

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4494790号
(P4494790)

(45) 発行日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)

(24) 登録日 平成22年4月16日 (2010. 4. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 75/04 (2006. 01)

C O 8 L 75/04

C O 8 G 18/00 (2006. 01)

C O 8 G 18/00

C

C O 8 K 5/25 (2006. 01)

C O 8 K 5/25

C O 8 K 5/3432 (2006. 01)

C O 8 K 5/3432

C O 9 J 11/06 (2006. 01)

C O 9 J 11/06

請求項の数 2 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-560107 (P2003-560107)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月10日 (2003. 1. 10)
 (65) 公表番号 特表2005-514513 (P2005-514513A)
 (43) 公表日 平成17年5月19日 (2005. 5. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/000160
 (87) 国際公開番号 W02003/060017
 (87) 国際公開日 平成15年7月24日 (2003. 7. 24)
 審査請求日 平成18年1月10日 (2006. 1. 10)
 (31) 優先権主張番号 102 01 546.5
 (32) 優先日 平成14年1月17日 (2002. 1. 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 Material Scien
 ce AG
 ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ
 エルクーゼン
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (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】 安定化した水性ポリウレタン-ポリウレア分散体

(57) 【特許請求の範囲】

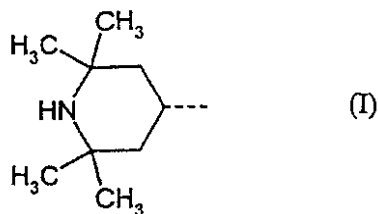
【請求項 1】

A) 少なくとも1つの水性ポリウレタン-ポリウレア分散体、並びに

B) 下記成分:

a) ヒドラジド基を含有しない式 (I) の構造単位を有する少なくとも1つのアミン:

【化 1】



10

b) 式 (II) の構造単位を有する少なくとも1つの化合物:

- CO - NH - NH - (II)

c) 任意に、a) および b) 以外の安定化成分

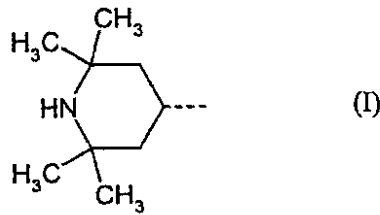
を含有する少なくとも1つの安定剤または安定剤混合物
を含むバインダー組成物。

20

【請求項 2】

a) ヒドラジド基を含有しない式 (I) の構造単位を有する少なくとも 1 つのアミン :

【化 2】



10

b) 式 (II) の構造単位を有する少なくとも 1 つの化合物 :



c) 任意に、a) および b) 以外の安定化成分

に基づく少なくとも 1 つの安定剤または安定剤混合物 B) の構造単位を有する、少なくとも 1 つの水性ポリウレタン - ポリウレア分散体 A) を含むバインダー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱黄変に対して安定化された水性ポリウレタン - ポリウレア分散体、その製造および使用に関する。

20

【背景技術】

【0002】

基材を被覆する場合、水性バインダー、特にポリウレタン - ポリウレア (PU) 分散体を使用することが増えている。ある用途では、被覆を乾燥するために、望ましくない被覆の黄変を生じる高温が必要である。

【0003】

ガラス繊維のサイジング分野では、水性バインダーとして PU 分散体を使用される。被覆および乾燥工程での、並びにサイズしたガラス繊維をプラスチックマトリックスに配合する際の比較的高い温度のため、しばしば製造した被覆の熱黄変が起こるが、これは望ましいことではない。

30

【0004】

先行技術は、バインダーの熱黄変を低減する安定剤および添加剤を数多く開示している。これらの化合物を水性系、例えば PU 分散体中で使用することは、多くの場合、限られた範囲でしか可能でない。先行技術に開示された系は、水性 PU 分散体またはそれから形成された被覆を黄変から保護するという要求を、適切に満足していない。

【0005】

UA-A 5,216,078 は、ブロックトイソシアネート、特にブタノンオキシムでブロックされたイソシアネートの黄変をかなり減少させる安定剤を開示する。この安定剤は、ヒドラジン付加物である。

40

【0006】

EP-A 0 829 500 は、ブロックトポリイソシアネートの安定剤として化合物の組み合わせを開示し、該化合物の 1 つは少なくとも 1 つの 2,2,6,6 - テトラメチルピペリジニル基、いわゆる HALS (ヒンダードアミン光安定剤) 基を有し、他の化合物はヒドロラジン構造を有している。

【0007】

しかしながら、上記系の欠点は、溶媒含有仕上げ塗装および被覆並びにサイズ系にのみ適していて、水性系には適していないことである。

【0008】

水性 PU 分散体の製造は、基本的に知られている。そのような分散体の製造の種々の可

50

能な方法は、例えば、D. Dietrichにより概説論文(D. Dietrich, Prog. Org. Coating 9, 281 (1981)) にまとめられている。しかしながら、熱黄変の問題は、従来技術では満足いくようには解決されていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、生じ得る熱黄変に対して十分に安定化されており、仕上げ塗装、サイズ剤および被覆において1 - 成分または2 - 成分バインダーとして適している、水性PU分散体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0010】

ヒドラジンとある立体障害アミンとのある種の組み合わせにより水性PU分散体を熱黄変から顕著に保護できることが見出された。

【0011】

本発明は、

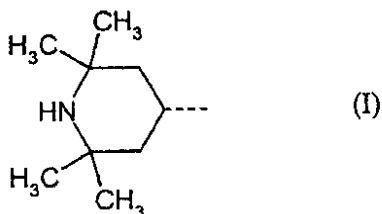
A) 少なくとも1つの水性PU分散体、並びに

B) 下記成分：

a) ヒドラジド基を含有しない式(I)の構造単位を有する少なくとも1つのアミン：

【化1】

20



b) 式(II)の構造単位を有する少なくとも1つの化合物：

-CO-NH-NH- (II)

30

c) 任意に、a)およびb)以外の安定化成分

を含有する少なくとも1つの安定剤または安定剤混合物を含むバインダー組成物に関する。

【0012】

PU分散体は、成分a)およびb)の存在下に調製される。成分a)およびb)は、使用する種類に依存して、ポリマー骨格中に構造単位として組み込むことができる。

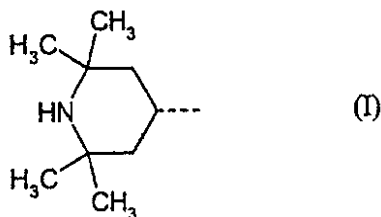
【0013】

さらに本発明は、

a) ヒドラジド基を含有しない式(I)の構造単位を有する少なくとも1つのアミン：

40

【化2】



b) 式(II)の構造単位を有する少なくとも1つの化合物：

-CO-NH-NH- (II)

50

c) 任意に、a) および b) 以外の安定化成分に基づく少なくとも 1 つの安定剤または安定剤混合物 B) の構造単位を有する、少なくとも 1 つの水性 PU 分散体 A) を含むバイダー組成物にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

バイダー組成物は、78.0 ~ 99.8 質量%、好ましくは 84.0 ~ 99.6 質量%、特に好ましくは 90.0 ~ 99.0 質量%の成分 A)、および 0.2 ~ 22.0 質量%、好ましくは 0.4 ~ 16.0 質量%、特に好ましくは 1.0 ~ 10.0 質量%の成分 B) (両成分の合計は 100 質量%) を含み、これらが本発明のバイダー組成物の全固形分を形成する。

10

【0015】

全固形分に基づいて、本発明のバイダー組成物は、0.1 ~ 11.0 質量%、好ましくは 0.2 ~ 8.0 質量%、特に好ましくは 0.5 ~ 4.0 質量%の式 (I) の構造単位を有するアミン a)、0.1 ~ 11.0 質量%、好ましくは 0.2 ~ 8.0 質量%、特に好ましくは 0.5 ~ 4.0 質量%の式 (II) の構造単位を有するヒドラジド b)、および任意に 0 ~ 5.0 質量%の a) および b) とは異なる他の安定剤 c) を含む。

【0016】

基本的に、従来技術の全ての PU 分散体が成分 (A) として適している。本発明のバイダー組成物に適した PU 分散体は、

A1) ポリイソシアネート、

20

A2) 400 ~ 6000 の平均分子量を有するポリマーポリオール、

A3) 任意に、モノ - またはポリアルコール若しくはモノ - またはポリアミン、並びに、

A4) 少なくとも 1 つのイオン性または潜在的イオン性基を有する化合物、および / または

A5) 非イオンの親水性化された化合物から選択される少なくとも 1 つの化合物からなる。

本発明において、潜在的イオン性基とは、イオン性基を形成しうる基である。

【0017】

30

好ましくは、PU 分散体 (A) は、7 ~ 45 質量%の A1)、50 ~ 91 質量%の A2)、0 ~ 15 質量%の A5)、0 ~ 12 質量%のイオン性または潜在的イオン性化合物 A4)、および任意に 0 ~ 30 質量%の化合物 A3) を含む。ただし、全成分の合計は 100 質量%であり、成分 A4) と A5) の合計は 0 ではない。

【0018】

特に好ましくは、PU 分散体 (A) は、10 ~ 30 質量%の A1)、65 ~ 90 質量%の A2)、0 ~ 10 質量%の A5)、3 ~ 9 質量%のイオン性または潜在的イオン性化合物 A4)、および任意に 0 ~ 10 質量%の化合物 A3) を含む。ただし、全成分の合計は 100 質量%である。

【0019】

40

非常に好ましくは、PU 分散体 (A) は、8 ~ 27 質量%の A1)、65 ~ 85 質量%の A2)、0 ~ 8 質量%の A5)、3 ~ 8 質量%のイオン性または潜在的イオン性化合物 A4)、および任意に 0 ~ 8 質量%の化合物 A3) を含む。ただし、全成分の合計は 100 質量%である。

【0020】

適切なジイソシアネート (A1) は、基本的に、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および / または芳香族結合イソシアネート基を有する分子量 140 ~ 400 のものである (例えば、1,4 - ジイソシアナトブタン、1,6 - ジイソシアナトヘキサン (HDI)、2 - メチル - 1,5 - ジイソシアナトペンタン、1,5 - ジイソシアナト - 2,2 - ジメチルペンタン、2,2,4 - および 2,4,4 - トリメチル - 1,6 - ジイソシアナトヘキサン、1,10 - ジイソシアナトデカン、1,3 - およ

50

び1,4 - ジイソシアナトシクロヘキサン、1,3 - および1,4 - ビス - (イソシアナトメチル) - シクロヘキサン、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)、4,4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4 (3) - イソシアナトメチルシクロヘキサン、ビス - (イソシアナトメチル) - ノルボルナン、1,3 - および1,4 - ビス - (2 - イソシアナト - 2 - プロピル) - ベンゼン (TMXDI)、2,4 - および2,6 - ジイソシアナトトルエン (TDI)、2,4' - および4,4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5 - ジイソシアナトナフタレン、またはこのようなジイソシアネートのあらゆる所望混合物など)。

【0021】

これらは、好ましくは、脂肪族および/または脂環式結合イソシアネート基をもつばら有する前記種類のポリイソシアネートまたはポリイソシアネート混合物である。非常に好ましい出発成分 (A1) は、HDI、IPDI、および/または4,4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンをベースとしたポリイソシアネートおよびポリイソシアネート混合物である。

10

【0022】

例えば、J. Prakt. Chem.、336、1994、第185～200頁に記載の少なくとも2つのジイソシアネートから構成され、ウレトジオン、イソシアヌレート、ウレタン、アロファネート、ビウレット、イミノオキサジアジンジオン、および/またはオキサジアジントリオン構造を有する、単純な脂肪族、脂環式、芳香脂肪族および/または芳香族ジイソシアネートの変性によって調製された所望のポリイソシアネートは、ポリイソシアネート (A1) としてさらに適切である。

20

【0023】

分子量範囲400～6000のポリマーポリオール (A2) は、ポリウレタンで使用されてきた通常のものであり、少なくとも1.8～4のOH官能価を有する (例えば、ポリアクリレート、ポリエステル、ポリラクトン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリアセタール、ポリオレフィン、およびポリシロキサンなど)。分子量範囲が600～2500であり、OH官能価が2～3のポリオールが好ましい。

【0024】

水酸基を有する適切なポリカーボネートは、炭酸誘導体 (例えば、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、またはホスゲン) とジオールとの反応によって得ることができる。適切なこのようなジオールは、例えば、エチレングリコール、1,2 - および1,3 - プロパンジオール、1,3 - および1,4 - ブタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、1,8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4 - ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2 - メチル - 1,3 - プロパンジオール、2,2,4 - トリメチル - 1,3 - ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリブチレングリコール、ビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、およびラクトン変性ジオールである。ジオール成分は、好ましくは、40～100質量%のヘキサジオール、好ましくは1,6 - ヘキサジオール、および/またはヘキサジオール誘導体 (好ましくは末端のOH基に加えてエーテルまたはエステル基のいずれかを有するもの) (例えば、独国特許出願公開第1770245号の1molのヘキサジオールと少なくとも1mol、好ましくは1～2molのカプロラクトンとの反応またはヘキサジオール自体のエーテル化によるジ - またはトリヘキシレングリコールの生成によって得た生成物) を含む。このような誘導体の調製は、例えば、独国特許出願公開第1570540号に開示されている。独国特許出願公開第3717060号に記載のポリエーテル - ポリカーボネートジオールもまた使用することができる。

30

40

【0025】

ヒドロキシポリカーボネートは、実質的に直鎖であるべきである。しかし、これらは任意に多官能性成分、特に低分子量ポリオールの組み込みによってわずかに分枝していてもよい。例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6 - ヘキサントリオール、1,2,4 - ブタントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、ソルビトール、メチルグリコシド、および1,3,4,6 - ジアンヒドロヘキ

50

シトールがこの目的に適切である。

【 0 0 2 6 】

適切なポリエーテルポリオールは、それ自体がポリウレタン化学で既知のポリテトラメチレングリコールポリエーテルであり、例えば、カチオン開環によるテトラヒドロフラン重合によって調製することができる。

他の適切なポリエーテルポリオールは、例えば、開始分子を使用してスチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、またはエピクロロヒドリン、特にプロピレンオキシドから調製したポリオールのようなポリエーテルである。

【 0 0 2 7 】

適切なポリエステルポリオールは、例えば、多価、好ましくは二価、および任意にさらに三価アルコールと多塩基、好ましくは二塩基カルボン酸との反応生成物である。ポリエステルの調製のために、遊離ポリカルボン酸の代わりに、対応するポリカルボン酸無水物または対応する低級アルコールのポリカルボン酸エステルまたはその混合物を使用することも可能である。ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式であってもよく、任意に例えばハロゲン原子で置換および/または非置換でもよい。

【 0 0 2 8 】

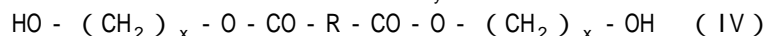
単官能性アルコールおよびモノアミンは、ポリウレタンプレポリマーの停止に適切な化合物 (A3) に適している。好ましいモノアルコールは、1~18個のC原子を有する脂肪族モノアルコール (例えば、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、2-エチルヘキサノール、1-オクタノール、1-ドデカノール、または1-ヘキサデカノールなど) である。好ましいモノアミンは、脂肪族モノアミン (例えば、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、またはN,N-ジエタノールアミンなど) である。

対応する多数の文献に記載の分子量400未満のポリオール、アミノポリオール、またはポリアミンもまた、成分 (A3) として適切である。

【 0 0 2 9 】

好ましい成分 (A3) の例は、以下のものである：

- a) アルカンジオール (エタンジオール、1,2 - および1,3 - プロパンジオール、1,4 - および2,3 - ブタンジオール、1,5 - ペンタンジオール、1,3 - ジメチルプロパンジオール、1,6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、および2 - メチル - 1,3 - プロパンジオールなど)、
- b) エーテルジオール (ジエチレンジグリコール、トリエチレングリコール、またはヒドロキノンジヒドロキシエチルエーテルなど)、
- c) 一般式 (III) および (IV)：



(式中、Rは、1~10個のC原子、好ましくは2~6個のC原子を有するアルキレンまたはアリーレン基であり、

xは2~6であり、

yは3~5である)

で示されるエステルジオール (例えば、 - ヒドロキシブチル - - ヒドロキシカプロエート、 - ヒドロキシヘキシル - - ヒドロキシブチレート、 - ヒドロキシエチルアジペート、およびビス (- ヒドロキシ - エチル) テレフタレートなど)、および

- d) ポリアミン (エチレンジアミン、1,2 - および1,3 - ジアミンプロパン、1,4 - ジアミノブタン、1,6 - ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、2,2,4 - および2,4,4 - トリメチルヘキサメチレンジアミンの異性体混合物、2 - メチル - ペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、1,3 - および1,4 - キシリレンジアミン、 , , ' , ' - テトラメチル - 1,3 - および1,4 - キシリレンジアミン、および4,4 - ジアミノジシクロヘキシルメタンなど)。本発明において適切なジアミンはまた、ヒドラジン、ヒドラジン水化物、および置換ヒドラジン (例えば、N - メチルヒドラジン、N,N' - ジメチルヒドラジン、およ

10

20

30

40

50

びその同族体)、および酸ジヒドラジド、アジピン酸、 α -メチルアジピン酸、セバシン酸、ヒドロアクリル酸、およびテトラフタル酸、セミカルバジドアルキレンヒドラジド(例えば、 α -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド(例えば、独国特許出願公開第1770591号)など)、セミカルバジドアルキレン-カルバジンエステル(例えば、2-セミカルバジドエチルカルバジンエステル(例えば、独国特許出願公開第1918504号)など)またはアミノセミカルバジド化合物(例えば、 α -アミノエチルセミカルバジド-カーボネート(例えば、独国特許出願公開第1902931号)など)である。

【0030】

適切なイオン性または潜在的イオン性化合物(A4)は、例えば、モノおよびジヒドロキシカルボン酸、モノおよびジアミノカルボン酸、モノおよびジヒドロキシスルホン酸、モノおよびジアミノスルホン酸、モノおよびジヒドロキシホスホン酸、またはモノおよびジアミノホスホン酸、およびその塩、例えばジメチロールプロピオン酸、ヒドロキシピバル酸、N-(2-アミノエチル)- α -アラニン、2-(2-アミノ-エチルアミノ)-エタンスルホン酸、エチレンジアミン-プロパンスルホン酸またはエチレンジアミン-ブタンスルホン酸、1,2-または1,3-プロピレン-ジアミン- α -エチルスルホン酸、リシンまたは3,5-ジアミノ安息香酸である。欧州特許出願公開第0916647号の実施例1に記載の親水化剤並びにそのアルカリ金属および/またはアンモニウム塩も適している。重亜硫酸ナトリウムと2-ブテン-1,4-ジオールとの付加生成物、ポリエーテルスルホネート、2-ブテンジオールとNaHSO₃とのプロボキシル化付加生成物(例えば、独国特許出願公開第2446440号、第5~9頁)、並びにカチオン性基に変換することができ、親水性成分として使用することができる構成単位(例えばN-メチルジエタノールアミンなど)である。好ましいイオン性または潜在的イオン性化合物(A4)は、カルボキシル基またはカルボキシレート基および/またはスルホネート基および/またはアンモニウム基を含むものである。特に好ましいイオン性化合物(A4)は、イオン性または潜在的イオン性基としてカルボキシル基および/またはスルホネート基を含むもの(N-(2-アミノエチル)- α -アラニンの塩、2-(2-アミノエチルアミノ)エタンスルホン酸の塩、欧州特許出願公開第0916647号の実施例1に記載の親水化剤の塩、およびジメチロールプロピオン酸の塩など)である。

【0031】

好ましくは、PU分散体U(A)が非イオン親水化剤とイオン親水化剤との組み合わせを含有する。非イオン親水化剤とアニオン親水化剤との組み合わせが特に好ましい。

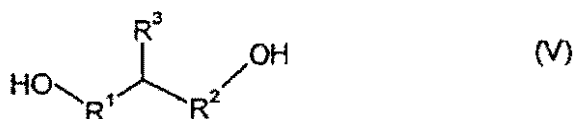
【0032】

成分(A2)、(A3)、および(A4)の中のヒドロキシ成分は、例えば、長鎖脂肪族カルボン酸または脂肪アルコールに由来し得る二重結合を含み得る。例えば、アリル基またはアクリル酸若しくはメタクリル酸およびその各エステルの組み込みによってオレフィン二重結合での官能化が可能である。

【0033】

さらに、本発明のPU分散物は、非イオン親水性化合物(A5)(例えば、少なくとも1つの水酸基またはアミノ基を有するポリオキシアルキレンエーテル)を含み得る。これらのポリエーテルは、30質量%~100質量%の比率でエチレンオキシド由来の構成単位を含む。適切なポリエーテルには、1~3の間の官能価を有する直鎖ポリエーテルだけでなく、一般式(V):

【化3】



10

20

30

40

(式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立してそれぞれ、酸素および/または窒素原子を含み得る1~18個のC原子を有する二価の脂肪族、脂環式、または芳香族基を示し、 R^3 は、ヒドロキシル末端ではない、ポリエステルまたは好ましくはポリエーテルを示し、 R^3 は、特に好ましくはアルコキシ末端ポリエチレンオキシドの基を示す。)で示される化合物も適している。

【0034】

水性ポリウレタン分散体(A)の製造は、従来技術から既知の方法で行われる。ポリイソシアネート成分を、ポリマーポリオールおよび低分子量連鎖延長剤と反応させて、ポリウレタンを得る。後に分離できる溶媒は、場合により付随的に使用される。適当な溶媒は、通常の被覆溶媒であり、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸1-メトキシプロパ-2-イル、酢酸3-メトキシ-n-ブチル、アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ミネラルスピリット、特に比較的高置換された芳香族化合物を含む混合物(例えば、Solvent Naphtha, SolvessoTM (Exxon Chemicals, Houston, USA)、CyparTM (Shell Chemicals, Eschborn, DE)、Cyclo SolTM (Shell Chemicals, Eschborn, DE)、Tolu SolTM (Shell Chemicals, Eschborn, DE)、ShellsolTM (Shell Chemicals, Eschborn, DE)の商品名で市販されている製品)、炭酸エステル(例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸1,2-エチレンおよび炭酸1,2-プロピレン)、ラクトン(例えば、 ϵ -ラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよび γ -メチルカプロラクトン)、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジブチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルおよびブチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドンおよびN-メチルカプロラクタム、またはこれら溶媒の所望の混合物である。好ましい溶媒は、アセトン2-ブタノンおよびN-メチルピロリドンである。アセトンが特に好ましい。

【0035】

さらなる工程において、次いで、中和可能な基は、塩形に変換され、水性相に移送される。中和の程度およびイオン性基の含有量に依存して、分散体は、実質的に溶液のような外観を有するように非常に微分散することができるが、非常に粗い粒子の組成物も可能であり、これも同様に十分安定である。

【0036】

しかしながら、300nm未満の平均粒子径が好ましい。これは、この粒子径が、ポリイソシアネートの乳化を改善し、それ故に、被覆フィルムの品質を改良するからである。固形分含量は、10~70質量%の範囲で変化させることができる。

【0037】

本発明のバインダー組成物は、好ましくは、文献から既知のアセトン法により調製されたPU分散体(A)を含む。

【0038】

過剰のイソシアネート基は、次いで、多官能性イソシアネート反応性成分(A3)と反応させることができる。この目的には、水または(A3)について既に示したポリアミン、特に好ましくはジ-およびトリアミン、ヒドラジンおよび2-(2-アミノ-エチルアミノ)-エタンスルホン酸のナトリウム塩が、好ましく使用される。モノアミン、例えばジエチルアミン、ジブチルアミン、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミンまたはN,N-ジエタノールアミンにより停止することができる。

所望により使用される溶媒は、その後、蒸留により除去することができる。

【0039】

さらに、本発明のバインダー組成物は、ポリアクリレートを用いて変性することが出来る。この目的には、例えばDE-A1953348、EP-A0167188、EP-A-189945およびEP-A0308115に記載されているように、ポリウレタン分散体(A)の存在下に、オレフィン性不飽和モノマー(例えば、(メタ)アクリル酸と1~18個の炭素原子を有するアルコールとのエステル、スチレン、ビニルエステルまたは

ブタジエン)の乳化重合を行う。

【0040】

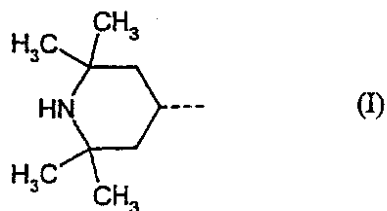
1つまたはそれ以上のオレフィン性二重結合に加え、モノマーは、官能基、例えばヒドロキシ基、エポキシ基、メチル基またはアセトアセトキシ基を含むことができる。乳化重合は、成分(B)による変性の前または後に行うことができる。

【0041】

本発明の組成物は、安定剤混合物B)を含有し、それは、a)一般式(I)の構造単位を有するアミン、を含有する：

【化4】

10



好適な化合物a)は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニル基(HALS環)を有する化合物である。HALS環のピペリジニル窒素は、置換されておらず、全くヒドラジド構造も含有していない。好ましい化合物a)は、下記の化合物である：

20

【0042】

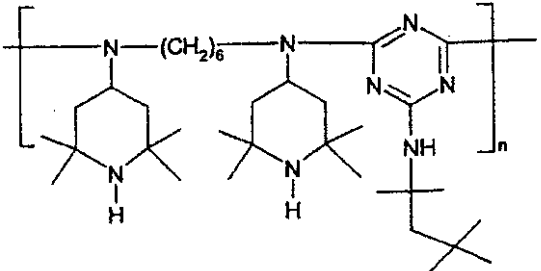
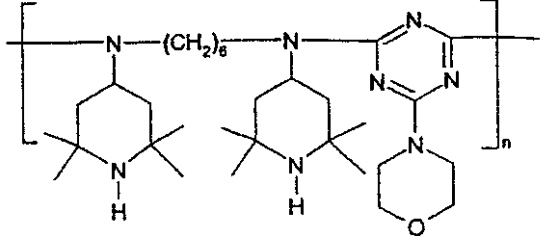
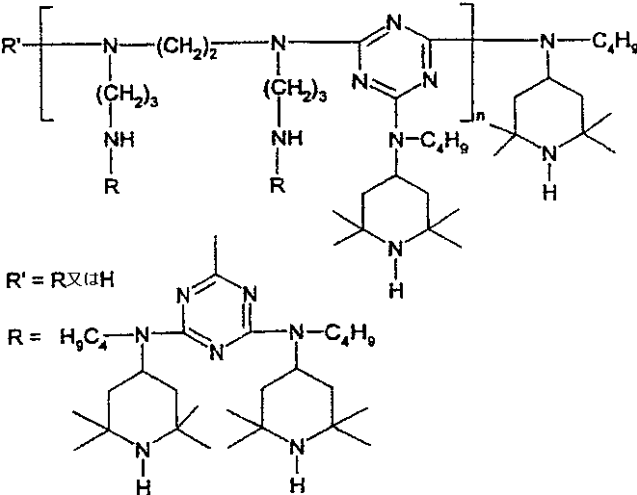
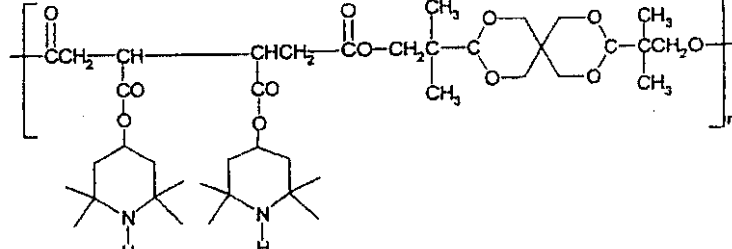
化合物a)：

【表 1 - 1】

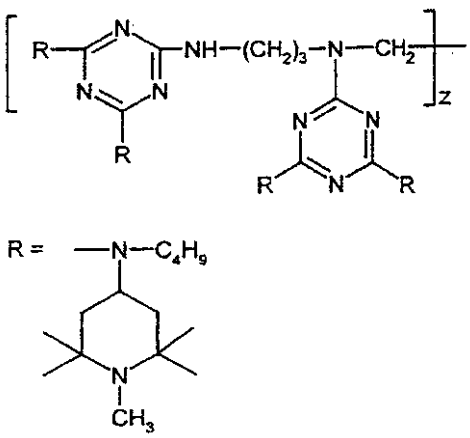
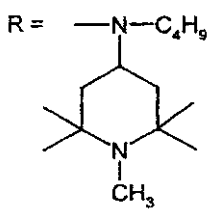
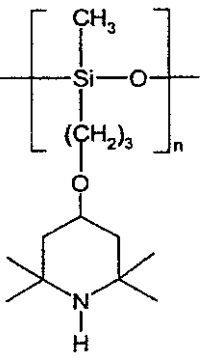
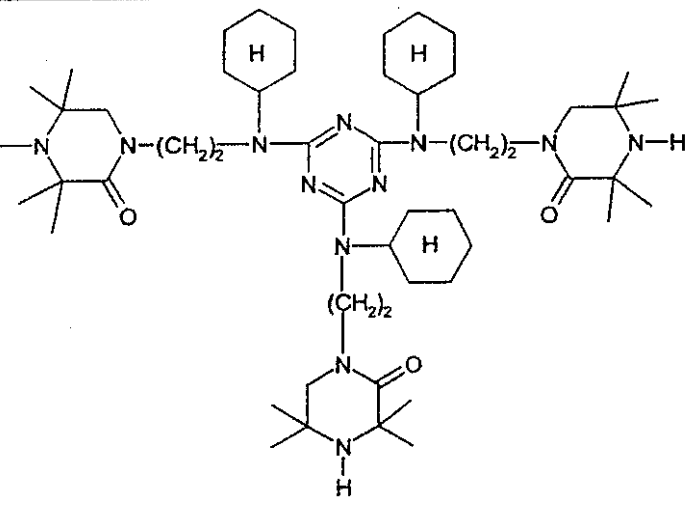
CAS Reg. No.	構造
24860-22-8	<p>$n = 14, 16, 18$-混合物</p>
79720-19-7	<p>$C_{12}H_{26}$</p>
64338-16-5	<p>$(CH_2)_8$</p>
52829-07-9	<p>$(CH_2)_8$</p>
99473-08-2	<p>$CH-OH$ CH_2-OH</p>
71029-16-8	

【 0 0 4 3 】

【表 1 - 2】

CAS Reg. No.	構造
71878-19-8	
90751-07-8	
154636-38-1	 <p> $R' = R \text{ 又 } H$ $R = H_3C_4-N$ </p>
100631-44-5	

【表 1 - 3】

CAS Reg. No.	構造
115810-23-6	 <p>R = </p>
164648-93-5	
96204-36-3	

【 0 0 4 5 】

式 (VI) の化合物が特に好ましく、それは、例えば、Tinuvin (登録商標) 770 DF の名称で Ciba Spezialitaeten (Lampertheim, DE) によって市販されている :

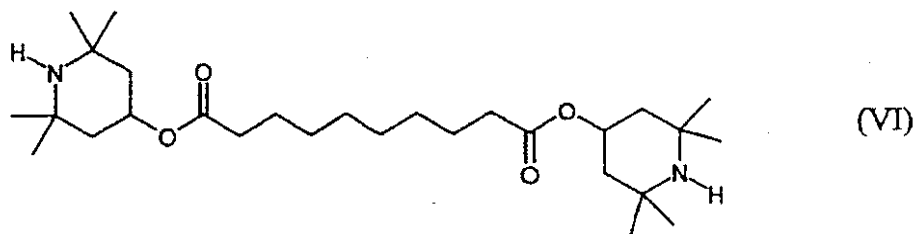
10

20

30

40

【化5】



【0046】

10

本発明の組成物の安定剤B)は、一般式(II)：

【化6】

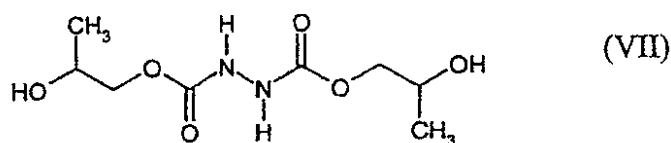


の化合物b)も含有する。好適な化合物b)は、例えば下記の化合物である：酸ヒドラジドおよびジヒドラジド、例えば、酢酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジドまたはアジピン酸ジヒドラジド、または例えばEP-A 654490(3頁48行～4頁3行)に記載されているような、ヒドラジンと環状カーボネートとのヒドラジンアダクト。アジピン酸ジヒドラジド、または一般式(VII)の2molのプロピレンカーボネートおよび1molのヒドラジンとのアダクト

20

を使用するのが好ましい：

【化7】



一般式(VII)の2molのプロピレンカーボネートおよび1molのヒドラジンとのアダクトが特に好ましい。

【0047】

30

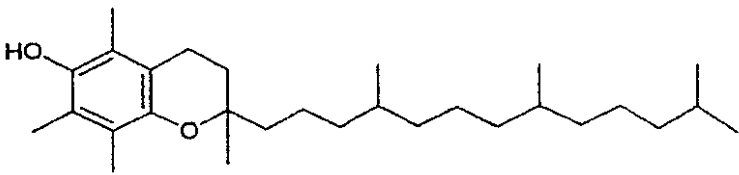
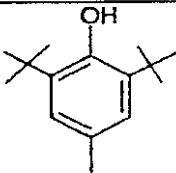
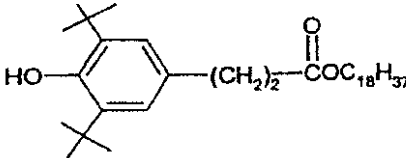
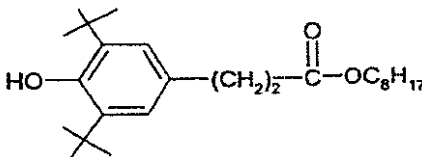
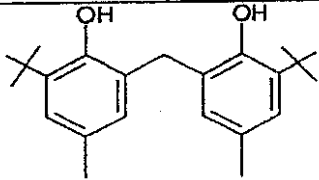
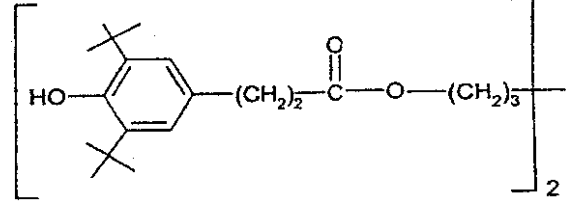
好適な成分c)は、例えば、酸化防止剤、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシフェニル-ベンゾトリアゾール型のUV吸収剤、または窒素原子において置換されたHALS化合物の種類の光安定剤、例えばTinuvin(登録商標)292(Ciba Spezialitaeten GmbH, Lampertheim, DE)、または、例えば「Lichtschutzmittel fuer Lacke」(A. Valet, Vincentz Verlag, Hanover, 1996)および「Stabilization of Polymeric Materials」(H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, 181～213頁)に記載されているような他の商業的に入手可能な安定剤である。好ましい化合物c)は、表2に示される化合物である：

【0048】

化合物c)：

40

【表 2 - 1】

CAS Reg. No.	構造
10191-41-0	
128-37-0	
2082-79-3	
12643-61-0	
119-47-1	
35074-77-2	

10

20

30

【表 2 - 2】

CAS Reg. No.	構造
23128-74-7	
976-56-7	
65140-91-2	
36443-68-2	
85-60-9	
90498-90-1	

【表 2 - 3】

CAS Reg. No.	構造
1709-70-2	
1843-03-4	
G34137-09-2	
27676-62-6	
40601-76-1	
6683-19-8	

【表 2 - 4】

CAS Reg. No.	構造
32509-66-3	
31851-03-3	
96-69-5	
90-66-4	
110553-27-0	
41484-35-9	

10

20

30

40

【表 2 - 5】

CAS Reg. No.	構造
991-84-4	
103-99-1	
63843-89-0	
4221-80-1	
67845-93-6	
61167-58-6	

【表 2 - 6】

CAS Reg. No.	構造
128961-68-2	
135-88-6	
26780-96-1	
101-72-4	
90-30-2	
68411-46-1	
10081-67-1	
32687-78-8	

10

20

30

40

【表 2 - 7】

CAS Reg. No.	構造
70331-94-1	
6629-10-3	
26523-78-4	
31570-04-4	
26741-53-7	
80693-00-1	
140221-14-3	

【表 2 - 8】

CAS Reg. No.	構造
38613-77-3	
118337-09-0	
3806-34-6	
80410-33-9	
693-36-7	
123-28-4	

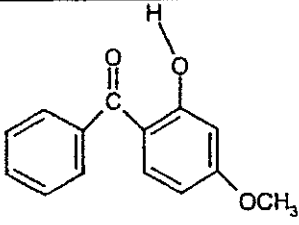
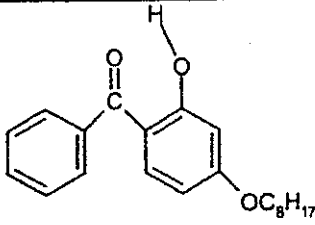
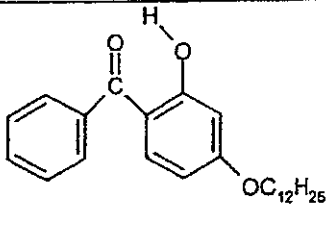
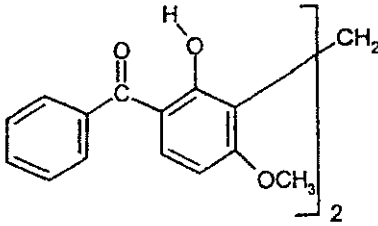
10

20

30

40

【表 2 - 9】

CAS Reg. No.	構造
16545-54-3	$\left[\text{H}_{29}\text{C}_{14}\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_2 \text{S}$
2500-88-1	$\left[\text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{S} \right]_2$
131-57-7	
1843-05-6	
2985-59-3	
43221-33-6	$\left[\text{1-(4-(3-(oxypropyloxy)phenyl)-2-phenylethan-1-one} \right]_2$
57472-50-1	

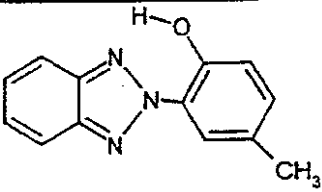
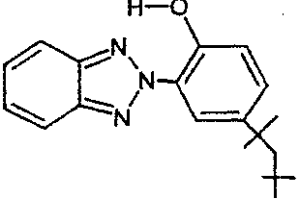
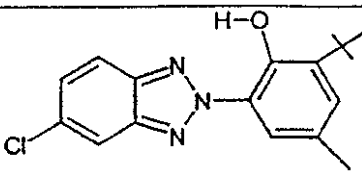
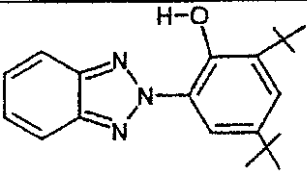
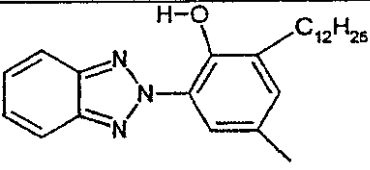
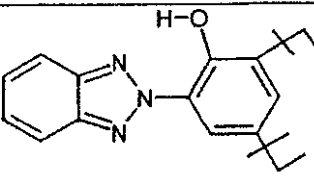
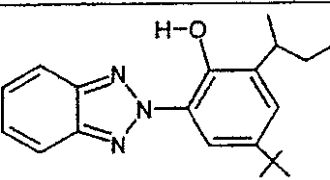
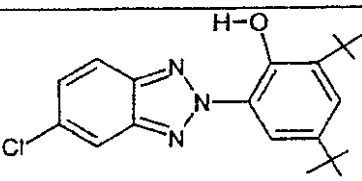
10

20

30

40

【表 2 - 10】

CAS Reg. No.	構造
2440-22-4	
3147-75-9	
3896-11-5	
3846-71-7	
23328-53-2	
25973-55-1	
36437-37-3	
3864-99-1	

【表 2 - 1 1】

CAS Reg. No.	構造
70321-86-7	
103597-45-1	
84268-08-6	
147315-50-2	
2725-22-6	

【表 2 - 1 2】

CAS Reg. No.	構造
23949-66-8	
35001-52-6	
7443-25-6	
106917-30-0	
41556-26-7	
65447-77-0	
78276-66-1	

10

20

30

40

【表 2 - 1 3】

CAS Reg. No.	構造
130277-45-1	

10

【 0 0 6 1】

本発明のバインダー組成物は、成分 A 1) を、成分 A 2)、A 3)、A 4)、A 5)、a)、b) および c) と、所望の順序で、場合により有機溶媒を用いて反応させることにより得られる。PU 分散体の製造方法として従来技術から知られている全ての方法、例えば、乳化剤剪断法、アセトン法、プレポリマー混合法、熔融乳化法、ケチミン法および固形分同時分散法またはこれらの変形方法を用いることができる。これらの方法の概要は、Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, 第 4 版の追補および補充巻、E 1 0 巻、H. Bartl 及び J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, 1617-1682 頁) に記載されている。

20

【 0 0 6 2】

好ましくは、最初に、A 1) を成分 A 3)、A 5)、a) および b) と、所望により触媒の存在下で反応させる。このようにして得られたプレポリマーは、場合により成分 b) および / または c) と共に、溶媒に溶解され、次いで、成分 A 3) および A 4) を添加する。このようにして得られ、溶媒に溶解された親水化プレポリマーは、別の工程で水を添加することにより水性分散体または溶液に転換される。加えて、さらなる成分 A 3) および A 4) を加えることもできる。使用された有機溶媒は、分散の後、蒸留により除去することができる。

30

【 0 0 6 3】

本発明のバインダー組成物は、10 ~ 80 質量% の固形分含量を有する。20 ~ 60 質量% の固形分含量が好ましく、25 ~ 60 質量% が特に好ましい。有機溶媒の割合は、全組成物に基づき、好ましくは 15 質量% 未満、特に好ましくは 5 質量% 未満である。

【 0 0 6 4】

本発明のバインダー組成物は、被覆材料の製造のために、単独で、または他の水性バインダーと組み合わせて、使用される。そのような水性バインダーは、例えば、ポリエステルポリマー、ポリアクリレートポリマー、ポリブタジエンポリマー、ポリ酢酸ビニルポリマー、ポリエポキシドポリマーまたは他のプリウレタンポリマーを含むことができる。例えば EP - A 0 7 5 3 5 3 1 に記載されているような放射線硬化性バインダーも可能である。

40

【 0 0 6 5】

本発明は、本発明のバインダー組成物を含む被覆材料にも関する。

さらに、本発明は、本発明のバインダー組成物を使用することを特徴とする、被覆才の製造方法に関する。

50

【 0 0 6 6 】

本発明の組成物に基づく被覆（コーティング）は、あらゆる所望の基材、例えば、金属、木材、ガラス、ガラス繊維、炭素繊維、石材、セラミック鉱物、種々の硬質または軟質プラスチック、織布または不織布、皮革、紙、硬質繊維、麦わら、ビチューメンなどに適用することができる。これら基材には、場合により、被覆の前に通常のプライマー被覆を供給してよい。好ましい基材は、ガラス繊維、炭素繊維、金属、繊維製品および皮革である。特に好ましい基材は、ガラス繊維である。

【 0 0 6 7 】

本発明のバインダー組成物は、そのまま、または被覆技術から既知の助剤または添加剤、例えば被覆の製造のための非イオン性および／またはアニオン性増粘剤、充填剤、顔料、ワックス、風合い（ハンドル）組成物、染料、溶媒、均展剤および架橋剤と組み合わせて、使用できる。

10

【 0 0 6 8 】

さらに、適用（塗布）の前に架橋剤を添加することができる。親水性または親水化ポリイソシアネート架橋剤が、この目的に適しており、好ましい。

【 0 0 6 9 】

被覆物質の適用は、既知の方法、例えば、刷毛塗り、注入、ナイフ塗布、噴霧、ロール塗布、浸漬などにより行うことができる。被覆フィルムは、室温または高温で乾燥できるが、200 までの焼付けにより乾燥することもできる。

【 0 0 7 0 】

20

本発明のバインダー組成物は、貯蔵および輸送可能であり、後の所望の時に加工することができる。ポリウレタンの選択した化合物組成に依存して、異なる性質を有する被覆を得ることができる。すなわち、軟質粘着性被覆、並びにガラス硬さ熱硬化性プラスチックまでの広い範囲の硬さの熱可塑性および弾性製品を得ることができる。従って、本発明のバインダー組成物は、接着剤にも使用できるが、ガラス繊維のサイズ剤に用いるのが好ましい。

【 0 0 7 1 】

本発明のバインダー組成物は、サイズ剤中に、単独で、または他のバインダー（例えば、ポリアクリレート分散体、ポリウレタン - ポリアクリレートハイブリッド分散体、ポリビニルエーテルまたはポリビニルエステル分散体、ポリスチレンまたはポリアクリロニトリル分散体と組み合わせて、さらに、架橋剤、例えば、ブロックトイソシアネート（架橋剤）およびアミノ架橋剤樹脂（例えば、メラミン樹脂）と組み合わせて、使用することができる。

30

【 0 0 7 2 】

サイズ剤の調製には、本発明のバインダー組成物は、バインダー成分として使用され、さらなる成分、例えば乳化剤、さらなるフィルム形成樹脂、接着促進剤、潤滑剤、および助剤、例えば湿潤剤または帯電防止剤を含むことができる。接着促進剤、潤滑剤および助剤、サイズ剤の製造方法およびガラス繊維のサイジング方法並びにガラス繊維のその後の加工は、既知であり、例えば、K. L. Loewenstein, 典he Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983 に記載されている。

40

【 0 0 7 3 】

本発明は、本発明のバインダー組成物を含むサイズ剤によりサイズされたガラス繊維にも関する。

【 0 0 7 4 】

ガラスフィラメントの製造のために使用される既知の種類のガラス、例えば、E, A, C および S ガラス、並びにガラス繊維製造から自体既知の他の製品の両方が、サイズ化ガラス繊維の製造に適している。連続ガラスフィラメントの製造のための種類のガラスの中で、E ガラス繊維が、アルカリを含まず、高い引張強度及び高い弾性率を有しているので、強化プラスチックには最も重要である。

50

マトリックスポリマーとして、熱可塑性ポリマーおよびデュロマー性 (duromeric) ポリマーの両方が使用できる。

【 0 0 7 5 】

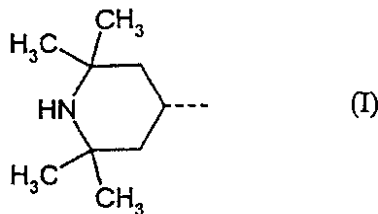
本発明およびその実施態様は以下のとおりである。

(1) A) 少なくとも 1 つの水性 P U 分散体、並びに

B) 下記成分：

a) ヒドラジド基を含有しない式 (I) の構造単位を有する少なくとも 1 つのアミン：

【化 8 】



10

b) 式 (II) の構造単位を有する少なくとも 1 つの化合物：

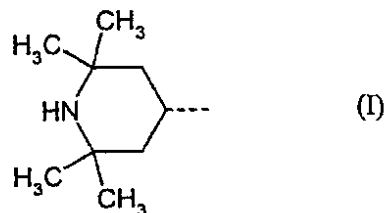
- C O - N H - N H - (II)

c) 任意に、a) および b) 以外の安定化成分

を含有する少なくとも 1 つの安定剤または安定剤混合物を含むバインダー組成物。

(2) a) ヒドラジド基を含有しない式 (I) の構造単位を有する少なくとも 1 つのアミン：

【化 9 】



30

b) 式 (II) の構造単位を有する少なくとも 1 つの化合物：

- C O - N H - N H - (II)

c) 任意に、a) および b) 以外の安定化成分

に基づく少なくとも 1 つの安定剤または安定剤混合物 B) の構造単位を有する、少なくとも 1 つの水性 P U 分散体 A) を含むバインダー組成物。

(3) 固形分含量に基づき、成分 A) 7 8 . 0 質量 % および成分 B) 0 . 2 ~ 2 2 . 0 質量 % (ただし、成分の合計は 1 0 0 質量 %) を含む上記 (1) または (2) に記載のバインダー組成物。

40

(4) 固形分含量に基づき、式 (I) の構造単位を有するアミン a) 0 . 1 ~ 1 1 . 0 質量 %、式 (II) の構造単位を有するヒドラジド b) 0 . 1 ~ 1 1 . 0 質量 %、並びに任意に a) および b) 以外の他の安定剤 c) 0 ~ 5 . 0 質量 % を含む上記 (1) または (2) に記載のバインダー組成物。

(5) P U 分散体は、

A 1) ポリイソシアネート、

A 2) 4 0 0 ~ 6 0 0 0 の平均分子量を有するポリマーポリオール、

A 3) 任意に、モノ - またはポリアルコール若しくはモノ - またはポリアミン、

並びに、

A 4) 少なくとも 1 つのイオン性または潜在的イオン性基を有する化合物、および / ま

50

たは

A 5) 非イオンの親水性化された化合物

から選択される少なくとも1つの化合物

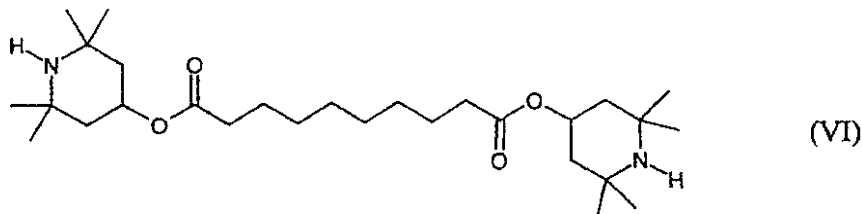
からなる上記(1)～(4)のいずれかに記載のバインダー組成物。

(6) PU分散体(A)は、7～45質量%のA 1)、50～91質量%のA 2)、0～15質量%のA 5)、0～12質量%のA 4)、および任意に0～30質量%の化合物A 3)を含み、ただし、全成分の合計は100質量%であり、成分A 4)とA 5)の合計は0ではない、上記(1)～(5)のいずれかに記載のバインダー組成物。

(7) アミンa)は、式(VI)：

【化10】

10

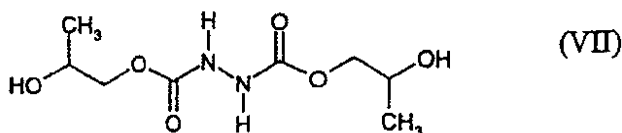


の化合物である上記(1)～(6)のいずれかに記載のバインダー組成物。

(8) 化合物b)は、式(VII)：

【化11】

20



の化合物である上記(1)～(7)のいずれかに記載のバインダー組成物。

(9) 最初に、任意に触媒の存在下に、成分A 1)を成分A 2)、A 5)、a)およびb)と反応させることによりプレポリマーを製造し、次いで、任意に成分b)および/またはc)と組み合わせて、溶媒に溶解し、成分A 3)およびA 4)を加え、更なる工程において、水を加えて、得られたプレポリマーを水性分散体又は溶液に転換することを特徴とする、上記(1)または(2)に記載のバインダー組成物の製造方法。

30

(10) ガラス繊維サイズ剤としての、上記(1)または(2)に記載のバインダー組成物の使用。

(11) 接着剤としての、上記(1)または(2)に記載のバインダー組成物の使用。

(12) 上記(1)または(2)に記載のバインダー組成物を含む被覆材料。

(13) 上記(1)または(2)に記載のバインダー組成物を含むサイズ剤によりサイズされたガラス繊維。

【0076】

40

[実施例]

使用した化合物：

ジアミノスルホネート：

$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (水中45%濃度)

【0077】

熱黄変の測定：

下記のバインダー組成物を、市販の白色ベースコート(例えば、Spies & Hecker 製)を塗布した試験用金属シートに、湿潤被覆厚さ120 μmで塗布する。試験用金属シートを、室温で30分間乾燥し、次いで乾燥オーブン中170 °Cで30分間焼き付ける。その後、CIELAB法により色測定を行う。ここでは、測定された正b*値が大きいほど、バイン

50

ダー組成物の被覆の黄色への変色が大きい。

【実施例 1】

【0078】

(比較例)

ガラス繊維サイズ剤の分野での従来技術のPU分散体

Baybond™ PU 401 (40%の固形分含量および100~300nmの平均粒子径を有するアニオン性-非イオン性PU分散体; Bayer AG, Leverkusen, DE)。

【実施例 2】

【0079】

(比較例)

1377.0gのポリエステル PE 170 HN (Bayer AG, Leverkusen, DE、ポリエステルポリオール、OH価=66、分子量1700)、66.8gのポリエーテル LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づく1官能性ポリエーテル; 平均分子量2250 (OH価=25))、および0.1gのDesmorapid™ Z (Bayer AG, Leverkusen, DE)を65に加熱する。その後、499.5gのイソホロンジイソシアネートと343.1gのアセトンの混合物を、65で5分かけて添加し、理論NCO値に到達するまで、還流下で撹拌を行う。調製されたプレポリマーを1760.4gのアセトンに50で溶解し、次いで、47.3gのアジピン酸ジヒドラジド、9.0gのヒドラジン水和物、21.4gのイソホロンジアミンおよび419.0gの水の溶液を、10分かけて注ぎ込む。189.9gのジアミノスルホネートを添加した後、撹拌を15分
20
行い、2628.1gの水を20分で加えることにより分散させる。この後、減圧下に溶媒を留去し、固形分含量40.5%を有する貯蔵安定な分散体を得る。

【実施例 3】

【0080】

(比較例)

1496.0gのポリエステル PE 170 HN (Bayer AG, Leverkusen, DE、ポリエステルポリオール、OH価=66、分子量1700)、54.0gのポリエーテル LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づく1官能性ポリエーテル; 平均分子量2250 (OH価=25))、および0.1gのDesmorapid™ Z (Bayer AG, Leverkusen, DE)を65に加熱する。その後、444.4gのイソホロンジイソ
30
シアネートと352.0gのアセトンの混合物を、65で5分かけて添加し、理論NCO値に到達するまで、還流下で撹拌を行う。調製されたプレポリマーを、16.0gのIrganox™ 245 (Ciba Spezialitaeten GmbH, Lampertheim, DE)、16.0gのTinuvin™ 770 DF (Ciba Spezialitaeten GmbH, Lampertheim, DE)および1671.1gのアセトンの溶液に50で溶解し、次いで、9.0gのヒドラジン水和物、19.0gのイソホロンジアミンおよび121.6gの水の溶液を、10分かけて注ぎ込む。168.8gのジアミノスルホネートを添加した後、撹拌を15分
40
行い、2971.9gの水を20分で加えることにより分散させる。この後、減圧下に溶媒を留去し、固形分含量40.4%を有する貯蔵安定な分散体を得る。

【実施例 4】

【0081】

(本発明)

1377.0gのポリエステル PE 170 HN (Bayer AG, Leverkusen, DE、ポリエステルポリオール、OH価=66、分子量1700)、60.8gのポリエーテル LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, DE、エチレンオキシド/プロピレンオキシドに基づく1官能性ポリエーテル; 平均分子量2250 (OH価=25))、44.6gのヒドラジン水和物1モルと炭酸プロピレン2モルとの上記付加物(分子量236、式VII)、および0.1gのDesmorapid™ Z (Bayer AG, Leverkusen, DE)を65に加熱する。その後、499.5gのイソホロンジイソシアネートと349.8gのアセトンの混合物を、65で5分
50
かけて添加し、理論NCO値に到達するまで、還流下で撹拌を行う。調製されたプレポリマーを

、 1 8 8 0 . 0 g のアセトン、 1 1 . 2 g のIrganoxTM 245 (Ciba Spezialitaeten GmbH, Lampertheim, DE)、および 1 1 . 2 g のTinuvinTM 770 DF (Ciba Spezialitaeten GmbH, Lampertheim, DE)の溶液に 5 0 で溶解し、次いで、 7 . 8 g のアジピン酸ジヒドラジド、 9 . 0 g のヒドラジン水和物、 2 1 . 4 g のイソホロンジアミンおよび 1 3 6 . 6 g の水の溶液を、 1 0 分かけて注ぎ込む。 1 8 9 . 9 g のジアミノスルホネートを添加した後、攪拌を 1 5 分行い、 2 9 4 2 . 7 g の水を 2 0 分で加えることにより分散させる。この後、減圧下に溶媒を留去し、固形分含量 4 0 . 8 % を有する貯蔵安定な分散体を得る。

【 0 0 8 2 】

【表 3】

	実施例 1 Baybond TM PU 401 (比較、従来技術)	実施例 2 (比較)	実施例 3 (比較)	実施例 4 (本発明)
固形分含量 (%)	40%	40.5%	40.4%	40.8%
平均粒径 (nm)	100-300	161.0	165.5	162.7
式VIIの化合物	--	--	--	X
Tinuvin 770 DF	--	--	X	X
アジピン酸 ジヒドラジド	--	X	--	X
CIE/LAB b*値	1.3	0.5	0.9	0.0

10

20

【 0 0 8 3 】

表 3 に示した結果は、本発明に従った実施例 4 の P U 分散体が、従来技術の P U 分散体 (実施例 1) および従来法により安定化された P U 分散体 (実施例 2 および 3) に比べて、実質的に小さい黄変を示したことを明らかにしている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 J 175/04	(2006.01)	C 0 9 J 175/04
D 0 6 M 13/328	(2006.01)	D 0 6 M 13/328
D 0 6 M 13/402	(2006.01)	D 0 6 M 13/402
D 0 6 M 15/564	(2006.01)	D 0 6 M 15/564

(72)発明者 トルステン・リシェ
ドイツ連邦共和国デー - 5 9 4 2 3 ウнна、アム・ジュートフリートホーフ 3 番

(72)発明者 カリン・ナウヨクス
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、テオドル・シュトルム - ヴェーク 2 番

(72)発明者 ユルゲン・マイクスナー
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 3 クレーフェルト、ヨーゼフ・ブロッカー - デュク 5 6 番

(72)発明者 トーマス・フェラー
ドイツ連邦共和国デー - 4 2 6 5 9 ザーリングゲン、ゴウダシュトラッセ 2 4 番

(72)発明者 エーバーハルト・ケーニッヒ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ゲツェリンアレー 5 5 番

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特表 2 0 0 3 - 5 0 8 5 6 2 (J P , A)
国際公開第 0 1 / 0 1 6 2 0 2 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
IPC C08L 75/00-75/16
C08K 5/00- 5/59