0023】

成分a1)には、イソシアネート基含有有機化合物の全てを使用することができるが、好ましくは、それらがホスゲン法またはホスゲンフリー法のいずれで調製されたかに關係なく、2以上のNCO官能価を有する、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式ポリイソシアネートを、単独でまたは互いの所望の混合物として使用する。

40

## 【0024】

そのようなイソシアネートの例は、テトラメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-および1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、メチレンビス(4-イソシアナトシクロヘキサン)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMADI)、トリイソシアナトノナン、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタン2,4'-および/または4,4'-ジイソシアネート(MDI)、トリフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートまたはナフチレン1,5-ジイソシアネート、およびそのようなイソシアネートの

50

所望の混合物である。

【0025】

同様に、上記ポリイソシアネートから誘導され、かつウレトジオン、カルボジイミド、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン、ピウレット、ウレタン、アロファーネート、オキサジアジントリオンまたはアシルウレア構造を含有するポリイソシアネート、並びにモル過剰の上記ポリイソシアネートの1種と、例えばOH基の形態で一分子あたり少なくとも2個のイソシアネート反応性水素原子を含有する有機物質との予備反応によって得られる種の、1超の平均NCO官能価を有するポリイソシアネートプレポリマーも非常に適している。

【0026】

a1)には、140~1000g/molの分子量を有する上記した種の化合物を使用することが好ましい。

【0027】

成分a1)には、脂肪族的および/または脂環式的に結合したイソシアネート基しか含有しない上記した種のポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物、とりわけ、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)および/または4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンに基づいたものを使用することが特に好ましい。

【0028】

ポリオール成分a2)は、好ましくは1~6、より好ましくは2~4の平均ヒドロキシリ官能価、および62~2500g/mol、好ましくは62~1000g/mol、より好ましくは62~500g/molの数平均分子量を有し、酸官能基に加えて少なくとも1つのイソシアネート反応性OH基も含有する酸官能性化合物を包含する。

【0029】

これらの化合物は、好ましくは、少なくとも1つ、好適には1つまたは2つのヒドロキシル基を含有するカルボン酸、或いはそのようなヒドロキシカルボン酸の塩である。適当なそのような酸は、例えば、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)アルカンカルボン酸、例えば、ジメチロール酢酸酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸または2,2-ジメチロールペンタン酸、ジヒドロキシコハク酸、ヒドロキシピバリン酸またはそのような酸の混合物である。

【0030】

成分a2)として、ジメチロールプロピオン酸および/またはヒドロキシピバリン酸を使用することが好ましい。

【0031】

a2)が上記した種の酸官能性化合物しか包含しないことが特に好ましく、a2)としてジメチロールプロピオン酸しか使用しない場合が極めて特に好ましい。

【0032】

a3)に使用されるポリオール成分は、

b1)62~300g/mol、好ましくは62~182g/mol、より好ましくは62~118g/molの数平均分子量を有する二価~六価アルコール、

b2)2以上のヒドロキシル官能価を有し、かつ300~5000g/mol、好ましくは300~3000g/mol、より好ましくは300~2000g/molの数平均分子量を有するポリオール、および/または

b3)300~3000g/mol、好ましくは300~2000g/mol、より好ましくは300~1000g/molの数平均分子量を有する单官能性直鎖ポリエーテルからなる。

【0033】

適当なポリオールb1)は、エステル基を含有しない二価~六価アルコールおよび/またはそれらの混合物である。典型例は、エタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオールおよびプロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ブタン-1,

10

20

30

40

50

2 - ジオールまたはブタン - 2 , 3 - ジオール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、1 , 4 - ジヒドロキシシクロヘキサン、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、ペンタエリスリトールおよびソルビトールである。

#### 【0034】

b 1 ) に好ましい化合物は、1 , 4 - ブタンジオールまたは1 , 3 - ブタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオールおよび / またはトリメチロールプロパンである。

#### 【0035】

成分 b 2 ) の適当なポリオールは、ポリエーテル、ポリエステルおよび / またはポリカーボネートからなる群から選択される。好ましくは、b 2 ) は、エステル基を含有し、かつ 350 ~ 4000 g / mol 、好ましくは 350 ~ 2000 g / mol 、より好ましくは 350 ~ 1000 g / mol の数平均分子量を有する、少なくとも 1 種のポリオールを含んでなる。好ましい平均ヒドロキシル官能価は、一分子あたり 2 ~ 4 つの OH 基である。

10

#### 【0036】

この種のエステル基含有ポリオールは、低分子量ポリオールおよびジカルボン酸から合成された、それ自体既知のポリエステルポリオールである。この目的に適した低分子量ポリオールの例は、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオール、2 , 2 , 4 - トリメチル - 1 , 3 - ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールまたはソルビトールである。適当なジカルボン酸の例は、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸のような脂環式ジカルボン酸および / またはそれらの無水物；並びにコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸および / またはそれらの無水物である。好ましくは、脂肪族ジカルボン酸を使用してエステルジオールを合成する。

20

#### 【0037】

成分 b 2 ) のポリエステルポリオールとして、350 ~ 4000 g / mol 、好ましくは 350 ~ 2000 g / mol 、より好ましくは 350 ~ 1000 g / mol の数平均分子量を有するポリカプロラクトンジオールを使用することが好ましい。これらのジオールは、スターターとしての上記した種のジオール、トリオールまたはジオール / トリオール混合物および - カプロラクトンから、常套法で得られる。

30

好ましいポリカプロラクトンジオールは、スターターとして 1 , 6 - ヘキサンジオールを用いて、 - カプロラクトンを重合させることによって調製される。

#### 【0038】

特に好ましいポリエステルポリオールは、酸成分としてのアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸およびテトラヒドロフタル酸に基づき、アルコール成分としての 1 , 4 - ブタンジオールまたは 1 , 3 - ブタンジオール、1 , 6 - ヘキサンジオールおよび / またはトリメチロールプロパンに基づいた、ポリエステルポリオールである。

#### 【0039】

成分 b 2 ) には、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび / またはテトラヒドロフランの (コ) ポリエーテルを使用することも可能である。好ましいポリエーテルは、500 ~ 2000 g / mol の数平均分子量を有するポリエーテル、例えばポリエチレンオキシドまたはポリテトラヒドロフランジオールである。

40

#### 【0040】

また、b 2 ) は、好ましくは 400 ~ 4000 g / mol 、より好ましくは 400 ~ 2000 g / mol の数平均分子量を有する、ヒドロキシル含有ポリカーボネート、例えば、ヘキサンジオールポリカーボネートまたはポリエステルカーボネートを包含することもできる。

#### 【0041】

成分 b 3 ) の適当な単官能性直鎖ポリエーテルは、例えば、エチレンオキシドおよび /

50

またはプロピレンオキシドの(コ)ポリエーテルである。モノアルコールから出発して調製され、350～2500g/molの数平均分子量を有し、少なくとも70%のエチレンオキシド単位を含有する、ポリアルキレンオキシドポリエーテルが好ましい。特に好ましい(コ)ポリエーテルは、75%超のエチレンオキシド単位を含有し、300～2500g/mol、好ましくは500～1000g/molの数平均分子量を有する、(コ)ポリエーテルである。これらポリエーテルの調製に使用されるスターター分子は、好ましくは、1～6個の炭素原子を含有する单官能性アルコールである。

## 【0042】

a4)に使用されるブロッキング剤は、イソシアネート基のための常套のブロッキング剤から選択される。使用されるブロッキング剤は、ポリウレタンポリマーのOH基より高い、イソシアネート基に対する反応性を有していなければならない。適当なブロッキング剤の例は、ブタノンオキシムのようなオキシム、ジイソプロピルアミンまたはt-ブチルベンジルアミンのようなアミン、3,5-ジメチルピラゾール、トリアゾールまたはそれらの混合物である。ブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、3,5-ジメチルピラゾールまたはそれらの混合物が好ましい。

10

## 【0043】

ブロッキング剤とイソシアネート基との反応性を調べることは、当業者にとって容易であり、この反応性は、0～100、好ましくは20～60の温度範囲のものである。反応性は、当業者に既知の触媒によって高めることができる。そのような触媒によって、ブロッキング剤の反応性を、ポリオールのアルコール基の反応性より意図的に高くすることもできる。

20

## 【0044】

a5)として使用されるポリイソシアネート成分は、成分a1)で挙げたのと同じ群からなり得る。成分a1)とa5)とは、同じまたは異なっていてよい。

## 【0045】

a5)には、2～6、より好ましくは2.5～5、特に好ましくは3～4.5の範囲にイソシアネート官能価を有するポリイソシアネート成分および/またはそれらの混合物が好ましい。

30

## 【0046】

a6)として使用される中和剤の例は、トリエチルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジメチルシクロヘキシリルアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシリルアミン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、アンモニア、水酸化ナトリウムのような水酸化物、またはそれらの所望の混合物である。好ましい中和剤は、トリエチルアミン、ジイソプロピルヘキシリルアミンおよびジメチルエタノールアミンのような第三級アミンであり、ジメチルエタノールアミンが特に好ましい。

## 【0047】

本発明の方法の1つの好ましい態様では、イソシアネート反応性成分a2)およびa3)並びに触媒k)を導入して開始し、次いで、本発明の方法の工程Iのポリイソシアネートa1)を添加する。この場合の温度範囲は、好ましくは50～140に設定する。触媒k)は、成分a1)、a2)またはa3)の各々に混合しても良いし、或いは独立して添加してもよい。工程Iに従った反応は、非イソシアネート反応性溶媒、いわゆる共溶媒中で実施できる。共溶媒を用いずに、この反応工程Iを実施することが好ましい。成分k)、a1)、a2)およびa3)を工程Iに従って混合した後、赤外分光法によってNCO基がもはや検出されなくなるまで攪拌を継続する。

40

## 【0048】

次いで、1つの好ましい態様では、工程IIで得たヒドロキシリル官能性かつNCO不含有のポリウレタンを、1013mbarrの圧力下で85未満の沸点を有する揮発性水混和性共溶媒(例えばアセトン)に溶解し、続いて、溶液をブロッキング剤a4)と混合する。代わりに、まず、ブロッキング剤を、本発明の方法の工程IIからのポリウレタンに

50

混合し、次いで、得られた混合物を溶媒に溶解することもできる。工程Ⅱからの混合物の好ましい溶媒含有量は、混合物の粘度に依存し、0～60重量%、特に好ましくは5～30重量%である。温度は、0～80、好ましくは20～50に設定する。その後、温度が80を超えないような速度で、ポリイソシアネート成分a5)を計量添加する。添加および続く搅拌の間、20～60の温度範囲を維持することが好ましい。赤外分光法によってNCO基がもはや検出されなくなるまで、混合物を搅拌する。

#### 【0049】

好ましい態様では、続いて、成分a2)からのポリウレタンの酸基を、塩基a6)による完全または部分的脱プロトン化に付し、その後、水に分散させる。

#### 【0050】

水に分散させるため、必要に応じて強い剪断を伴って、一般的には1W/L～1000kW/Lの搅拌エネルギーを用いて、ポリウレタン溶液を分散水に導入するか、または逆に、分散水をポリウレタン溶液に添加して搅拌する。好ましくは、水を溶解ポリウレタンに添加する。工程ⅤⅡでの分散終了後、存在する揮発性溶媒を蒸留により除去する。蒸留は、好ましくは、20～70、より好ましくは30～50の温度で減圧下実施する。減圧は、好ましくは50～500mbar、より好ましくは100～200mbarに設定する。まず、所望の温度に設定して蒸留に必要な減圧に適合させることができ、またはその逆も可能である。1つの特に好ましい方法では、まず、100～200mbarの減圧を設定し、次いで、分散体を室温～40に温める。この方法の利点は、完成分散体中の溶媒量を少なくできることである。溶媒量は一般に、分散体に対して0.5重量%未満である。

#### 【0051】

好ましくはないが、蒸留によって除去できない更なる共溶媒を添加することも可能である。これらの共溶媒は、分散体に対して4重量%まで、好ましくは2重量%までの量となるように使用される。共溶媒不含有の分散体を調製することが特に好ましい。

#### 【0052】

反応工程Ⅰは、第三級アミン、錫化合物、亜鉛化合物またはビスマス化合物からなる群から選択される少なくとも1種の触媒k)を用いて促進される。トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、ジオクタン酸錫およびジラウリン酸ジブチル錫が特に好ましい。ジオクタン酸錫およびジラウリン酸ジブチル錫が極めて好ましい。このポリウレタン触媒k)は、工程Ⅱで、ウレタンの生成を促進する。EP-A 2006/005878でも、上記触媒を使用している。しかしながら、同特許公報では、上記触媒を、製造方法の後の工程で、ブロッキング触媒として使用している。

#### 【0053】

本発明に従ってこのように得られた自己架橋性水性分散体は、10～70重量%、好ましくは30～55重量%の、分散体にとっては不揮発性成分である固形分を有する。固形分は、恒量に達するまで100でフィルムを乾燥することにより測定する。

#### 【0054】

本発明の方法により得られる分散体は、塗料、インキおよび他の組成物を調製するための遊離ヒドロキシル基含有一液型焼付系として使用できる。これに関して、塗料技術で典型的な助剤および添加剤を使用することもでき、その例は、顔料、流れ制御剤、抑泡剤または触媒である。焼付時の附加的架橋のために、アミノ架橋剤樹脂(例えばメラミン樹脂および/または尿素樹脂)のような別のアルコール反応性化合物との混合物も可能である。

#### 【0055】

本発明はまた、インキ、塗料または接着剤を調製するため、特に自動車下地塗り並びに缶塗装およびコイル塗装のための、本発明の自己架橋性水性分散体の使用を提供する。

#### 【0056】

本発明の自己架橋性水性分散体を含んでなる一液型水性被覆組成物は、噴霧、塗布、浸漬、流し塗のような被覆技術の所望の方法全てによって、またはローラーおよびドクター

プレードを用いて、所望の耐熱性基材に、一層以上で適用され得る。被膜は一般に、0.001~0.3mmの乾燥膜厚を有する。

#### 【0057】

適当な基材の例は、金属、プラスチック、木材またはガラスである。被膜の硬化は、80~260、好ましくは130~240で実施する。

#### 【0058】

一液型水性被覆組成物は、特異的に、例えば、自動車車体、機械類、ケーシング、ドラムまたは容器を製造するために使用される種の、鋼板上の被膜および仕上塗の製造に適している。自動車の表面塗料および/または仕上塗料の調製への使用が特に好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0059】

Desmodur(登録商標)N 3300:ヘキサメチレンジイソシアネートに基づくイソシアヌレート、Bayer MaterialScience AG(ドイツ国レーフエルクーゼン)。

他の化合物は、化学メーカー(Sigma-Aldrich Chemie GmbH(ドイツ国タウフキルヒエン))から入手した。

特に記載のない限り、全てのパーセントは重量による。

特に記載のない限り、分析測定値の全ては23の温度での測定値である。

報告した粘度は、Anton Paar Germany GmbH(ドイツ国オストフィルデルン)製回転粘度計を用いて、DIN 53019に従って23で測定した。

特に記載のない限り、NCO含有量は、DIN-EN ISO 11909に従って容量分析的に測定した。

報告した粒度は、レーザー相關分光法によって測定した(計器:Malvern Inst. Limited製Malvern Zetasizer 1000)。

固体分は、重量測定した試料を100で加熱することによって測定した。恒量に達した時点で、試料の重量を再度測定し、それから固体分を算出した。

遊離NCO基の分析は、赤外線分光法によって実施した(2260cm<sup>-1</sup>でのバンド)。

#### 【0060】

実施例B1):EP-A 1311571のB1(MPA/SN100中DMPプロックトN 3300)の再現

EP-A 1311571の実験B1に従って、625gのDesmodur(登録商標)N 3300、104gの1-メトキシプロピルアセテートおよび209gのSolventnaphtha(登録商標)100(Shell)を50に加熱した。この溶液に、温度が65を超えないような速度で、314gの3,5-ジメチルピラゾールを添加した。次いで、イソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、50で攪拌を継続した(約1時間)。溶液の粘度は、3910mPasであった(23、剪断速度186s<sup>-1</sup>)。

#### 【0061】

実施例B2):(B1と類似)溶媒不含有DMPプロックトN 3300

625gのDesmodur(登録商標)N 3300を、攪拌装置内で50まで加熱した。次いで、温度が65を超えないような速度で、314gの3,5-ジメチルピラゾールを添加した。続いて、赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、65で攪拌を継続した(約1時間)。混合物は急速に高粘性になった。室温まで冷却すると流動性は存在しなくなり、50まで加熱した後でさえ生成物を流出させることはできなかった。

このプロックトポリイソシアネートは、計量添加できないので、自己架橋性ポリウレタン分散体を調製するのに適していない。従って、単純に共溶媒を用いないだけでは、従来技術からの明らかな方法で対応する共溶媒不含有分散体を調製することは、不可能である。

#### 【0062】

実施例B3):EP 1311571 B1の方法B1に従った、ブロッキング剤として

10

20

30

40

50

のジイソプロピルアミンの導入に関する実験

314 g の 3 , 5 - ジメチルピラゾールに代えて 324 . 3 g のジイソプロピルアミンを添加した以外は、実施例 1 ) に記載されている手順を繰り返した。

調製直後の溶液粘度は 49300 mPa s であった(23 、剪断速度 186 s<sup>-1</sup>)。数日間のうちに、容器内に結晶が生じ、流動性はもはや見られなくなった。

高粘性および結晶化傾向の結果として、EP-A 1311571 のジメチルピラゾールブロック系と同様、ジイソプロピルアミンブロックトイソシアネート基含有自己架橋性ポリウレタン分散体を調製することはできない。

【0063】

実施例 D 1 ) : 本発明ではない、EP-A 1311571 の D 7 に相当する分散体の再調製

2リットル容の攪拌装置に、OH含有量 3 . 3 % および酸価約 3 mg KOH / g を有し、39 . 7 % のネオペンチルグリコール、6 . 4 % のトリメチロールプロパン、43 . 5 % の無水テトラヒドロフタル酸および 10 . 4 % のアジピン酸からなるポリエステル 234 . 8 g 、並びに OH含有量 2 . 0 % および酸価約 1 mg KOH / g を有し、30 . 4 % のヘキサン - 1 , 6 - ジオール、16 . 9 % のネオペンチルグリコールおよび 52 . 7 % のアジピン酸からなるポリエステル 234 . 8 g を導入し、このポリエステル混合物を、31 . 5 g のジメチロールプロピオン酸、28 . 95 g のトリメチロールプロパン、69 . 86 g の N - メチルピロリドンおよび 0 . 80 g のオクタン酸錫と一緒に 130 まで加熱し、30 分間攪拌して均一にした。次いで、バッヂを 90 まで冷却し、強く攪拌しながら 99 . 4 g のイソホロンジイソシアネート (IPDI) を添加した。その直後、混合物を 130 まで加熱し、赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、その温度で維持した。

【0064】

続いて、混合物を 70 まで冷却し、実施例 B 1 ) からのブロックトポリイソシアネート溶液 200 . 2 g と混合した。30 分後、20 . 9 g の N , N - ジメチルエタノールアミンを添加し、混合物を 70 で 10 分間以上攪拌し、その後、665 g の脱イオン水を添加した。

【0065】

分散体の特性は以下のようであった。

固形分	49 . 6 %
pH	7 . 7
粘度 mPa s (23 、剪断速度 186 s <sup>-1</sup> )	343 mPa s
粒度 (レーザー相關分光法、LCS)	73 nm

【0066】

実施例 D 2 ) : 本発明ではない、EP-A 2006 / 005878 に記載されているようにブロッキング工程の触媒を用いてイン・サイチューでブロッキングされた、実施例 D 1 ) に基づいた DMP ブロックト共溶媒不含有自己架橋性分散体

2リットル容の攪拌装置に、OH含有量 3 . 3 % および酸価約 3 mg KOH / g を有し、39 . 7 % のネオペンチルグリコール、6 . 4 % のトリメチロールプロパン、43 . 5 % の無水テトラヒドロフタル酸および 10 . 4 % のアジピン酸からなるポリエステル 234 . 8 g 、並びに OH含有量 2 . 0 % および酸価約 1 mg KOH / g を有し、30 . 4 % のヘキサン - 1 , 6 - ジオール、16 . 9 % のネオペンチルグリコールおよび 52 . 7 % のアジピン酸からなるポリエステル 234 . 8 g を導入し、このポリエステル混合物を、31 . 5 g のジメチロールプロピオン酸および 28 . 95 g のトリメチロールプロパンと一緒に 130 まで加熱し、30 分間攪拌して均一にした。次いで、バッヂを 90 まで冷却し、強く攪拌しながら 99 . 4 g のイソホロンジイソシアネート (IPDI) を添加した。その直後、混合物を 130 まで加熱し、赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、その温度で維持した。

【0067】

10

20

30

40

50

続いて、混合物を 70 ℃まで冷却し、その後、140 g のアセトンを添加して 40 ℃まで冷却した。40 ℃で 50.5 g の 3,5-ジメチルピラゾールおよび 0.8 g のジオクタン酸錫を添加して 20 分間攪拌し、その後、102.4 g の Desmodur (登録商標) N 3300 を 1 時間にわたって計量添加した。このとき、温度は 35 ~ 40 ℃であった。赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、攪拌を 1 時間継続した。続いて、20.9 g の N,N-ジメチルエタノールアミンを添加し、40 ℃で 10 分間攪拌を継続し、その後、789 g の脱イオン水を添加した。分散体は生成しなかった。代わりに、粗い粒子状の沈降物が直ちに沈積した。363 g の水で更に希釈しても、分散体は生じなかった。

## 【0068】

10

実施例 D 3 ) : 本発明の、OH 含有ポリウレタンの生成前に触媒を添加して調製した以外は実施例 D 2 ) と同様の DMP ブロックト共溶媒不含有自己架橋性分散体

2 リットル容の攪拌装置に、OH 含有量 3.3 % および酸価約 3 mg KOH / g を有し、39.7 % のネオペンチルグリコール、6.4 % のトリメチロールプロパン、43.5 % の無水テトラヒドロフタル酸および 10.4 % のアジピン酸からなるポリエステル 234.8 g、並びに OH 含有量 2.0 % および酸価約 1 mg KOH / g を有し、30.4 % のヘキサン - 1,6-ジオール、16.9 % のネオペンチルグリコールおよび 52.7 % のアジピン酸からなるポリエステル 234.8 g を導入し、このポリエステル混合物を、31.5 g のジメチロールプロピオン酸、28.95 g のトリメチロールプロパンおよび 0.8 g のジオクタン酸錫と一緒に 130 ℃まで加熱し、30 分間攪拌して均一にした。次いで、バッチを 90 ℃まで冷却し、強く攪拌しながら 99.4 g のイソホロンジイソシアネート (IPDI) を添加した。その直後、混合物を 130 ℃まで加熱し、赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、その温度で維持した。

20

## 【0069】

続いて、混合物を 70 ℃まで冷却し、その後、140 g のアセトンを添加して 40 ℃まで冷却した。40 ℃で 50.5 g の 3,5-ジメチルピラゾールを添加して 20 分間攪拌し、その後、102.4 g の Desmodur (登録商標) N 3300 を 1 時間にわたって計量添加した。このとき、温度は 35 ~ 40 ℃であった。赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、攪拌を 1 時間継続した。続いて、20.9 g の N,N-ジメチルエタノールアミンを添加し、40 ℃で 10 分間攪拌を継続し、その後、789 g の脱イオン水を添加した。微粒子分散体が生成した。減圧下 (120 mbar)、40 ℃で約 2 時間にわたって蒸留することによって、該分散体からアセトンを除去した。

30

## 【0070】

分散体の特性は以下のようであった。

固形分	49.0 %
pH	8.0
粘度 mPa s (23 ℃、剪断速度 186 s⁻¹)	977 mPa s
粒度 (レーザー相關分光法、LCS)	103 nm

## 【0071】

40

実施例 D 4 ) : 本発明の、異なったブロッキング剤を用いた以外は実施例 D 3 ) と同様のブタノンオキシムブロックト共溶媒不含有自己架橋性分散体

2 リットル容の攪拌装置に、OH 含有量 3.3 % および酸価約 3 mg KOH / g を有し、39.7 % のネオペンチルグリコール、6.4 % のトリメチロールプロパン、43.5 % の無水テトラヒドロフタル酸および 10.4 % のアジピン酸からなるポリエステル 234.8 g、並びに OH 含有量 2.0 % および酸価約 1 mg KOH / g を有し、30.4 % のヘキサン - 1,6-ジオール、16.9 % のネオペンチルグリコールおよび 52.7 % のアジピン酸からなるポリエステル 234.8 g を導入し、このポリエステル混合物を、31.5 g のジメチロールプロピオン酸、28.95 g のトリメチロールプロパンおよび 0.8 g のジオクタン酸錫と一緒に 130 ℃まで加熱し、30 分間攪拌して均一にした。次いで、バッチを 90 ℃まで冷却し、強く攪拌しながら 99.4 g のイソホロンジイソシ

50

アネート( I P D I )を添加した。その直後、混合物を 130 まで加熱し、赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、その温度で維持した。

#### 【 0 0 7 2 】

続いて、混合物を 70 まで冷却し、その後、140 g のアセトンを添加して 40 まで冷却した。40 で 45.7 g のブタノンオキシムを添加して 20 分間攪拌し、その後、102.4 g のDesmodur(登録商標)N 3300を 1 時間にわたって計量添加した。このとき、温度は 35 ~ 40 であった。赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、攪拌を 1 時間継続した。続いて、20.9 g のN, N -ジメチルエタノールアミンを添加し、40 で 10 分間攪拌を継続し、その後、975 g の脱イオン水を添加した。微粒子分散体が生成した。減圧下(120 mbar)、40 で約 2 時間にわたって蒸留することによって、該分散体からアセトンを除去した。

10

#### 【 0 0 7 3 】

分散体の特性は以下のようであった。

固形分	43.9%
pH	8.1
粘度 mPa s (23、剪断速度 186 s⁻¹)	387 mPa s
粒度(レーザー相關分光法、LCS)	111 nm

#### 【 0 0 7 4 】

実施例 D 5 )：本発明の、異なったブロッキング剤を用いた以外は実施例 D 3 )と同様のジイソプロピルアミンブロックト共溶媒不含有自己架橋性分散体

20

2リットル容の攪拌装置に、OH含有量 3.3% および酸価約 3 mg KOH / g を有し、39.7% のネオペンチルグリコール、6.4% のトリメチロールプロパン、43.5% の無水テトラヒドロフタル酸および 10.4% のアジピン酸からなるポリエステル 234.8 g、並びに OH含有量 2.0% および酸価約 1 mg KOH / g を有し、30.4% のヘキサン - 1, 6 - ジオール、16.9% のネオペンチルグリコールおよび 52.7% のアジピン酸からなるポリエステル 234.8 g を導入し、このポリエステル混合物を、31.5 g のジメチロールプロピオン酸、28.95 g のトリメチロールプロパンおよび 0.8 g のジオクタン酸錫と一緒に 130 まで加熱し、30 分間攪拌して均一にした。次いで、バッチを 90 まで冷却し、強く攪拌しながら 99.4 g のイソホロンジイソシアネート( I P D I )を添加した。その直後、混合物を 130 まで加熱し、赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、その温度で維持した。

30

#### 【 0 0 7 5 】

続いて、混合物を 70 まで冷却し、その後、140 g のアセトンを添加して 40 まで冷却した。40 で 45.7 g のブタノンオキシムを添加して 20 分間攪拌し、その後、102.4 g のDesmodur(登録商標)N 3300を 1 時間にわたって計量添加した。このとき、温度は 35 ~ 40 であった。赤外線分光法によってイソシアネート基がもはや検出されなくなるまで、攪拌を 1 時間継続した。続いて、20.9 g のN, N -ジメチルエタノールアミンを添加し、40 で 10 分間攪拌を継続し、その後、975 g の脱イオン水を添加した。微粒子分散体が生成した。減圧下(120 mbar)、40 で約 2 時間にわたって蒸留することによって、該分散体からアセトンを除去した。

40

#### 【 0 0 7 6 】

分散体の特性は以下のようであった。

固形分	48.9%
pH	8.2
粘度 mPa s (23、剪断速度 186 s⁻¹)	1650 mPa s
粒度(レーザー相關分光法、LCS)	113 nm

#### 【 0 0 7 7 】

本発明の分散体の性能特性は、表 1 から明らかである。

以下の組成を有するクリヤコート剤を調製した。クリヤコート剤からフィルムを製造し、フィルムを室温で 10 分間乾燥し、次いで、140 または 160 で 30 分間焼付け

50

た。得られたフィルムを、それらの性能について評価した。

DIN 53157に従って、ケーニッヒ法により振子硬度を測定した。

以下の溶剤各々に、この順で1分間暴露した後、溶剤堅牢度を評価した：キシレン／メトキシプロピルアセテート／酢酸エチル／アセトン。評価：0（非常に良い）～5（悪い）

#### 【0078】

【表1】

右記記号の実施例からの分散体	D1 (比較)	D3	D4	D5
分散体の初期生成物質量 [g]	150.0	150.0	150.0	150.0
Additol XW 395 [g]	1.2	1.2	1.2	1.2
N,N-ジメチルエタノールアミン、水中10% [g]	1.8	0.7	-	-
蒸留水 [g]	12.0	17.0	5.0	15.0
合計 [g]	165.0	168.9	156.2	166.2
固形分 [%]	45.1	43.5	42.2	44.1
pH	8.3	8.3	8.3	8.3
ISOカップ5mmでの流下時間 [秒]	37	41	30	40
焼付条件：室温で10分+140°Cで30分				
振子硬度 [秒]	21	20	14	18
溶剤堅牢度（暴露時間1分）(0-5)	4444	4444	4444	4444
フィルム外観 <sup>(1)</sup>	OK	OK	OK	OK
焼付条件：室温で10分+160°Cで30分				
振子硬度 [秒]	21	20	18	16
溶剤堅牢度（暴露時間1分）(0-5)	4444	4444	4444	4444
フィルム外観 <sup>(1)</sup>	OK	OK	OK	OK

(1) OK = 十分、不良ではない

#### 【0079】

本発明の方法によって調製された分散体は、フィルム形成に関して望ましい必要条件を示す。硬化フィルムの溶剤堅牢度および振子硬度の数値は十分である。D1からの溶媒含有比較例と比較すると、本発明の分散体には欠点が存在しない。

10

20

30

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

					International application No PCT/EP2007/010538
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G18/08 C08G18/42 C08G18/12 C08G18/70 C09D175/04					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>C08G</b>					
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) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>					
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.	
X	EP 1 311 571 B1 (BAYER AG [DE] BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17 August 2005 (2005-08-17) cited in the application claims; examples			6-13	
A	US 4 098 933 A (BURKHARDT TILO ET AL) 4 July 1978 (1978-07-04) examples			1-5	
A	US 4 098 933 A (BURKHARDT TILO ET AL) 4 July 1978 (1978-07-04) examples			1-13	
X, P	WO 2007/000262 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; MAZANEK JAN [DE]; GRESZTA-FRANZ DOROTA) 4 January 2007 (2007-01-04) claims; examples paragraph [0038]			1-13	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.			<input checked="" type="checkbox"/> 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 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. "Z" document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report			
8 April 2008		15/04/2008			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Vaccaro, Eleonora</b>			

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/010538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 1311571	B1 17-08-2005	AT AU BR CA DE WO EP ES JP MX PL SK US	302222 T 8765801 A 0113228 A 2418805 A1 10052875 A1 0214395 A2 1311571 A2 2246339 T3 2004515571 T PA03001313 A 365914 A1 1662003 A3 2002165334 A1	15-09-2005 25-02-2002 08-07-2003 10-02-2003 28-02-2002 21-02-2002 21-05-2003 16-02-2006 27-05-2004 02-04-2004 10-01-2005 01-07-2003 07-11-2002
US 4098933	A 04-07-1978	AU BE CA DE ES FR GB IT JP JP JP NL SE SE	8713675 A 836027 A1 1065093 A1 2456469 A1 443041 A1 2292724 A1 1521326 A 1052424 B 1170687 C 51077695 A 58003491 B 7513879 A 424873 B 7513379 A	09-06-1977 28-05-1976 23-10-1979 12-08-1976 01-04-1977 25-06-1976 16-08-1978 20-06-1981 17-10-1983 06-07-1976 21-01-1983 01-06-1976 16-08-1982 31-05-1976
WO 2007000262	A 04-01-2007	DE US	102005030225 A1 2007004856 A1	04-01-2007 04-01-2007

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/010538
---

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/08 C08G18/42 C08G18/12 C08G18/70 C09D175/04
---

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole )  
**C08G**

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 1 311 571 B1 (BAYER AG [DE]) BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 17. August 2005 (2005-08-17) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	6-13
A	US 4 098 933 A (BURKHARDT TILO ET AL) 4. Juli 1978 (1978-07-04) Beispiele	1-5
A	US 4 098 933 A (BURKHARDT TILO ET AL) 4. Juli 1978 (1978-07-04) Beispiele	1-13
X, P	WO 2007/000262 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; MAZANEK JAN [DE]; GRESZTA-FRANZ DOROTA) 4. Januar 2007 (2007-01-04) Ansprüche; Beispiele Absatz [0038]	1-13

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\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer 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
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche  <b>8. April 2008</b>	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts  <b>15/04/2008</b>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde 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	Bevollmächtigter Bediensteter  <b>Vaccaro, Eleonora</b>

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/010538
---

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1311571	B1	17-08-2005	AT 302222 T AU 8765801 A BR 0113228 A CA 2418805 A1 DE 10052875 A1 WO 0214395 A2 EP 1311571 A2 ES 2246339 T3 JP 2004515571 T MX PA03001313 A PL 365914 A1 SK 1662003 A3 US 2002165334 A1	15-09-2005 25-02-2002 08-07-2003 10-02-2003 28-02-2002 21-02-2002 21-05-2003 16-02-2006 27-05-2004 02-04-2004 10-01-2005 01-07-2003 07-11-2002
US 4098933	A	04-07-1978	AU 8713675 A BE 836027 A1 CA 1065093 A1 DE 2456469 A1 ES 443041 A1 FR 2292724 A1 GB 1521326 A IT 1052424 B JP 1170687 C JP 51077695 A JP 58003491 B NL 7513879 A SE 424873 B SE 7513379 A	09-06-1977 28-05-1976 23-10-1979 12-08-1976 01-04-1977 25-06-1976 16-08-1978 20-06-1981 17-10-1983 06-07-1976 21-01-1983 01-06-1976 16-08-1982 31-05-1976
WO 2007000262	A	04-01-2007	DE 102005030225 A1 US 2007004856 A1	04-01-2007 04-01-2007

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,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,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,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,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,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,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 ゼバスティアン・デーア

ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、ヴェストシュトラーセ 6 番

(72)発明者 ハイノ・ミューラー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、オプラデナー・シュトラーセ 1 2 9 番

(72)発明者 ヘルムート・ミューラー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、ドクトル・アウグスト - ブランク - シュトラーセ 1 3 番

(72)発明者 タニヤ・ヘベストライト

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 6 8 8 ヴィッパーフュルト、ボロメリンネンシュトラーセ 9 1 番

F ターム(参考) 4D075 DB01 DB13 DB21 DB31 DC12 DC13 EA06 EA10 EB38

4J034 BA06 BA07 CA02 CA03 CA04 CA05 CA22 CB03 CB04 CB05

CB08 CC01 CC03 DA01 DB03 DB04 DB07 DF01 DF02 DF16

DF20 DG03 DG04 DG06 DG09 HA01 HA07 HB05 HB07 HB08

HC03 HC06 HC12 HC13 HC22 HC34 HC61 HC64 HC65 HC67

HC71 HC73 HD07 HD12 HD15 KC17 KD02 KD11 KE02 LA16

LA32 QA02 QA05 QB10 QC05 RA07 RA08

4J038 DG051 DG091 DG301 MA08 MA10

4J039 AE04 CA06