

(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2010-526921

(P2010-526921A)

(43) 公表日 平成22年8月5日(2010.8.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 63/685 (2006.01)	C O 8 G 63/685	4 F O 7 O
C O 8 J 3/03 (2006.01)	C O 8 J 3/03 C F D	4 J O 2 9
C O 9 D 175/06 (2006.01)	C O 9 D 175/06	4 J O 3 8
C O 9 D 161/20 (2006.01)	C O 9 D 161/20	
C O 9 D 5/02 (2006.01)	C O 9 D 5/02	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-507826 (P2010-507826)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成20年5月7日 (2008.5.7)		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
(85) 翻訳文提出日	平成22年1月18日 (2010.1.18)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/003634		ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ エルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02008/138518	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成20年11月20日 (2008.11.20)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102007023319.3	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成19年5月16日 (2007.5.16)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(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】 酸性化ポリエステルーポリウレタン分散体

(57) 【要約】

本発明は、新規な酸性化ポリエステル - ポリウレタン分散体、その製造方法およびラッカー、被覆剤および接着剤を製造するための硬化剤樹脂との組み合わせにおけるその使用に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

a) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリオール、
b) ジ - 、トリ - またはモノ - ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシスルホン酸、アミノスルホン酸またはアミノカルボン酸の群から選択される、少なくとも 1 つの酸基およびイソシアネート基と反応可能な少なくとも 1 つの基を有する、少なくとも 1 つの (潜在性) イオン化合物、
c) 少なくとも 1 つの酸無水物、および
d) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリイソシアネート成分
の反応生成物を含有するヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

10

【請求項 2】

構成物質として、

e) 少なくとも 1 つの、少なくともモノヒドロキシ官能性のポリエチレンオキシド成分をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

【請求項 3】

ポリオール a) は、少なくとも 75 重量 % のポリエステルポリオール、および 25 重量 % 以下のポリエーテルポリオールおよび / またはポリカーボネートポリオールおよび / または第 1 ポリエステルポリオールとは異なる第 2 ポリエステルポリオールからなることを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

20

【請求項 4】

成分 b) は、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であることを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

【請求項 5】

成分 c) は無水トリメリット酸であることを特徴とする、請求項 1 に記載のヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体。

【請求項 6】

第 1 工程において、ポリオール成分 a) および酸成分 b) を、NCO 価が 0 % に達するまでポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程において、その反応生成物を、IR 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで無水物成分 c) と 80 ~ 180 で反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および / または補助物質を添加し、およびポリマーに水を添加することによって、または水にポリマーを添加することによって分散を行うことを特徴とする、請求項 1 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体の製造方法。

30

【請求項 7】

第 1 工程において、ポリオール成分 a)、酸成分 b) およびヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分 e) を、NCO 価が 0 % に達するまでポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程において、その反応生成物を、IR 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで無水物成分 c) と 80 ~ 180 で反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および / または補助物質を添加し、およびポリマーに水を添加することによって、または水にポリマーを添加することによって分散を行うことを特徴とする、請求項 2 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体の製造方法。

40

【請求項 8】

第 1 工程において、ポリオール成分 a) の全量の部分を、酸成分 b) とポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程において、ポリオール成分 a) の残存する量を添加し、成分 a) の全量の 15 ~ 75 重量 % を第 1 反応工程に用いることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体を含有する被覆組成物。

50

【請求項 10】

A) 本発明によるヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体、
B) ブロックポリイソシアネートおよび / または遊離イソシアネート基を含有するポリイソシアネートおよび / またはアミノ硬化剤樹脂 (前記ポリイソシアネートは必要に応じて親水性的に修飾されていてもよい)
を含有する被覆組成物。

【請求項 11】

A) 60 ~ 98 重量 % の本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体、
B) 2 ~ 40 重量 % の、必要に応じて親水性的に修飾されてよい、遊離イソシアネート基を含有するポリイソシアネート
を含有する、反応性二液型水性被覆組成物。

10

【請求項 12】

ラッカー、被覆剤、接着剤またはシーラントの製造のための、請求項 1 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体の使用。

【請求項 13】

焼付けフィラー塗り、1 コート塗り、石傷保護プライマーおよび着色上塗りの製造のための、請求項 1 に記載のポリエステル - ポリウレタン分散体の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、新規な酸性化されたヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体、その製造方法およびラッカー、被覆剤および接着剤を製造するための硬化剤樹脂との組み合わせにおけるその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

水希釈性ポリエステルは、ヒドロキシ官能性ポリエステルの酸無水物と反応させることによって得られ、その結果、ポリエステル中に、中和後、親水性的に修飾する作用を有する塩基に変換されるカルボキシル末端基が組み込まれる。この種の生成物は、例えば EP - A 0 3 3 0 1 3 9 および DE - A 3 7 3 9 3 3 2 に記載されている。このように組み込まれたカルボキシル基は、水溶液または分散体中において pH 値の上昇による鹼化が増加する傾向を呈するので、これら生成物は、比較的多い量の有機溶媒中に溶解され、製造または塗料を塗布する直前まで水中に分散されない。このようにすれば、鹼化への感受性に起因する可能性のある問題は最小化される。しかしながら、これは、低排出被覆剤のための現在の要件を満たさない、極めて高い含有量の有機溶媒に費用を費やして得られる。さらに、引き続く分散工程は、比較的困難であり、かつ複雑である。

30

【0003】

ヒドロキシ官能性ポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸およびポリイソシアネートと反応させることによって製造されることが多い。このようにして、ポリマー中への親水性的に修飾するために必要な酸基の組み込みは、加水分解安定性ウレタン基によって達成される。この種の生成物は、EP - A 0 4 9 8 1 5 6、EP - A 0 4 9 6 2 0 5、DE - A 3 9 3 6 2 8 8 または DE - A 3 3 4 5 6 1 8 に記載されている。これらのウレタン基含有ポリエステル分散体は通常、貯蔵安定性および機械的または光学的フィルム特性に関して良好な水準の特性を示す。しかしながら、これらのウレタン基含有ポリエステル分散体を製造するためには、比較的多量の溶媒が概して必要であり、これは後に再び蒸留する必要があるため不利である。さらに、生成物は純粋なポリエステルよりも著しく高い分子量を有するが、これによって、純粋なポリエステルに比べて、顔料湿潤、光学的フィルム特性ならびに臨界基材への接着における欠点が生じる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献 1】欧州特許公開第 0 3 3 0 1 3 9 号公報
【特許文献 2】独国特許公開第 3 7 3 9 3 3 2 号公報
【特許文献 3】欧州特許公開第 0 4 9 8 1 5 6 号公報
【特許文献 4】欧州特許公開第 0 4 9 6 2 0 5 号公報
【特許文献 5】独国特許公開第 3 9 3 6 2 8 8 号公報
【特許文献 6】独国特許公開第 3 3 4 5 6 1 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

製造し易く、特別なポリエステル原料を必要とせず、極めて良好な着色性および極めて良好な流動性、可变的に調節可能な硬度 / 弾性水準および耐性および良好な石傷保護および抗腐食特性を有する高品質な透明ラッカー、塗料および被覆剤の製造を可能とする水性ポリエステル - ポリウレタン分散体への必要性がなお存在する。かかる分散体はまた、種々の硬化剤樹脂と組み合わせて 40 で貯蔵した場合でも、粘度が大きく変化せず、または沈殿を生じさせずに安定性であるべきである。このことは、分散体および硬化剤が十分な相溶性でない場合、またはゆっくりした架橋反応が生じる場合に起こることが多い。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

驚くべきことに、酸無水物で酸性化された特別なヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体は、規定の要件を極めて良好に充足し、硬化剤樹脂、例えばメラミン樹脂および / またはポリイソシアネートなどと組み合わせた場合には、硬化して、要求された水準の特性を有するラッカーおよび被覆剤を形成することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、

a) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリオール、
b) ジ - 、トリ - またはモノ - ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシルホン酸、アミノスルホン酸またはアミノカルボン酸の群から選択される、少なくとも 1 つの酸基および少なくとも 1 つの、イソシアネート基と反応可能な基を有する少なくとも 1 つの (潜在性) イオン化合物、
c) 少なくとも 1 つの酸無水物、および
d) 少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリイソシアネート成分
の反応生成物を含有するヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体を提供する。

30

【0008】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の他の実施態様では、ポリエステル - ポリウレタン分散体は、構成物質として、

e) 少なくとも 1 つの少なくともモノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分をさらに含有する。

40

【0009】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体は必要に応じて、他の成分 f) を含有することもできる。

【0010】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体は好適には、
70 ~ 93 重量 %、好適には 75 ~ 95 重量 % の成分 a)、
0.1 ~ 3 重量 %、好適には 0.5 ~ 1.5 重量 % の成分 b)、
2 ~ 12 重量 %、好適には 3 ~ 7.5 重量 % の成分 c)、
2 ~ 12 重量 %、好適には 3 ~ 7 重量 % の成分 d)、
0.1 ~ 5 重量 %、好適には 0.25 ~ 3.5 重量 % の成分 e)、および
0 ~ 20 重量 %、好適には 0 ~ 10 重量 % の成分 f)

50

の反応生成物であり、成分 a) ~ f) の割合は合計 100 重量%になる。

【0011】

適当なポリオール a) は、ヒドロキシ官能性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリエステルアミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルアミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネートポリエーテル、ポリエーテルエステルおよび / またはポリカーボネートポリエステルである。適当なポリオール a) は 1 . 5 ~ 4 の官能価を有する。

【0012】

ポリオール成分 a) は好適には、少なくとも 2 つのポリオールの混合物からなるが、該ポリオールは、800 ~ 6000 g / mol、好適には 650 ~ 2500 の平均分子量および 2 ~ 3 . 5、好適には 1 . 8 ~ 2 . 5 の官能価を有する、ヒドロキシ官能性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリカーボネートポリエーテル、ポリエーテルエステルおよび / またはポリカーボネートポリエステルの群から選択され、少なくとも 1 つのポリオールはポリエステルである。好適なポリエーテルポリオールは 344 ~ 2500 g / mol の分子量および 2 ~ 3 の平均官能価を有する。

10

【0013】

特に好適なポリオール a) は、少なくとも 75 重量%のポリエステルポリオールおよび 25 重量%以下のポリエーテルポリオールおよび / またはポリカーボネートポリオールおよび / または第 1 ポリエステルポリオールとは異なる第 2 ポリエステルポリオールからなる。

20

【0014】

ポリエステルポリオールの理論官能価は、以下の式：

【数 1】

$$\text{OH 当量} = \text{COOH 当量} / (\text{COOH モル} + \text{OH モル}) - \text{COOH 当量}$$

に従って決定する。

【0015】

成分 a) として用いるポリエステルポリオールは、500 ~ 5000 g / mol、好適には 750 ~ 4000 g / mol の計算によって決定された理論分子量を有する。

【0016】

ポリエステルの理論的分子量は、以下の式：

30

【数 2】

$$\text{初期投入原料の量 [g]} / (\text{COOH モル} + \text{OH モル}) - \text{COOH 当量}$$

に従って決定する。

【0017】

ポリオール a) として用いる好適なポリエステルは、

- a 1) ジカルボン酸 30 ~ 70 重量%、
- a 2) ジオール 20 ~ 60 重量%、
- a 3) トリオールおよび / またはテトラオール 0 ~ 50 重量%、および
- a 4) モノカルボン酸 0 ~ 50 重量%

40

の反応生成物である。

【0018】

適当なポリエステル原料 a 1) は、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、コハク酸、無水マレイン酸、フマル酸、二量体脂肪酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸または無水トリメリット酸およびこれらの混合物である。好適な成分 a 1) はアジピン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸またはイソフタル酸である。

【0019】

適当なポリエステル原料 a 2) は、例えば、1, 2 - エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2 - プロピレン

50

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、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオール、ブテンジオール、ブチンジオール、水素化ビスフェノール、トリメチルペンタンジオール、1,8-オクタンジオールまたはトリシクロデカンジメタノールおよびこれらの混合物である。好適な成分 a 2) は、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールまたは1,6-ヘキサジオールである。

【0020】

適当なポリエステル原料 a 3) は、例えば、トリメチロールプロパン、エトキシ化トリメチロールプロパン、プロポキシ化トリメチロールプロパン、プロポキシ化グリセロール、エトキシ化グリセロール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ひまし油またはこれらの混合物である。好適な成分 a 3) は、トリメチロールプロパン、グリセロール、ヒマシ油またはペンタエリトリトールである。

10

【0021】

適当なポリエステル原料 a 4) は、例えば、 $C_8 \sim C_{22}$ 脂肪酸、例えば2-エチルヘキサン酸、ステアリン酸、オレイン酸、大豆油脂肪酸、ピーナッツ油脂肪酸、他の不飽和脂肪酸、水素化脂肪酸、安息香酸またはこれらの混合物である。

【0022】

好適なポリエステルポリオール a) は、900 ~ 2500 g/mol の平均分子量および2 ~ 3.5 の平均官能価および120 ~ 170、好適には130 ~ 160 mg KOH/g のOH価を有する。

20

【0023】

適当な成分 b) は、少なくとも1つの酸基およびイソシアネート基と反応可能な少なくとも1つの基を有する、少なくとも1つの(潜在性)イオン化合物である。適当な酸基は、例えばカルボキシ基およびスルホン酸基である。適当なイソシアネート基と反応可能な基は、例えばヒドロキシ基およびアミノ基である。

【0024】

適当な化合物 b) は、例えば、ジ-またはトリ-またはモノ-ヒドロキシカルボン酸、ヒドロキシスルホン酸、アミノスルホン酸またはアミノカルボン酸、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、2,2-ジメチル酪酸または2,2-ジメチロールペンタン酸、ジヒドロキシコハク酸、アミン(例えばイソホロンジアミンまたはヘキサメチレンジアミンなど)へのアクリル酸のマイケル付加物、またはこれら酸の混合物、および/または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である。同様に、US-A 4108814に記載されている種類の、必要に応じてエーテル基を有するスルホン酸ジオールの使用、または2-アミノエチルアミノエタンスルホン酸の使用も可能である。

30

【0025】

成分 b) は、好ましくは、1個または2個のヒドロキシ基および/またはアミノ基を有するカルボン酸である。特に好適には、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成分 b) として使用することである。

40

【0026】

成分 b) によって組み込まれた本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体の酸価は、17.0 mg KOH/g 物質未満、好適には7.0 mg KOH/g 物質未満である。

【0027】

成分 c) は、少なくとも1つの酸無水物、例えば無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸または無水ピロメリット酸などからなる。無水トリメリット酸は好適である。

【0028】

成分 c) によって組み込まれた本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体の酸価

50

は、1 および 69 mg KOH / g 物質の間、好適には 17 および 45 mg KOH / g 物質の間、特に好適には 28 および 36 mg KOH / g 物質の間である。

【0029】

成分 b) および c) の遊離酸基は「潜在性イオン」基を意味するが、中和剤での中和によって得られた、塩様基、カルボキシレート基またはスルホネート基は「イオン」基である。

【0030】

適当な成分 d) は、少なくとも 1 つの、少なくとも二官能性のポリイソシアネートを含む。これらは、例えばジ -、トリ - または必要に応じてポリ - 官能性の脂肪族イソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ブタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1 - メチル - 2, 4 (2, 6) - ジイソシアナトシクロヘキサン、ノルボルナンジイソシアネート、トリメチルキシリレンジイソシアネート、ヘキサヒドロキシリレンジイソシアネート、ノナントリイソシアネート、4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンなどであってよい。芳香族イソシアネート、例えば 2, 4 (2, 6) - ジイソシアナトトルエンまたは 2, 4 - もしくは 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、ならびに上記のイソシアネートに基づく 336 ~ 1500 の分子量を有する高分子量またはオリゴマーのポリイソシアネートなどは適当である。これらイソシアネートの混合物を使用することもできる。

10

【0031】

イソホロンジイソシアネートおよび / またはヘキサメチレンジイソシアネートおよび / または 2, 4 (2, 6) - ジイソシアナトトルエンは好適に用いられる。

20

【0032】

適当なモノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分 e) は、エチレンオキシド、またはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはブロックコポリマー、例えば、モノヒドロキシ官能性エチレンオキシドポリエーテル、モノヒドロキシ官能性プロピレンオキシド / エチレンオキシドコポリエーテルまたはモノヒドロキシ官能性プロピレンオキシド / エチレンオキシドブロックポリエーテルのポリマーであり、メタノール、ブタノール、エタノール、メトキシプロパノール、ブチルグリコールまたはジエチレングリコールモノアルキルエーテルは適当な出発分子の例である。成分 e) は 350 ~ 2500 g / mol、好適には 500 ~ 2300 g / mol の分子量を有する。

30

【0033】

好適な成分 e) は、モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分、例えばポリエーテル LB 25 (ブトキシポリエチレングリコール、分子量 2250 g / mol、Bayer Material Science AG、独国) または 500 ~ 1500 g / mol の分子量を有するメトキシポリエチレングリコール (例えば MPEG 750、DOW Chemical Company、米国) などである。

【0034】

適当な成分 f) は、モノアミン、ジアミン、ポリアミン、アミノアルコール、ジオール、トリオール、テトラオール、モノアルコール、ジ - またはトリ官能性ポリエーテル、二官能性ポリカーボネートポリオール、例えばヒドラジン (水和物)、アジピン酸ジヒドラジド、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ブチルグリコール、ブチルジグリコールまたはメトキシプロパノール、2 - エチルヘキサノール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ポリプロピレンオキシドジオールまたはトリオールまたはポリ THF ジオールまたは 600 ~ 3000 g / mol の分子量を有する脂肪族ポリカーボネートジオールまたは上記の混合物またはこれらと他の成分 f) との混合物であってよい。

40

【0035】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体を製造するために、種々の方法を原則として用いることができる。

50

【 0 0 3 6 】

本発明は、第 1 工程において、ポリオール成分 a) および酸成分 b) を、N C O 価が 0 % に達するまでポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程において、該反応生成物を、I R 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで無水物成分 c) と 8 0 ~ 1 8 0 で反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および / または補助物質を添加し、分散を、ポリマーに水を添加することによって、または水にポリマーを添加することによって行うことを特徴とする、本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の製造のための方法 (I) を提供する。

【 0 0 3 7 】

ヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分 e) または必要に応じて成分 f) を用いる場合には、これらは、本発明による方法 (I) の第 1 工程において成分 a) 、 b) および d) と反応させる。

10

【 0 0 3 8 】

本発明による方法 (I) では、有機溶媒を必要に応じて既に存在させてよく、または適当な触媒を第 1 工程において添加してよい。次いで、過剰量の溶媒を完全にまたは部分的に蒸留によって分離することができる。

【 0 0 3 9 】

本発明による方法 (I) の他の実施態様では、ポリオール成分 a) の全量の部分を第 1 工程において酸成分 b) とポリイソシアネート成分 d) と反応させ、第 2 工程においてポリオール成分 a) の残存する量を添加し、成分 a) の全量の 1 5 ~ 7 5 重量 % 、好適には 2 5 ~ 6 0 重量 % を第 1 反応工程に用いる。この手順は好適である。

20

【 0 0 4 0 】

本発明はまた、第 1 工程において、ポリオール成分 a) を、I R 分光法によって無水物のバンドがもはや検出されなくなるまで無水物成分 c) と 8 0 ~ 1 8 0 で反応させ、第 2 工程において、該反応生成物を、N C O 価が 0 % に達するまで酸成分 b) およびポリイソシアネート成分 d) と反応させ、次いで、中和剤および必要に応じて有機溶媒および / または補助物質を添加し、分散を、水をポリマーに添加することによって、またはポリマーを水に添加することによって実施することの特徴とする、本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の製造のための方法 (I I) を提供する。

【 0 0 4 1 】

ヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド成分 e) または成分 f) を用いる場合には、これらを本発明による方法 (I I) の第 2 工程において反応させる。

30

【 0 0 4 2 】

本発明により方法 (I I) では、有機溶媒または中和剤を必要に応じて既に存在させてよく、または適当な触媒を第 2 工程において添加してよい。次いで、過剰量の溶媒を完全にまたは部分的に蒸留によって分離することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明による方法 (I I) の他の実施態様では、ポリオール成分 a) の全量の部分を第 1 工程において無水物成分 c) と反応させ、第 2 工程においてポリオール成分 a) の残存する量を添加し、成分 a) の全量の 1 5 ~ 7 5 重量 % 、好適には 2 5 ~ 6 0 重量 % を第 1 反応工程に用いる。この手順はまた、方法 (I I) に好適である。

40

【 0 0 4 4 】

適当な触媒は、例えば、ジブチルスズジラウレート、オクタン酸スズ (I I) 、ジブチルスズオキシド、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、亜鉛またはビスマス塩、第 3 級アミン、例えばトリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンまたはエチルジイソプロピルアミンなどである。

【 0 0 4 5 】

適当な中和剤は、例えば、トリエチルアミン、N - メチルモルホリン、ジメチルイソプロピルアミン、エチルジイソプロピルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2 - ア

50

ミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、アンモニア、ジメチルシクロヘキシルアミン、モルホリン、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムまたはこれらの混合物である。

【 0 0 4 6 】

中和剤の合計量は、中和度が、組み込まれた酸基に基づいて、少なくとも 4 0 ~ 1 5 0 %、好適には 6 0 ~ 1 0 0 % であるように添加する。中和度は、本発明による分散体の pH が 6 . 7 ~ 7 . 3 であるように特に好適に選択する。

【 0 0 4 7 】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の製造のための適当な溶媒は、原則として、イソシアネート非反応性である全ての溶媒であり、例えば、N - エチルピロリドン、N - メチルピロリドン、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、メトキシプロピルアセテート、Solvent Naphtha (登録商標)、アセトンまたはメチルエチルケトンなどである。酸無水物との反応後、他の溶媒、例えばブチルグリコール、メトキシプロパノール、ジエチレングリコールまたはブチルジグリコールなどを添加してもよい。過剰量の溶媒は蒸留によって除去することができるが、蒸留は、減圧下、例えば 2 0 ~ 8 0 の温度で、蒸留水中または蒸留水による分散の間または後に行うことができる。しかしながら、好適には、溶媒は、本発明によって得られる分散体が 5 重量 % 以下の有機溶媒を含有するような量で添加する。

【 0 0 4 8 】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の固形分量は 3 0 ~ 5 5 重量 %、好適には 3 5 ~ 4 5 重量 % である。

【 0 0 4 9 】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体は、LCS 計測によって決定された、1 0 ~ 3 0 0 nm、好適には 1 5 ~ 6 0 nm、好適には 1 5 ~ 4 0 nm の粒径を有する。

【 0 0 5 0 】

本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体は、他のイオン性または非イオン性の分散体と共に混合してもよく、また併用してもよく、例えば以下のものは原則として適当である：ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、他のポリエステル、ポリアクリレートおよび / またはコポリマー分散体。

【 0 0 5 1 】

本発明はまた、本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体を含有する被覆組成物を提供する。

【 0 0 5 2 】

被覆組成物は通常の補助物質および添加剤を含有することができる。補助物質および添加剤として、例えば、硬化剤、例えばカルボジイミド、ポリイソシアネート、ブロックポリイソシアネート、ならびにアミノ硬化剤樹脂、例えば部分的または完全にエーテル化されたメラミン樹脂またはウレアホルムアルデヒド縮合生成物または硬化性アミノ樹脂、有機または無機の顔料またはアルミニウムフレークをベースとする金属顔料；フィラー、例えばカーボンブラック、シリカ、タルク、カオリン、パウダーとして、またはファイバーの形態のガラス、セルローズおよびこれらの混合物または、ラッカー、被覆剤および接着剤の製造における従来の他の添加剤、例えば界面活性剤、乳化剤、安定剤、沈降防止剤、UV 安定剤、消泡剤、酸化防止剤、皮張り防止剤、流動促進剤、増粘剤または殺菌剤などの混合物が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

本発明はまた、ラッカー、被覆剤、接着剤またはシーラントの製造のための本発明によるポリエステル - ポリウレタン分散体の使用を提供する。

【 0 0 5 4 】

本発明はまた、

A) 本発明によるヒドロキシ官能性ポリエステル - ポリウレタン分散体、

B) ブロックポリイソシアネートまたは遊離イソシアネート基を含有するポリイソシア

10

20

30

40

50

ネートまたはアミノ硬化剤樹脂（前記ポリイソシアネートは必要に応じて親水性的に修飾されていてもよい）

を含有する被覆組成物を提供する。

【0055】

適当なブロックポリイソシアネートは、例えば、二官能性イソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-または2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはこれらの高分子量三量体、ビウレット、ウレタンまたはアロファネートなどと、ブロック剤、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、アセトキシム、ブタノンオキシム、カプロラクタム、フェノール、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、ジメチルピラゾール、トリアゾール、ジメチルトリアゾール、アセト酢酸、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、t-ブチルベンジルアミン、シクロペンタノンカルボキシエチルエステル、ジシクロヘキシルアミンまたはt-ブチルイソプロピルアミンなどとの反応生成物である。

【0056】

上記のブロックポリイソシアネートは、親水性基、例えばカルボキシレート、スルホネートおよび/またはポリエチレンオキシド構造などを導入することにより水分散性形態に変換してもよく、そうすれば、本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体と組み合わせ使用することができる。上記のブロックポリイソシアネートは、ヒドロキシ官能性またはアミノ官能性の成分、また、より高い分子量の成分、例えばジオール、トリオール、アミノアルコール、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート並びにこれらの混合物または他の原料の混合物を併用して、調製することもできる。

【0057】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は、80 ~ 230 の温度で硬化させる焼付けラッカーおよび被覆剤の製造のために使用することができる。適用の好適な分野は、焼付けフィラー塗り、1コート塗り、石傷保護プライマーおよび着色上塗りである。

【0058】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は、反応性二液型（2K）水性ポリウレタンラッカーおよび被覆剤の製造のために用いることもできる。

【0059】

好適には、

- A) 60 ~ 98 重量%の本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体、
 - B) 必要に応じて親水性的に修飾されていてよい、遊離イソシアネート基を含有するポリイソシアネート2 ~ 40 重量%
- を含有する、反応性二液型水性被覆組成物である。

【0060】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は、原則として、幅広い種類の基材、特に金属、木材、セラミック、石、コンクリート、ビチューメン、ハードボード、ガラス、磁器、プラスチック、皮革または多くの異なった種類の繊維製品を、被覆、塗装、結合、処理および封止するのに適している。

【0061】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体を含有する被覆組成物は、極めて良好な加工性によって区別され、優れたフィルム外観および流動性、非常に小さいクレーター形成性、良好な耐性、バランスのよい水準の硬さ/弾性を示す被覆剤を提供する。

【0062】

本発明によるポリエステル-ポリウレタン分散体は単独で基材に適用され、非常に良好な流動性を有し、欠陥またはクレーターを有さない透明コートが得られ、非常に大きいフィルム厚みが可能である。

【実施例】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

ポリエステルポリオール P E S 1)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 5 L 反応器中において、無水フタル酸 2 4 8 6 g、トリメチロールプロパン 5 6 3 g、ネオペンチルグリコール 8 7 4 g およびジエチレングリコール 8 9 0 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4 1 0 0 (錫触媒、A r k e m a I n c .、米国) の存在下、1 9 0 で、酸価が 2 . 4 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 1) は、1 4 8 m g K O H / g 物質の O H 価を有する。

【 0 0 6 4 】

ポリエステルポリオール P E S 2)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 5 L 反応器中において、イソフタル酸 1 7 4 3 g、トリメチロールプロパン 5 6 3 g、ネオペンチルグリコール 1 7 4 7 g およびアジピン酸 9 2 0 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4 1 0 0 (錫触媒、A r k e m a I n c .、米国) の存在下、1 9 0 で、酸価が 2 . 4 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 2) は、1 4 6 m g K O H / g 物質の O H 価を有する。

10

【 0 0 6 5 】

ポリエステルポリオール P E S 3)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 5 L 反応器中において、無水フタル酸 9 3 2 g、トリメチロールプロパン 5 4 9 g、ジエチレングリコール 1 7 6 5 g およびイソフタル酸 1 7 4 3 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4 1 0 0 (錫触媒、A r k e m a I n c .、米国) の存在下、1 9 0 で、酸価が 2 . 1 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 3) は、1 3 6 m g K O H / g 物質の O H 価を有する。

20

【 0 0 6 6 】

ポリエステルポリオール P E S 4)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する 1 5 L 反応器中において、無水フタル酸 7 1 0 4 g、トリメチロールプロパン 1 5 6 8 g、ジエチレングリコール 5 0 4 3 g およびひまし油 8 5 6 g を、2 g の触媒 F a s c a t (登録商標) 4 1 0 0 (錫触媒、A r k e m a I n c .、米国) の存在下、1 9 0 で、酸価が 2 . 2 に達するまでエステル化する。ポリエステル P E S 4) は、1 5 0 m g K O H / g 物質の O H 価を有する。

30

【 0 0 6 7 】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 1)

ポリエステルポリオール P E S 4) 4 4 4 g、ジメチロールプロピオン酸 1 0 g およびポリエーテル L B 2 5 (モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量 2 2 5 0 g / m o l ; B a y e r M a t e r i a l s S c i e n c e A G、独国) 1 5 . 5 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、1 0 0 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート 1 2 . 8 g およびヘキサメチレンジイソシアネート 3 8 . 6 g の混合物を、1 2 0 で、N C O 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸 5 7 . 3 g およびさらなるポリエステルポリオール P E S 4) 4 4 4 g を添加し、1 6 0 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 1 1 3 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、8 0 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 5 2 g で中和し、蒸留水 1 2 4 6 g を添加することによって分散する。

40

固形分 4 1 . 2 %、p H 値 6 . 8 および平均粒度 2 7 n m を有する P E S - P U R 分散体 1) を得る。

【 0 0 6 8 】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 2)

ポリエステルポリオール P E S 2) 4 4 3 g、ジメチロールプロピオン酸 1 0 g および

50

ポリエーテルLB25（モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量2250 g/mol；Bayer Material Science AG、独国）7.7 gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4 L反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート12.8 gおよびヘキサメチレンジイソシアネート38.6 gの混合物を、120 で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加し、次いでN-エチルピロリドン56 gを添加する。次に、無水トリメリット酸57.3 g、さらなるポリエステルポリオールPES4)442 gおよびN-エチルピロリドン28 gを添加し、160 に加熱し、赤外線（IR）分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール28 gを攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン55 gで中和し、蒸留水1230 gを添加することによって分散する。

固形分43.2%、pH値7.3および平均粒度19 nmを有するPES-PUR分散体2)を得る。

【0069】

酸性化されたヒドロキシ官能性PES-PUR分散体3)

ポリエステルポリオールPES1)437 g、ジメチロールプロピオン酸10 gおよびポリエーテルLB25（モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量2250 g/mol；Bayer Material Science AG、独国）7.8 gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4 L反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート12.8 gおよびヘキサメチレンジイソシアネート38.6 gの混合物を、120 で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加し、次いでN-エチルピロリドン55 gを添加する。次に、無水トリメリット酸57.3 g、さらなるポリエステルポリオールPES1)436 gを添加し、160 に加熱し、赤外線（IR）分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール55 gを攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン55 gで中和し、蒸留水1217 gを添加することによって分散する。

固形分41.1%、pH値7.3および平均粒度24 nmを有するPES-PUR分散体3)を得る。

【0070】

酸性化されたヒドロキシ官能性PES-PUR分散体4)

ポリエステルポリオールPES3)476 g、ジメチロールプロピオン酸10 gおよびポリエーテルLB25（モノヒドロキシ官能性ポリエチレンオキシド、分子量2250 g/mol；Bayer Material Science AG、独国）7.8 gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4 L反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート31.9 gおよびヘキサメチレンジイソシアネート24.2 gの混合物を、120 で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加し、次いでN-エチルピロリドン57 gを添加する。次に、無水トリメリット酸57.3 g、さらなるポリエステルポリオールPES3)475 gを添加し、160 に加熱し、赤外線（IR）分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール63 gを攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン54 gで中和し、蒸留水1320 gを添加することによって分散する。

固形分40.2%、pH値6.8および平均粒度21 nmを有するPES-PUR分散体4)を得る。

【0071】

酸性化されたヒドロキシ官能性PES-PUR分散体5)

ポリエステルポリオールPES4)402 g、66 g/モルのOH価を有するアジピン酸/ヘキサンジオール/ネオペンチルグリコールポリエステル69 gおよびジメチロールプロピオン酸11.3 gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4 L反応容器に計

10

20

30

40

50

量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート37.3 gおよびヘキサメチレンジイソシアネート18.8 gの混合物を、120 で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸57.4 g、さらなるポリエステルポリオールPES4)433 gを添加し、160 に加熱し、赤外線(IR)分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール114 gを攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン53 gで中和し、蒸留水1253 gを添加することによって分散する。

固形分43.0%、pH値6.7および平均粒度23 nmを有するPES-PUR分散体5)を得る。

【0072】

酸性化されたヒドロキシ官能性PES-PUR分散体6)

ポリエステルポリオールPES4)261 gおよびジメチロールプロピオン酸6.8 gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4 L反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート37.5 gを、120 で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸34.1 gおよびさらなるポリエステルポリオールPES4)261 gを添加し、160 に加熱し、赤外線(IR)分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール66 gを攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン31 gで中和し、蒸留水635 gを添加することによって分散する。

固形分44.3%、pH値6.7および平均粒度25 nmを有するPES-PUR分散体6)を得る。

【0073】

適用試験結果：

流出試験：

PER-PUR分散体1)、2)、3)、4)、5)および6)を、20%水を添加することによってそれぞれ希釈し、これらの希釈溶液を、該溶液が流動できるように清浄ガラス板上にそれぞれ注ぐ。次いで、流動性(評価：適切=OK、不適切=OKでない)およびクレーター形成性(評価：m=クレーターの量 (m1=クレーター無しまたは極めて少ないクレーター)~(m5=極めて多いクレーター)/およびg=クレーターの寸法 (g1=クレーター無しまたは極めて小さいクレーター)~(g5=極めて大きいクレーター))の目視評価を行う。

【0074】

流出試験	PES-PUR分散体1)	クレーター：m1/g1、流動性：OK
流出試験	PES-PUR分散体2)	クレーター：m1/g1、流動性：OK
流出試験	PES-PUR分散体3)	クレーター：m1/g1、流動性：OK
流出試験	PES-PUR分散体4)	クレーター：m1/g1、流動性：OK
流出試験	PES-PUR分散体5)	クレーター：m1/g1、流動性：OK
流出試験	PES-PUR分散体6)	クレーター：m1/g2、流動性：OK

【0075】

透明ラッカーをポリエステル-ポリウレタン分散体から製造する：

PES-PUR分散体1)からの透明ラッカー：

成分は、PES-PUR分散体1)207 g、15.5 gのMaprenal(登録商標)MF904(メラミン樹脂、Ineos Melamins GmbH、フランクフルト、独国)；1.7 gのAdditol(登録商標)XW 395(湿潤添加剤、Cytec Surface Specialities、米国)、1.7 gのSurfynol(登録商標)104E(界面活性剤、Air Products Chemicals Europe B.V.、オランダ)、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液4.5 gおよび蒸留水58 gである。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 35 % および 38 秒の ISO 5 に従う流動時間を有する。流動時間は 10 日間 40 の貯蔵後でさえ安定である。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、113 秒の DIN 53157 に従うペンジュラム硬度および 0123 の部分溶解性 * で得る。

* 部分溶解性試験：4 つの異なった溶媒への各 1 分間の硬化ラッカーフィルムの暴露
評価：0 = 異常は検出されない、1 = 軽微な軟化（可逆）、2 = 中程度の軟化（可逆）、3 = 著しい軟化、4 = ラッカーへ軽微な損傷、5 = ラッカーが浮き上がる。

【 0 0 7 7 】

PES - PUR 分散体 2) からの透明ラッカー：

成分は、PES - PUR 分散体 2) 197 g、15.5 g の Maprenal (登録商標) MF904 ; 1.7 g の Additol (登録商標) XW 395、1.7 g の Surfynol (登録商標) 104E、ジメチルエタノールアミンの 10 % 水溶液 3.9 g および蒸留水 20 g である。

【 0 0 7 8 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 42 % および 40 秒の ISO 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、168 秒のペンジュラム硬度および 2222 の部分溶解性で得る。

【 0 0 7 9 】

PES - PUR 分散体 3) からの透明ラッカー：

成分は、PES - PUR 分散体 3) 207 g、15.5 g の Maprenal (登録商標) MF904 ; 1.7 g の Additol (登録商標) XW 395、1.7 g の Surfynol (登録商標) 104E、ジメチルエタノールアミンの 10 % 水溶液 4.5 g および蒸留水 35 g である。

【 0 0 8 0 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 38 % および 32 秒の ISO 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、224 秒のペンジュラム硬度および 0124 の部分溶解性で得る。

【 0 0 8 1 】

144 時間硬化後の鋼板へのラッカーの DIN 53167 に従う塩噴霧試験により、わずか 13 mm のラッカーフィルムにおけるカット上のクリープ腐食が生じる。

【 0 0 8 2 】

PES - PUR 分散体 4) からの透明ラッカー：

成分は、PES - PUR 分散体 4) 211.4 g、15.5 g の Maprenal (登録商標) MF904 ; 1.7 g の Additol (登録商標) XW 395、1.7 g の Surfynol (登録商標) 104E、ジメチルエタノールアミンの 10 % 水溶液 5.2 g および蒸留水 34 g である。

【 0 0 8 3 】

PES - PUR 分散体 5) からの透明ラッカー：

成分は、PES - PUR 分散体 5) 198 g、15.5 g の Maprenal (登録商標) MF904 ; 1.7 g の Additol (登録商標) XW 395、1.7 g の Surfynol (登録商標) 104E、ジメチルエタノールアミンの 10 % 水溶液 5.2 g および蒸留水 52 g である。

【 0 0 8 4 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 37 % および 41 秒の ISO 5 に従う流動時間を有する。40 日間 40 の貯蔵後でさえ、流動時間はほとんど変化しない (3

10

20

30

40

50

7 秒)。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、104 秒のペンジュラム硬度および0134の部分溶解性で得る。

【0085】

硬化剤としてメラミンを有するPES - PUR分散体6)からの透明ラッカー：

成分は、PES - PUR分散体6) 170.5 g、29.4 gのCymel (登録商標) 328 (メラミン硬化剤樹脂、Cytec Industries、米国)、1.7 gのAdditol (登録商標) XW 395、1.7 gのSurfynol (登録商標) 104 E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液4.1 gおよび蒸留水53 gである。

【0086】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分39%および41秒のISO 5に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、198秒のペンジュラム硬度および0000の部分溶解性で得る。

【0087】

硬化剤としてブロックイソシアネートを有するPES - PUR分散体6)からの透明ラッカー：

成分は、PES - PUR分散体6) 100 g、97.1 gのBayhydur (登録商標) BL 5140 (ブロックポリイソシアネート基を有する分散体、Bayer Material Science、レーフェルクーゼン、独国)；1.7 gのAdditol (登録商標) XW 395、1.7 gのSurfynol (登録商標) 104 E、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液4.1 gおよび蒸留水53 gである。

【0088】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分36%および40秒のISO 5に従う流動時間を有する。焼付け後、高弾性ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、171秒のペンジュラム硬度および0333の部分溶解性で得る。

【0089】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で10分間蒸発させた後、30分間140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分37%および31秒のISO 5に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、207秒のペンジュラム硬度および0022の部分溶解性で得る。

【0090】

144時間の塩噴霧試験により、18mmのラッカーフィルムにおけるカット上のクリープ腐食が生じる。

【0091】

PES - PUR分散体1)からの着色ラッカー (着色度100%)

成分は、99.5 gの顔料ペースト、PES - PUR分散体1) 119 g、9.5 gのMaprenal (登録商標) MF 904、ジメチルエタノールアミンの10%水溶液1.8 gおよび蒸留水32 gであり、ビードミル中において粉碎する。

【0092】

次いで、ラッカーフィルムを適用し、8分間室温で、10分間80、次いで22分間165 で硬化させる。該ラッカーは、固形分49%および40秒のISO 5に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを、極めて良好なフローおよびフィルム外観、140秒のペンジュラム硬度および1122の部分溶解性で得る。ガードナー光沢度は78% (60°) である。エリクセン押込は9.5 mmであり、衝撃試験の値は>80 / >80 (イン/アウト) であり、DIN53151によるクロスカット試験 (0 = 最も好ましい値、5 = 最も好ましくない値) は0である。

【0093】

144時間の鋼板への塩噴霧試験により、13mmのラッカーフィルムにおける傷上の

10

20

30

40

50

クリープ腐食が生じる。

【0094】

電気泳動ラッカー層、PES-PUR分散体1)に基づく上記の着色ラッカーによるフイラー、ブリリアントブラック色のベースコートおよび透明ラッカーからなる完全ラッカー系について、石傷試験を非常に良好な結果で実施する：

【0095】

DIN 55996-1/BによるVDA衝撃(2×500g、2パール、45°)：
衝撃度(評価0～5、0=最も好ましい値)=1.5、分離の主な水準=電気泳動ラッカー

【0096】

DIN 55996-2によるBMWウェッジ(3パール、-20°)：
傷寸法(mm)=2.1、分離の主な水準=電気泳動ラッカー

【0097】

DIN 55996-3によるDC衝撃(250km/h、-20°)：
傷寸法(mm)：2、分離の主な水準=金属板

【0098】

ポリエステルポリオール PES5)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する5L反応器中において、イソフタル酸1570g、トリメチロールプロパン576g、ネオペンチルグリコール1789gおよびアジピン酸1146gを、2gの触媒Fascata(登録商標)4100(錫触媒、Arkema Inc.、米国)の存在下、190℃で、酸価が2.2に達するまでエステル化する。ポリエステルPES5)は、155mg KOH/g物質のOH価を有する。

【0099】

ポリエステルポリオール PES6)

攪拌機、還流冷却器、蒸留ヘッドおよびガス分散管を有する5L反応器中において、無水フタル酸2279g、トリメチロールプロパン590g、ネオペンチルグリコール698g、ジエチレングリコール1166gおよびアジピン酸321gを、2gの触媒Fascata(登録商標)4100(錫触媒、Arkema Inc.、米国)の存在下、190℃で、酸価が2.4に達するまでエステル化する。ポリエステルPES6)は、149mg KOH/g物質のOH価を有する。

【0100】

酸性化されたヒドロキシ官能性 PES-PUR分散体7)

ポリエステルポリオールPES5)448g、10gのポリエーテルLB25およびN-エチルピロリドン55.8gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4L反応容器に計量投入し、100℃で均質化する。次いで、イソホロンジイソシアネート48.3gを、120℃で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸57.3g、さらなるポリエステルポリオールPES5)448gを添加し、160℃に加熱し、赤外線(IR)分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール55gを攪拌しながら添加し、該混合物を、80℃に冷却し、ジメチルエタノールアミン50.8gで中和し、蒸留水1190gを添加することによって分散する。

固形分42.7%、pH値7.2および平均粒度23nmを有するPES-PUR分散体7)を得る。

【0101】

酸性化されたヒドロキシ官能性 PES-PUR分散体8)

ポリエステルポリオールPES6)448g、ジメチロールプロピオン酸6.8gおよびN-エチルピロリドン55.8gを、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する4L反応容器に計量投入し、100℃で均質化する。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート48.3gの混合物を、120℃で、NCO含有量が0%になるまで攪拌しながら添加

10

20

30

40

50

する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g、さらなるポリエステルポリオール P E S 6) 448 g を添加し、160 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 55 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 54 g で中和し、蒸留水 1290 g を添加することによって分散する。

固形分 41.7 %、p H 値 7.1 および平均粒度 25 nm を有する P E S - P U R 分散体 8) を得る。

【0102】

P E S - P U R 分散体 7) からの透明ラッカー：

成分は、分散体 7) 199 g、15.5 g の M a p r e n a l (登録商標) M F 904 ; 1.7 g の A d d i t o l (登録商標) X W 395、1.7 g の S u r f y n o l (登録商標) 104 E、ジメチルエタノールアミンの 10 % 水溶液 5.1 g および蒸留水 26 g である。

10

【0103】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 40 % および 41 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、88 秒のペンジュラム硬度および 2224 の部分溶解性で得る。

【0104】

144 時間の塩噴霧試験により、20 mm のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。

20

【0105】

P E S - P U R 分散体 8) からの透明ラッカー：

成分は、分散体 8) 204 g、15.5 g の M a p r e n a l (登録商標) M F 904 ; 1.7 g の A d d i t o l (登録商標) X W 395、1.7 g の S u r f y n o l (登録商標) 104 E、ジメチルエタノールアミンの 10 % 水溶液 4.5 g および蒸留水 46 g である。

【0106】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 10 分間蒸発させた後、30 分間 140 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 37 % および 40 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、162 秒のペンジュラム硬度および 1124 の部分溶解性で得る。

30

【0107】

144 時間の塩噴霧試験により、10 mm のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。

【0108】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 9)

ポリエステルポリオール P E S 5) 581 g、7.8 g のポリエーテル L B 25、10 g のジメチロールプロピオン酸および 24 P r o g l i d e (登録商標) D M M (グリコールエーテル溶媒、D O W、U K) を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、100 で均質化する。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート 48.3 g を、120 で、N C O 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加する。次に、無水トリメリット酸 57.3 g、さらなる 315 g のポリエステルポリオール P E S 5) を添加し、160 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、ブチルグリコール 95 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、80 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 51 g で中和し、蒸留水 1190 g を添加することによって分散する。

40

固形分 42 %、p H 値 7.1 および平均粒度 25 nm を有する分散体 9) を得る。

【0109】

酸性化されたヒドロキシ官能性 P E S - P U R 分散体 10)

50

ポリエステルポリオール P E S 5) 4 4 8 g、無水トリメリット酸 5 7 . 3 g を、攪拌機、還流冷却器および窒素供給を有する 4 L 反応容器に計量投入し、1 6 0 に加熱し、赤外線 (I R) 分光法によって無水物のバンドがもはや検出することができなくなるまで攪拌する。次に、該混合物を 1 1 0 に冷却し、S o l v e s s o (登録商標) 1 0 0 (炭化水素混合物、E x x o n M o b i l e、米国) 2 4 . 5 g、ポリエステルポリオール P E S 5) 4 4 8 g、7 . 8 g のポリエーテル L B 2 5 および 1 0 g のジメチロールプロピオン酸を計量し、均質化する。次に、イソホロンジイソシアネート 6 3 . 8 g を、1 3 5 で、N C O 含有量が 0 % になるまで攪拌しながら添加する。次に、ブチルグリコール 9 6 . 4 g を攪拌しながら添加し、該混合物を、8 0 に冷却し、ジメチルエタノールアミン 5 2 g で中和し、蒸留水 1 2 0 0 g を添加することによって分散する。

10

固形分 4 2 %、p H 値 7 . 3 および平均粒度 2 5 n m を有する分散体 1 0) を得る。

【 0 1 1 0 】

P E S - P U R 分散体 9) からの透明ラッカー :

成分は、P E S - P U R 分散体 9) 2 0 2 g、1 5 . 5 g の M a p r e n a l (登録商標) M F 9 0 4 ; 1 . 7 g の A d d i t o l (登録商標) X W 3 9 5、1 . 7 g の S u r f y n o l (登録商標) 1 0 4 E、ジメチルエタノールアミンの 1 0 % 水溶液 6 . 3 g および蒸留水 2 9 g である。

【 0 1 1 1 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 1 0 分間蒸発させた後、3 0 分間 1 4 0 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 3 9 % および 3 7 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。4 0 日間 4 0 での貯蔵後でさえ、流動時間はほとんど変化しない (3 7 秒)。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、1 3 2 秒のペンジュラム硬度および 2 2 4 4 の部分溶解性で得る。

20

【 0 1 1 2 】

1 4 4 時間の塩噴霧試験により、1 2 m m のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。ブロックポリイソシアネート硬化剤 (B a y h y d u r (登録商標) B L 5 1 4 0) との組み合わせにより、4 0 での貯蔵の際に安定性であるラッカーを、極めて良好なフロー、極めて良好なフィルム外観および 1 3 5 秒のペンジュラム硬度および > 9 m m のエリクセン押込を有するフィルムと同様に得る。

【 0 1 1 3 】

P E S - P U R 分散体 1 0) からの透明ラッカー :

成分は、P E S - P U R 分散体 9) 2 0 2 g、1 5 . 5 g の M a p r e n a l (登録商標) M F 9 0 4 ; 1 . 7 g の A d d i t o l (登録商標) X W 3 9 5、1 . 7 g の S u r f y n o l (登録商標) 1 0 4 E、ジメチルエタノールアミンの 1 0 % 水溶液 3 . 2 g および蒸留水 2 4 g である。

30

【 0 1 1 4 】

成分を均質化し、ラッカーフィルムを適用し、室温で 1 0 分間蒸発させた後、3 0 分間 1 4 0 で焼付けする。該ラッカーは、固形分 4 0 % および 4 2 秒の I S O 5 に従う流動時間を有する。焼付け後、ラッカーフィルムを極めて良好なフローおよびフィルム外観、1 7 3 秒のペンジュラム硬度および 2 2 4 4 の部分溶解性で得る。

40

【 0 1 1 5 】

1 4 4 時間の塩噴霧試験により、1 7 m m のラッカーフィルムにおける傷上のクリープ腐食が生じる。ブロックポリイソシアネート硬化剤 (B a y h y d u r (登録商標) B L 5 1 4 0) との組み合わせにより、4 0 での貯蔵の際に安定性であるラッカーを、極めて良好なフロー、極めて良好なフィルム外観および 1 9 5 秒の極めて高いペンジュラム硬度を有するフィルムと同様に得る。

【 0 1 1 6 】

全体的に考察すると、本発明による P E S - P U R 分散体は安価であり、種々の硬化剤を組み合わせた際、4 0 での貯蔵の場合でさえ安定性であり、塗布および焼付け後、極めて良好なフロー、極めて良好なフィルム外観および可变的に調節可能な硬度 / 弾性比を

50

有するラッカーおよび被覆剤を生じさせる分散体を簡単に製造する。溶媒耐性も広い範囲内で可変であり、該分散体は、例えば高品質焼付けフィラーまたは石傷保護被覆剤の製造に適している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/003634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/34 C09D175/06

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 C09D

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 669 352 A (BAYER) 30 August 1995 (1995-08-30) page 3, line 1 - page 5, line 55; claims 1-5; examples	1,9,11, 12
A	EP 0 427 028 A (BAYER) 15 May 1991 (1991-05-15) cited in the application page 2, line 47 - page 5, line 1; claims 1-8; examples	1,9,11, 12

☐ 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 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

27/06/2008

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

Bourgonje, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/003634

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0669352	A	30-08-1995	AT 174355 T	15-12-1998
			CA 2143026 A1	26-08-1995
			DE 4406159 A1	31-08-1995
			ES 2124444 T3	01-02-1999
			JP 3662622 B2	22-06-2005
			JP 7247333 A	26-09-1995
EP 0427028	A	15-05-1991	CA 2026499 A1	02-05-1991
			DE 3936288 A1	02-05-1991
			ES 2059949 T3	16-11-1994
			JP 2888959 B2	10-05-1999
			JP 3162469 A	12-07-1991
			US 5126393 A	30-06-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/003634

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G18/34 C09D175/06		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09D		
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	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 669 352 A (BAYER) 30. August 1995 (1995-08-30) Seite 3, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 55; Ansprüche 1-5; Beispiele	1,9,11, 12
A	EP 0 427 028 A (BAYER) 15. Mai 1991 (1991-05-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 47 - Seite 5, Zeile 1; Ansprüche 1-8; Beispiele	1,9,11, 12
<input 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 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 18. Juni 2008		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 27/06/2008
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 Beauftragter Bourgonje, Andreas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/003634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0669352 A	30-08-1995	AT 174355 T	15-12-1998
		CA 2143026 A1	26-08-1995
		DE 4406159 A1	31-08-1995
		ES 2124444 T3	01-02-1999
		JP 3662622 B2	22-06-2005
		JP 7247333 A	26-09-1995
EP 0427028 A	15-05-1991	CA 2026499 A1	02-05-1991
		DE 3936288 A1	02-05-1991
		ES 2059949 T3	16-11-1994
		JP 2888959 B2	10-05-1999
		JP 3162469 A	12-07-1991
		US 5126393 A	30-06-1992

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/00 (2006.01) C 0 9 D 5/00 D

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, AO, 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 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 ハラルト・ブルム

ドイツ連邦共和国デー - 9 7 8 4 0 ハーフェンローア、ベルクシュトラッセ 1 1 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、オブラデナー・シュトラッセ 1 2 9 番

F ターム(参考) 4F070 AA47 AC12 AC36 AC46 AE28 AE30 CA03 CA12 CA13 CB12
 4J029 AA05 AB04 AC03 AE12 AE13 AE16 BF09 BF25 BF26 BH01
 CA06 CB05 CH01 DA10 EF01 FC05 FC16 FC17 FC36 FC45
 HA01 HA05 HB01 HB06 HB07 HD01 HD07 KB13 KB15 KB16
 KB17 KB18 KB22 KB23 KB26 KC05
 4J038 DA112 DA162 DD011 DD041 DG001 DG111 DG261 DG301 DG331 GA06
 KA03 KA04 MA10 NA01 NA03 NA11 NA24 NA26 NA27 PA07
 PA19