

(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2012-508799

(P2012-508799A)

(43) 公表日 平成24年4月12日(2012.4.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/66 (2006.01)	CO8G 18/66	D 4J034
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	4J040
CO8G 18/83 (2006.01)	CO8G 18/83	
CO9J 175/00 (2006.01)	CO9J 175/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-535900 (P2011-535900)	(71) 出願人	504037346
(86) (22) 出願日	平成21年10月31日 (2009.10.31)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成23年7月15日 (2011.7.15)		Bayer Material Science AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/007804		ドイツ連邦共和国デー—51368レーフ エルターゼン
(87) 国際公開番号	W02010/054761	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成22年5月20日 (2010.5.20)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	08019883.1	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成20年11月14日 (2008.11.14)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン変性ポリウレタン分散体

(57) 【要約】

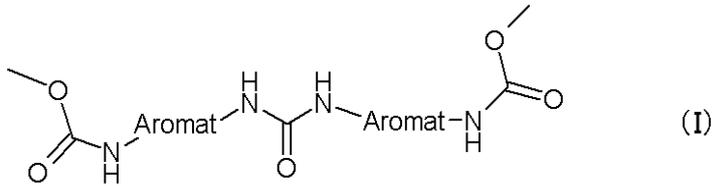
本発明は、芳香族ポリイソシアネートに基づくアニオン変性ポリウレタンウレア、その製造方法およびフラット材料の被覆物の製造のための、または接着剤の製造のための使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) :

【化 1】



10

〔式中、Aromat = フェニレン、トリレン、キシリレン、テトラメチルキシリレンまたはジフェニレンメタン〕

で示される構造単位を有するポリウレタンウレアポリマーを含有し、

A) 1 以上の芳香族ジイソシネート、

B) 300 ~ 1500 Da の数平均分子量を有する少なくとも 1 つのポリエーテルポリオール、

C) 1 ~ 2 個のイソシアネート反応性基および少なくとも 1 つのイオノーゲン基を有する少なくとも 1 つの化合物、

D) 60 ~ 499 Da の数平均分子量を有する少なくとも 1 つのポリオール、

E) 水

から構成され、イソシアネート反応性化合物 B) ~ D) の平均全官能価は、1.85 ~ 2.2 であり、ポリウレタンウレアポリマーにおいて、芳香族ウレア基の含有量およびウレタン基の含有量の合計は、ポリウレタンウレアポリマー 1 kg 当たり 2700 ~ 5000 mmol である、ポリウレタンウレア水性分散体。

20

【請求項 2】

ポリエーテルポリオールの平均官能価は、1.92 ~ 3 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリウレタン水性分散体。

【請求項 3】

ポリエーテルポリオール B) は、750 ~ 1250 Da の分子量および 1.95 ~ 2.05 の官能価を有するプロピレンオキシドのホモ - 重付加生成物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリウレタンウレア水性分散体。

30

【請求項 4】

請求項 1 に記載のポリウレタンウレア水性分散体の製造方法であって、まず、成分 A)、B)、C) および D) を、ポリウレタンプレポリマーを製造するために完全または部分的に反応器中に投入し、イソシアネート基に対して不活性である水混和性溶媒で必要に応じて希釈し、50 ~ 120 の範囲の温度に加熱し、次いで反応の開始時に添加しなかった任意の成分 A)、B)、C) または D) を計量投入し、中和を適当な中和剤で分散前または分散中に行い、次いで必要に応じて用いた有機溶媒を留去することを特徴とする、前記方法。

【請求項 5】

プレポリマーの製造の間、用いた個々の成分 A) ~ D) の量は、1.05 ~ 3.0 のイソシアネート指数が生じるように算出することを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

40

【請求項 6】

プレポリマーのイソシアネート含有量は、1.0 および 9.0 % の間であることを特徴とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

フラット材料の被覆物の製造のための、または接着剤としての請求項 1 に記載のポリウレタンウレア水性分散体の使用。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のポリウレタンウレア水性分散体を含有する接着剤。

50

【請求項 9】

同一または異なっていてよい1以上の基材、請求項1に記載のポリウレタンウレア分散体を含有する接着層から構成された接着複合材料。

【請求項 10】

ガラス繊維布、炭素繊維布または鉱物繊維布の群から選択された1以上の基材、請求項1に記載のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤層、および鉱物基材から構成された、請求項9に記載の接着複合材料。

【請求項 11】

2つの木質基材および請求項1に記載のポリウレタンウレア分散体を含有する接着層から構成された、請求項9に記載の接着複合材料。

10

【請求項 12】

ポリマー材料で接着されたコルク顆粒、コルクディスクおよび請求項1に記載のポリウレタンウレア分散体を含有する接着層から構成された、請求項9に記載の接着複合材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、芳香族ポリイソシアネートに基づくアニオン変性ポリウレタンウレア、その製造方法およびフラット材料の被覆物の製造のための、または接着剤の製造のための使用に関する。

【背景技術】

20

【0002】

1パックポリウレタン接着剤は、同様に多く用いられるポリ酢酸ビニル分散体をはるかに上回る、耐熱性および耐水性についての優位性を有するので、木材接着の分野においてますます重要になりつつある。これらのポリウレタン接着剤は、一般に、5および20%の間のかなりのNCO含有量を有するNCO末端ポリウレタンプレポリマーである。これは、木材へ適用した後、その基材湿気または周囲空気中の湿気と反応して、ポリウレタン-ポリウレアを形成する。ポリエーテルに基づくポリウレタン系は通常、ポリエステルに基づくポリウレタン系が、より耐湿性および耐微生物性であるので好ましい。対応するポリウレタン接着剤は、例えばWO-A03/066700に記載されている。

【0003】

30

1パックポリウレタン接着剤としてのポリウレタンプレポリマーの使用の1つの欠点は、接着剤の処方、加工および適用の作業の際、湿気を除くことを必要とするNCO基の高含有量に見られる。さらに、直接の皮膚との接触は、適切な保護手段により避けられなければならない。

【0004】

ポリエーテルに基づくポリウレタンまたはポリウレタンウレア水性分散体の使用により、1つの溶液が提供される。これは、先行技術に記載されている。例えばEP-A0615988には、接着剤として極めて低いウレア基含有量を有するポリウレタンを含有するポリウレタン水性分散体の使用が記載されている。

【0005】

40

先行技術から既知のポリウレタンおよびポリウレタンウレア分散体の欠点は、木材接着用の1パック接着剤として用いる場合に得られる、不適切な引張せん断強度に存在する。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

【特許文献1】 国際公開第03/066700号パンフレット

【特許文献2】 欧州特許出願公開第0615988号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

従って、本発明の目的は、木材接着のための1パック接着剤として用いる場合に向上した引張せん断強度をもたらすポリエーテルに基づくポリウレタンまたはポリウレタンウレア分散体を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的は、本発明による芳香族ジイソシアネートから作られたポリウレタンウレアの分散体により達成されることが見出された。

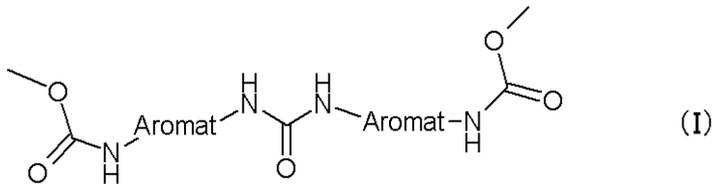
【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明は、一般式(I)：

10

【化1】



〔式中、Aromat = フェニレン、トリレン、キシリレン、テトラメチルキシリレンまたはジフェニレンメタン、好ましくはトリレンまたはジフェニレンメタン〕

で示される構造単位を有するポリウレタンウレアポリマーを含有し、

20

A) 1以上の芳香族ジイソシアネート、

B) 300 ~ 1500 Da、好ましくは500 ~ 1250 Daの数平均分子量を有する少なくとも1つのポリエーテルポリオール、

C) 1 ~ 2個のイソシアネート反応性基および少なくとも1つのイオノーゲン基を有する少なくとも1つの化合物、

D) 60 ~ 499 Da、好ましくは90 ~ 220 Daの数平均分子量を有する少なくとも1つのポリオール、

E) 水

から構成され、イソシアネート反応性化合物B) ~ D)の平均全官能価は、1.85 ~ 2.2、好ましくは1.9 ~ 2.1であり、ポリウレタンウレアポリマーにおいて、芳香族ウレア基の含有量およびウレタン基の含有量の合計は、ポリウレタンウレアポリマー1 kg当たり2700 ~ 5000 mmol、好ましくは1 kg当たり2800 ~ 4000 mmol、特に好ましくは1 kg当たり2850 ~ 3500 mmolである、ポリウレタンウレア水性分散体を提供する。

30

【0010】

ジイソシアネート成分A)の例として以下のものが挙げられる：1,4-ジイソシアナトベンゼン、2,4-ジイソシアナトトルエン、2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2,2'-および2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネートおよびこれらの化合物からなる混合物。2,4-ジイソシアナトトルエン、2,6-ジイソシアナトトルエン、4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、2,2'-および2,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンおよびこれらの化合物からなる混合物は好ましい。2,4-ジイソシアナトトルエンまたは2,6-ジイソシアナトトルエンまたはこれらの混合物は特に好ましい。

40

【0011】

ポリエーテルポリオールB)として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドの重付加生成物、ならびにそれらのコ-重付加生成物及びグラフト重付加生成物、多価アルコール又はそれらの混合物の縮合により得られるポリエーテル、ならびに水、多価アルコール、アミン又はアミノアルコールのアルコキシル化により得られるポリエーテルを用いる。分子量が約1500 Da未満、好ましくは500 ~ 1250 Daの分子

50

量を有するエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシドのホモ - 及び／又はコ - 重付加化合物が好ましい。該ポリエーテルポリオールB)の平均官能価は、1.85より大きく、好ましくは1.92~3である。1.95~2.05の官能価を有する2官能性ポリエーテルが特に好ましい。

【0012】

エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコ - 重付加化合物中のエチレンオキシドの割合は、1~50%、好ましくは1~30%、特に好ましくは5~20%である。

【0013】

本発明の特に好ましい実施態様では、ポリエーテルポリオールB)は、750~1250Daの分子量および1.95~2.05の官能価を有するプロピレンオキシドのホモ - 重付加生成物である。

10

【0014】

ポリウレタン化学から、例えばポリエステルの種類からそれ自体知られている、より高い分子量のポリヒドロキシル成分の少量を、必要に応じて用い得る。

【0015】

1~2個のイソシアナート反応性基及び少なくとも1つのイオノーゲン基を有するイオノーゲン化合物C)として適当なものは、例えばヒドロキシカルボン酸及びメルカプトカルボン酸、アミノカルボン酸、例えばグリシン、アラニン又は4 - アミノ酪酸、ジ - 及びポリヒドロキシカルボン酸、例えばジメチロールプロピオン酸又はジメチロール酪酸、あるいはDE - A 2 4 4 6 4 4 0 (第4~6頁)及びDE - A 2 4 3 7 2 1 8 (第3~4頁)に記載のスルホネート基を含有する脂肪族ジオールなどの化合物である。好ましいイオノーゲン成分C)としては、ジメチロール酪酸またはジメチロールプロピオン酸が挙げられる。

20

【0016】

イオノーゲン成分(C)を非 - 中和カルボン酸及び／又はスルホン酸の形態で用いる限りにおいて、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリスプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン又はアンモニア、アルカリ性水酸化物、例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、又はアルカリ炭酸塩あるいは炭酸水素塩が中和剤として好適である。

【0017】

ポリオールD)として、分子量が60Daを越え、好ましくは90および220Daの間であり、第1級または第2級アルコール基を含有する化合物を用いることが可能である。化合物D)として適当なのは、例えばジオール、例えばエタンジオール、ジ - 、トリ - 、テトラ - エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、ジ - 、トリ - 、テトラプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 4 - ジメチロールシクロヘキサン、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオールまたはこれらの混合物等である。成分D)として適当な他の化合物は、2を越えるヒドロキシ官能価を有するポリオール化合物、例えばトリメチロールプロパンまたはグリセロールである。成分D)として特に好ましいのは、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオールまたは1, 6 - ヘキサジオールである。

30

40

【0018】

本発明のポリウレタンまたはポリウレタンウレア水性分散体の製造は、均質に1以上の段階においてまたは部分的に分散相中において多段階反応において行うことができる。重付加を完全または部分的に行った後、分散、乳化または溶解化工程を行う。その後、さらなる重付加または変性を分散相中において必要に応じて行う。先行技術から知られている全ての方法、例えば乳化/せん断力法、アセトン法、プレポリマー混合法、溶融乳化法、ケチミン法および固体/自然分散法またはこれらの派生法を用いることができる。溶融

50

乳化法、プレポリマー混合法およびアセトン法が好ましい。プレポリマー混合法およびアセトン法は特に好ましく、アセトン法は最も特に好ましい。

【0019】

本発明はまた、本発明のポリウレタンポリウレア水性分散体の製造方法を提供し、まず、成分A)、B)、C)およびD)を、ポリウレタンプレポリマーを製造するために完全または部分的に反応器中に投入し、イソシアネート基に対して不活性の水混和性溶媒で必要に応じて希釈し、好ましくは溶媒を用いずに、50~120、好ましくは70~100の範囲の温度に加熱し、次いで反応の開始時に添加しなかった任意の成分A)、B)、C)またはD)を計量投入し、中和を適当な中和剤で分散前または分散中に行い、次いで必要に応じて用いた有機溶媒を留去することを特徴とする。

10

【0020】

適当な溶媒は、例えばアセトン、ブタノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルまたは1-メチル-2-ピロリドンであり、これらは、製造の開始時だけでなく、必要に応じて後に分けて添加することができる。アセトンおよびブタノンが好ましい。反応は、標準圧または加圧下で行うことができる。

【0021】

プレポリマーを製造するために、用いた個々の成分A)~D)の量は、1.05~3.0、好ましくは1.1~1.8のイソシアネート指数が生じるように算出する。プレポリマーのイソシアネート含有量は、1.0および9.0%、好ましくは1.3および7.0%、特に好ましくは1.5および6.0%の間である。

20

【0022】

10~60重量部、好ましくは20~40重量部の成分A)、40~80重量部、好ましくは50~70重量部の成分B)、1~20重量部、好ましくは3~12重量部の成分C)および0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部の成分D)を用いるが、成分の合計は100である。

【0023】

成分A)と、成分B)、C)およびD)との反応は、イソシアネート反応性基の全量に基づいて、部分的にまたは完全に、好ましくは完全に行う。変換度は通常、以下の反応混合物のNCO含有量により監視する。この目的のために、分光計測、例えば赤外または近赤外スペクトル、屈折率の決定および取り出した試料の滴定のような化学分析を行うことが可能である。

30

【0024】

イソシアネート付加反応を促進させるために、従来法による触媒、例えば当業者に既知の触媒等を用いて、NCO-OH反応を促進させることが可能である。その例は、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ-[2.2.2]-オクタン、ジブチル錫オキシド、錫ジオクトエートまたはジブチル錫ジラウレート、錫ビス(2-エチルヘキノエート)または他の有機金属化合物である。

【0025】

ポリウレタンまたはポリウレタンウレア分散体を製造するために、プレポリマーを分散水に直接または適当な溶媒、好ましくはアセトン中に溶解後に、必要に応じて強撹拌のような強せん断力下で添加するか、または分散水をプレポリマー中に撹拌投入する。

40

【0026】

イオノーゲン基を有する成分(C)を、非-中和カルボン酸及び/又はスルホン酸の形態で用いる場合、中和を、分散前または分散中に、適当な中和剤、好ましくは第3級アミン、例えばトリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、エチルジイソプロピルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミンおよびアルカリ性水酸化物、アルカリ炭酸塩および/またはアルカリ例えはナトリウムあるいはカリウムヒドロキシド、又はアルカリ炭酸水素塩を用いて行う。その量は、中和度が40および200%の間、好ましくは50および100%の間である

50

ように算出する。

【0027】

分散中および/または分散後、なお存在するイソシアネート基を、水と反応させてウレア基を形成する。

【0028】

分散後、必要に応じて用いた有機溶媒、例えばアセトンを留去する。

【0029】

分散体は、10～70重量%、好ましくは25～50重量%、特に好ましくは30～40重量%の固形分を有する。

【0030】

通常、本発明の方法において出発成分A)～D)の量は、ポリマー1kg当たり50～750mmol、好ましくは200～600mmol、特に好ましくは250～550mmolのアニオン性基を有するアニオン変性ポリウレタンウレアが生じるように算出する。

【0031】

本発明は、フラット材料の被覆物の製造のための、また接着剤としての本発明のポリウレタン分散体の使用を提供する。

【0032】

本発明はまた、本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤を提供する。

【0033】

本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤は、任意の基材、例えば紙、段ボール、木材、コルク、繊維製品、金属、皮革およびポリマーまたは鉱物物質等を接着するのに適している。本発明の接着剤は、木材またはコルクを接着するのに特に適している。

【0034】

本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤は、基材へ適用して、湿潤接着法により接着する。これは、接着を、接着剤を塗布直後に乾燥することなく行うことを意味する。接着剤が硬化するまで、接着すべき部分の機械固定が必要である。しかしながら、熱活性法を用いて作業することも可能である。この場合、分散体を、基材に適用して、全ての水を蒸発させた後、接着層を熱により、例えば赤外ヒーターにより活性化し、接着状態へ変換する。

【0035】

これにより、少なくとも1つの基材および本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤を含む接着剤複合材料が生じる。こうして製造された接着剤複合材料は、木材上で湿潤接着法を用いた後、4.4N/mmを越える、好ましくは>4.8N/mm、特に好ましくは>5.0N/mmの引張せん断強度を生じさせる。

【0036】

本発明は、同一または異なっていてよい1以上の基材、および本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤層から構成された接着剤複合材料を提供する。

【0037】

本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤はまた、基材、例えばガラス繊維布、炭素繊維布または鉱物繊維布または鉱物基材などを接着するのに適している。この場合、ガラス繊維布、炭素繊維布または鉱物繊維布複合材料が、鉱物表面へ好ましく接着する。この結果、建物または建築物を、機械的影響または振動による破壊から、より良好に保護することができる。

【0038】

従って、ガラス繊維、炭素繊維または鉱物繊維布の群から選択された1以上の基材、本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤層ならびに鉱物基材から構成された接着複合材料が好ましい。

【0039】

2つの木質基材および本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着層から構成さ

10

20

30

40

50

れた接着複合材料は好ましい。

【0040】

また、ポリマー材料で接着されたコルク顆粒、コルクディスクおよび本発明のポリウレタンウレア分散体を含有する接着剤層から構成された接着複合材料も好ましい。

【実施例】

【0041】

パーセンテージは、以下の実施例においていずれの場合にも重量を参照し、部は重量部である。

【0042】

本発明を、以下、実施例に基づいてより詳細に説明する。湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度は、以下の方法により決定することができる。

【0043】

湿潤法の適用後の引張せん断強度の決定

決定は、1パック処方物（架橋剤を用いない）により行う。

【0044】

試験材料 / 試験片

ブナ材（かな仕上げ） / ブナ材（かな仕上げ）、寸法：40 × 20 × 5 mm

【0045】

接着および計測

接着剤分散体を、両方ブナ材試験片上へ、刷毛を用いて塗布する。接着表面は、10 × 20 mmである。2つの試験片を順に重ねて、72時間室温で5バール圧力下で接合する。

次いで、試験片を、室温で180度の角度で接着剤接合へ荷重をかけ、1分当たり100 mmの速度で引き離す。これに必要な力（=剥離強度、引張せん断強度）を計測する。決定は、5回行い、平均値を得る。

【0046】

用いた材料

Luphen（登録商標） D259U（BASF AG、ルートウィヒスハーフェン / ドイツ）：

ウレア基の低含有量（< 50 mmol / kg）および約40%の固形分を有する、ポリプロピレンオキシドポリエーテル、ジメチロールプロピオン酸およびトルエンジイソシアネートに基づくポリエーテル系ポリウレタン分散体。

【0047】

Dispercoll（登録商標） UXP 2643（Bayer Material Science AG、ルートウィヒスハーフェン / ドイツ）：

2000 g / モルの平均分子量を有するポリプロピレンオキシドポリエーテル、ジメチロールプロピオン酸、エチレンジアミンおよびトルエンジイソシアネートに基づくポリエーテル系ポリウレタン分散体。固形分は、約40%である。

【0048】

実施例1（本発明による）

240 g（239.5 mmol）のポリプロピレンオキシドジオール（OH価112、平均分子量1000 g / mol）およびジメチロールプロピオン酸25.7 g（191.6 mmol）を、60分間、100 °Cでおよび50 mbarで脱水する。70 °Cに冷却後、121.7 g（699.4 mmol）の2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートの80 : 20混合物を攪拌投入し、15分後に温度を90 °Cで一定にする。3時間後、4.60%のイソシアネート含有量に達する。該混合物を、アセトン69 gで希釈し、トリエチルアミン12.6 g（124.5 mmol）で10分間、50 °Cで塩にする（versalz）。次いで、該プレポリマー混合物を水750 gへ強く攪拌しながら添加し、1時間40 °Cで分散する。アセトンを蒸留により除去した後、微細粒子分散体を、33%の固形分で得る。

10

20

30

40

50

【0049】

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 kg 当たりの式 (I) で示される芳香族ウレア基の含有量：543 mmol

(計算：405.7 g 固体当たり 220.1 mmol ウレア基に相当する 440.2 mmol NCO)

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 kg 当たりのウレタン基の含有量：2363 mmol

(計算：405.7 g 固体当たりの 958.6 mmol)

合計：アニオン変性ポリウレタンウレア 1 kg 当たり 2906 mmol 芳香族ウレア基およびウレタン基

湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、6.7 N/mm² を与える。

10

【0050】

実施例 2 (本発明による)

240 g (239.5 mmol) のポリプロピレンオキシドジオール (OH 価 112、平均分子量 1000 g/mol) およびジメチロールプロピオン酸 25.7 g (191.6 mmol) を、60 分間、100 でおよび 50 mbar で脱水する。次いで、1,6-ヘキサンジオール 2.85 g (24.1 mmol) を添加し、該混合物を 15 分間 100 で均質化する。70 に冷却後、121.7 g (699.4 mmol) の 2,4-および 2,6-トルエンジイソシアネートの 80:20 混合物を攪拌投入し、15 分後に温度を 90 にて一定にする。4 時間後、4.91% のイソシアネート含有量に達する。該混合物を、アセトン 69 g で希釈し、トリエチルアミン 12.6 g (124.5 mmol) で 10 分間、50 で塩にする。次いで、該プレポリマー混合物を水 720 g へ強く攪拌しながら添加し、1 時間、40 にて分散する。アセトンを蒸留により除去した後、微細粒子分散体を、33% の固形分を得る。

20

【0051】

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 kg 当たりの式 (I) で示される芳香族ウレア基の含有量：606 mmol

(計算：402.85 g 固体当たり 244.2 mmol ウレア基に相当する 488.4 mmol NCO)

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 kg 当たりのウレタン基の含有量：2260 mmol

(計算：402.85 g 固体当たりの 910.4 mmol)

合計：アニオン変性ポリウレタンウレア 1 kg 当たり 2866 mmol 芳香族ウレア基およびウレタン基

湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、6.4 N/mm² を与える。

30

【0052】

実施例 3 (本発明による)

240 g (239.5 mmol) のポリプロピレンオキシドジオール (OH 価 112、平均分子量 1000 g/mol) およびジメチロールプロピオン酸 25.7 g (191.6 mmol) を、60 分間、100 でおよび 50 mbar で脱水する。次いで、1,6-ヘキサンジオール 11.4 g (96.5 mmol) を添加し、該混合物を 15 分間 100 で均質化する。70 に冷却後、121.7 g (699.4 mmol) の 2,4-および 2,6-トルエンジイソシアネートの 80:20 混合物を攪拌投入し、15 分後に温度を 90 にて一定にする。5 時間後、3.41% のイソシアネート含有量に達する。該混合物を、アセトン 70 g で希釈し、トリエチルアミン 12.6 g (124.5 mmol) で 10 分間、50 にて塩にする。次いで、該プレポリマー混合物を水 740 g へ強く攪拌しながら添加し、1 時間、40 にて分散する。アセトンを蒸留により除去した後、微細粒子分散体を、33% の固形分を得る。

40

【0053】

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 kg 当たりの式 (I) で示される芳香族ウレア基の含有量：418 mmol

(計算：411.4 g 固体当たり 171.8 mmol ウレア基に相当する 343.6 mmol NCO)

50

o l N C O)

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たりのウレタン基の含有量：2 5 6 5 m m o l
(計算：4 1 1 . 4 g 固体当たりの 1 0 5 5 . 2 m m o l)

合計：アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たり 2 9 8 3 m m o l 芳香族ウレア基およびウレタン基

湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、5 . 4 N / m m ² を与える。

【 0 0 5 4 】

実施例 4 (本発明による)

2 4 0 g (2 3 9 . 5 m m o l) のポリプロピレンオキシドジオール (O H 価 1 1 2 、
平均分子量 1 0 0 0 g / m o l) およびジメチロールプロピオン酸 2 5 . 7 g (1 9 1 .
6 m m o l) を、6 0 分間、1 0 0 でおよび 5 0 m b a r で脱水する。次いで、1 , 6
- ヘキサンジオール 2 2 . 8 g (1 9 2 . 9 m m o l) を添加し、該混合物を 1 5 分間 1
0 0 で均質化する。7 0 に冷却後、1 2 1 . 7 g (6 9 9 . 4 m m o l) の 2 , 4 -
および 2 , 6 - トルエンジイソシアネートの 8 0 : 2 0 混合物を攪拌投入し、1 5 分後に
温度を 9 0 にて一定にする。5 時間後、1 . 5 3 % のイソシアネート含有量に達する。
該混合物を、アセトン 2 7 3 g で希釈し、トリエチルアミン 1 2 . 6 g (1 2 4 . 5 m m
o l) で 1 0 分間、5 0 にて塩にする。次いで、該プレポリマー混合物を水 1 1 0 0 g
へ強く攪拌しながら添加し、1 時間、4 0 にて分散する。アセトンを蒸留により除去し
た後、微細粒子分散体を、3 0 % の固形分で得る。

【 0 0 5 5 】

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たりの式 (I) で示される芳香族ウレア基の含
有量：1 7 7 m m o l

(計算：4 2 2 . 8 g 固体当たり 7 5 . 0 m m o l ウレア基に相当する 1 5 0 . 0 m m o
l N C O)

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たりのウレタン基の含有量：2 9 5 4 m m o l
(計算：4 2 2 . 8 g 固体当たりの 1 2 4 8 . 8 m m o l)

合計：アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たり 3 1 3 1 m m o l 芳香族ウレア基お
よびウレタン基

湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、5 . 3 N / m m ² を与える。

【 0 0 5 6 】

実施例 5 (本発明による)

2 4 0 g (2 3 9 . 5 m m o l) のポリプロピレンオキシドジオール (O H 価 1 1 2 、
平均分子量 1 0 0 0 g / m o l) およびジメチロールプロピオン酸 2 5 . 7 g (1 9 1 .
6 m m o l) を、6 0 分間、1 0 0 でおよび 5 0 m b a r で脱水する。次いで、1 , 6
- ヘキサンジオール 5 . 7 g (4 8 . 2 m m o l) を添加し、該混合物を 1 5 分間 1 0 0
で均質化する。7 0 に冷却後、1 2 1 . 7 g (6 9 9 . 4 m m o l) の 2 , 4 - およ
び 2 , 6 - トルエンジイソシアネートの 8 0 : 2 0 混合物を攪拌投入し、1 5 分後に温度
を 9 0 にて一定にする。3 . 5 時間後、4 . 3 0 % のイソシアネート含有量に達する。
該混合物を、アセトン 7 0 g で希釈し、トリエチルアミン 1 2 . 6 g (1 2 4 . 5 m m o
l) で 1 0 分間、5 0 にて塩にする。次いで、該プレポリマー混合物を水 7 3 0 g へ強
く攪拌しながら添加し、1 時間、4 0 にて分散する。アセトンを蒸留により除去した後
、微細粒子分散体を、3 3 % の固形分で得る。

【 0 0 5 7 】

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たりの式 (I) で示される芳香族ウレア基の含
有量：5 0 9 m m o l

(計算：4 0 6 . 8 6 g 固体当たり 2 0 7 . 2 m m o l ウレア基に相当する 4 1 4 . 4 m
m o l N C O)

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たりのウレタン基の含有量：2 4 1 9 m m o l
(計算：4 0 6 . 8 6 g 固体当たりの 9 8 4 . 4 m m o l)

合計：アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たり 2 9 2 8 m m o l 芳香族ウレア基お

よびウレタン基

湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、 5.3 N/mm^2 を与える。

【0058】

実施例6（比較）：

実施例1からのポリウレタン分散体の代わりに、Luphen D259Uを用いる。湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、 2.6 N/mm^2 を与える。

【0059】

実施例7（比較）：

実施例1からのポリウレタン分散体の代わりに、Dispercoll UX P 2643を用いる。湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、 2.6 N/mm^2 を与える。

10

【0060】

実施例8（比較）：

324 g (323.4 mmol) のポリプロピレンオキシドジオール (OH価112、平均分子量1000 g/mol) およびジメチロールプロピオン酸29.55 g (220.3 mmol) を、60分間、100 でおよび50 mbar で脱水する。次いで、1,6-ヘキサンジオール5.7 g (48.2 mmol) を添加し、該混合物を15分間100 で均質化する。70 に冷却後、121.7 g (699.4 mmol) の2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートの80:20混合物を攪拌投入し、15分後に温度を90 にて一定にする。4時間後、1.69%のイソシアネート含有量に達する。該混合物を、アセトン160 gで希釈し、トリエチルアミン14.49 g (143.2 mmol) で10分間、50 にて塩にする。次いで、該プレポリマー混合物を水1050 gへ強く攪拌しながら添加し、1時間、40 にて分散する。アセトンを蒸留により除去した後、微細粒子分散体を、34%の固形分で得る。

20

【0061】

アニオン変性ポリウレタンウレア1 kg当たりの式(I)で示される芳香族ウレア基の含有量：217 mmol

(計算：495.44 g 固体当たり107.5 mmol ウレア基に相当する215.0 mmol NCO)

アニオン変性ポリウレタンウレア1 kg当たりのウレタン基の含有量：2389 mmol

30

(計算：495.44 g 固体当たりの1183.8 mmol)

合計：アニオン変性ポリウレタンウレア1 kg当たり2606 mmol 芳香族ウレア基およびウレタン基

湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、 3.3 N/mm^2 を与える。

【0062】

実施例9（比較）：

288.3 g (287.8 mmol) のポリプロピレンオキシドジオール (OH価112、平均分子量1000 g/mol) およびジメチロールプロピオン酸25.7 g (191.6 mmol) を、60分間、100 でおよび50 mbar で脱水する。70 に冷却後、121.7 g (699.4 mmol) の2,4-および2,6-トルエンジイソシアネートの80:20混合物を攪拌投入し、15分後に温度を90 にて一定にする。3時間後、4.00%のイソシアネート含有量に達する。該混合物を、アセトン77 gで希釈し、トリエチルアミン12.6 g (124.5 mmol) で10分間、50 にて塩にする。次いで、該プレポリマー混合物を水810 gへ強く攪拌しながら添加し、1時間、40 にて分散する。アセトンを蒸留により除去した後、微細粒子分散体を、33%の固形分で得る。

40

【0063】

アニオン変性ポリウレタンウレア1 kg当たりの式(I)で示される芳香族ウレア基の含有量：491 mmol

(計算：448.3 g 固体当たり220.0 mmol ウレア基に相当する440.0 mmol NCO)

50

o 1 N C O)

アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たりのウレタン基の含有量 : 2 1 3 9 m m o l

(計算 : 4 4 8 . 3 g 固体当たりの 9 5 8 . 8 m m o l)

合計 : アニオン変性ポリウレタンウレア 1 k g 当たり 2 6 3 0 m m o l 芳香族ウレア基およびウレタン基

湿潤接着法を適用した後の引張せん断強度の決定は、4 . 0 N / m m ² を与える。

【 0 0 6 4 】

実施例に見られる通り、本発明によるポリエーテル系ポリウレタンおよびポリウレタンウレア分散体は、木材接着用の 1 パック接着剤として用いた場合、著しく向上した引張せん断強度をもたらす。実施例 1) ~ 5) では、これらの値は、5 . 3 および 6 . 7 N / m m ² の間である。他方、先行技術に対応する比較例 6) ~ 9) に見出される値は、2 . 6 および 4 . 0 N / m m ² の間である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08G18/08	C08G18/12	C08G18/76 C09J175/08
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J		
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		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 08 561 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 30 September 1999 (1999-09-30) page 3, line 43 - page 4, line 2 page 4, lines 55-59; example I.1; tables I,II claims 2-5	1-12
X	DE 40 11 455 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 10 October 1991 (1991-10-10) page 5, lines 2-29 page 7, line 37 - page 8, line 45; claims 1,2,8-11,14,16,17	1-12
A	US 3 835 081 A (REMLEY K) 10 September 1974 (1974-09-10) the whole document	1-12
	----- -/--	
<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 : *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 16 March 2010		Date of mailing of the international search report 25/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Krätzschmar, Ulrike

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2009/007804

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 615 988 A (BASF AG [DE]) 21 September 1994 (1994-09-21) cited in the application the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007804

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19908561	A1	30-09-1999	AT 398160 T	15-07-2008
			AU 742730 B2	10-01-2002
			AU 3145499 A	18-10-1999
			BR 9909090 A	05-12-2000
			CA 2326119 A1	30-09-1999
			CN 1295603 A	16-05-2001
			CZ 20003548 A3	16-05-2001
			WO 9948989 A1	30-09-1999
			EP 1073696 A1	07-02-2001
			ES 2307334 T3	16-11-2008
			HU 0101328 A2	28-12-2001
			JP 2002507655 T	12-03-2002
			NO 20004777 A	25-09-2000
			PL 342943 A1	16-07-2001
			PT 1073696 E	31-07-2008
			RU 2239646 C2	10-11-2004
			TR 200002388 T2	21-11-2000
			TW 448224 B	01-08-2001
			US 6417261 B1	09-07-2002
			ZA 200005095 A	17-04-2001
DE 4011455	A1	10-10-1991	AT 121106 T	15-04-1995
			AU 646250 B2	17-02-1994
			AU 7564191 A	30-10-1991
			CA 2080369 A1	10-10-1991
			WO 9115529 A1	17-10-1991
			EP 0526472 A1	10-02-1993
			ES 2071304 T3	16-06-1995
			IE 911158 A1	09-10-1991
			JP 5505840 T	26-08-1993
			NZ 237707 A	27-09-1993
			PT 97269 A	31-01-1992
			US 5270433 A	14-12-1993
			ZA 9102597 A	24-12-1991
US 3835081	A	10-09-1974	CA 1000431 A1	23-11-1976
			NL 7302704 A	29-01-1974
EP 0615988	A	21-09-1994	AU 678203 B2	22-05-1997
			AU 5776994 A	15-09-1994
			DE 4308079 A1	15-09-1994
			ES 2105377 T3	16-10-1997
			JP 6340860 A	13-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007804

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08G18/08	C08G18/12	C08G18/76 C09J175/08
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 08 561 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 30. September 1999 (1999-09-30) Seite 3, Zeile 43 - Seite 4, Zeile 2 Seite 4, Zeilen 55-59; Beispiel I.1; Tabellen I,II Ansprüche 2-5	1-12
X	DE 40 11 455 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 10. Oktober 1991 (1991-10-10) Seite 5, Zeilen 2-29 Seite 7, Zeile 37 - Seite 8, Zeile 45; Ansprüche 1,2,8-11,14,16,17	1-12
A	US 3 835 081 A (REMLEY K) 10. September 1974 (1974-09-10) das ganze Dokument	1-12
	----- -/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
16. März 2010		25/03/2010
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Krätzschar, Ulrike

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/007804

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 615 988 A (BASF AG [DE]) 21. September 1994 (1994-09-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19908561	A1	30-09-1999	AT 398160 T 15-07-2008
			AU 742730 B2 10-01-2002
			AU 3145499 A 18-10-1999
			BR 9909090 A 05-12-2000
			CA 2326119 A1 30-09-1999
			CN 1295603 A 16-05-2001
			CZ 20003548 A3 16-05-2001
			WO 9948989 A1 30-09-1999
			EP 1073696 A1 07-02-2001
			ES 2307334 T3 16-11-2008
			HU 0101328 A2 28-12-2001
			JP 2002507655 T 12-03-2002
			NO 20004777 A 25-09-2000
			PL 342943 A1 16-07-2001
			PT 1073696 E 31-07-2008
			RU 2239646 C2 10-11-2004
			TR 200002388 T2 21-11-2000
			TW 448224 B 01-08-2001
			US 6417261 B1 09-07-2002
			ZA 200005095 A 17-04-2001
DE 4011455	A1	10-10-1991	AT 121106 T 15-04-1995
			AU 646250 B2 17-02-1994
			AU 7564191 A 30-10-1991
			CA 2080369 A1 10-10-1991
			WO 9115529 A1 17-10-1991
			EP 0526472 A1 10-02-1993
			ES 2071304 T3 16-06-1995
			IE 911158 A1 09-10-1991
			JP 5505840 T 26-08-1993
			NZ 237707 A 27-09-1993
			PT 97269 A 31-01-1992
			US 5270433 A 14-12-1993
			ZA 9102597 A 24-12-1991
US 3835081	A	10-09-1974	CA 1000431 A1 23-11-1976
			NL 7302704 A 29-01-1974
EP 0615988	A	21-09-1994	AU 678203 B2 22-05-1997
			AU 5776994 A 15-09-1994
			DE 4308079 A1 15-09-1994
			ES 2105377 T3 16-10-1997
			JP 6340860 A 13-12-1994

フロントページの続き

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

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(74)代理人 100172605

弁理士 上田 郁子

(72)発明者 ハラルト・クラウス

ドイツ 5 1 3 7 1 レーフエルクーゼン、オイレンカンブ 1 3 番

(72)発明者 ヴォルフガング・アルント

ドイツ 4 1 5 4 2 ドルマゲン、ヒンデンブルクシュトラッセ 1 2 ツェー番

(72)発明者 ヴォルフガング・ヘンニング

ドイツ 5 2 3 7 2 クロイツアウ、ホエッシュシュトラッセ 3 番

(72)発明者 トーマス・ミュンツマイ

ドイツ 4 1 5 3 9 ドルマゲン、ロベルト - コッホ - シュトラッセ 2 1 番

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA04 CA22 CB03 CB04 CB07 CB08 CC02 CC03 CE01

DA01 DB04 DB07 DG04 HA01 HA07 HB07 HC12 HC61 HC71

JA42 KA01 KB02 KD02 KE02 LA16 QA01 QC05 RA08

4J040 EF051 EF052 EF081 EF082 EF091 EF092 EF131 EF132 EF281 EF282

JA03 MA01 MA05 MA08