

(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2010-528132
(P2010-528132A)

(43) 公表日 平成22年8月19日(2010.8.19)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09C 3/12 (2006.01)	C09C 3/12	4 G 072
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4 J 037
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	4 J 038
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00	1 O 3 F
C01B 33/18 (2006.01)	C09K 3/00	1 O 3 N

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-508776 (P2010-508776)	(71) 出願人	501073862 エボニック テグサ ゲーエムベーハー E von i k D e g u s s a G m b H ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ ウザー シュトラーセ 1-11 R e l l i n g h a u s e r S t r a s s e 1-11, D-45128 Es sen, Germany
(86) (22) 出願日	平成20年5月6日 (2008.5.6)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(85) 翻訳文提出日	平成22年1月22日 (2010.1.22)	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/055556	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(87) 國際公開番号	W02008/141923		
(87) 國際公開日	平成20年11月27日 (2008.11.27)		
(31) 優先権主張番号	102007024365.2		
(32) 優先日	平成19年5月22日 (2007.5.22)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シラン処理され且つ粉碎されたフュームドシリカ

(57) 【要約】

本発明は、シラン処理の結果として表面上に固定されたトリメチルシリル基を有するフュームドシリカを粉碎することによって得られる疎水性のフュームドシリカ、およびこのシリカを含む被覆配合物に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シラン処理の結果として表面上に固定されたトリメチルシリル基を有するフュームドシリカを粉碎することによって得られる疎水性のフュームドシリカ。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のシリカにおいて、粉碎をピン付きミルまたはエアジェットミルを用いて実施することを特徴とするシリカ。

【請求項 3】

請求項 1 あるいは 2 に記載のシリカにおいて、得られるシリカが未粉碎のシリカよりも低いグラインドメーター値を有することを特徴とするシリカ。 10

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載のシリカにおいて、得られるシリカが突き固め密度 10 ~ 100 g / l、好ましくは 15 ~ 65 g / l を有することを特徴とするシリカ。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載のシリカにおいて、得られるシリカが BET 比表面積 200 ~ 250 m² / g、好ましくは 210 ~ 225 m² / g、より好ましくは 215 ~ 220 m² / g を有することを特徴とするシリカ。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載のシリカにおいて、得られるシリカがシーラスによる平均粒径 3.5 ~ 8.5 を有することを特徴とするシリカ。 20

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載のシリカにおいて、得られるシリカが pH 範囲 6.5 ~ 8.0 を有することを特徴とするシリカ。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載のシリカにおいて、得られたシリカが凝集度 25 mm 未満、好ましくは 20 mm 未満を有することを特徴とするシリカ。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載のシラン処理されたフュームドシリカの製造方法において、シラン処理の結果として表面上に固定されたトリメチルシリル基を有するフュームドシリカを粉碎する工程を特徴とする方法。 30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の方法において、粉碎に使用されるシリカが BET 比表面積 150 ~ 350 m² / g、好ましくは 180 ~ 300 m² / g、および突き固め密度 50 ~ 100 g / l、好ましくは 55 ~ 65 g / l、より好ましくは約 60 g / l を有することを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載の、あるいは請求項 9 または 10 に記載の方法によって得られるシラン処理されたフュームドシリカを、被覆配合物中の増粘剤またはチキソトロープ剤として用いる使用。 40

【請求項 12】

シラン処理の結果として表面上に固定されたトリメチルシリル基を有するフュームドシリカを粉碎することによって得られる疎水性のフュームドシリカを含むことを特徴とする被覆配合物。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の被覆配合物において、存在する粉碎されたシリカが、未粉碎のシリカよりも低いグラインドメーター値を有することを特徴とする被覆配合物。

【請求項 14】

請求項 12 または 13 に記載の被覆配合物において、シリカの突き固め密度が 10 ~ 100 g / l、好ましくは 15 ~ 65 g / l であることを特徴とする被覆配合物。 50

【請求項 15】

請求項 12から14までのいずれか一項に記載の被覆配合物において、請求項 1から10までのいずれか一項に記載のシリカを含むことを特徴とする被覆配合物。

【請求項 16】

請求項 12から15までのいずれか一項に記載の被覆配合物において、 20° での反射率計値が 85 ~ 90、好ましくは 87 ~ 88、黒色値 M_y が少なくとも 280、好ましくは少なくとも 285 を有することを特徴とする被覆配合物。

【請求項 17】

請求項 12から16までのいずれか一項に記載の被覆配合物において、シリカを 0.5 ~ 1.5 質量 % 含有することを特徴とする被覆配合物。

10

【請求項 18】

請求項 12から17までのいずれか一項に記載の被覆配合物において、5.0 ~ 99.5 質量 % の固体のポリマー成分あるいは 2つまたはそれより多くの物理的または化学的な架橋性ポリマー成分の混合物、および / または 0 ~ 99.5 質量 % の溶剤として機能する低分子量成分あるいは前記の低分子量成分の混合物を含むことを特徴とする被覆配合物。

20

【請求項 19】

請求項 12から18までのいずれか一項に記載の被覆配合物において、(メタ)アクリル酸、および随意にさらなる官能基を有するそれらのエステルのポリマー、およびそれらとさらなるオレフィン性不飽和化合物、例えばスチレンとのコポリマー；ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシ樹脂、および重縮合によって製造される脂肪酸改質アルキド樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 つの結合剤を含むことを特徴とする被覆配合物。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は疎水性の粉碎されたフュームドシリカ、その製造方法、およびその使用に関する。本発明はさらに、本発明のシリカを含む被覆配合物に関する。

【0002】

フュームドシリカは Ullmanns, Enzyklopädie der technischen Chemie, volume 21, 464 ページ (1982) から公知である。該フュームドシリカは蒸発可能なケイ素化合物、例えば、四塩化ケイ素などを水素と酸素との混合物中で燃焼させることによって製造される。

30

【0003】

物質の粒体 ($50 \sim 500 \mu\text{m}$)、粉体 ($5 \sim 50 \mu\text{m}$) およびより高い微細度 ($5 \mu\text{m}$ 未満) への粉碎は、当該技術分野で一般的な方法である。全ての粉碎作業のために、個々の作業の特性に合致した多くの技術的な装置が供給され、そして稼働している。粉碎の問題および様々な機械の優れた概説が、Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie、第3版、volume 1, 616 ~ 638 ページ内に提供されている。

40

【0004】

フュームドシリカにおける平均一次粒径は、機械的な粉碎によって得られるものよりも著しく小さい ($5 \sim 50 \text{ nm}$)。表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を有するフュームドシリカの一次粒子およびアグリゲートを電子顕微鏡で見ることができる。

【0005】

フュームドシリカの一次粒子およびアグリゲートは、結合してより大きな複合物、凝集物を形成する。一般に、粒径が小さいほど、あるいは比表面積が大きいほど、および高く圧縮されているフュームドシリカほど、凝集物は大きい。

【0006】

それらの凝集物が一緒にになっている結合力は比較的弱い。それにもかかわらず、一次粒子およびアグリゲートまたは低凝集粒子の均質な分布を目的とする液体系中でのそれらの

50

凝集物の混合および溶解では、剪断エネルギーの一定の消費が必要とされる。分散のために、用途の分野によって、幅広い種類の混合ユニットが使用され、その選択のために決定的な要素は、系の粘度および極性と、凝集度および望まれる均質性との両方である。

【0007】

単純な攪拌システム、例えばパドル攪拌機では、少量のシリカの直接混合を、特に低粘度系が混合されている場合、通常は充分に実施できない。しかしながら、塗料および被膜、さらには加工装置の製造業者は、シリカの性能の観点から、最適な分布の実現に興味を持っている、前記のシリカは非常に単純な装置および最低限の所要時間およびエネルギー消費を用いて、大部分が増粘剤およびチキソトロープ剤として使用されている。

【0008】

パドル攪拌分散液の場合、粗いシリカ凝集物が充分に粉碎されず、従って粘度およびチキソトロピーを上げるためにわずかしか寄与し得ない。この情報は、分散剤としてのUP樹脂(不飽和ポリエスチル樹脂)に基づいている。

【0009】

液体系の外での、即ち実質的には空気中での分散による、または従来の意味の粉碎による凝集物サイズの低減は、先行技術においては限定された範囲でのみ可能であった。なぜなら、特定の凝集傾向の材料の場合、元の凝集状態が粉碎後すぐに復旧するからである。この影響は、機械的な介入によって非常に緩くなっている材料の再圧縮の直後に起き、そしてこの形態では輸送または貯蔵できない。貯蔵時間もまた、凝集物が再度大きくなること(*reenlargement*)に関して影響がある。

【0010】

分散可能なシリカの分布状態のために用いられる、塊の数(*mass number*)および評価パラメータ、および分散液の最大凝集径(粒度)が、DIN 53203によるいわゆるグラインドメーター値である。

【0011】

フュームドシリカを疎水化し、ピン付きミル内で粉碎し、そしてその後、分級できることは公知である(US 2004/0110077号A1)。この公知のシリカを、トナー混合物中の外添剤として使用できる。

【0012】

BET比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ を有する疎水性のフュームドシリカは、DIN法によってUP樹脂(BASF製のLudopal P6不飽和ポリエスチル樹脂、2%分散液)内で測定されるグラインドメーター値 $50\sim60\mu\text{m}$ を有している。

【0013】

このフュームドシリカを追加的により高度に圧縮する場合($100\sim120\text{ g/l}$)、グラインドメーター値も著しく大きく、特に $100\mu\text{m}$ より大きく、その結果、増粘剤およびチキソトロープ剤として、追加的に少なくないエネルギー消費が必要とされる。

【0014】

表面積約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ を有する高分散度のシリカをピン付きミル内で粉碎できることは公知である。

【0015】

得られるグラインドメーター値は、未圧縮のシリカに関して初めは $25\mu\text{m}$ である。

【0016】

このシリカが 50 g/l に圧縮される場合、そのグラインドメーター値は $30\mu\text{m}$ に上がり、且つ、さらに 75 g/l への圧縮の場合には、約 $40\mu\text{m}$ にまで上がる。

【0017】

3ヶ月にわたる貯蔵の間に、 50 g/l に圧縮された粉碎された未改質のシリカはグラインドメーター値 $50\sim60\mu\text{m}$ を有する。

【0018】

先行技術によれば、再凝集は親水性シリカを3質量%の疎水性シリカと混合し、そしてこの混合物をエアジェットミルまたはピン付きミルを用いて粉碎する場合にのみ防がれる

10

20

30

40

50

(E P 0 0 7 6 3 7 7 号 B 1)。

【 0 0 1 9 】

B E T 比表面積 $2 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有するフュームドシリカに関しては、 $7 3 \text{ g} / 1$ または $1 0 7 \text{ g} / 1$ への圧縮の後でさえも、グラインドメーター値 $3 5 \mu\text{m}$ が達成される。

【 0 0 2 0 】

B E T 比表面積 $3 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有するフュームドシリカの場合、粉碎前に疎水性シリカを添加した結果として、突き固め密度 $2 8 \text{ g} / 1$ で $1 0 \mu\text{m}$ のグラインドメーター値、および突き固め密度 $5 0 \text{ g} / 1$ で $1 5 \sim 2 0 \mu\text{m}$ のグラインドメーター値が得られる。

【 0 0 2 1 】

公知のフュームドシリカは、それらが比較的高いグラインドメーター値を有したままであり、従って粘度およびチキソトロピーの上昇に対するそれらの貢献は最適ではなく、且つ前記の値が長期の貯蔵の間に悪化するという欠点を有している。 10

【 0 0 2 2 】

従って、その技術的課題は、改善した流動特性および低いグラインドメーター値を有する、シラン処理されたフュームドシリカを提供することであった。

【 0 0 2 3 】

前記の技術的課題は、シラン処理の結果として表面上に固定されたトリメチルシリル基を有するフュームドシリカを粉碎することによって得られる疎水性のフュームドシリカによって解決される。

【 0 0 2 4 】

好ましくは、粉碎をピン付きミルまたはエアジェットミルを用いて実施する。これは、未粉碎の出発材料、即ち未粉碎のシリカよりも低いグラインドメーター値を有するシリカを提供する。従って本発明の粉碎されたシリカは、例えば被覆配合物内でより良く且つ素早く分散できる。 20

【 0 0 2 5 】

好ましい実施態様において、本発明のシリカは突き固め密度 $1 0 \sim 1 0 0 \text{ g} / 1$ 、好ましくは $1 5 \sim 6 5 \text{ g} / 1$ を有する。

【 0 0 2 6 】

フュームドシリカは Winnacker - Kuechler Chemische Technologie [科学技術]、Volume 3 (1983)、第4版、77ページ、および Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie、第4版 (1982)、Volume 21、462ページから公知である。 30

【 0 0 2 7 】

特に、フュームドシリカは蒸発可能なケイ素化合物、例えば SiCl_4 、または有機ケイ素化合物、例えばトリクロロメチルシランの火炎加水分解によって製造される。

【 0 0 2 8 】

本発明の文脈におけるシリカは、表面が少なくとも 1 つの有機成分によって改質されているフュームドシリカである。従って、それらは表面改質シリカとして示される。改質されたフュームドシリカ(フュームドシリカから製造されたシリカ)は、DE 2 4 1 4 4 7 8 号によるフュームドシリカに基づいて製造されるシリカを意味すると理解される。表面改質は、シリカ粒子表面への有機成分の化学的および/または物理的な取り付けを意味すると理解される。言い換えれば、表面改質シリカの場合、少なくともいくつかのシリカ粒子の少なくとも部分的な表面を表面改質剤で覆う。本件の場合、フュームドシリカと、トリメチルクロロシランまたはトリメチルシラノールまたはヘキサメチルジシラザンとを公知の方法で反応させることによってフュームドシリカをシラン処理し、トリメチルシリル基がフュームドシリカの表面に固定される。 40

【 0 0 2 9 】

本発明のシリカは再凝集する傾向がない。本発明のシリカのグラインドメーター値は、出発材料のものよりも低く、分散時間 30 分の場合には $1 2 \mu\text{m}$ 以下である一方、未粉碎

10

20

30

40

50

のシリカのグラインドメーター値は $15 \mu\text{m}$ である。分散時間 60 分の場合、グランドメーター値は $10 \mu\text{m}$ 未満である。

【0030】

さらに好ましい実施態様において、本発明のシリカは BET 比表面積 $150 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 295 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $195 \sim 290 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する。

【0031】

本発明のシリカが、シーラスによる平均粒径 $3.5 \sim 8.5$ を有することもまた好ましい。さらに好ましい実施態様において、本発明によるシリカは pH 範囲 $5.0 \sim 8.0$ を有する。

10

【0032】

本発明のシリカは、好ましくは凝集度 25 mm 未満、より好ましくは 20 mm 未満を有する。

【0033】

本発明はさらには、本発明のシリカの製造方法において、シラン処理の結果として表面上に固定されたトリメチルシリル基を有するフュームドシリカを粉碎する工程によって特徴付けられる方法を提供する。

【0034】

好ましい方法において、使用されるシリカは BET 比表面積 $150 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $180 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、および突き固め密度 $50 \sim 100 \text{ g/l}$ 、好ましくは $55 \sim 65 \text{ g/l}$ 、およびより好ましくは約 60 g/l を有する。

20

【0035】

本発明による製造方法のさらに好ましい実施態様において、使用されるシリカは下記の物理化学的特性のデータを有する：

BET 比表面積 m^2/g : $150 \sim 300$

一次粒子の平均粒径 nm : 7

pH : $5.0 \sim 9.0$

炭素含有率 質量 % : $0.1 \sim 1.0$ 、好ましくは $2.0 \sim 4.0$ 。

【0036】

さらに好ましい製造方法において、使用されるシリカは下記の物理化学的特性のデータもまた有する：

30

【表1】

突き固め密度 ²⁾ g/l	約 60
乾燥減量 ³⁾ (2時間、105°C) 質量%	< = 0.5
製造元からの出発時	
強熱減量 ⁴⁾⁵⁾ (2時間、1000°C) 質量%	1.0-3.0
pH ⁶⁾⁷⁾	5.5-7.5
SiO ₂ 含有率 ⁸⁾ 質量%	> = 99.8
Al ₂ O ₃ 含有率 ⁸⁾ 質量%	< = 0.05
Fe ₂ O ₃ 含有率 ⁸⁾ 質量%	< = 0.01
TiO ₂ 含有率 ⁸⁾ 質量%	< = 0.03
HCl 含有率 ⁸⁾⁹⁾ 質量%	< = 0.025

1) DIN ISO 9277 による

2) DIN EN ISO 787-11, JIS K 5101/20 による(未ふるい)

3) DIN EN ISO 787-2, ASTM D 280, JIS K 5101/23 による

4) DIN EN 3262-20, ASTM D 1208, JIS K 5101/24 による

5) 105°Cで2時間乾燥された物質に基づく

6) DIN EN ISO 787-9, ASTM D 1208, JIS K 5101/26 による

7) 水:メタノール=1:1

8) 1000°Cで2時間焼成された物質に基づく

9) 強熱減量の部分内の HCl 含有率

10

20

30

40

50

【0037】

本発明のシリカは、増粘剤あるいはチキソトローブ剤として被覆配合物中で使用される。

【0038】

従って本発明は、シラン処理の結果として表面上に固定されたトリメチルシリル基を有するフュームドシリカを粉碎することによって得られる疎水性のフュームドシリカを含む被覆配合物もまた提供する。この粉碎されたシリカは、未粉碎のシリカより低いグラインドメーター値を有する。そのグラインドメーター値は 12 μm 未満であり得る。

【0039】

好ましい実施態様において、シリカは突き固め密度 10 ~ 100 g / l、好ましくは 15 ~ 65 g / l を有する。

【0040】

本発明の文脈において、被覆配合物は、少なくとも 1 つのポリマー成分、および/または複数の物理的または化学的な架橋性ポリマー成分の混合物、少なくとも 1 つの溶剤、および少なくとも 1 つの表面改質されたシリカを含む被覆配合物である。本発明の被覆配合物は、好ましくは一成分被膜、二成分被膜、および UV 被膜、特にポリウレタン被膜、および最も好ましくはクリアコートおよびつや消し被覆配合物である。

【0041】

本発明の意味において、クリアコートは基材上に適用され、保護、装飾または特定の技術的特性を有する透明被膜を形成する被膜材料である。被膜系において、クリアコートは一番上の層として、それより下の層を機械的損傷および風化の影響から保護する。クリア

コートはいかなる顔料も含まない。特にクリアコートの場合、被膜の透過性、即ち、乾燥後に、クリアコートで被覆された材料表面がその被膜を通して、どれだけクリアで且つ歪まずに見えるかという視覚的な印象が、被膜の品質の尺度である。クリアコートを光沢のある黒い背景の上に適用した場合、その黒色値 (blackness value) M_y をこの被膜の透過性の尺度として用いることができる。

【0042】

好みの実施態様において、反射率計値で 85 ~ 90、好みには 87 ~ 88 の被覆配合物は、少なくとも 280、好みには少なくとも 285 の黒色値 M_y を有する。

【0043】

被覆配合物が 0.5 ~ 1.5 質量 % のシリカを含むことも好み。

10

【0044】

上述の成分に加えて、本発明の被覆配合物はさらに、被膜において一般的に使用されるさらなる助剤および添加剤、例えば可塑剤、安定剤、相媒介物 (phase mediator)、顔料、界面活性剤、乾燥剤、触媒、開始剤、光増感剤、阻害剤、光安定剤および保存剤を含んでもよい。

【0045】

本発明の被覆配合物は、例えば "Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen" (被膜樹脂、化学、特性および応用), Eds. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, Munich, Vienna 1996" 内に記載されるように、結合剤として塗料および被膜技術において慣例の樹脂を含んでもよい。ここで、この出版物の内容を本願の記載の内容として開示するものとする。例は、(メタ)アクリル酸、および随意にさらなる官能基を有するそのエステルのポリマー、およびそれらとさらなるオレフィン性不飽和化合物、例えばスチレンとのコポリマー; ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、およびエポキシ樹脂、およびそれらのポリマーの任意の所望の混合物、および Ullmann, 第3版, volume 11, 334 ページ以下に記載されるように重縮合によって製造される脂肪酸改質"アルキド樹脂"を含む。ここで、この出版物の内容を本願の記載の内容として開示するものとする。

20

【0046】

ポリマー成分として、ヒドロキシル基を有する有機化合物、例えばポリアクリレートポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、およびヒドロキシ官能性エポキシ樹脂、およびそれらのポリマーの任意の混合物を使用することが好み。特に好みの使用されるポリマーの有機化合物は、水性または溶剤含有、または無溶剤のポリアクリレートポリオールおよびポリエステルポリオール、およびそれらの任意の混合物である。

30

【0047】

適したポリアクリレートポリオールは、とりわけ、ヒドロキシル基を有するモノマーと、他のオレフィン性不飽和モノマー、例えば(メタ)アクリル酸のエステル、スチレン、[アルファ]-メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルエステル、マレイン酸およびフマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、[アルファ]-オレフィン、およびさらなる不飽和オリゴマーおよびポリマーとのコポリマーである。

40

【0048】

さらに好みの実施態様において、被覆配合物は、5.0 ~ 99.5 質量 % の固体のポリマー成分あるいは 2 つまたはそれより多くの物理的または化学的な架橋性ポリマー成分の混合物、および / または 0 ~ 99.5 質量 % の溶剤として機能する低分子量成分あるいは前記の低分子量成分の混合物を含む。

【0049】

被覆配合物が、(メタ)アクリル酸、および随意にさらなる官能基を有するこれらの工

50

ステルのポリマー、およびそれらとさらなるオレフィン性不飽和化合物、例えばスチレンとのコポリマー；ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシ樹脂、および重縮合によって製造される脂肪酸改質アルキド樹脂からなる群から選択される少なくとも1つの結合剤を含むことが好ましい。

【0050】

本発明を下記の実施例を参照して説明するが、しかしながら該実施例は保護の範囲を制限するわけではない。

【0051】

実施例

1. 粉碎

発明の実施例を製造するために、市販のAEROSIL（登録商標）R812またはAEROSIL（登録商標）R8125（袋詰め製品）を、計量天秤を用いて計量し、使用するミルに入れて、そして粉碎した。AEROSIL（登録商標）R812またはAEROSIL（登録商標）R8125の物理化学的特性のデータを表1に示す。

【0052】

表1： 使用されたフュームドシリカ

【表2】

	AEROSIL(登録商標) R812	AEROSIL(登録商標)R8125
水に対する挙動	疎水性	疎水性
外見	白い粉末	白い粉末
BET 比表面積 ¹⁾ m ² /g	230-290	195-245
一次粒子の平均粒径 nm	7	7
突き固め密度 ²⁾ g/l	約 60	約 60
乾燥減量 ³⁾ (2時間、105°C) 質量%	< = 0.5	< = 0.5
製造元からの出発時		
強熱減量 ⁴⁾⁵⁾ 質量% (2時間、1000°C)	1.0-2.5	1.5-3.0
C 含有率 質量%	2.0-3.0	3.0-4.0
pH ⁶⁾⁷⁾	5.5-7.5	5.5-7.5
SiO ₂ 含有率 ⁸⁾ 質量%	> = 99.8	> = 99.8
Al ₂ O ₃ 含有率 ⁸⁾ 質量%	< = 0.05	< = 0.05
Fe ₂ O ₃ 含有率 ⁸⁾ 質量%	< = 0.01	< = 0.01
TiO ₂ 含有率 ⁸⁾ 質量%	< = 0.03	< = 0.03
HCl 含有率 ⁸⁾⁹⁾ 質量%	< = 0.025	< = 0.025

1) DIN ISO 9277による

2) DIN EN ISO 787-11, JIS K 5101/20による(未ふるい)

3) DIN EN ISO 787-2, ASTM D 280, JIS K 5101/23による

4) DIN EN 3262-20, ASTM D 1208, JIS K 5101/24による

5) 105°Cで2時間乾燥された物質に基づく

6) DIN EN ISO 787-9, ASTM D 1208, JIS K 5101/26による

7) 水:メタノール=1:1

8) 1000°Cで2時間焼成された物質に基づく

9) 強熱減量の部分内の HCl 含有率

【0053】

試験のために、ピン付きミル（アルパイン（A l p i n e）160Z、ローター直径 160 mm）またはエアジェットミル（粉碎チャンバー直径：240 mm、粉碎チャンバー高さ：35 mm）を使用した。粉碎された製品を袋濾過器（フィルター面積：3.6 m²、フィルター材料：ナイロン織物）を用いて単離した。さらなる試験において、得られる粉碎された製品を市販の袋詰め機を用いて市販の袋の中に詰めた。さらなる試験において、粉碎された製品を詰めた袋を、この目的に適した技術的に慣例の方法によって平らにした後、パレットに載せた。商業上の慣例通り、平らにされた袋をパレットに載せ、そして次に5週間貯蔵した。本製造方法のパラメータを表2に示す。

【0054】

10

20

30

40

【表3】

表2：本表は本発明のシリカのいくつかの実施例の製造パラメータを示す。

実施例	ミル*	GA** 速度 [m ³]	GA** 圧力 [bar]	IA*** 速度 [m ³]	IA*** 圧力 [bar]	計量 [kg/h]	袋詰め	レベリング	貯蔵
1	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10			
2	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10			
3	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10			
4	AJ	27.5	3.5	15.9	3.7	10			
5	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10			
6	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10			
7	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10			
8	AJ	11.5	1.0	6.8	1.2	10			
9	PM	-	-	-	-	10			
10	PM	-	-	-	-	10			
11	PM	-	-	-	-	10			
12	PM	-	-	-	-	10			
13	PM	-	-	-	-	20			
14	PM	-	-	-	-	20			
15	PM	-	-	-	-	20			
16	PM	-	-	-	-	20			

* AJ = エアジェットミル, PM = ピン付きミル, GA** = 粉碎用空気, IA*** = 噴射空気.

【0055】

2. 粉碎されたシリカの物理化学的特性データの測定

2.1 BET比表面積

BET比表面積をDIN ISO 9277に従って測定する。

【0056】

2.2 突き固め密度

突き固め密度をDIN EN ISO 787-11に従って測定した。予めふるいにかけられていない規定量の試料を、目盛り付きのガラス製シリンダー内に充填し、そして突き固め容積計による、決められた回数の突き固め操作に供する。突き固めの間、該試料を圧縮する。実施された分析の結果として、突き固め密度が得られる。

【0057】

突き固め密度測定の原理：

突き固め密度（以前の突き固め容積）は、質量と、突き固め容積計内で決められた条件下で突き固めた後の粉末の容積との商に等しい。DIN ISO 787/XIによれば、突き固め密度はg/cm³で報告される。しかしながら、酸化物の非常に低い突き固め密度ゆえに、ここでは前記の値をg/lで報告する。さらには、乾燥およびふるい分けおよび突き固め操作の繰り返しを省略する。

10

【0058】

突き固め密度測定用器具：

突き固め容積計

メスシリンダー

ラボ用天秤（読み取り精度 0.01g）。

【0059】

突き固め密度測定の作業：

200±10mlの酸化物を、突き固め容積計のメスシリンダー内に、空隙を残さず且つ表面が水平になるように充填する。導入された試料の質量を0.01gの精度で測定する。該試料が入ったメスシリンダーを、突き固め容積計のメスシリンダー・ホールダ内に設置し、そして1250回突き固める。突き固められた酸化物の容積を1mlの精度で読み取る。

20

【0060】

突き固め密度測定の評価：

【数1】

$$\text{突き固め密度 (g/l)} = \frac{\text{初期の質量 g} \times 1000}{\text{読み取った容積 ml}}$$

30

【0061】

2.3 pH

pH測定のための試薬：

蒸留水または脱塩水、pH > 5.5

メタノール、分析用 (p.a.)

緩衝液 pH 7.00、pH 4.66。

【0062】

pH測定用器具：

ラボ用天秤（読み取り精度 0.1g）

40

ビーカー、250ml

磁気攪拌器

攪拌棒、長さ 4cm

複合pH電極

pH測定器

ディスペンサー (Dispensette)、100ml。

【0063】

pH測定手順：

該測定をDIN EN ISO 787-9に従って実施する。

50

【0064】

キャリブレーション：pH測定の前に、測定装置を緩衝液でキャリブレーションする。複数の測定を連続して行う場合、一回のキャリブレーションで充分である。

【0065】

酸化物4gを、250mlのビーカー内でメタノール48g(61ml)を用いてペーストに変換し、そしてその懸濁液を水48g(48ml)で希釈し、そして磁気攪拌器で、浸漬させたpH電極の存在下で攪拌する(速度約1000分⁻¹)。

【0066】

攪拌器のスイッチを切った後、1分間の待ち時間の後、pHを読み取る。結果は小数点第一位で示される。

10

【0067】

表3に本発明のシリカおよび比較例の物理化学的データをまとめる。

【0068】

表3：本発明のシリカの物理化学的データ

【表4】

名称	BET比表面積 [m ² /g]	pH	突き固め 密度 [g/l]	中央値 [nm] (シーラス)	凝集度* [mm]
比較例	219	7.0	59	16.47	25
実施例 1	216	7.4	22	3.7	n.m.
実施例 2	216	7.5	65	3.69	16
実施例 3	218	7.7	28	3.68	16
実施例 4	218	6.7	51	3.74	16
実施例 5	217	7.5	20	8.05	n.m.
実施例 6	217	7.5	59	8.11	13
実施例 7	217	7.5	54	8.22	16
実施例 8	217	7.1	62	7.35	17
実施例 9	218	7.5	20	5.85	n.m.
実施例 10	217	7.5	56	6.32	12
実施例 11	219	7.2	56	6.03	12
実施例 12	218	7.1	48	5.93	16
実施例 13	217	6.9	17	7.18	n.m.
実施例 14	218	7.4	40	7.0	12
実施例 15	218	7.2	65	7.23	17
実施例 16	218	7.0	55	6.66	16

20

30

40

* n.m. = 測定不可

【0069】

3. 性能試験

3.1 試験手順

実施例に記載されるパターンで、アクリレート／イソシアネートに基づく2KPUクリアコート中にて、未粉碎の出発材料と比較した性能を試験した。使用された原材料は下

50

記の通りである：

Macrynal SM 510n CH : 130010625 (Surface Specialties)、Desmodur N 75 MPA (Bayer)。

。

【0070】

表4に本発明の粉碎されたシリカを含む2K PUクリアコートの配合を示す。

【0071】

表4：2K PUクリアコートの配合

【表5】

ミルベース	質量部
Macrynal SM 510n 60 LG	23.34
ブチルアセテート 98%	8.48
AEROSIL(登録商標)	0.70
レットダウン	
ミルベース	32.52
Macrynal SM 510n 60 LG	33.34
キシレン	3.92
エトキシプロピルアセテート	3.46
ブチルグリコールアセテート	1.50
ブチルアセテート 98%	3.93
硬化剤	
Desmodur N 75, 75% 濃度	21.33
Σ	100.00

10

20

30

【0072】

表5に2K PUクリアコートの製造および試験の工程を示す。

【0073】

表5：2K PUクリアコートの製造および試験

【表6】

予備分散	- 溶解機を用いて 2500rpm で 5 分間、前記の量の ミルベースを 2.5 回分散させる	
分散液	- 45 分間、Skandex ディスペンサー 内 ガラスピーズ 200g を添加した 250ml のガラス瓶 グラインドメーター測定 30 および 60 分後	10
レットダウン	- ミルベースの初期充填物に、レットダウン混合物 (Macrynal および 残りの 成分)を添加する。 パドル攪拌機を用いて均質化を実施する。	
硬化剤の添加	- 硬化剤 Desmour N75 を攪拌しながら (1000rpm) 添加する。 次に、該混合物を 1 分間均質化させる。	
塗布	- 黒く塗られた金属板 (DT36) 上に噴霧器を用いて 21 秒、 DIN4mm で噴霧塗布。 設定 : 設定 3.8 で 1 クロスコート (crosscoat); 乾燥層厚 : 約 40 μm - <u>噴霧の希釈:</u> キシレン 50 エトキシプロピルアセテート 6 ブチルグリコールアセテート 6 ブチルアセテート 98% 38	20
乾燥条件	- 室温で約 24 時間、その後、70°Cで 2 時間	
20° 反射率計値、 ヘイズ	- 光沢および曇りを、黒い金属板に塗布された被膜上で Byk Gardner 製の反射率計を用いて評価する。	30
黒色値 My (透過性の評価)	- 黒色値を、黒く塗られた金属板に塗布された被膜上で Gretag Macbeth 製の D19C 濃度計を用いて測定する。 黒色値 My は、測定された値に 100 をかける ことによって得られる。	40
ウェーブスキャン (プロファイル)	- 該プロファイルを、Byk Gardner 製の ウェーブスキャンプラスシステムを用いて評価する。	

【0074】

3.2 グラインドメーター値

50

3.2.1 原理

分散度合いがAerosilで増粘された液体の性能特性を決定する。グラインドメーター値の測定は、分散度合いを評価するために役立つ。前記のグラインドメーター値は、それ未満では、存在する斑点または凝集物が、露出した試料の表面上で可視になる境界の層厚を意味するとして理解される。

【0075】

該試料を、深さが片端では最大のAerosil粒子の直径の2倍大きく、且つ一定に減少して他端では0である溝の中でスクラーパーを用いて露出させる。溝の深さを示す目盛り上で、それ未満では比較的多くの数のAerosil粒子が結合系(binder system)の表面上の斑点または擦り傷の結果として可視になる深さの値を、マイクロメートルで読み取る。読み取られた値が、該当の系のグラインドメーター値である。

10

【0076】

3.2.2 グラインドメーター値の測定作業

グラインドメーターのブロックを水平で滑らない表面に置き、そして試験の直前に拭いて綺麗にする。Aerosilの分散液は無気泡でなければならず、該分散液が溝の端を超えてわずかに流れ去るように溝の最も低い点に適用する。その後、スクラーパーを両手で掴み、そしてグラインドメーターのブロックに対して垂直、且つその縦方向の端に対して直角に、該分散液が存在する溝の端の上にわずかな圧力で置く。その後、ブロックの上でスクラーパーをゆっくりと均一に引いて、溝内で分散液を露出させる。遅くとも、分散液の露出の3秒後に、グラインドメーター値を読み取る。

20

【0077】

測定において、露出された分散液の表面(溝に対して直角で)を、(表面に対して)20~30°の角度で斜め上から見る。露出された分散液の表面構造がすぐに識別可能であるように、ブロックに光を当てる。

【0078】

目盛り上で読み取ったグラインドメーター値は、それ未満では比較的多くの数のAerosil粒子が表面上の斑点または擦り傷として可視になるマイクロメートルでの値である。偶然現れる個々の斑点または擦り傷は考慮に入れない。

【0079】

粒度を少なくとも2回、新しく露出した分散液についてはそれぞれの場合、評価する。

30

【0080】

3.2.3 評価

前記の測定を使用して算術平均を出す。マイクロメートルでのグラインドメーターの値と、目的の系に基づくHegmann単位とFSTP単位との間には下記の関係が存在する：

$$B = 8 - 0.079A$$

$$C = 10 - 0.098 \quad A = 1.25B$$

前記の式において：

A = マイクロメートルでのグラインドメーター値

B = Hegmann単位でのグラインドメーター値

C = FSTP単位でのグラインドメーター値。

40

【0081】

表6は、測定されたグラインドメーター値に関する本発明のシリカの分散性を示す。

【0082】

表6：分散性

【表7】

	ミルベースのグラインドメーター値 30分 (μm)
出発材料／比較例	15
実施例 1	12
実施例 2	10
実施例 3	10
実施例 4	10
実施例 5	12
実施例 6	12
実施例 7	12
実施例 8	12
実施例 9	12
実施例 10	12
実施例 11	12
実施例 12	12
実施例 13	12
実施例 14	12
実施例 15	12
実施例 16	12

【0083】

3.3 光学的特性

30

3.3.1 20°の反射率計値の測定、ヘイズ

シリカの存在による光沢およびヘイズへの影響を評価するために、20°の反射率計値を測定する。従って、その反射率計値は、被膜の評価のための重要な判断基準である。

【0084】

3.3.2 黒色値M_yとしての透過性の測定

黒色値M_yを、黒く塗られた金属板に塗布された被膜上で、Gretag Macbeth製のD19C濃度計を使用して測定する。前記の値M_yは、クリアコートの色の深みと透過性とを表す。この値が高いほど、被膜の透過性が高い。同時に、色の深みが増加する。

【0085】

40

表7に、本発明のシリカを含む2K PUクリアコートの光学的特性の結果をまとめます。

【0086】

表7：光学的特性

【表8】

	20° 反射率計値	ヘイズ	黒色値 My	ウェーブスキャン	
				L	S
出発材料	87.8	11	286	23	28
実施例 4	87.8	10	288	22	28
実施例 8	87.8	10	285	24	29
実施例 12	87.7	11	286	29	28
実施例 16	87.8	10	287	26	33

【0087】

粉碎された製品のデータは、実質的に等しい比表面積で、より低いグラインドメーター値を示す。驚くべきことに、より低いグラインドメーター値は、突き固め密度からわかるように、袋詰めまたは袋詰め／レベリング、および袋詰め／レベリング／貯蔵の結果としての圧縮にもかかわらず維持されている。いくつかの場合において、突き固め密度は使用された酸化物のものより高いことすらある。即ち、本発明の酸化物は、同等あるいはより高い圧縮にもかかわらず、より低いグラインドメーター値を有する。本発明のシリカを含む被膜上で実施された測定は、光沢、ヘイズおよび透過性の品質判断基準が、被覆配合物中のシリカの流動性および分散性に関して同時に改善した特性によって、満たされていることを示す。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2008/055556												
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09C1/30 C09D7/12 C09D7/00														
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) C09C 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														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">DE 10 2004 010756 A1 (DEGUSSA [DE]) 22 September 2005 (2005-09-22) paragraph [0002] - paragraph [0039] tables 2,3</td> <td style="padding: 2px;">1-19</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 076 377 A (DEGUSSA [DE]) 13 April 1983 (1983-04-13) cited in the application examples 1,3 figure 1 page 1 page 2, line 22 - page 3, line 17 page 4, line 4 - line 33 page 6, line 22 - line 27 page 7, line 10 - line 23</td> <td style="padding: 2px;">1-15</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 10 2004 010756 A1 (DEGUSSA [DE]) 22 September 2005 (2005-09-22) paragraph [0002] - paragraph [0039] tables 2,3	1-19	X	EP 0 076 377 A (DEGUSSA [DE]) 13 April 1983 (1983-04-13) cited in the application examples 1,3 figure 1 page 1 page 2, line 22 - page 3, line 17 page 4, line 4 - line 33 page 6, line 22 - line 27 page 7, line 10 - line 23	1-15		-/-	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	DE 10 2004 010756 A1 (DEGUSSA [DE]) 22 September 2005 (2005-09-22) paragraph [0002] - paragraph [0039] tables 2,3	1-19												
X	EP 0 076 377 A (DEGUSSA [DE]) 13 April 1983 (1983-04-13) cited in the application examples 1,3 figure 1 page 1 page 2, line 22 - page 3, line 17 page 4, line 4 - line 33 page 6, line 22 - line 27 page 7, line 10 - line 23	1-15												
	-/-													
<input checked="" 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: <ul style="list-style-type: none"> "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 														
<small>"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</small> <small>"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</small> <small>"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</small> <small>"&" document member of the same patent family</small>														
Date of the actual completion of the International search 25 August 2008	Date of mailing of the International search report 24/09/2008													
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 Marino, Emanuela													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No:
PCT/EP2008/055556

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 959 005 A (HARTMANN WERNER [DE] ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) example 1 columns 1;2	1-15,18, 19
X	EP 1 406 129 A (CANON KK [JP]) 7 April 2004 (2004-04-07) cited in the application paragraphs [0083], [0097] - [0127], [0300] - [0330]	1,2,5, 9-12, 15-19
Y	US 2005/241531 A1 (MEYER JURGEN [DE] ET AL) 3 November 2005 (2005-11-03) paragraphs [0005] - [0027] examples 1,2 tables 4-7	1-19
Y	US 2006/219133 A1 (SAKAMOTO MUNEYOSHI [JP] ET AL) 5 October 2006 (2006-10-05) paragraphs [0157], [0161]	1-19
Y	EP 0 849 319 A (HUELS SILICONE GMBH [DE] DEGUSSA [DE]) 24 June 1998 (1998-06-24) page 3, line 15 - page 4, line 47 example 1	1-19
Y	EP 1 236 773 A (DEGUSSA [DE]) 4 September 2002 (2002-09-04) example 6 paragraphs [0001] - [0025]	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/055556

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 102004010756 A1		22-09-2005	CN EP WO JP KR US	1930249 A 1730240 A1 2005095525 A1 2007526374 T 20060127172 A 2007191537 A1		14-03-2007 13-12-2006 13-10-2005 13-09-2007 11-12-2006 16-08-2007
EP 0076377	A	13-04-1983	DE JP JP JP	3139070 A1 1457559 C 58070848 A 63005326 B		21-04-1983 09-09-1988 27-04-1983 03-02-1988
US 5959005	A	28-09-1999	NONE			
EP 1406129	A	07-04-2004	US	2004110077 A1		10-06-2004
US 2005241531	A1	03-11-2005	AU BR CA CN DE WO EP JP KR KR	2003255310 A1 0313967 A 2496914 A1 1678695 A 10239424 A1 2004020531 A1 1530613 A1 2005536611 T 20050059100 A 20070044077 A		19-03-2004 19-07-2005 11-03-2004 05-10-2005 11-03-2004 11-03-2004 18-05-2005 02-12-2005 17-06-2005 26-04-2007
US 2006219133	A1	05-10-2006	EP	1707606 A1		04-10-2006
EP 0849319	A	24-06-1998	AT CA CN DE JP US	235536 T 2225165 A1 1190644 A 19653992 A1 10183010 A 5973057 A		15-04-2003 21-06-1998 19-08-1998 25-06-1998 07-07-1998 26-10-1999
EP 1236773	A	04-09-2002	DE JP US US	10109484 A1 2002321909 A 2002168524 A1 2008139721 A1		12-09-2002 08-11-2002 14-11-2002 12-06-2008

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 C 3/04 (2006.01)	C 0 1 B 33/18	C
C 0 9 C 1/28 (2006.01)	C 0 9 C 3/04	
	C 0 9 C 1/28	

(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,T
R),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,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,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 100110593
 弁理士 杉本 博司
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大
 (74) 代理人 100128679
 弁理士 星 公弘
 (74) 代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
 (72) 発明者 ユルゲン マイヤー
 ドイツ連邦共和国 シュトックシュタット グロースオストハイマー シュトラーセ 51
 (72) 発明者 クルト シュピツツナーゲル
 ドイツ連邦共和国 ハーナウ アウグスト-ベーベル-シュトラーセ 1
 (72) 発明者 ギュンター ミヒヤエル
 ドイツ連邦共和国 カールシュタイン フーゴ-デュムラー-シュトラーセ 24
 (72) 発明者 ティナ グロス
 ドイツ連邦共和国 シュタイナウ ハインベルクシュトラーセ 10
 F ターム(参考) 4G072 AA25 CC16 DD07 GG01 GG02 GG03 HH07 HH08 HH16 HH28
 MM26 QQ07 RR05 TT01 TT04 TT06 UU09 UU30
 4J037 AA18 CB23 DD05 DD07 DD27 EE02 EE16 EE29
 4J038 CG041 DD091 EA011 HA446 KA08 KA14 PC02