

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4309292号
(P4309292)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1
C08G 18/80	(2006.01) C08G 18/80
C09D 175/04	(2006.01) C09D 175/04
C09D 175/06	(2006.01) C09D 175/06
C09D 175/08	(2006.01) C09D 175/08
C09J 175/04	(2006.01) C09J 175/04

請求項の数 2 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-584192 (P2003-584192)
(86) (22) 出願日	平成15年4月4日(2003.4.4)
(65) 公表番号	特表2005-522559 (P2005-522559A)
(43) 公表日	平成17年7月28日(2005.7.28)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2003/003526
(87) 國際公開番号	W02003/087245
(87) 國際公開日	平成15年10月23日(2003.10.23)
審査請求日	平成18年4月4日(2006.4.4)
(31) 優先権主張番号	102 16 945.4
(32) 優先日	平成14年4月17日(2002.4.17)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	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	100062144 弁理士 青山 葉
(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】自己架橋性ポリウレタン分散体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自己架橋性ポリウレタンポリマーの製造方法であって、1つの工程において2またはそれ以上のイソシアネート基官能価を有するイソシアネート成分(A)と、少なくとも1種の酸官能性化合物(C)を含み、平均分子量62～2500を有する少なくとも二官能性のポリオール(B1)とを反応させて、イソシアネート基官能性プレポリマーを生じさせ、次いで2またはそれ以上のOH官能価を有する1種またはそれ以上のポリオール成分(B2)、および所望により、(A)と同じまたは異なるものであり得るイソシアネート成分(A')を添加し、生じたNCO官能性生成物を、ブロック化剤(D)で部分的にブロック化し、さらなる段階においてポリオール成分(B3)を添加することを特徴とする方法。10

【請求項 2】

ポリオール成分(B2)を、

b1) 平均分子量62～300を有する二価～六価アルコール、

b2) 平均分子量300～400を有する直鎖二官能性ポリオール、

b3) 平均分子量300～3000を有する单官能性直鎖ポリエーテル

からなる群から選ぶことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性の自己架橋性PU分散体、それから製造された焼付ラッカー、ラッカーおよびペイント中における、特に自動車ラッカーアウト塗における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ラッカーの塗布中に放出される溶剤を管理する排出規制がますます厳重となる結果として、水性ラッカーおよび塗料プロファイルの急激な進歩が見られる。多くの適用分野のために、現在、利用できる水性ラッカー系が存在するが、これらの系は、しばしば、耐溶剤性および耐薬品性または弾性および機械的耐久性に関して通例の溶剤系ラッカーの高品位レベルを達成することができない。特に、水相から加工することができ、自動車ラッカーアウト塗において該技術の厳しい要求を満たすのに充分に役立つポリウレタンベースの塗料の開示は、現在まで存在しない。

【0003】

この評価は、特別なアニオン変性脂肪族ポリイソシアネートを扱う独国特許出願公開第40 01 783号、並びにブロックトポリイソシアネートおよび有機ポリヒドロキシル化合物をベースとする水性焼付ラッカー結合剤を記載している独国特許出願公開第24 56 469号、独国特許出願公開第28 14 815号、欧州特許出願公開第0 012 348号および欧州特許出願公開第0 424 697号の系のいずれにもあてはまる。さらに独国特許出願公開第27 08 611号のブロックトイソシアネート基を有するカルボキシル含有ポリウレタンプレポリマーをベースとする系、または高官能性であり、それゆえ弾性塗料の製造のためにたいてい不適当である独国特許出願公開第32 34 590号のブロック化された水溶性ウレタンプレポリマーは、上記の目的のために、大部分は有用ではない。

【0004】

近年、例えば水溶性または水分散性ポリヒドロキシル化合物と水溶性または水分散性ブロックトポリイソシアネートとの組合せが記載されている欧州特許出願公開第0 576 952号中、またはウレタン基を有する水分散性ヒドロキシ官能性結合剤成分、ブロックトイソシアネート基を有し、2つのプレポリマー化工程を超える多段階プロセスで製造される結合剤成分、アミノ樹脂、およびさらなる成分の組合せが開示されている独国特許出願公開第199 30 555号中において使用される、一成分(1K)焼付ラッカーについて、さらなる向上が達成されている。これら一成分系の欠点は、あらかじめ製造された成分が次いでラッカーに配合されること、それゆえ追加の混合工程が必要となることである。

【0005】

しかしながら先行技術に記載されているラッカーは、少なくともラッカーの固形分および安定性に関して、またはそれから製造される塗膜の表面品質、例えば表面平滑性および光沢に関しても、該技術の要求を全ては満たさない。

【特許文献1】独国特許出願公開第40 01 783号

【特許文献2】独国特許出願公開第24 56 469号

【特許文献3】独国特許出願公開第28 14 815号

【特許文献4】欧州特許出願公開第0 012 348号

【特許文献5】欧州特許出願公開第0 424 697号

【特許文献6】独国特許出願公開第27 08 611号

【特許文献7】独国特許出願公開第32 34 590号

【特許文献8】欧州特許出願公開第0 576 952号

【特許文献9】独国特許出願公開第199 30 555号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、向上した1K焼付系を提供することであり、本発明では、ラッカーは特に高い固形分を有さなければならず、塗膜は高光沢を示さなければならない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明は、自己架橋性ポリウレタンポリマーの製造方法を提供し、該方法は、1つの工程において2またはそれ以上のイソシアネート基官能価を有するイソシアネート成分(A)と、少なくとも1種の酸官能性化合物(C)を含み、平均分子量62～2500を有する少なくとも二官能性のポリオール(B1)とを反応させて、イソシアネート基またはヒドロキシル基を有するプレポリマーを生じさせ、次いで2またはそれ以上のOH官能価を有する1種またはそれ以上のポリオール成分(B2)、および所望により、(A)と同じまたは異なるもので得るイソシアネート成分(A')を添加し、生じたNCO官能性生成物を、ブロック化剤(D)と混合し、さらなる段階においてポリオール成分(B3)を添加することを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

10

【0008】

本発明の1つの好ましい実施態様において、ポリオール成分(B3)の添加に続いて、(C)と同じまたは異なるもので得る酸官能性化合物(C')、並びに(A)および(A')と同じまたは異なるもので得るイソシアネート成分(A")が、最終工程で添加される。

本発明の方法におけるブロック化された基を含むイソシアネート基対全てのイソシアネート反応性基の選択比は、0.5～3.0:1、好ましくは0.6～2.0:1、より好ましくは0.8～1.5:1である。

【0009】

20

本発明は、本発明の方法に従い得ることができる自己架橋性ポリウレタンポリマーも同様に提供する。

適当なイソシアネート成分(A)、(A')および(A")は、2～5、好ましくは2の平均官能価を有し、0.5～60質量%、好ましくは3～40質量%、より好ましくは5～30質量%のイソシアネート含有量を有する脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族イソシアネート、例えばテトラメチレンジイソシアネート、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あらゆる所望混合物である。好ましいものは、イソホロンジイソシアネート、ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシルメタン)および/またはヘキサメチレンジイソシアネートである。

【0010】

成分(A)、(A')または(A")として好適なものは、イソシアネート基を含有する基中にヘテロ原子を有するポリイソシアネートである。その例は、カルボジイミド基、アロファネート基、イソシアヌレート基、ウレタン基およびビウレット基を有するポリイソシアネートである。特に好ましいポリイソシアネートは、ラッカーの製造に主として使用されるものであり、その例は、例えば上記の単純イソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートのビウレット、イソシアヌレートまたはウレトジオン基を有する変性生成物である。

30

また適当なものは、過剰に用いられるIPDIまたはTDIと、分子量範囲62～300を有する単純な多価アルコール、特にトリメチロールプロパンまたはグリセロールとの反応により得ることができるような、ウレタン基を有する低分子量ポリイソシアネートである。

40

【0011】

適当なポリイソシアネートは、さらに、上記の単純ポリイソシアネート、特にジイソシアネートと、少なくとも2つのイソシアネート反応性官能基を有する有機化合物の亜当量の量とを反応させることにより特に得ることができるような、末端イソシアネート基を有

50

する既知のプレポリマーである。これらの既知のプレポリマー中において、イソシアネート基対NCO反応性水素原子の比は、1.05:1~1.10:1、好ましくは1.5:1~4:1であり、水素原子は、好ましくはヒドロキシル基から由来する。NCOプレポリマーの製造において使用される出発物質の性質および割合は、NCOプレポリマーが、好ましくは、平均NCO官能価2~3、および数平均モル質量500~10,000、好ましくは800~4000を有するように選択される。

【0012】

本発明の目的のためのポリイソシアネートとして適當なものはまた、遊離イソシアネート基を有するそれらのポリウレタン-、ポリエステル-および/またはポリアクリレート-ベースポリマー、およびまた所望によりそのようなポリマーの混合物であり、その中で遊離イソシアネートの一部だけが、ブロック化剤によりブロック化され、一方で残りのものは、過剰のヒドロキシル含有ポリエステル、ポリウレタンおよび/またはポリアクリレート、およびまた所望によりそれらの混合物と反応させられて、遊離ヒドロキシル基を有し、適當な焼付温度に加熱されると、さらなるイソシアネート基反応性基の添加無しで架橋するポリマーを生ずる（自己架橋性の一成分焼付系）

10

【0013】

ポリオール成分（B1）は、62~2500、好ましくは62~1000、より好ましくは62~500の分子量を有する二価~六価アルコールを含み、これらの成分の少なくとも1種が、酸官能性化合物（C）である。好ましいポリオール成分は、例えば1,4-および/または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、並びに1000またはそれ以下の平均分子量を有するポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールである。

20

【0014】

ポリオール成分（B1）は、好ましくは50体積%よりも多い酸官能性化合物（C）を含有する。成分（B1）は、特に好ましくはもっぱら化合物（C）のみ、まさに好ましくはもっぱらジメチロールプロピオン酸のみを含む。

適當な酸官能性化合物（C）/（C'）は、ヒドロキシ官能性のカルボン酸および/またはスルホン酸、好ましくはモノ-およびジヒドロキシカルボン酸、例えば2-ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシプロパン酸および1,2-ヒドロキシ-9-オクタデカン酸（リシノール酸）である。特に好ましいカルボン酸（C）/（C'）は、カルボキシル基が、立体効果の故にその反応性を妨げられているようなもの、例えば乳酸である。まさに好ましいものは、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパン酸（ヒドロキシピバリン酸）およびジメチロールプロピオン酸である。

30

【0015】

ポリオール成分（B2）は、

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

b2) 平均分子量300~4000、好ましくは300~2000、より好ましくは300~1000を有する直鎖二官能性ポリオール、

b3) 平均分子量300~3000、好ましくは300~2000、より好ましくは300~1000を有する单官能性直鎖ポリエーテル
からなる群から選ばれる。

40

【0016】

適當なポリオール成分（b1）は、エステル基を有さない二価~六価アルコールおよび/またはそれらの混合物を含む。典型例は、エタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-および-1,3-ジオール、ブタン-1,4-、-1,2-または-2,3-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、1,4-ジヒドロキシクロヘキサン、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、ペンタエリトリトールおよびソルビトールである。当然、成分b1)として、イオン性基またはイオン性基に転化することができる基を有するアルコールを使用することもできる。

50

好ましいものは、例えば1,4-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。

【0017】

適当な直鎖二官能性ポリオール(b2)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ばれる。ポリオール成分(b2)は、分子量範囲350~4000、好ましくは350~2000、より好ましくは350~1000の少なくとも1種のエステル基含有ジオールを好ましくは含む。該分子量は、ヒドロキシル値から計算することができる平均値である。一般にエステルジオールは、これらの境界未満またはこれらを越える分子量を有する少量の各成分も含有し得る混合物である。該化合物は、自体既知のポリエステルジオールであり、これは、ジオールおよびジカルボン酸から合成されている。適当なジオールは、例えば1,4-ジメチロールシクロヘキサン、1,4-または1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、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およびまたペントエリトリトールまたはそのようなジオールの混合物である。適当なジカルボン酸は、例えば芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸、脂環式ジカルボン酸、例えば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およびそれらの無水物、並びに好ましく使用される脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸またはそれらの無水物である。アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸をベースとするポリエステルジオールが、成分(b2)として好ましくは使用される。

10

20

【0018】

しかしながら成分(b2)として特に好ましくは、平均分子量範囲350~4000、好ましくは350~2000、より好ましくは350~1000のポリカプロラクトンジオールを使用し、これは、通例の方法で、出発化合物として上で例示した種類のジオールまたはジオール混合物、および-カプロラクトンから製造されている。これに関して好ましい出発分子は、1,6-ヘキサンジオールである。まさに好ましいものは、1,6-ヘキサンジオールを出発化合物として使用して-カプロラクトンを重合させることにより製造されたポリカプロラクトンジオールである。

【0019】

直鎖ポリオール成分(b2)として、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から形成された(コ)ポリエーテルを使用することもできる。好ましいものは、平均分子量500~2000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。

30

また(b2)として適当なものは、好ましくは平均分子量400~2000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である。

【0020】

適当な単官能性直鎖ポリエーテル(b3)は、例えばエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドから形成された(コ)ポリエーテルである。好ましいものは、平均分子量350~2500を有するモノアルコールから出発して製造され、少なくとも70%のエチレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシドポリエーテルである。特に好ましいものは、75%よりも多いエチレンオキシド単位および分子量300~2500、好ましくは500~1000を有する(コ)ポリマーである。これらポリエーテル製造における出発分子として、1~6個の炭素原子を有する単官能性アルコールを使用することが好ましい。

40

【0021】

適当なポリオール(B3)は、2を超えるOH官能価および平均分子量300~5000、好ましくは300~3000、より好ましくは300~2000を有するポリオールである。

好ましいポリオール(B3)は、例えば平均分子量300~2000および平均官能価2.5~4OH基/分子を有するポリエーテルである。同様に好ましいものは、平均OH

50

官能価 2.5 ~ 4.0 を有するポリエステルである。ポリエステルのために適当なジオールおよびジカルボン酸は、成分 (b 2) で明記したものであるが、それらは、さらに官能価 3 ~ 6 を有する短鎖ポリオール、例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリトリトルまたはソルビトールを含む。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をベースとするポリエステルポリオールを使用することが好ましい。

【0022】

同様に成分 (B 3) として適当なものは、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から形成され、2 より大きい平均官能価を有する (コ) ポリエーテル、およびまた分枝ポリカーボネートである。

【0023】

ブロック化剤 (D) として、あらゆる既知の単官能性ブロック化剤、例えば - カプロラクタム、ジエチルマロエート、エチルアセトアセテート、オキシム、例えばブタノンオキシム、ジイソプロピルアミン、ジメチルピラゾール、トリアゾールおよびそれらの混合物を使用することができる。好ましいものは、例えば - カプロラクタム、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、トリアゾールおよび / またはそれらの混合物である。

【0024】

本発明の目的のために、OH または NCO 官能性プレポリマーを形成させる成分 (A) と (B 1) との反応が、特に重要である。この反応は、全ての他の成分が添加される前に行われるべきである。必要な場合、さらに用いられるイソシアネート (A') および / または (A") は、同様にプレポリマー製造後に用いられるべきである。プレポリマーの製造は、本発明の分散体を形成するための他の成分との反応と同じ反応器で行うことができる。

【0025】

本発明の方法は、理論の化学量論式に従う成分 (A) および (B 1) の反応において、未反応の過剰成分 (A) および / または (B 1) のレベルが最小になるよう行われるべきである。

残りの成分のさらなる反応は、技術水準の通例の方法に従い行うことができる。

【0026】

しかしながら好ましいものは、1 つの工程において成分 (A) と、少なくとも 1 種の酸官能性化合物 (C) を含む成分 (B 1) とを反応させて、NCO 官能性プレポリマーを形成し、次いで成分 (b 1)、(b 2) および (b 3)、並びに所望により、(A) と同じまたは異なるものであり得るイソシアネート成分 (A') を添加し、生じた NCO 官能性生成物を、ブロック化剤 (D) で部分的にブロック化し、さらなる段階においてポリオール成分 (B 3) を添加することを特徴とする方法である。次いで特に好ましくは、最終段階において (C) と同じまたは異なるものであり得る酸官能性化合物 (C')、並びに (A) および (A') と同じまたは異なるものであり得るイソシアネート成分 (A") が添加される。

【0027】

次に、先行技術の方法により、本発明の自己架橋性ポリウレタンを含む水性分散体を製造する。

本発明のポリウレタン中に存在するカルボン酸の基は、少なくとも 50%、好ましくは 80% ~ 120%、より好ましくは 95 ~ 105% の程度まで適当な中和剤で中和され、次いでその生成物は、脱イオン水で分散される。中和は、分散または溶解工程の前、その間またはその後に行うことができる。しかしながら水を添加する前の中和が好ましい。

【0028】

適当な中和剤は、例えばトリエチルアミン、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、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、アンモニア若しくは他の一般の中和剤またはそれらの中和

10

20

30

40

50

性混合物である。好ましいものは、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、ジイソプロイリヘキシルアミンであり、特に好ましいものはジメチルエタノールアミンである。

【0029】

本発明により同様に提供されるものは、本発明の自己架橋性ポリウレタンを含む水性分散体である。これらの水性分散体は、水性一成分焼付系としての使用を与える。

本発明の方法において、OH-および/またはNCO-官能性プレポリマー5~60質量%、好ましくは10~40質量%、成分(A')および/または(A'')0~50質量%、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~25質量%、成分(b1)1~10質量%、好ましくは1~5質量%、成分(b2)5~40質量%、好ましくは10~25質量%、成分(b3)1~10質量%、好ましくは1~5質量%、成分(B3)10~60質量%、好ましくは20~50質量%、成分(C')1~10質量%、好ましくは1~5質量%、および成分(D)1~20質量%、好ましくは1~10質量%であり、該成分の合計は100%である。

【0030】

粘度を調節するために、所望により溶剤も反応混合物に添加することができる。適当な溶剤は、あらゆる既知のラッカー溶剤、例えばN-メチルピロリドン、メトキシプロピルアセテートまたはキシレンである。それらは、好ましくは0~10質量%、より好ましくは0~5質量%の量で使用される。溶剤は、好ましくは重合中に添加される。

【0031】

比較的に多量の(部分)水混和性溶剤、例えばアセトンまたはメチルエチルケトンを反応混合物に添加することもできる。反応終結後に、水が反応混合物に添加され、溶剤が留去される。これは、アセトンまたはスラリー法としても知られている。この手順の利点は、完成分散体中における溶剤の低い割合にある。

同様に、触媒を反応混合物に添加することができる。好ましいものは、ジブチルスズジラウレートおよびジブチルスズオクトエートである。

【0032】

本発明のポリウレタンを含む分散体は、ラッカー、ペイントおよび他の配合物を製造するための遊離ヒドロキシル基を有する一成分焼付系として使用される。さらに使用される塗料技術のあらゆる助剤および添加剤、例えば顔料、流れ調整剤、抑泡添加剤または触媒を、同様に、本発明のポリウレタンを含む水性分散体に添加することができる。

本発明は、ペイント、ラッカーまたは接着剤を製造するための、本発明のポリウレタンを含む分散体の使用も規定する。

【0033】

本発明のポリウレタンを含む水性一成分塗料を、1つまたはそれ以上の塗装であらゆる所望の耐熱性基材に、塗料技術のあらゆる所望の方法、例えば噴霧、はけ塗、浸漬、流し塗により、またはローラーおよびドクターブレードを使用して適用することができる。ラッカーフィルムは、一般に乾燥膜厚0.01~0.3mmを有する。

適当な基材の例は、金属、プラスチック、木材またはガラスを含む。ラッカーフィルムは、80~220、好ましくは130~180で硬化される。

【0034】

本発明のポリウレタンを含む水性一成分塗料は、例えば車体、機械、パネル、ドラムまたは貨物コンテナを製造するために使用されるような薄鋼板上に塗膜またはラッカーラーを製造するために好適である。特に好ましいものは、自動車表面および/またはトップラッカーラーを製造するための本発明のポリウレタンを含む水性一成分塗料の使用である。

本発明には、以下の好適な実施態様が含まれる。

〔1〕自己架橋性ポリウレタンポリマーの製造方法であって、1つの工程において2またはそれ以上のイソシアネート基官能価を有するイソシアネート成分(A)と、少なくとも1種の酸官能性化合物(C)を含み、平均分子量62~2500を有する少なくとも二官能性のポリオール(B1)とを反応させて、イソシアネート基またはヒドロキシル基を有するプレポリマーを生じさせ、次いで2またはそれ以上のOH官能価を有する1種また

10

20

30

30

40

50

はそれ以上のポリオール成分（B2）、および所望により、（A）と同じまたは異なるものであり得るイソシアネート成分（A'）を添加し、生じたNCO官能性生成物を、ブロック化剤（D）と混合し、さらなる段階においてポリオール成分（B3）を添加することを特徴とする方法。

[2] 1つの工程において成分（A）と、少なくとも1種の酸官能性化合物（C）を含む成分（B1）とを反応させて、NCO官能性プレポリマーを生じさせ、次いで成分（b1）、（b2）および（b3）、並びに所望により、（A）と同じまたは異なるものであり得るイソシアネート成分（A'）を添加し、生じたNCO官能性生成物を、ブロック化剤（D）で部分的にブロック化し、さらなる段階においてポリオール成分（B3）を添加することを特徴とする上記〔1〕に記載の方法。10

[3] 最終工程におけるポリオール成分（B3）の添加後に、（C）と同じまたは異なるものであり得る酸官能性化合物（C'）、並びに（A）および（A'）と同じまたは異なるものであり得るイソシアネート成分（A''）を添加することを特徴とする上記〔1〕または〔2〕に記載の方法。

[4] イソシアネート成分（A）/（A'）/（A''）が、イソホロンジイソシアネート、ビス（4,4-イソシアナトシクロヘキシルメタン）および/またはヘキサメチレンジイソシアネートであることを特徴とする上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の方法。

[5] ポリオール成分（B1）が、分子量62～2500を有する二価～六価ポリオール成分を含み、これらの成分の少なくとも1種が、酸官能性化合物（C）であることを特徴とする上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の方法。20

[6] 酸官能性化合物（C）/（C'）が、3-ヒドロキシ-2,2-ジメチルプロパン酸（ヒドロキシピバリン酸）またはジメチロールプロピオン酸であることを特徴とする上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の方法。

[7] ポリオール成分（B2）を、

b1) 平均分子量62～300を有する二価～六価アルコール、

b2) 平均分子量300～4000を有する直鎖二官能性ポリオール、

b3) 平均分子量300～3000を有する单官能性直鎖ポリエーテル

からなる群から選ぶことを特徴とする上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の方法。

[8] ポリオール成分（B3）が、2より大きいOH官能価および平均分子量300～5000を有するポリオールを含むことを特徴とする上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の方法。30

[9] ポリオール成分（B3）が、2.5～4OH基/分子の平均官能価を有するポリエーテルまたはポリエステルであることを特徴とする上記〔8〕に記載の方法。

[10] 上記〔1〕に記載の方法により得ることができる自己架橋性ポリウレタンポリマー。

[11] 上記〔1〕に記載の自己架橋性ポリウレタンを含む水性分散体。

[12] 水性分散体を製造するための、上記〔10〕に記載のポリウレタンポリマーの使用。

[13] ペイント、ラッカーまたは接着剤を製造するための、上記〔10〕に記載のポリウレタンポリマーの使用。40

【実施例】

【0035】

実施例1：NCOプレポリマーの製造

ジメチロールプロピオン酸309.85g（2.31モル）およびN-メチルピロリドン822.36gを、攪拌容器内において50℃で、透明溶液が形成されるまで攪拌した（60分）。次いで50℃で、イソホロンジイソシアネート770.62g（3.47モル）を添加し、温度を85℃に上昇させた。攪拌を85℃で3時間続けた。この時点で反応混合物のNCO含有量は5.06%（計算：5.10%）であった。次いで反応混合物を、さらなる合成に直接使用した。

【0036】

10

20

30

40

50

実施例 2 : NCO プレポリマーの製造

実施例 1 に記載した手順を繰り返したが、反応終結後にイソホロンジイソシアネート 1113.11 g (5.00 モル) を添加し、反応混合物を攪拌しながら室温まで冷却した。これは、23 で粘度 9000 mPa s を有する透明の黄色液体を与えた。

【0037】

実施例 3 : NCO プレポリマーの製造

実施例 1 および 2 に記載した手順を繰り返したが、実施例 1 に従いジメチロールプロピオン酸 214.64 g (1.6 モル)、N-メチルピロリドン 427.2 g およびイソホロンジイソシアネート 711.68 g (3.2 モル)、並びに実施例 2 に従いイソホロンジイソシアネート 622.72 g (2.8 モル) を使用した。得られた黄色の反応混合物は、23 10 で粘度 11,000 mPa s を有した。

【0038】

実施例 4 : (本発明)

アジピン酸および 1,6-ヘキサンジオールから形成され、平均分子量 840 を有するポリエステル 123.90 g (0.295 モル)、ブタノールから出発して製造され、平均分子量 2250 を有するポリエチレンオキシド-プロピレンオキシドポリエーテル (80 : 20 モル/モル) 11.25 g (0.005 モル)、1,4-ブタンジオール 6.76 g (0.15 モル) およびトリメチロールプロパン 6.71 g (0.1 モル) を、攪拌容器内で 85 に加熱し、均一に混合した。実施例 3 からの化合物 260.43 g (1.1 当量の NCO) の添加後に、混合物を 85 で 135 分間攪拌した。生じた生成物は、イソシアネート基 4.41% (計算: 4.45%) を有した。次いで 85 で 20 分にわたってブタノンオキシム 26.54 g (0.305 モル) を添加し、その後に攪拌を 10 分間続けた。次いでアジピン酸、イソフタル酸、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールおよびプロピレングリコールから形成され、OH 値 189 を有するポリエステル 160 g (0.5 当量の OH) を添加し、反応混合物を 85 で一晩攪拌した。その後にそれは、もはやイソシアネート基を有さなかった (IR 分光法による)。85 で N-メチルピロリドン 9.45 g 中ヒドロキシピバリン酸 5.91 g (0.05 モル) の溶液を添加し、混合物を 5 分間攪拌し、次いでイソホロンジイソシアネート 11.12 g (0.1 モル) を添加し、混合物を 85 で 200 分間攪拌した。その後反応混合物は、もはやイソシアネート基を有さなかった。次いで N-ジメチルエタノールアミン 22.29 g (0.25 モル) を添加し、その後に攪拌を 10 分間続け、次いで生成物を、50 の熱水 1390 g を使用して激しく攪拌しながら分散させ、その後 50 で 3 時間攪拌し、生成物を、攪拌しながら放冷した。得られた分散体は以下の特性を有した :

固形分 : 30 %

粘度 (DIN カップ 4) : 14 秒

粒度 (レーザー相關分光法、LCS) : 31 nm

【0039】

実施例 5 : (本発明)

実施例 4 に記載した手順を繰り返したが、実施例 3 からのプレポリマーの代わりにまず 1,4-ブタンジオール 6.76 g (0.15 モル)、N-メチルピロリドン 53.4 g 中のジメチロールプロピオン酸 26.83 g (0.4 モル)、およびイソホロンジイソシアネート 122.32 g (1.1 モル) を、NCO 含有量 10.97% (計算: 11.04%) まで反応させ、その後イソホロンジイソシアネート 44.48 g (0.4 モル)、およびまた実施例 4 によるポリエステル、ポリエーテル、1,4-ブタンジオールおよびトリメチロールプロパンを添加した。得られた分散体は以下の特性を有した :

固形分 : 30 %

粘度 (DIN カップ 4) : 16 秒

粒度 (LCS) : 30 nm

【0040】

実施例 6 : (本発明)

10

20

30

30

40

50

実施例 4 に記載した手順を繰り返したが、実施例 3 の代わりにまずアジピン酸および 1, 6 -ヘキサンジオールから形成されたポリエステル 123.9 g (0.295 モル)、N-メチルピロリドン 62.85 g 中のジメチロールプロピオン酸 26.83 g (0.4 モル)、およびイソホロンジイソシアネート 115.93 g (1.0425 モル) を、イソシアネート含有量 3.85 %まで反応させ、その後イソホロンジイソシアネート 50.88 g (0.458 モル)、およびまた実施例 4 によるポリエーテル、1, 4 -ブタンジオールおよびトリメチロールプロパンを添加した。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分：30 %

粘度 (DIN カップ 4) : 17 秒

粒度 (LCS) : 26 nm

10

【0041】

実施例 7：(本発明)

実施例 4 に記載した手順を繰り返したが、1, 4 -ブタンジオール 9.01 g (0.2 モル) 並びにアジピン酸および 1, 6 -ヘキサンジオールから形成されたポリエステル 102.90 g (0.245 モル) を使用した。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分：30 %

粘度 (DIN カップ 4) : 14 秒

粒度 (LCS) : 28 nm

【0042】

実施例 8：(本発明)

20

実施例 7 に記載した手順を繰り返したが、実施例 3 からの化合物の代わりに実施例 2 からの化合物 256.38 g (1.1 当量の NCO) およびポリエーテルの代わりにメタノールエトキシレート 2.5 g (0.005 モル) を使用した。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分：30 %

粘度 (DIN カップ 4) : 13 秒

粒度 (LCS) : 48 nm

【0043】

実施例 9：(本発明)

30

実施例 8 に記載した手順を繰り返したが、イソホロンジイソシアネート 59.49 g (0.535 モル) およびジメチロールプロピオン酸 26.83 g (0.4 モル) (N-メチルピロリドン 53.40 g 中の溶液として) の、NCO 含有量 4.02 % (計算: 4.06) を有する反応生成物を、イソホロンジイソシアネート 107.31 g (0.97 モル) との混合物中で、実施例 2 からの化合物の代わりに使用した。反応混合物は、ブタノンオキシムの添加前に NCO 基 4.92 % を有した。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分：30 %

粘度 (DIN カップ 4) : 13 秒

粒度 (LCS) : 61 nm

【0044】

実施例 10：(本発明)

40

実施例 9 に記載した手順を繰り返したが、イソホロンジイソシアネート およびジメチロールプロピオン酸の、イソシアネート含有量 4.00 % を有する反応生成物を使用した。反応混合物は、ブタノンオキシムの添加前に NCO 含有量 4.40 % を有した。分散体は以下の特性を有した：

固形分：30 %

粘度 (DIN カップ 4) : 12 秒

粒度 (LCS) : 82 nm

【0045】

実施例 11：(本発明)

実施例 7 に記載した手順を繰り返したが、N-メチルピロリドン 53.40 g の溶液中の

50

ジメチロールプロピオン酸 20.12 g (0.3 モル) およびイソホロンジイソシアネート 50.04 g (0.45 モル) の、イソシアネート含有量 5.08% (計算: 5.10%) を有する反応生成物と、イソホロンジイソシアネート 105.64 g (0.95 モル) との混合物を、実施例 3 からの化合物の代わりに使用した。水の量は 668.82 g であった。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分：40%

粘度 (DIN カップ 4) : 12 秒

粒度 (LCS) : 96 nm

【0046】

実施例 12 : (本発明)

10

実施例 8 に記載した手順を繰り返したが、実施例 4 によるポリエーテル 11.25 g (0.025 モル) および水 767.75 g を使用した。分散体は以下の特性を有した：

固形分：40%

粘度 (DIN カップ 4) : 21 秒

粒度 (LCS) : 63 nm

【0047】

実施例 13 : (本発明)

実施例 11 に記載した手順を繰り返したが、実施例 4 によるポリエーテル 11.25 g (0.025 モル) および水 729.32 g を使用した。分散体は以下の特性を有した：

固形分：40%

20

粘度 (DIN カップ 4) : 18 秒

粒度 (LCS) : 81 nm

【0048】

実施例 14 : (本発明)

ジメチロールプロピオン酸 309.85 g (2.31 モル) を、80°で攪拌しながら N-メチルピロリドン 822.4 g 中に溶解させ、溶液を 50°に冷却した。イソホロンジイソシアネート 770.6 g (3.456 モル) の添加後に、温度を 85°に上昇させ、混合物を 4 時間攪拌した。NCO 含有量は 5.09% (計算: 5.10%) に達した。イソホロンジイソシアネート 1113.1 g (10.0 モル) を、この混合物に添加し、均一に攪拌した (部分 1)。

30

【0049】

部分 1 195.4 g (0.8 当量の NCO) と、イソホロンジイソシアネート 33.36 g (0.3 モル)、アジピン酸および 1,6-ヘキサンジオールから形成されたポリエステル 102.90 g (0.245 モル)、単官能性ポリエチレンオキシド 2.50 g (0.005 モル)、1,4-ブタンジオール 9.01 g (0.2 モル) およびトリメチロールプロパン 6.71 g (0.1 モル) とを混合し、混合物を 85°で 3・1/2 時間攪拌した。その後 80°で 30 分にわたってジイソプロピルアミン 30.86 g (0.305 モル) を添加し、その後に混合物を 10 分間攪拌した。次いでアジピン酸、イソフタル酸、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコールおよびプロピレングリコールから形成され、OH 値 189 を有するポリエステル 159.09 g (0.5 当量の OH) を添加し、反応混合物を 80°で一晩攪拌した。その後に NCO 基は、もはや IR 分光法により検出できなかった。次いで 80°で N-メチルピロリドン 9.45 g の溶液中のジメチロールプロピオン酸 5.53 g およびイソホロンジイソシアネート 10.00 g (0.09 モル) を添加し、混合物を 80°で 3 時間攪拌した (その後に遊離 NCO 基はもはや存在しなかった)。次いで N-ジメチルエタノールアミン 16.94 g (0.19 モル) を添加し、混合物を 80°で 20 分間攪拌した。次いで 80°の熱脱イオン水 1043 g を添加し、その後に混合物を 80°で 1 時間攪拌し、攪拌しながら 5 時間にわたって室温に冷却した。分散体は以下の特性を有した：

固形分：30%

粘度 (DIN カップ 4) : 15 秒

40

50

pH : 9.04

粒度 (レーザー相関分光法、LCS) : 50 nm

【0050】

実施例15：(本発明)

N-メチルピロリドン77.84 gの溶液中のジメチロールプロピオン酸26.80 g (0.4モル)を、80で、ビス(4,4'-イソシアナトシクロヘキシリ)メタン(Desmodur(商標)W、Bayer AG、Lev. DE)104.8 g (0.8モル)に添加し、混合物を80で2時間攪拌した。その後に温度を90に上昇させ、攪拌を、2時間より長く、NCO含有量7.99% (計算: 8.02%)に達するまで続けた。次いでそれを80に冷却し、Desmodur(商標)W 94.0 g (0.72モル)、直鎖ポリカプロラクトンポリエステル112.13 g (0.345モル)、平均分子量500を有する単官能性ポリエーテル11.25 g (0.0025モル)、トリメチロールプロパン6.70 g (0.1モル)および1,4-ブタンジオール4.50 g (0.モル)を添加し、攪拌を、5時間より長く、イソシアネート基含有量4.66% (計算: 4.79%)に達するまで続けた。次いで混合物を70に冷却し、この温度で60分にわたってジイソプロピルアミン40.48 g (0.4モル)を添加した。次いで攪拌を30分間続け、NCO含有量は0.75% (計算: 0.83%)であった。次いで分枝ポリエステル(Desmophen(商標)670、OH基4.25質量%、Bayer AG、Lev. DE)230.0 g (0.575当量のOH)を添加し、混合物を、70で2時間より長く(遊離NCO基が存在しなくなるまで)攪拌した。次いでN-ジメチルエタノールアミン17.83 g (0.20モル)を添加し、攪拌を10分間続けた。その後に激しく攪拌しながら70の熱脱イオン水932.14 gを添加し、その後に混合物を70で1時間攪拌し、次いで生成物を、攪拌しながら室温に冷却した。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分: 30%

粘度 (23、回転式粘度計) : 100 mPa s

粒度 (LCS) : 71 nm

【0051】

実施例16：(本発明)

実施例14に記載した手順を繰り返したが、短鎖ポリエーテルの代わりに、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドから形成され(80:20、質量/質量)、ブタノールから出発して製造され、平均分子量2250 gを有する単官能性ポリエーテル11.25 g、およびN-ジメチルエタノールアミン15.58 g (0.175モル)および水788.3 gを使用した。分散体は以下の特性を有した：

固形分: 45%

粘度 (23、回転式粘度計) : 7000 mPa s

粒度 (LCS) : 74 nm

【0052】

実施例17：(本発明)

実施例14に記載した手順を繰り返したが、N-ジメチルエタノールアミン15.58 g (0.175モル)の添加前に70で、N-メチルピロリドン9.45 gの溶液中のヒドロキシリピバリン酸5.90 g (0.05モル)、およびDesmodur(商標)W (Bayer AG、Lev. DE)13.10 g (0.1モル)添加し、反応混合物を、NCO基がIRスペクトルでもはや検出できなくなるまで90分間攪拌した。その後に水947.8 gを添加した。この得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分: 40%

粘度 (23、回転式粘度計) : 30 mPa s

粒度 (LCS) : 110 nm

【0053】

比較例1：

実施例4に記載した手順を繰り返したが、NCO官能性プレポリマーを製造しなかった

10

20

30

40

50

。その代わりに、実施例4においてブタノンオキシムによるブロック化工程までに使用した全ての出発物質を、混合物中でランダムに反応させた。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分：30%

粘度（DINカップ4）：19秒

粒度（LCS）：25nm

【0054】

比較例2：

実施例17に記載した手順を繰り返したが、NCO官能性プレポリマーを製造しなかつた。その代わりに、実施例17においてブタノンオキシムによるブロック化工程までに使用した全ての出発物質を、混合物中でランダムに反応させた。得られた分散体は以下の特性を有した：

固形分：30%

粘度（23、回転式粘度計）：100mPas

粒度（LCS）：50nm

【0055】

新規開発物の利点は、同じpHでの固形分およびより高い光沢値において明らかにある。

適用例：

以下の実施例は、本発明の分散体の使用による塗料特性、特に所定の流出時間およびpHに対して達成可能な最大固形分、および光沢の向上を示す。

【0056】

比較例3：

以下に詳述した顔料練磨ペースト30.93gを、比較例1のものと同じ30%のポリウレタン分散体68.26gおよび10%濃度のジメチルエタノールアミン水溶液0.33gおよびまた97%形態の市販水希釈性メラミン樹脂(Maprenal(商標) MF 904、Solutia、DE)0.48gと一緒に攪拌する。得られる噴霧粘度は、22秒(ISOカップ5mm)である。

【0057】

実施例18：(本発明)

以下に詳述した顔料練磨ペースト37.29gを、実施例12のものと同じ40%のポリウレタン分散体61.73gおよび10%濃度のジメチルエタノールアミン水溶液0.40gおよびまた97%形態の市販水希釈性メラミン樹脂(Maprenal(商標) MF 904、Solutia、DE)0.58gと一緒に攪拌する。得られる噴霧粘度は、約21秒(ISOカップ5mm)である。

【0058】

実施例19：(本発明)

以下に詳述した顔料練磨ペースト37.17gを、実施例13のものと同じ40%のポリウレタン分散体61.53gおよび10%濃度のジメチルエタノールアミン水溶液0.72gおよびまた97%形態の市販水希釈性メラミン樹脂(Maprenal(商標) MF 904、Solutia、DE)0.58gと一緒に攪拌する。得られる噴霧粘度は、約22秒(ISOカップ5mm)である。

【0059】

比較例4：

以下に詳述した顔料練磨ペースト30.93gを、比較例2のものと同じ30%のポリウレタン分散体68.26gおよび10%濃度のジメチルエタノールアミン水溶液0.33gおよびまた97%形態の市販水希釈性メラミン樹脂(Maprenal(商標) MF 904、Solutia、DE)0.48gと一緒に攪拌する。得られる噴霧粘度は、約27秒(ISOカップ5mm)である。

【0060】

10

20

30

40

50

実施例 20：(本発明)

以下に詳述した顔料練磨ペースト 35.39 g を、実施例 17 のものと同じ 40 % のポリウレタン分散体 58.59 g および 10 % 濃度のジメチルエタノールアミン水溶液 0.38 g およびまた 97 % 形態の市販水希釈性メラミン樹脂 (Maprenal(商標) MF 904、Solutia、DE) 0.55 g と一緒に攪拌し、蒸留水で約 28 秒 (ISO カップ 5 mm) の噴霧粘度に希釈する。

【0061】

ラッカーの実施例のための顔料練磨ペースト

70 % 形態の水希釈性ポリエステル樹脂 (Bayhydro1(商標) D 270、OH 基 2.9 質量 %、Bayer AG、Lev.、DE)、蒸留水 20.9 g、水中 10 % 濃度のジメチルエタノールアミン 1.6 g からなる予備分散スラリー、並びに市販湿潤剤 3.9 g、二酸化チタン (Tronox(商標) R-FD-1、Kerr McGee Pigments GmbH and Co. KG、クレーフェルト、DE) 3.6 g、ランプブラック (Spezialschwarz 4、Degussa-Huels、フランクフルト、DE) 1.7 g、硫酸バリウム (Blanc fixe Micro、Sachtleben Chemie GmbH、デュースブルク、DE) 50.6 g、タルク (Micro Talc IT Extra、Norwegian Talc、フランクフルト、DE) 5.8 g および沈降防止剤 (Aerosil(商標) R 972、Degussa-Huels、フランクフルト、DE) 0.9 g を、市販ビーズミル内で冷却しながら 30 分間ペーストに練磨する。

【0062】

これは、10 : 2 : 88 質量部のポリエステル樹脂 / メラミン樹脂 / ポリウレタン分散体 (実施例参照) の結合剤樹脂固形分比、およびまた 1 : 0.8 の結合剤-顔料 / フィラー比を有し、以下の特性を示すラッカー系を生ずる：

【0063】

【表 1】

例番号	比較例 3	実施例 18	実施例 19
固形分 (質量 %)	42.5	51.1	51.0
pH	8.3	8.3	8.3
流出時間 (ISO カップ 5 mm)	22 秒	21 秒	22 秒
および 40°C で 30d の貯蔵後	15 秒	20 秒	21 秒

30

【0064】

【表 2】

実施例	比較例 4	実施例 20
固形分 (質量 %)	42.5	48.5
pH	8.3	8.3
流出時間 (ISO カップ 5 mm)	27 秒	28 秒
および 40°C で 30d の貯蔵後	19 秒	27 秒

40

【0065】

これらのラッカーを、以下の基材に、ノズル直径 1.5 mm および噴霧圧力 5 bar を有する重力送りカップ型スプレーガンを使用して、生ずる乾燥膜厚 25 ~ 35 μm で適用する。湿潤ラッカーフィルムを、23 で 5 分間吹き、次いで強制通風炉内で焼き付ける。基材は、振子硬度および光沢試験の場合にはガラス板であり、接着 / クロスハッチ (碁盤目試験) およびエリクセンカッピングの場合には脱脂スチールパネルである。

得られた試験結果は以下のものである：

焼付条件：RT で 10 分および 165 で 20 分

【0066】

【表3】

例番号	比較例 3	実施例 1 8	実施例 1 9
振子硬度	115 秒	116 秒	94 秒
光沢 20° /60°	24 E/69 E	54 E/83 E	55 E/84 E
光沢 20° /60° 、 40°Cで30d のラッカ一貯蔵後	21 E/66 E	52 E/82 E	55 E/84 E
エリクセンカッピング	10 mm	10 mm	10 mm
クロスハッチ (0-5)	0	0	0

【0067】

10

【表4】

例番号	比較例 4	実施例 2 0
振子硬度	52 秒	56 秒
光沢 20° /60°	22 E/67 E	49 E/78 E
光沢 20° /60° 、 40°Cで30d のラッカ一貯蔵後	19 E/59 E	45 E/74 E
エリクセンカッピング	10 mm	10 mm
クロスハッチ (0-5)	0	0

【0068】

20

性能調査は、以下の方法に従い行った：

振子硬度：DIN 53 157 のケーニッヒ振動試験

グロス測定 20° / 60° : DIN EN ISO 2813

エリクセンカッピング : DIN EN ISO 1520

クロスハッチ : DIN EN ISO 2409

はっきりと明らかであるように、本発明の実施例は、比較例よりも高い固形分および良好な光沢値を示す。

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
C 0 9 J 175/06 (2006.01) C 0 9 J 175/06
C 0 9 J 175/08 (2006.01) C 0 9 J 175/08

(72)発明者 ヤン・マツィアネク
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、レオポルト - グメリン - シュトラーセ 4 4 番

(72)発明者 ディーター・マーガー
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、カール - レーフエルクス - シュトラーセ
3 1 アー番

(72)発明者 ヨアヒム・ペツツォルト
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 7 8 9 モンハイム、イルティスシュトラーセ 2 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

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 独国特許出願公開第 1 0 0 3 2 9 7 7 (D E , A 1)
特表 2 0 0 3 - 5 0 4 4 3 4 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 0 2 4 5 7 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.CI. , DB名)

C08G 18/00-18/87
C09D 175/00-175/16
C09J 175/00-175/16