

(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2007-501320

(P2007-501320A)

(43) 公表日 平成19年1月25日(2007.1.25)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード(参考)
<b>C09J 191/06</b>	(2006.01)	C09J 191/06
<b>C09J 123/00</b>	(2006.01)	C09J 123/00
<b>C09J 123/14</b>	(2006.01)	C09J 123/14
<b>C09J 123/12</b>	(2006.01)	C09J 123/12
<b>C09J 123/06</b>	(2006.01)	C09J 123/06

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-529853 (P2006-529853)	(71) 出願人	597109656 クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーセ、50
(86) (22) 出願日	平成16年5月18日 (2004.5.18)	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(85) 翻訳文提出日	平成17年11月25日 (2005.11.25)	(74) 代理人	100092244 弁理士 三原 恒男
(86) 國際出願番号	PCT/EP2004/005322	(74) 代理人	100093919 弁理士 奥村 義道
(87) 國際公開番号	W02004/104128	(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實
(87) 國際公開日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		
(31) 優先権主張番号	10323617.1		
(32) 優先日	平成15年5月26日 (2003.5.26)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ホットメルト接着剤

## (57) 【要約】

本発明は、ポリオレフィンワックスを含むホットメルト接着剤であつて、前記ポリオレフィンワックスが、メタロセン触媒を用いて製造されたものであり、かつ80～165の滴点もしくは環球法軟化点及び滴点もしくは軟化点よりも10高い温度で測定して最大で40000mPa·sの溶融粘度を有する、前記ホットメルト接着剤に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリオレフィンワックスを0.1～100重量%の割合で含むホットメルト接着剤であつて、前記ポリオレフィンワックスが、メタロセン触媒を用いて製造されたものであり、かつ80～165の滴点もしくは環球法軟化点、及び滴点もしくは軟化点よりも10高い温度で測定して最大で40000mPa·sの溶融粘度を有する、前記ホットメルト接着剤。

**【請求項 2】**

ポリオレフィンワックスが、90～160の滴点もしくは環球法軟化点、及び滴点もしくは軟化点よりも10高い温度で測定して最大で30000mPa·sの溶融粘度を有することを特徴とする、請求項1のホットメルト接着剤。

**【請求項 3】**

ポリオレフィンワックスが、1000～30000g/molの重量平均分子量、及び500～20000g/molの数平均分子量を有することを特徴とする、請求項1または2のホットメルト接着剤。

**【請求項 4】**

ポリオレフィンワックスとして、プロピレン及び0.1～30重量%の割合のエチレン及び/または0.1～50重量%の割合の少なくとも一種の炭素原子数4～20の分枝状もしくは非分枝状1-アルケンからなり、かつ滴点もしくは軟化点よりも10高い温度で測定して100～30000mPa·sの溶融粘度を有するコポリマーワックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 5】**

ポリオレフィンワックスとして、滴点もしくは軟化点よりも10高い温度で測定して100～30000mPa·sの溶融粘度を有するプロピレンホモポリマーワックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 6】**

ポリオレフィンワックスとして、エチレンホモポリマーワックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 7】**

ポリオレフィンワックスとして、エチレン及び0.1～30重量%の少なくとも一種の炭素原子数が3～20の分枝状もしくは非分枝状1-アルケンからなるコポリマーワックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 8】**

使用するオレフィンホモ-及びコポリマーワックスが極性変性されていることを特徴とする、請求項1～7の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 9】**

更にフィラーもしくは助剤、例えば可塑剤、顔料及び酸化防止剤などを含むことを特徴とする、請求項1～8の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、メタロセン触媒を用いて製造されたポリオレフィンワックスを含むホットメルト接着剤に関する。

**【背景技術】****【0002】**

ホットメルト接着剤は、溶剤不含の接着剤であり、加熱されて液状溶融物の状態で接着すべき基材に塗布され、そして凝固後にその接着作用を発揮するものである。それらの多彩な利点の故に、この種の接着剤は、慣用の溶剤に基づく接着剤に対する経済的でかつ環境に優しい代替品として、特に包装、家具、繊維材料及び履き物など用に工業的に益々使用されつつある。通常のホットメルト接着剤の処方成分は、極性もしくは非極性ポリマ

10

20

30

40

50

一、一般的にはエチレン・酢酸ビニルコポリマー、樹脂及びワックスである。

【0003】

上記の極性もしくは非極性ポリマーは基本材料として働く。これらは、接着剤の凝集を保証しそしてそれと同時に基材への粘着に寄与する。樹脂の添加は接着作用を高め、そして場合によっては接着剤の種々の成分に対して相容化効果を果たす。ワックスは機能改良のために使用されるが、その性質によっては基本材料としても使用することができる。これらは、接着剤の重要な物理的性質、例えば硬度、溶融粘度、及び軟化点などを規制し、そしてオープンタイム、粘着性、凝集力などに対するそれらの効果においては、応用技術上の挙動に決定的に影響する。

【0004】

ワックスとしては、これまでには、マクロ結晶性もしくはミクロ結晶性パラフィンワックス、フィッシャートロプシュワックス、並びにポリオレフィンワックスが使用されている。

【0005】

ポリオレフィンワックスは、分枝状高分子量ポリオレフィンプラスチックを熱分解するか、またはオレフィンを直接重合することによって製造することができる。重合方法としては、例えば、オレフィン、通常はエチレンを、高圧及び高温下に遊離基反応させて分枝状ワックスとする高圧技術や、エチレン及び／またはより高級の1-オレフィンを、有機金属触媒を用いて比較的低圧及び低温下に重合させる低圧もしくはチィグラー法などが挙げられる。

【0006】

近年、有機金属触媒としてメタロセン化合物を使用する方法が低圧法の変法して広く知られている。これらは、活性種としてチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子を含み、そして通常は共触媒、例えば有機アルミニウム化合物またはホウ素化合物、好ましくはアルミニオキサン化合物と組み合わせて使用される。重合は、必要に応じて、分子量調節剤としての水素の存在下に行われる。メタロセン方法は、従来のチィグラー技術と比べて、より狭い分子量分布、より均一なコモノマーの組み入れられ方、より低い融点及びより高い触媒効率を有するワックスを得ることができるという点に特徴がある。

【0007】

驚くべきことに、メタロセン触媒を用いて製造されたポリオレフィンワックスが、ホットメルト接着剤の調合成分として非常に有利に適していることがここに見出された。特に、メタロセンワックスを含むホットメルト接着剤は、接着力（基材への粘着）及び低温下での柔軟性に関して優れた特性を示すことが判明した。

【0008】

それゆえ、本出願の対象は、ポリオレフィンワックスを含むホットメルト接着剤であって、前記ポリオレフィンワックスが、メタロセン触媒を用いて製造されたものであり、そして80～165の滴点もしくは環球法軟化点、及び滴点もしくは軟化点よりも10高い温度で測定して最大で40000mPa·sの溶融粘度を有する前記ホットメルト接着剤である。

【0009】

好ましくは、上記ポリオレフィンワックスは、90～160の滴点もしくは環球法軟化点、及び滴点もしくは軟化点よりも10高い温度で測定して最大で30000mPa·sの溶融粘度を有する。

【0010】

なお、本明細書において、溶融粘度は、回転式粘度計を用いてDIN 53019に従い測定された値であり、滴点はDIN 51801/2に従い、そして環球法軟化点はDIN EN 1427に従い測定した値である。

【0011】

DIN 53019の溶融粘度とは次のように測定される。すなわち、試験に付す液体を、同軸の二つのシリンダ間の環状の隙間に入れる。この際、これらのシリンダのうちの一つは、

10

20

30

40

50

一定した回転数で回転しており（ローター）、他のシリンダは静止している（ステーター）。環状の隙間中の液体の摩擦抵抗に打ち勝つのに必要な回転数及びトルクが測定される。系の形状的寸法並びに測定されたトルク値及び回転数値から、前記液体中の剪断応力及び速度勾配を計算することができる。

【0012】

上記の規格は、或る決まった形状比率を特定することによって、複数の共軸シリンダを有する回転式粘度計においてニュートン流体及び非ニュートン流体の流動挙動を測定するための標準的な流動パターンを定めているものである。

【0013】

滴点は、固体の脂肪、潤滑剤、ビチューメンなどの溶融性を特徴付けするものである。滴点とは、滴点測定装置（例えばウベローデ測定器）の温度計の水銀球またはそれに固定されたニップルに接触させた試験材料が自重で滴下する温度点である。

【0014】

DIN 51801/2では、ウベローデ型シードポイント装置用いて次のように行われる。

【0015】

温度計の下部に筒形の金属製スリーブを接合する。このスリーブには、もう一つ別の金属製スリーブをネジ止めすることができる。この二つ目の金属製スリーブは、圧力調整のための小さな開口を側面に有し、そして下部には、スリーブの下縁から7.5 mm離れたところに三つの止めピンを有する。58~63重量%の銅含有率を有する銅-亜鉛合金（真鍮）製の下方に先細る筒形ニップルを前記スリーブにはめ込む。

【0016】

上記金属製スリーブの上部は、その下部が堅くネジ止めされる時に、温度計容器の下縁が金属製スリーブの下縁と位置が揃うように、温度計に接合しなければならない。金属スリーブの止めピンは、温度計容器がどの位置においても等しい間隔をおいてニップルの壁から離れた状態となるように、ニップルをスリーブ中に挿入することを可能にする。

【0017】

用意したサンプルは、注ぐことが可能な状態で、プレートの上のニップル中に過剰に注ぎ入れる。ニップルは、押し上げることが丁度まだ可能な温度において、温度計容器がニップルの壁と接触しないように注意深く温度計のところのホルダーに押し込む。

【0018】

前記ニップル付き温度計は、真ん中に貫通孔を有しかつ一つの側面に切り目を有するストッパーによって試験管の中央に固定する。ニップルの下端と試験管の底との間隔は25 mmであるのがよい。試験管は、ビーカー中に垂直に吊り掛けるが、その際、試験管の3分の2までの長さ分がビーカー中に入るようとする。ビーカーは、浴液として冰水を含む。次いで、滴点測定装置を加熱する。この際、加熱は予測される滴点よりも約10°低い温度から始めて、1分間当たり1°づつ、均等に温度を上昇させる。

【0019】

温度が高まるにつれ、サンプルが次第に軟化する。ニップルから流れ出るバインダーが試験管の底に到達する温度を観察する。

【0020】

DIN EN 1427の環球法軟化点は次のように測定される。

【0021】

銅-亜鉛合金製の肩付環中に流し込んだ二つのビチューメン層を、液体浴中で制御下に温度を変化させながら加熱する。各々の層には鋼球を載せる。軟化点は、ビチューメンに囲まれた球が(25.0 ± 0.4) mmの測定距離を進む程度に双方のビチューメン層が軟化した時の温度の算術的平均として与えられる。それゆえ、軟化点とは、標準の試験条件において材料が或る一定の粘調度に達する時の温度である。

【0022】

上記ポリオレフィンワックスは、好ましくは、1000~30000 g/molの重量平均分子量M<sub>w</sub>及び500~20000 g/molの数平均分子量M<sub>n</sub>を有する。

10

20

30

40

50

## 【0023】

分子量重量平均  $M_w$ 、分子量数平均  $M_n$  及びそれらの商  $M_w / M_n$  は、1, 2 - ジクロロベンゼン中 135 でゲル透過クロマトグラフィーにより測定した。

## 【0024】

該ホットメルト接着剤は、好ましくは、プロピレン及び 0.1 ~ 30 重量% のエチレン及び / または 0.1 ~ 50 重量% の少なくとも一種の炭素原子数 4 ~ 20 の分枝状もしくは非分枝状 1 - アルケンからなりかつ滴点もしくは軟化点よりも 10 高い温度で測定して 100 ~ 30000 mPa · s の溶融粘度を有するコポリマーワックスをポリオレフィンワックスとして含む。

## 【0025】

他の態様においては、該ホットメルト接着剤は、滴点もしくは軟化点よりも 10 高い温度で測定して 100 ~ 30000 mPa · s の溶融粘度を有するプロピレンホモポリマーワックスを、ポリオレフィンワックスとして含む。

## 【0026】

更に別の態様では、該ホットメルト接着剤は、エチレンホモポリマーワックスをポリオレフィンワックスとして含む。

## 【0027】

該ホットメルト接着剤は、エチレン及び 0.1 ~ 30 重量% の少なくとも一種の炭素原子数 3 ~ 20 の分枝状もしくは非分枝状 1 - アルケンからなるコポリマーワックスを、ポリオレフィンワックスとして含むこともできる。

## 【0028】

該ホットメルト接着剤に使用されるオレフィンホモ - 及びコポリマーワックスは極性変性されたものでもよい。

## 【0029】

該ホットメルト接着剤は、追加的に、フィラーもしくは助剤、例えば可塑剤、顔料及び酸化防止剤などを含むことができる。

## 【0030】

ポリオレフィンワックスとしては、エチレンもしくはより高級の 1 - オレフィンのホモポリマー、またはこれらのモノマーのコポリマーなどが挙げられる。1 - オレフィンとしては、炭素原子数が 3 ~ 18、好ましくは 3 ~ 6 の線状もしくは分枝状オレフィンが使用される。これらのオレフィンは、そのオレフィン性二重結合と共役状態にある芳香族置換基を有することができる。これらの例は、プロパン、1 - プテン、1 - ヘキセン、1 - オクテンもしくは 1 - オクタデセン、並びにスチレンである。好ましいものは、エチレンもしくはプロパンのホモポリマー、またはこれらのモノマーのコポリマーである。コポリマーは、オレフィンのうちの一種を 70 ~ 99.9 重量%、好ましくは 80 ~ 99 重量% の割合で含む。

## 【0031】

適当なオレフィンホモ - 及びコポリマーの一つは、1000 ~ 30000 g / モル、好ましくは 2000 ~ 20000 g / モルの重量平均分子量  $M_w$ 、500 ~ 20000 g / モル、好ましくは 1000 ~ 10000 g / モルの数平均分子量  $M_n$ 、90 ~ 165 、好ましくは 100 ~ 160 の滴点もしくは環球法軟化点、及び滴点もしくは軟化点よりも 10 高い温度で測定して最大で 40000 mPa · s、好ましくは 100 ~ 20000 mPa · s の溶融粘度を有するものである。

## 【0032】

本発明に従い使用されるポリオレフィンワックスの製造のためには、次式 I のメタロセン化合物が使用される。

## 【0033】

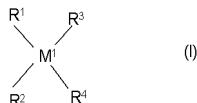
10

20

30

40

【化1】



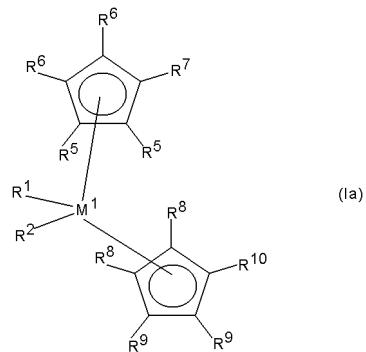
(I)

【0034】

この式は、次式 I a ~ I c の化合物も包含する。

【0035】

【化2】

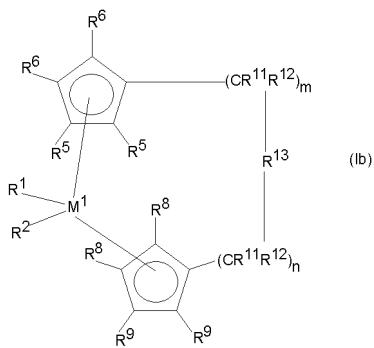


(Ia)

10

【0036】

【化3】

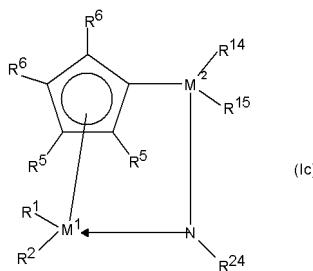


(Ib)

20

【0037】

【化4】



(Ic)

30

【0038】

式 I、I a 及び I b 中、M¹は、周期律表 I V b 族、V b 族またはV I b 族の金属、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0039】

R¹及びR²は、同一かまたは異なり、水素原子、C₁-C₁₀、好ましくはC₁-C₃アルキル基、特にメチル、C₁-C₁₀、好ましくはC₁-C₃アルコキシ基、C₆-C₁₀、好ましくはC₆-C₈アリール基、C₆-C₁₀、好ましくはC₆-C₈アリールオキシ基、C₂-C₁₀、好ましくはC₂-C₄アルケニル基、C₇-C₁₀、好ましくはC₇-C₁₀アリールアルキル基、C₇-C₁₀、好ましくはC₇-C₁₂アルキルアリール基、C₈-C₁₀、好ましくはC₈-C₁₂アリールアルケニル基またはハロゲン原子、好ましくは塩素原子を意味する。

【0040】

40

50

$R^3$  及び  $R^4$  は、同一かまたは異なり、中心原子  $M^1$  とサンドイッチ構造を形成することができる一核もしくは多核の炭化水素基を意味する。好ましくは、 $R^3$  及び  $R^4$  は、シクロペニタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、ベンゾインデニルまたはフルオレニルであり、これらの基本構造は、更に追加の置換基を有していてもよいし、または互いに橋掛けされていることができる。更に、 $R^3$  基及び  $R^4$  基は置換された窒素原子ができる、この際、 $R^{24}$  は  $R^{17}$  の意味を有し、好ましくはメチル、tert-ブチルまたはシクロヘキシリルである。

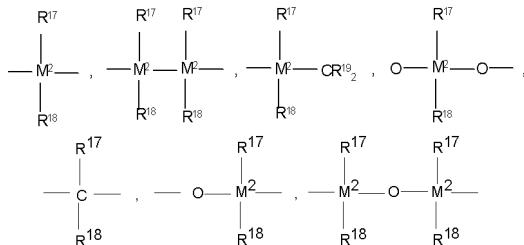
## 【0041】

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  は、同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子、 $C_1$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_1$ - $C_4$  アルキル基、 $C_6$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_6$ - $C_8$  アリール基、 $C_1$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_1$ - $C_3$  アルコキシ基、 $-NR^{16}$ 、 $-SR^{16}$ 、 $-OSiR^{16}$ 、 $-SiR^{16}$ 、または  $-PR^{16}$  で表される基（この際、 $R^{16}$  は、 $C_1$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_1$ - $C_3$  アルキル基もしくは  $C_6$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_6$ - $C_8$  アリール基であるか、または  $Si$  もしくは  $P$  含有基の場合には、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子である）、あるいは  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  及び  $R^{10}$  のうち隣り合う二つの基は、それぞれ、それらを繋ぐ炭素原子と一緒に環を形成する。特に好ましい配位子は、次の基本構造の置換化合物、すなわちシクロペニタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、ベンゾインデニルまたはフルオレニルの置換化合物である。

$R^{13}$  は、

## 【0042】

## 【化5】



## 【0043】

$=BR^{17}$ 、 $=AIR^{17}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{17}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{17}$  または  $=P(0)R^{17}$  であり、この際、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$  及び  $R^{19}$  は、同一かまたは異なり、水素原子、ハロゲン原子、好ましくはフッ素原子、塩素原子もしくは臭素原子、 $C_1$ - $C_{30}$ 、好ましくは  $C_1$ - $C_4$  アルキル基、特にメチル基、 $C_1$ - $C_{10}$  フルオロアルキル基、好ましくは  $CF_3$  基、 $C_6$ - $C_{10}$  フルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、 $C_6$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_6$ - $C_8$  アリール基、 $C_1$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_1$ - $C_4$  アルコキシ基、特にメトキシ基、 $C_2$ - $C_{10}$ 、好ましくは  $C_2$ - $C_4$  アルケニル基、 $C_7$ - $C_{40}$ 、好ましくは  $C_7$ - $C_{10}$  アラルキル基、 $C_8$ - $C_{40}$ 、好ましくは  $C_8$ - $C_{12}$  アリールアルケニル基、または  $C_7$ - $C_{40}$ 、好ましくは  $C_7$ - $C_{12}$  アルキルアリール基を意味するか、あるいは  $R^{17}$  と  $R^{18}$  または  $R^{17}$  と  $R^{19}$  は、各々、それらを繋ぐ原子と一緒に環を形成する。

## 【0044】

$M^2$  は、ケイ素、ゲルマニウムまたはスズ、好ましくはケイ素及びゲルマニウムである。 $R^{13}$  は、好ましくは  $=CR^{17}R^{18}$ 、 $=SiR^{17}R^{18}$ 、 $=GeR^{17}R^{18}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{17}$  または  $=P(0)R^{17}$  である。

## 【0045】

$R^{11}$  及び  $R^{12}$  は、同一かまたは異なり、 $R^{17}$  に挙げた意味を有する。 $m$  及び  $n$  は、同一かまたは異なり、0、1 もしくは 2、好ましくは 0 もしくは 1 を意味し、但し  $m$  と  $n$  の合計は 0、1 もしくは 2、好ましくは 0 もしくは 1 である。

## 【0046】

$R^{14}$  及び  $R^{15}$  は、 $R^{17}$  及び  $R^{18}$  の意味を有する。

## 【0047】

適当なメタロセンの例は次のものである。

10

20

30

40

50

ビス(1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(1,2-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(1-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(1-n-ブチル-3-メチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(2-メチル-4,6-ジイソプロピル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(4-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(5-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(アルキルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(アルキルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(オクタデシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(ペタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジベンジル、  
ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、  
ビステトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2,4-ジメチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2-メチル-4-エチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-(2-メチルテトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-インデニルジルコニウムジクロライド、  
ジメチルシリル-ビス-1-インデニルジルコニウムジメチル、  
ジメチルシリル-ビス-1-テトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド、  
ジフェニルメチレン-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライド、  
ジフェニルシリル-ビス-1-インデニルジルコニウムジクロライド、  
エチレン-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
エチレン-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
エチレン-ビス-1-(2-メチル-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、  
エチレン-ビス-1-(4,7-ジメチル-インデニル)ジルコニウムジクロライド、  
エチレン-ビス-1-インデニルジルコニウムジクロライド、  
エチレン-ビス-1-テトラヒドロインデニルジルコニウムジクロライド、  
インデニル-シクロペンタジエニル-ジルコニウムジクロライド、  
イソプロピリデン(1-インデニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、  
イソプロピリデン(9-フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド  
、  
フェニルメチルシリル-ビス-1-(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、

並びにこれらのメタロセンジクロライドの各々のアルキル - もしくはアリール誘導体。

【0048】

上記のシングルセンター触媒系を活性化するために、適當な共触媒が使用される。上記式Iのメタロセンに好適な共触媒は、有機アルミニウム化合物、特にアルモキサン、並びに $R^{20}_x NH_4 \cdot x BR^{21}_4$ 、 $R^{20}_x PH_4 \cdot x BR^{21}_4$ 、 $R^{20}_3 CBR^{21}_4$ または $BR^{21}_3$ などのアルミニウム不含系である。これらの式中、 $x$ は1~4の値を意味し、 $R^{20}$ 基は、同一かまたは異なり、但し好ましくは同一であり、そして $C_1$ - $C_{10}$ アルキルまたは $C_6$ - $C_{18}$ アリールを意味するか、あるいは二つの $R^{20}$ 基は、それらを繋ぐ原子と一緒に環を形成し、そして $R^{21}$ 基は、同一かまたは異なり、但し好ましくは同一であり、そして $C_6$ - $C_{18}$ アリールを意味し、このアリール基は、アルキル、ハロアルキルまたはフッ素によって置換されていることができる。 $R^{20}$ は、特に、エチル、プロピル、ブチルもしくはフェニルであり、 $R^{21}$ は、特に、フェニル、ペンタフルオロフェニル、3,5-ビス-トリフルオロメチルフェニル、メシチル、キシリルもしくはトリルである。

【0049】

更に、極性触媒毒からの保護を維持するために、第三成分がしばしば必要である。これには、有機アルミニウム化合物、例えばトリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどや、並びに混合物が好適である。

【0050】

方法に依存して、担持型シングルセンター触媒も使用することができる。好ましいものは、担体及び共触媒の残留含有量が生成物中100 ppmの濃度を超えないような触媒系である。

【0051】

本発明のホットメルト接着剤を製造するためには、ポリオレフィンメタロセンワックスを、未変性の形でまたは極性変性された形で使用することができる。極性変性ワックスは、非極性原料を、酸素含有ガス、例えば空気で酸化するか、または極性モノマー、例えばマレイン酸もしくはその誘導体とグラフト反応させることによって、公知の方法で得られる。空気で酸化することによるメタロセンポリオレフィンワックスの極性変性法は、例えばEP 0 890 583 A1に、グラフト化による変性は、例えばUS-A-5,998,547に記載されている。

【0052】

上記ポリオレフィンワックスは、該ホットメルト接着剤中に0.1~100%の重量割合で含まれる。更に別の可能な成分は、基本材料としての非極性もしくは極性ポリマー、例えばエチレン-酢酸ビニルコポリマー、アタクティックポリ- -オレフィン ( APA 0 )、ポリイソブチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックポリマーまたはスチレン-イソブレン-スチレンブロックポリマー、並びに特に強い接着用にはポリアミドもしくはポリエステルなどである。樹脂成分としては、例えば、ロジン樹脂及びこれの誘導体または炭化水素樹脂が含まれ得る。該ホットメルト接着剤は、更に、可塑剤、顔料及び酸化防止剤などのフィラーまたは助剤を含むことができる。

【実施例】

【0053】

分子量重量平均 $M_w$ 、分子量数平均 $M_n$ 及びそれらの商 $M_w / M_n$ は、1,2-ジクロロベンゼン中で135でゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。溶融粘度は、回転式粘度計を用いてDIN 53019に従い、滴点はDIN 51801/2に従い、環球法軟化点はDIN EN 427に従い測定した。極性変性ワックスの場合の酸価は、DIN 53402に従い測定した。

【0054】

DIN 53402の方法は、樹脂、油、脂肪、脂肪酸並びに他の工業的な有機材料及び材料混合物の酸価の測定に使用される。この際、酸価は、定めされた条件において試験すべきサンプル1gを中和するのに必要な水酸化カリウムの量をmg単位で表したものである。

手順：

サンプルを滴定容器中に0.001gまで計り入れ、そして溶剤混合物50ml中に溶

10

20

30

40

50

解する。この溶液は、場合によっては室温まで冷却し、そしてフェノールフタレン溶液を2~3滴加えた後、KOHアルコール溶液を用いて、現れる赤色の変色が少なくとも10秒間続くようになるまで素早く滴定する。

#### 【0055】

表1に挙げた本発明に従い使用されるメタロセンポリオレフィンワックスは、EP-A-0571 882に記載の方法に従い製造したものである。これらは、全て、1000~30000g/molの重量平均分子量M<sub>w</sub>及び500~20000g/molの数平均分子量M<sub>n</sub>を有する。

#### 【0056】

#### 【表1】

表1： 使用したポリオレフィンワックス

	生成物の種類	重合触媒もしくは方法	滴点 ℃	酸価 mg KOH/g	粘度 mPa.s
例1	エチレンホモポリマーワックス	メタロセン	125	—	60/140°C
例2	エチレン/プロピレンコポリマーワックス	メタロセン	116	—	680/140°C
例3	プロピレン-エチレンコポリマーワックス	メタロセン	120	—	460/140°C
例4	酸化されたエチレン-プロピレンコポリマーワックス*	メタロセン	105	18	250/120°C
例5	例1のメタロセンエチレンホモポリマーから製造した無水マレイン酸グラフト生成物	—	121	11	110/140°C
比較例1	エチレンホモポリマーワックス	チイグラー	125	—	200/140°C
比較例2	エチレン/プロピレンコポリマーワックス	チイグラー	118	—	600/140°C
比較例3	プロピレンホモポリマーワックス	チイグラー	158	—	710/170°C
比較例4	酸化されたエチレン-プロピレンコポリマーワックス**	チイグラー	108	18	250/120°C
比較例5	比較例1のチイグラー-エチレンホモポリマーワックスから製造された無水マレイン酸グラフト生成物	—	122	9	610/140°C

\*例2のワックスを空気で酸化したワックス

\*\*比較例2のワックスを空気で酸化したワックス

#### 【0057】

#### 性能試験の結果

表1に記載のワックスを使用して、ホットメルト接着剤を製造した。この目的で、47.5gの<sup>(R)</sup>Elvax 220 (DuPont) (溶融粘度230 000 mPa.s/140)、47.3gの<sup>(R)</sup>Resin 835 A (Abieta Chemie GmbH)及び5.0gの各試験ワックス並びに0.4gの<sup>(R)</sup>Hostanox 010 (Clariant GmbH)からなる混合物をガラスピーカー中で溶融し、そして180で1時間攪拌した。

#### 【0058】

これらの混合物を用いて、DIN 53281に従いアルミニウム箔をコーティング及び接着した。接着力はDIN 53282 (Winkelschaelversuch (角度剥離試験))に対応して測定した。

#### 【0059】

DIN 53282は、金属接着剤及び金属接着の比較試験用に使用されるアルミニウム合金製サンプルの接着面における前処理を規定している。この接着面の前処理には、接着剤を施用する前の接着面の洗浄、脱脂、化学的処理、すすぎ及び隔離が含まれる。

#### 【0060】

接着面は、有機溶剤を用いて(蒸気浴もしくは浸漬浴)または無機脱脂剤(冷浴、温浴もしくは電解質浴中で、例えば緩衝したアルカリ液を用いて)脱脂しなければならない。

#### 【0061】

接着面の前処理の後は、できるだけ直ぐに接着させるのがよい。接着は、規定される硬化条件(温度、押し圧、時間)を守ることを保証する装置中で行われる。温度は、接着剤層中でまたはその上で測定しなければならない。接着面に負わす押し圧は均等に分配しな

ければならず、これは、機械的にもしくは水力によりまたはオートクレーブ中で減圧することにより適用することができる。

【0062】

DIN 53282の角度剥離試験は、剥離力に対する金属接着の抵抗性を測定するために使用される。この試験は、主に、接着剤及び接着の比較的評価と、接着面前処理の監視のために使用される。この試験のためには、T型角度付き接着サンプルに、接着剤層が裂けて半々になった二つのサンプル片が互いから別れるまで、引張試験機を用いてその未接着のつかみ部のところで引っ張り力を負荷する。これに必要な力を、各クランプヘッド間の長さの変化を同時に測定しながら、剥離図に記録する。低温柔軟性の測定のためには、250 × 10 mmの大きさの試験片を作製し、そしてマンドレルの上で曲げる。温度を0 から始めて1°づつ低下させた。試験片が折れた時点の温度を測定値として使用した。 10

【0063】

【表2】

表2：処方混合物の性質／性能結果

使用したワックス	環球法軟化点 °C	粘度 (180°C) mPa. s	接着力 N/mm	低温柔軟性 °C
例1	91	1700	0.8	-5
比較例1	82	3200	0.3	0
例2	87	3300	1.2	-10
比較例2	87	3500	0.8	0
例3	73	3400	1.4	-15
比較例3	101	5050	1.2	-5
例4	84	2200	1.3	-10
比較例4	85	2800	1.1	-10
例5	76	4400	1.8	-20
比較例5	78	5000	1.7	-10

【0064】

メタロセンワックスを用いて製造した調合物は、比較例に対して一般的により高い粘着力及び大概の場合により良好な低温柔軟性を示す。 20

【手続補正書】

【提出日】平成17年5月20日(2005.5.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィンワックスを含むホットメルト接着剤であって、前記ポリオレフィンワックスは、メタロセン触媒を用いて製造されたものであり、かつ未変性の形で使用され、かつ80～165 の滴点もしくは環球法軟化点及び滴点もしくは軟化点よりも10K高い温度で測定して最大で40000 mPa. s の溶融粘度を有し、かつ前記接着剤は、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、アタクチックポリ- -オレフィン、ポリイソブチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックポリマー、スチレン-イソブレン-スチレンブロックポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ロジン樹脂及びこれの誘導体、または炭化水素樹脂、あるいはこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも一種の更に別の成分を含む、前記ホットメルト接着剤。

【請求項2】

ポリオレフィンワックスが、90～160 の滴点もしくは環球法軟化点、及び滴点もしくは軟化点よりも10K高い温度で測定して最大で30000 mPa. s の溶融粘度を有することを特徴とする、請求項1のホットメルト接着剤。

**【請求項 3】**

ポリオレフィンワックスが、1000～30000g／モルの重量平均分子量、及び500～20000g／モルの数平均分子量を有することを特徴とする、請求項1または2のホットメルト接着剤。

**【請求項 4】**

ポリオレフィンワックスとして、プロピレン及び0.1～30重量%の割合のエチレン及び／または0.1～50重量%の割合の少なくとも一種の炭素原子数4～20の分枝状もしくは非分枝状1-アルケンからなり、かつ滴点もしくは軟化点よりも10K高い温度で測定して100～30000mPa.sの溶融粘度を有するコポリマーウックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 5】**

ポリオレフィンワックスとして、滴点もしくは軟化点よりも10K高い温度で測定して100～30000mPa.sの溶融粘度を有するプロピレンホモポリマーウックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 6】**

ポリオレフィンワックスとして、エチレンホモポリマーウックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 7】**

ポリオレフィンワックスとして、エチレン及び0.1～30重量%の少なくとも一種の炭素原子数が3～20の分枝状もしくは非分枝状1-アルケンからなるコポリマーウックスを含む、請求項1～3の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

**【請求項 8】**

更にフィラーもしくは助剤、例えば可塑剤、顔料及び酸化防止剤などを含むことを特徴とする、請求項1～7の一つまたはそれ以上のホットメルト接着剤。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09J123/10 C09J123/04 C09J123/30

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09J C08F

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, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 998 547 A (HOHNER GERD) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application the whole document	1-9
X	US 5 081 322 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 14 January 1992 (1992-01-14) the whole document	1-9
X	US 6 211 303 B1 (HOHNER GERD) 3 April 2001 (2001-04-03) the whole document	1-9
P, X	US 2004/052952 A1 (VEY MARLIES ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18) the whole document	1-9

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

22 July 2004

02/08/2004

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

Lippert, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2004/005322

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5998547	A	07-12-1999	DE 19648895 A1 AT 192459 T AU 5552798 A CN 1238786 A ,B DE 59701608 D1 WO 9823652 A1 EP 0941257 A1 ES 2147677 T3 JP 2001504542 T ZA 9710582 A	28-05-1998 15-05-2000 22-06-1998 15-12-1999 08-06-2000 04-06-1998 15-09-1999 16-09-2000 03-04-2001 26-05-1998
US 5081322	A	14-01-1992	DE 3904468 A1 AU 623491 B2 AU 4939790 A CA 2010064 A1 DE 59001092 D1 EP 0384264 A1 ES 2041059 T3 JP 3086469 B2 JP 3197516 A ZA 9001114 A	16-08-1990 14-05-1992 23-08-1990 15-08-1990 06-05-1993 29-08-1990 01-11-1993 11-09-2000 28-08-1991 31-10-1990
US 6211303	B1	03-04-2001	DE 19810890 A1 DE 59810001 D1 EP 0890583 A1 ES 2209008 T3 JP 11080252 A	14-01-1999 04-12-2003 13-01-1999 16-06-2004 26-03-1999
US 2004052952	A1	18-03-2004	DE 10228622 A1 EP 1375731 A2 JP 2004052210 A	15-01-2004 02-01-2004 19-02-2004

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005322

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J123/10 C09J123/04 C09J123/30

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09J C08F

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, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 998 547 A (HOHNER GERD) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
X	US 5 081 322 A (ANTBERG MARTIN ET AL) 14. Januar 1992 (1992-01-14) das ganze Dokument	1-9
X	US 6 211 303 B1 (HOHNER GERD) 3. April 2001 (2001-04-03) das ganze Dokument	1-9
P, X	US 2004/052952 A1 (VEY MARLIES ET AL) 18. März 2004 (2004-03-18) das ganze Dokument	1-9

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> 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 zwölftenhaft erschließen 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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 nahelegend ist

"a" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

22. Juli 2004

02/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lippert, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005322

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5998547	A	07-12-1999	DE	19648895 A1		28-05-1998
			AT	192459 T		15-05-2000
			AU	5552798 A		22-06-1998
			CN	1238786 A , B		15-12-1999
			DE	59701608 D1		08-06-2000
			WO	9823652 A1		04-06-1998
			EP	0941257 A1		15-09-1999
			ES	2147677 T3		16-09-2000
			JP	2001504542 T		03-04-2001
			ZA	9710582 A		26-05-1998
US 5081322	A	14-01-1992	DE	3904468 A1		16-08-1990
			AU	623491 B2		14-05-1992
			AU	4939790 A		23-08-1990
			CA	2010064 A1		15-08-1990
			DE	59001092 D1		06-05-1993
			EP	0384264 A1		29-08-1990
			ES	2041059 T3		01-11-1993
			JP	3086469 B2		11-09-2000
			JP	3197516 A		28-08-1991
			ZA	9001114 A		31-10-1990
US 6211303	B1	03-04-2001	DE	19810890 A1		14-01-1999
			DE	59810001 D1		04-12-2003
			EP	0890583 A1		13-01-1999
			ES	2209008 T3		16-06-2004
			JP	11080252 A		26-03-1999
US 2004052952	A1	18-03-2004	DE	10228622 A1		15-01-2004
			EP	1375731 A2		02-01-2004
			JP	2004052210 A		19-02-2004

## フロントページの続き

(51) Int.CI. F I テーマコード(参考)  
**C 0 9 J 11/00 (2006.01)** C 0 9 J 11/00

(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,IT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CZ,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72) 発明者 バッハ・ゼバスチャン  
ドイツ連邦共和国、ランクヴァイト、アム・ヴァサートウルム、1ア-

(72) 発明者 ヘルマン・ハンス - フリードリヒ  
ドイツ連邦共和国、グロス - ゲーラウ、ネッカーリング、6 2

(72) 発明者 ホーナー・ゲルト  
ドイツ連邦共和国、ゲルストホーフェン、アドルフ - フォン - バイエル - ストラーセ、2 6

F ターム(参考) 4J040 BA181 DA021 DA101 DA111 JB01 KA29 KA31 KA35 LA01 LA02  
MA08 MA10 NA05 NA06 NA10