

(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2010-539311

(P2010-539311A)

(43) 公表日 平成22年12月16日(2010.12.16)

(51) Int.Cl.

C08L 83/08 (2006.01)
C09D 183/06 (2006.01)
C09D 183/07 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01)

F 1

C08L 83/08
C09D 183/06
C09D 183/07
C08L 83/06
C08G 77/26

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 038
4 J 246

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2010-525336 (P2010-525336)
(86) (22) 出願日 平成20年9月17日 (2008.9.17)
(85) 翻訳文提出日 平成22年5月20日 (2010.5.20)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2008/062361
(87) 國際公開番号 WO2009/040281
(87) 國際公開日 平成21年4月2日 (2009.4.2)
(31) 優先権主張番号 102007045186.7
(32) 優先日 平成19年9月21日 (2007.9.21)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(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
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属表面のための残留物不含の膜形成性シランベース水性シーリング系

(57) 【要約】

本発明は、アミノ官能基及びビニルジヒドロキシアルキル官能基及び/又はエポキシ官能基を有するほぼ完全に加水分解された水溶性のポリシロキサンを含有する、金属表面を被覆するための組成物、その製造方法、金属表面を被覆するための前記組成物の使用、並びに前記組成物で処理された金属部材、特にブレーキキャリパーに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミノ官能基及びビシナルのジヒドロキシアルキル官能基及び／又はエポキシ官能基を有するほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサン、水、場合によっては酸の含量及び／又は場合によっては助剤を含有し、かつほぼ完全に有機溶剤不含であり、かつその際、ポリシロキサン中のそれぞれのケイ素は少なくとも1個の官能基を有している、金属表面を被覆するための組成物。

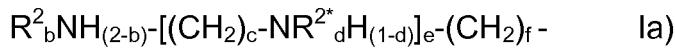
【請求項 2】

ポリシロキサンが、

一般式 I a

10

【化 1】



[式中、b = 0、1または2であり、1 c 6であり、d = 0または1であり、0 e 6であり、1 f 6であり、かつ、R²及び／又はR^{2*}はベンジル基又はビニル基に相当する]のアミノ官能基を有し、かつ、

ビシナルのジヒドロキシアルキル官能基又はエポキシ官能基として、グリシドキシプロピル基、3 - (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシリル) - エチル基又は2 - (3 , 4 - ジヒドロキシシクロヘキシリル) - エチル基を有し、かつ、

場合による他の官能基として、1 ~ 16個の炭素原子を有する直鎖、分枝及び／又は環式のアルキル基及び／又はアルケニル基を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

pH値が8より大きい、請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項 4】

ポリシロキサン含量が0 . 5 ~ 20質量%である、請求項1から3までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 5】

コロイド及び／又はシリケート不含である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 6】

ポリシロキサンが、層を形成しながら金属表面と架橋する、請求項1から5までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 7】

ポリシロキサンが、Cr(III)化合物と架橋する、請求項6に記載の組成物。

【請求項 8】

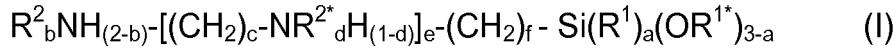
形成された層が、粒子状の残留物不含である、請求項6又は7に記載の組成物。

【請求項 9】

ほぼ完全に加水分解されたアミノ官能性シロキサンと、ビシナルのジヒドロキシアルキル官能性及び／又はエポキシ官能性シロキサンを反応することを含み、その際、アミノ官能性シロキサンは、

一般式 I

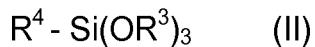
【化 2】



[式中、a = 0または1であり、b = 0、1又は2であり、1 c 6であり、dは0又は1であり、0 e 6であり、1 f 6であり、かつ、R²及び／又はR^{2*}はベンジル基又はビニル基であり、かつR¹及び／又はR^{1*}はメチル基、エチル基、プロピル基又は

50

イソプロピル基に相当する]のアミノアルキルアルコキシシラン A モルを、
場合によっては、一般式 I I
【化 3】



[式中、R⁴は1～16個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環式アルキル基又はアルケニル基であり、かつR³はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基に相当する]のアルキルアルコキシシラン及び/又はアルケニルアルコキシシラン B モルと、0

A / B 2 のモル比で、水の存在下及び場合によっては酸の存在下で反応させ、かつすでに存在するか又は形成されたアルコールを除去することに基づくものであって、かつ、ビシナルのジヒドロキシ官能性及び/又はエポキシ官能性シロキサンは、一般式 I I I
【化 4】



[式中、g = 0 又は 1 であり、かつ R⁵ はグリシジルオキシプロピル基、3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチル基又は 2 - (3, 4 - ジヒドロキシシクロヘキシル) - エチル基であり、R⁶ はメチル基又はエチル基であり、かつ R^{6*} はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基に相当する]のグリシジルオキシプロピル基又は 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチル基で置換されたアルコキシシランを、水 / 酸混合物の存在下で反応させ、かつ、すでに存在するか又は形成されたアルコールの除去に基づくものである、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の組成物の製造方法。

【請求項 1 0】

アミノ官能性シロキサンとビシナルのジヒドロキシアルキル官能性及び/又はエポキシ官能性シロキサンとの比が 1 : 4 ~ 4 : 1 である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

pH 値が 8 より大きい、請求項 9 又は 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

pH 値が 8.5 ~ 10 である、請求項 9 から 1 1 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 3】

請求項 9 から 1 2 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得られた組成物。

【請求項 1 4】

ほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサンを含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の組成物において、一般式 I 及び I I I 及び場合によっては I I のシランから誘導された、一般式 I V

【化 5】



[式中、R^{1*}、R³ 及び/又は R^{6*} は水素であり、R¹ はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、R⁴ は互いに独立して 1 ~ 16 個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環式のアルキル基及び/又はアルケニル基であり、R⁶ はメチル又はエチルであり、

R⁸ は R⁵ から誘導され、その際、R⁵ はグリシジルオキシプロピル基、3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチル基又は 2 - (3, 4 - ジヒドロキシシクロヘキシル) - エチル基に相当し、かつ R⁷ はアミノ官能基

10

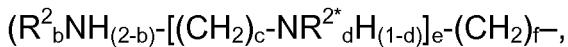
20

30

40

50

【化6】



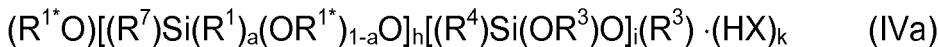
(式中、 $b = 0$ 、 1 又は 2 であり、 $c = 6$ であり、 $d = 0$ 又は 1 であり、 $e = 6$ 、 $f = 6$ であり、かつ R^2 及び/又は R^{2*} はベンジル基又はビニル基に相当する)であり、 $a = 0$ 又は 1 であり、 $g = 0$ 又は 1 であり、 $h = 6$ であり、 $i = 6$ であり、 $j = 6$ であり、かつ $0 \leq k \leq 6$ であり、 HX は酸を示し、 X は無機又は有機の酸基である]のポリシロキサンを含み、かつ当該組成物はほぼ有機溶剤不含である、請求項1から8までのいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】

10

第1成分及び第2成分から成るシーリング系を含有するキットにおいて、第1成分が、一般式I及び場合によっては一般式IIのシランから誘導された、一般式IVa

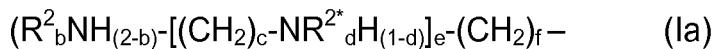
【化7】



[式中、 R^{1*} 及び R^3 が水素であり、 R^1 がメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、かつ R^4 は互いに独立して1~16個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環式のアルキル基及び/又はアルケニル基に相当し、かつ R^7 が一般式Ia

【化8】

20



(式中、 $b = 0$ 、 1 又は 2 であり、 $c = 6$ であり、 $d = 0$ 又は 1 であり、 $e = 6$ であり、 $f = 6$ であり、かつ、 R^2 及び/又は R^{2*} はベンジル基又はビニル基に相当する)のアミノ官能基から誘導され、 $a = 0$ または 1 であり、 $g = 6$ であり、 $h = 6$ であり、 $i = 6$ であり、かつ $0 \leq k \leq 6$ であり、 HX は酸を示し、その際、 X は無機又は有機の酸基である]のほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサンを含み、かつ当該組成物は、ほぼ有機溶剤不含であり、かつ、第2成分は、一般式IIIのシランから誘導された、一般式IVb

【化9】

30



[式中、 R^{6*} は水素であり、かつ R^6 はメチル又はエチルに相当し、かつ R^5 はグリジルオキシプロピル基、3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-プロピル基、2-(3,4-エボキシ-シクロヘキシリ)エチル基又は2-(3,4-ジヒドロキシシクロヘキシリ)エチル基から誘導され、 $g = 0$ 又は 1 であり、 $j = 1$ である]のほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサンを含み、かつ当該組成物は、ほぼ有機溶剤不含である、第1成分及び第2成分から成るシーリング系を含有するキット。

【請求項16】

40

金属表面の処理、改質化又は被覆のための、請求項1から8又は13又は14のいずれか1項に記載の組成物の使用。

【請求項17】

金属表面が、Cr(III)化合物を含有する、請求項16に記載の使用。

【請求項18】

請求項1から8又は13又は14までのいずれか1項に記載の組成物で金属部材を処理又は改質化することによる、金属部材の製造方法。

【請求項19】

部材が、Cr(III)化合物をその表面に有する、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

50

部材が、ブレーキキャリパーである、請求項 18 又は 19 に記載の方法。

【請求項 21】

請求項 18 から 20 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得られたブレーキキャリパー。

【請求項 22】

ポリシロキサンとアミノ官能基及び / 又はビシナルのジヒドロキシアルキル官能基及び / 又はエポキシ官能基との架橋に基づく被覆を有する、金属表面を有する部材。

【請求項 23】

被覆が、Cr (III) 化合物を含有する表面と架橋されている、請求項 22 に記載の構成部材。

10

【請求項 24】

アグレッシブな液体中で操作される、請求項 22 又は 23 に記載の構成部材。

【請求項 25】

液体が、石油誘導体、シリコーン、グリコール、DOT3、DOT4 及び / 又はこれら液体の混合物を含む、請求項 24 に記載の構成部材。

【請求項 26】

ポリシロキサンとアミノ官能基及びビシナルのジヒドロキシアルキル官能基及び / 又はエポキシ官能基との架橋に基づく被覆を有する、ブレーキキャリパー。

【請求項 27】

被覆が、Cr (III) 化合物を含有する表面と架橋されている、請求項 26 のブレーキキャリパー。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属表面を被覆するための組成物に関し、この場合、この組成物は、アミノ官能基及びビシナルのジヒドロキシアルキル官能基及び / 又はエポキシ官能基を有する、ほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサンを含有するものであり、その製造方法、金属表面を処理するための当該組成物の使用、さらにはこれにより処理された部材、特に、ブレーキキャリパー (Bremssättel) に関する。

【0002】

金属被覆された、特に亜鉛又は亜鉛合金で被覆された部材はしばしば不動態化され、かつ引き続いてシーリングされる。シーリング材として、水ガラス、有機化合物、たとえばアクリレート、ポリウレタン又はさらにはエポキシド、並びにチタン酸エステル、チタンキレート又はさらにはシランこれらの混合物を使用することができる。シランは、通常、チタン酸エステルとの混合物の形で、有機溶剤混合物中で使用され、この場合、これは、たとえばDE 41 38 218 A1に記載されている。

30

【0003】

DE 198 14 605 A1は、コロイダルシリカおよび / またはコロイダルシリケートの存在下で、シラン誘導体をベースとする水性シーリング材に関する。

【0004】

DE 10 2004 037 045 A1では、同様に、グリシジルオキシプロピルアルコキシシラン、水性シリカゾル、有機酸及び架橋剤の反応をベースとする水性組成物が開示されている。

40

【0005】

前記シーリング材の欠点は、アグレッシブな溶剤、たとえばグリコールに対してのその化学的耐性の欠如であるか、あるいは、シラン系硬化による研磨残留物の形成である。有機溶剤の使用は、種々の理由から望ましくない。溶剤含有シーリング系の加工の際には、VOC 基準、増加した燃焼リスク並びに健康上のリスクについて言及され、これは特に、たとえば高められた温度で架橋をおこなう際に、その増加した揮発性によって引き起こされる。

【0006】

50

有機ベース系の化学的耐性の欠如により、前記のアグレッシブな溶剤中で操作される部材への使用を排除してきた。これに関する例は、グリコールをベースとする系中で操作されるブレーキキャリパーである。

【0007】

しかしながらさらに、水ガラス又はコロイダルシリカ、たとえばシリカゾルベースの系の使用による粉末状残留物は、それにより封止される部材の後の使用において問題が生じるものであり、かつその寿命を短縮させる。さらに、水ガラスをベースとするシーリング材は、いわゆる自浄作用 (Selbheilungseffekt) を示さない。

【0008】

これらの課題に基づいて、水性シラン系をベースとする金属表面のためのシーリング系を開発し、この場合、この系は、粒子状残留物を形成することなく、かつ高い化学的耐性を示す。さらに当該系は、有機溶剤不含でなければならない。

10

【0009】

当該課題は、本願請求項に係る発明により解決された。

【0010】

金属表面を被覆するための本発明によるシーリング系は、アミノ官能基及びビシナルのジヒドロキシアルキル官能基及び／又はエポキシ官能基を有するほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサンを含有し、かつ、水、場合によっては酸の含量及び／又は場合によっては助剤を含有し、かつ、その際、当該ポリシロキサン中のそれぞれのケイ素は、少なくとも1個の官能基を有し、特に当該組成物は、ほぼ有機溶剤不含である。特に好ましい組成物は、アミノ官能基及びビシナルのジヒドロキシ官能基及びこれから誘導された基を有するほぼ完全に加水分解されたポリシロキサン、水、場合によっては酸の含量及び／又は少なくとも1種の助剤をベースとし、その際、当該ポリシロキサン中のそれぞれのケイ素は、少なくとも1個の官能基を有し、かつ当該組成物はほぼ有機溶剤不含である。特に、当該組成物は、四官能性シロキサン不含である。好ましくは、本発明による水性組成物のポリシロキサンは、アルコキシ基不含であり、かつシラノール基を有する官能性シロキサンとして存在する。ほぼ有機溶剤不含とは、これに関してさらにアルコールが挙げられるが、有機溶剤の含量が5質量%を下廻り、好ましくは1質量%を下廻り、特に好ましくは0.5質量%を下廻り、それどころか0.1質量%を下廻る場合の組成物であると解される。ジヒドロキシアルキル官能基とは、さらにジヒドロキシアルキルエーテル官能基であると理解される。

20

【0011】

本発明によるポリシロキサンは、アミノ官能基を介して金属表面あるいは金属不動態層と反応又は架橋することができると考えられ、特にアミノ官能性ポリシロキサンは、酸化クロム(II)化合物と反応することができると考えられる。特に有利には、ジアミノ官能性化合物、特にN-2-アミノエチル-3-アミノプロピル官能性シランを架橋する。さらに、たとえばポリシロキサンは、シラノール官能基を介して、金属表面または不動態層上で相当するヒドロキシ官能基との縮合反応を生じうる。

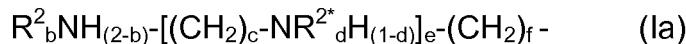
30

【0012】

本発明の実施態様によれば、ポリシロキサンは組成物中で、一般式Ia

40

【化1】



[式中、b = 0、1または2であり、1 c 6であり、d = 0または1であり、0 e 6、特にe = 0または1であり、1 f 6であり、かつ、R²及び／又はR^{2*}はベンジル基又はビニル基に相当する]のアミノ官能基を有し、特に、当該ポリシロキサンは、他の官能基として、1~16個の炭素原子を有する直鎖、分枝及び／又は環式のアルキル基又はアルケニル基、特にビニル基を有し、その際、アルキル基としてメチル、エチル、プロピル及び／又はn-オクチルが好ましく、及び／又は当該ポリシロキサンはビシナルのジヒドロキシアルキル官能基又はエポキシ官能基として、グリシドキシプロピル基、

50

3 - (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基、 2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチル基又は 2 - (3 , 4 - ジヒドロキシシクロヘキシル) - エチル基を示す。本発明による組成物は、シロキサンと N - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピル基及びケイ素におけるメチル基との反応、並びに、シロキサンとグリシドキシプロピル基及び / または特に 3 - (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基との反応に基づくポリシロキサンを含有する。アミノ官能性シロキサンは、N - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン及びメチルトリエトキシシランとの、水及び場合によっては酸の存在下での反応及び引き続いてアルコールの除去によって得ることができる。

【 0 0 1 3 】

他のアミノ官能性シロキサンは、たとえば 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシランの反応、あるいは、3 - アミノプロピルトリエトキシシランとアルキル官能性アルコキシシラン、たとえばメチルトリエトキシシランとの反応、あるいは、アミノプロピルトリエトキシシランとビニル官能性アルコキシシランとの反応、この場合、これは、水及び場合によっては酸の存在下であり、かつ、引き続いてのアルコールの除去によるものをベースとする。

【 0 0 1 4 】

相應して、3 - グリシジルオキシプロピル基及び / または特に 3 - (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基で置換されたシロキサンは、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランまたは 3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランを、水 / 酸 - 混合物の存在下で加水分解及び縮合し、かつ引き続いてアルコールを除去することによって得ることができる。

【 0 0 1 5 】

形成されたアミノ官能性及び 3 - (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル官能性及び / または 3 - グリシドキシプロピル官能性の、水溶性のシロキサンは、互いに反応して、水溶性ポリシロキサンを含有する本発明による組成物を生じる。

【 0 0 1 6 】

好ましい組成物は、Hydrosile 2776 (ジアミノアルコキシシランとメチルアルコキシシランとの共縮合物) 、Hydrosil 2781 (アミノアルコキシシランとビニルアルコキシシランとの共縮合物) 、Hydrosil 2627 (アミノアルコキシシランとアルキルアルコキシシランとの共縮合物) 及び / 又は Hydrosil 1151 (アミノプロピルトリアルコキシシランからの生成物) と、Hydrosilen 2926 (エポキシアルコキシシラン) 及び / 又は 2759 (添加剤としてグリコールを有するエポキシアルコキシシランからの生成物) を反応させることに基づく (すべて Desussa 社) 。これらの生成物又は縮合物は、適した溶剤中で、水の存在下で、かつ場合によっては酸の存在下で相当するシランと反応させ、かつ引き続いて加水分解アルコール及び場合により存在する有機溶剤を除去することにより製造することができ、例えば、これは、EP 0953591 A1 中で例示的に記載されており、かつその開示内容は、すべて本願発明の内容に含まれる。

【 0 0 1 7 】

好ましい組成物は、さらに 8 より大きい pH 値、特に 8 ~ 10 、特に好ましくは 8 . 5 ~ 10 を示し、特に pH 値の調整は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物の添加により実施されるものではない。したがって組成物は、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物不含である。さらに、当該組成物が、金属表面への使用に関して定められた、特に有利なポリシロキサン含量を有することは好ましい。それというのも、このポリシロキサン含量によってのみ、透明な、ひび割れのない及び / 又は粒子不含の被覆の形成を実現することができるからである。組成物中におけるポリシロキサンのこの含量は、0 . 5 ~ 20 質量 % 、特に 1 . 5 ~ 10 質量 % 、特に好ましくは 2 . 5 ~ 5 質量 % である。

【 0 0 1 8 】

すでに冒頭で挙げているように、被覆中の粒子残留物は、それにより被覆された部材の後の使用における寿命を制限するものである。したがって、アミノ官能基及びビシナルの

10

20

30

40

50

ジヒドロキシアルキル官能基および／またはエポキシ官能基を有するポリシロキサンを含有する組成物がコロイドおよび／またはシリケート不含であることは、特に好ましい。コロイド不含とは、当該組成物が、シリカゴル不含、すなわち、コロイド状の非晶質シリカ不含である場合と判断される。特に、組成物は、400～1000 nmの範囲の粒子を有するコロイド不含であり、特に、組成物中の粒子が35 nmを下回るか、および／または0.5～35 nmであるか、特に好ましくは0.5～25 nmである。粒度分布の測定は、公知の方法を用いて、レーザー回折(Coulter LS 粒度測定装置)により実施することができる。

【0019】

この組成物は、透明な液体として存在している。さらに得られた組成物は、本発明による混合物中で、特に、相当するポリシロキサン含量を用いて、室温で数ヶ月に亘って安定であり、かつ加工可能である。たとえば、アミノ官能基で置換されたシロキサンをベースとする浴組成物中に、通常の金属処理溶液を用いて処理された金属性の部材を浸漬する場合には、数時間内に組成物中に沈澱を形成し、これによりほぼ使用不可能となる。希釈された水性混合物中のグリシドキシプロピルアルコキシランの単独使用の場合には、本発明による混合物を使用した場合よりも、顕著に低い腐蝕保護しか達成しえない。

【0020】

本発明による組成物は、金属表面、不動態、特にCr(III)含有不動態、特に好ましくはCr(III)酸化物を有する不動態上の腐蝕保護膜としての、化学的に特に耐性的層を形成するために開発された。化学的耐性は、アグレッシブな溶剤、たとえばブレキ液中で操作しなければならない部材に関して、部材の寿命を改善するために特に重要である。さらに、強い摩擦又は研磨プロセスにさらされる部材の場合には、被覆はすばやく引き裂かれるか、あるいは、完全に破壊されることが生じる。金属、たとえば鉄含有部材の腐蝕保護は、一般に、卑金属、例えば鉄を、被覆金属、たとえば亜鉛又は亜鉛合金、たとえばZn-Fe、Zn-Co又はZn-Ni合金で被覆し、引き続いて不動態化することにより実施する。不動態化は、一般に、コバルト(Co)含有Cr(III)-酸化物を用いて生じさせ、そこで被覆金属からの亜鉛が溶解されうる。引き続いて、この層系をシーリングするためにさらに本発明による組成物を塗布し、ポリシロキサンをクロムIII含有不動態皮膜、特に好ましくはCr(III)酸化物と化学的に架橋させることによって、ここで、さらにCo化合物及びZn化合物を溶解することができ、化学的及び機械的に最大の耐性を有する層を形成する。

【0021】

本発明による組成物中のポリシロキサンは、縮合されたアミノ官能性シロキサンおよびビシクナルのジヒドロキシアルキル官能性シロキサンをベースとし、場合によつてはさらにアミンを有し、ジオールと混合物中で反応させる。これらのポリシロキサンは、ポリシロキサン側で、たとえばアミノ官能基を介して金属表面とおよび／またはシラノール基を介してヒドロキシ基と、縮合反応下で反応または架橋し、かつ強い化学的架橋を形成させ、ならびに金属表面を有する層を形成し、すなわち、本発明によるポリシロキサンは層を形成しながら金属表面と架橋する。これに関して特に好ましくは、ポリシロキサンをCr(III)化合物と架橋させ、特に好ましくはCr(III)酸化物と架橋させる。特に、アミノ官能性シロキサンをベースとする化合物と、酸化クロム(III)化合物とを反応させる。この方法で、化学的および機械的に最大限安定化された被覆が得られ、この場合、これは、持続的な腐蝕保護が認められる。具体的な例において、当該保護機序は、不動態層上にオルガノシリケート様腐蝕保護層を形成することから成る。これに関して、特に好ましくはこの層が粒子状の残留物を有しないことである。粒子状の残留物とは、コロイド状の、すなわちシリカゴル(SiO₂)および／または無機シリケート、たとえばリチウムポリシリケートであると理解され、特にそれが固体粒子の場合には、400～1000 nm、特に好ましくは40 nmを上回る大きさを示す。

【0022】

さらに当該組成物は、他の添加剤又は助剤を有してもよい。したがって、染料、耐

10

20

30

40

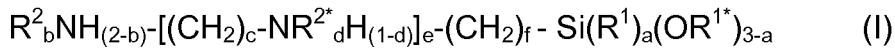
50

摩擦剤、架橋剤、消泡剤、緩衝剤又は有機バインダの添加が可能である。

【0023】

さらに本発明の対象は、本発明による組成物を製造する方法である。この方法は、ほぼ完全に加水分解されたアミノ官能性シロキサンと、エポキシ官能性および／またはビシナルのジヒドロキシアルキル官能性シロキサンとの反応を包含し、その際、アミノ官能性シロキサンは、一般式(I)

【化2】

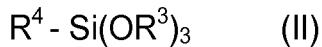


10

[式中、a = 0 または 1 であり、b = 0、1 又は 2 であり、1 ≤ c ≤ 6 であり、d は 0 又は 1 であり、0 ≤ e ≤ 6 であり、特に e = 0 又は 1 であり、1 ≤ f ≤ 6 であり、かつ、R² 及び／R^{2*} はベンジル基又はビニル基であり、かつ R¹ 及び／又は R^{1*} はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基に相当する] のアミノアルキルアルコキシシラン A モルを、

場合によっては、一般式 II

【化3】



20

[式中、R⁴ は 1 ~ 16 個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環式アルキル基又はアルケニル基であり、特にビニル基であり、かつ R³ はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基に相当する] のアルキルアルコキシシラン及び／又はアルケニルアルコキシシラン B モルと、0 < A / B ≤ 2 のモル比で、水及び場合によっては酸の存在下で、特に、アルカリで、11 を下廻る pH 値で、好ましくは pH 値 8 ~ 11 で、特に好ましくは 8.5 ~ 10.0 及び殊に好ましくは 9.0 ~ 10.0 で反応させ、かつすでに存在するか又は形成されたアルコールを除去することに基づき、

かつ、ビシナルのジヒドロキシ官能性及び／又はエポキシ官能性シロキサンは、一般式 III

【化4】



30

[式中、g = 0 又は 1 であり、かつ R⁵ は 3 - グリシジルオキシプロピル基、3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基、2 - (3, 4 - ジヒドロキシクロヘキシル) - エチル基又は 2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチル基であり、R⁶ はメチル基又はエチル基であり、かつ R^{6*} はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基に相当する] のグリシジルオキシプロピル基、3 - (2, 3 - ジヒドロキシプロポキシ) - プロピル基、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチル基及び／又は 2 - (3, 4 - ジヒドロキシシクロヘキシル) - エチル基で置換されたアルコキシシランを、水／酸混合物の存在下で、特に pH 値 1 ~ 8 で反応させ、かつすでに存在するかまたは形成されたアルコールを除去することに基づく。このアルコールは、前記双方の反応の範囲内において、好ましくは 5 質量% 未満、特に 1 質量% 未満、さらに好ましくは 0.5 質量% 未満それどことか 0.1 質量% 未満の含量になるまで除去する。好ましい実施態様によれば、アミノ官能性シロキサンとビシナルのジヒドロキシアルキル官能性および／またはエポキシ官能性シロキサンとの比(モル比)は 1 : 4 ~ 4 : 1、特に好ましくは 1 : 2 ~ 2 : 1 である。有利には、組成物の pH 値は 8 を上廻り、特に 8.5 ~ 10 に調整する。

【0024】

本発明の他の対象は、ほぼ完全に加水分解されたアミノ官能性シロキサンと、ビシクナ

40

50

ルのジヒドロキシアルキル官能性及び／又はエポキシ官能性シロキサンとを、前記方法にしたがって、特にポリシロキサン含量0.5～20質量%、好ましくは1.5～10質量%、特に好ましくは2.5～5質量%であり、および／または8～11のpH値、好ましくは8.5～10のpH値で反応させることによって得られる組成物である。この組成物は、架橋前において透明であり、かつ架橋後に透明な、化学的に耐性の被覆を生じさせるものであって、ひび割れ又は粒子状の残留物を示すものではない。さらに、得られた組成物は、本発明による混合物中で、特に、ポリシロキサンの相当する含量で安定であり、特に金属部材を潤滑させるための浴組成物としての使用中においても安定である。これとは対照的に、本発明による混合物をベースとするものではない通常のアミノ官能性組成物は、一般に、相当する前処理がなされた金属部材との接触後数時間内に早くも、沈殿形成し、かつ組成物を使用できないものとする。この沈殿形成は、金属前処理溶液からの連行された不純物又は残余との反応に基づくものであって、この場合、不純物又は残余は、金属部材により一緒に相当する浴組成物中に不可避に導入されるものである。

10

【0025】

本発明の他の対象は、ほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサンを含有する組成物に関し、その際、一般式IV

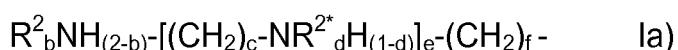
【化5】



20

[式中、R^{1*}、R³及び／又はR^{6*}は水素であり、R¹はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、R⁴は互いに独立して1～16個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環式のアルキル基及び／又はアルケニル基、たとえばビニル基であり、R⁶はメチル基又はエチル基に相当し、R⁸はR⁵から誘導され、その際、R⁵は3-グリシジルオキシプロピル基、3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-プロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチル基又は2-(3,4-ジヒドロキシシクロヘキシル)-エチル基に相当し、かつR⁷は一般式Ia]

【化6】



30

(式中、b=0、1又は2であり、1-c=6であり、d=0又は1であり、0-e=6であり、1-f=6であり、かつその際、R²及び／又はR^{2*}はベンジル基又はビニル基に相当する)のアミノ官能基から誘導され、特にアミノ官能基は、3-アミノプロピル基(e=0)又はN-2-アミノエチル-3-アミノプロピル基(e=1)であり、a=0又は1であり、g=0又は1であり、1-h、0-i、1-jであり、かつ0-kであり、特に1-iであり、HXは酸を示し、その際、Xは無機酸基又は有機酸基である)のポリシロキサンは、一般式I及びII及び場合によってはIIのシランから誘導されるものであって、かつ、当該組成物は、ほぼ有機溶剤不含である。有機溶剤、たとえばアルコールほぼ不含とは、溶剤の含量が5質量%未満、好ましくは1質量%未満、特に好ましくは0.5質量%未満またはそれどころか0.1質量%未満である場合の組成物を意味する。酸として、常用の有機酸又は無機酸、たとえばギ酸、酢酸、硝酸、塩酸、リン酸又は硫酸を使用することができる。

40

【0026】

さらに、シーリング系を含有するキットを請求し、この場合、これは、第1成分及び第2成分から構成され、その際、第1成分は一般式IVa

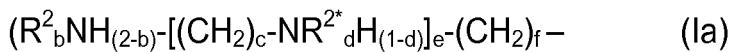
【化7】



50

[式中、R¹*及び/又はR³は水素であり、R¹はメチル基、エチル基、プロピル基又はイソプロピル基であり、かつR⁴は互いに独立して1~16個の炭素原子を有する直鎖、分枝又は環式アルキル基及び/又はアルケニル基、特にビニル基に相当し、かつR⁷はIa

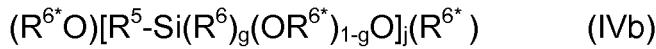
【化8】



(式中、b=0、1又は2であり、1-c=6であり、d=0又は1であり、0-e=6であり、1-f=6であり、かつその際、R²及び/又はR^{2*}は、ベンジル基又はビニル基に相当する)のアミノ官能基から誘導され、特にアミノ官能基は、3-アミノプロピル基(e=0)又はN-2-アミノエチル-3-アミノプロピル基(e=1)に相当し、その際、a=0又は1であり、1-hであり、0-iであり、好ましくは1-iであり、かつ0-kであり、好ましくはk=0である。HXは酸を示し、その際、Xは有機又は無機の酸基である]のほぼ完全に加水分解された水溶性のポリシロキサンを含み、この場合、これは一般式I及び場合によってはIIのシランから誘導されたものであって、かつ、当該組成物はほぼ有機溶剤不含であり、特に好ましくはN-2-アミノエチル-3-アミノプロピル-トリアルコキシシランとメチルトリアルコキシシランとの反応に基づくポリシロキサン共縮合物であって、その際、1-hかつ1-iであり、かつ、

第2の成分は、一般式IVb

【化9】



[式中、R⁶*は水素であり、かつR⁶はメチル基又はエチル基に相当し、かつR⁵は3-グリシジルプロピル基、3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-プロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチル基又は2-(3,4-ジヒドロキシシクロヘキシル)-エチル基から誘導され、その際、g=0又は1であり、1-jである]のほぼ完全に加水分解された水溶性ポリシロキサンを含み、この場合、これは一般式IIIのシランから誘導されたものであって、かつ、当該組成物はほぼ有機溶剤不含である。特に好ましくは、3-グリシドキシプロピル基及び/又は3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-プロピル-トリアルコキシシランとの反応に基づくポリシロキサンであって、その際、1-jである。

【0027】

本発明による組成物は、金属表面、特に金属酸化物および/または金属水酸化物を有する表面を処理、改質化又は被覆するのに使用することができる。

【0028】

さらに金属部材、特にブレーキキャリパーを製造するための方法を提供し、この場合、この方法は、これらを本発明による組成物を用いて処理又は改質化することによる。たとえば、この部材又はその一部は、組成物を用いて湿潤させ、かつ引き続いてのポリシロキサンの架橋下で硬化及び部材表面上の層又はフィルムの形成をおこなう。部材又はその一部の湿潤は、常用の塗布方法、例えば浸漬塗り、スプレー塗り、回転塗り(Tauchschleudern)等により実施する。湿潤を実施する際の温度はあまり重要ではなく、室温またはさらに高い温度で実施することができる。好ましくは、5~100、特に好ましくは15~60の範囲で実施する。引き続いての硬化またはポリシロキサンの架橋は、40~150、好ましくは50~150で実施することができる。乾燥および/または硬化のために、常用の循環空気系又は真空系を使用することができる。

【0029】

さらに本発明の対象は、金属表面、特に好ましくはCr(III)化合物、たとえばCr(III)酸化物を含有する表面を有する部材、特にブレーキ部材、たとえばブレーキ

10

20

30

40

50

キャリパー、特にディスクブレーキである。前記ブレーキ部材は、通常、一般的な乗用車(P K W s)中に取り付けられる。好ましくは、これは、上記方法にしたがって得られる。この部材及び特に好ましくはブレーキキャリパー、特にCr(III)化合物、Cr(II)酸化物を含有する表面を有するものは、アミノ官能基及びビシナルのジヒドロキシアルキル官能性および/またはエポキシ官能性基を有するポリシロキサンとの架橋に基づく被覆を有することにより特徴付けられる。この表面はさらにコバルト及び/又は亜鉛を含有することもできる。本発明による部材、特にブレーキキャリパーは、目的に従う使用の際に、アグレッシブなブレーキ液中で操作され、この場合、このブレーキ液は、石油誘導体、シリコーン及び/又はグリコールをベースとするものであって、特に、DOT 3又はDOT 4(DOT = Department of Transportation、ブレーキ液に関するUS名称)による。DOT 4は、たとえば、以下の組成をベースとする:グリコールエーテル、グリコールエーテルボラート、ポリグリコール及び抑制剤、これは特にトリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及び脂肪族アミンであってもよい。

10

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】被覆されたブレーキキャリパーの外観図

【図2】Dynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2776及びDynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2926からの1:1混合物をベースとするポリシロキサン混合物で被覆された金属薄板の120時間の塩水噴霧試験後を示す図

20

【図3a】216時間の塩水噴霧試験後の被覆されたブレーキキャリパーを示す図

【図3b】480時間の塩水噴霧試験後の被覆されたブレーキキャリパーを示す図

【図3c】744時間の塩水噴霧試験後の被覆されたブレーキキャリパーを示す図

【0031】

本発明を以下の実施例に基いて詳細に説明する。

実施例:例1200gのDynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2926を装入し、これに3600gの水(蒸留水)を添加した。引き続いて攪拌下で、200gのDynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2776を添加した。1時間後に得られた生成物は直ぐに使用可能であった。

30

【0032】

例2100gのDynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2627および300gのDynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2926を混合し、かつ3600gの蒸留水を添加した。1時間後に得られた生成物は、直ぐに使用可能であった。

ブレーキキャリパー上への塗装に関する実施例:

例3

ブレーキキャリパーを、例2に記載された不動態溶液中に浸漬し、かつ約2分後、この浴からさらに浸漬浴中に取り出した。過剰量の不動態溶液を遠心分離により除去した。引き続いて、ブレーキキャリパーを120で乾燥させた。不動態溶液から形成された層は、さらに乾燥後であっても透明性を維持し、ブレーキキャリパー上に何ら沈澱又は粒子状残留物は存在しない。

40

【0033】

例4

ブレーキキャリパーを、例1に記載された不動態溶液中に浸漬し、かつ約2分後、この浴からさらに浸漬浴中に取り出した。過剰量の不動態溶液を水切り(Abstropfen)により除去した。その後に、このキャリパー部材を約60で乾燥させた。この不動態溶液からのキャリパー部材上に得られた層は乾燥後であっても透明であり、何ら沈澱は存在しない。

50

【0034】

図1において、例3及び例4による被覆を有する2個のブレークキャリパーを表す。この被覆は、部材の金属表面における架橋後にも、何ら粒子状残留物を示すものではない。構成部分の金属表面上での架橋後であっても何ら粒子状の残留物を示すものではない。この被覆は透明であり、突起(Nasen)及びひび割れを有するものではなかった。

【0035】

図2は、120時間の塩水噴霧試験後の金属薄板を示すものであり、これは、DIN EN ISO9227 NSSによるものであって、例1による組成物を用いて被覆した。これらの金属薄板は、落石による予めの傷付け及び引き続いての塩水噴霧試験216時間後、それ自体何ら被覆の腐蝕を示すことはなかった。

10

【0036】

図3a、図3b及び図3cにおいて、例3及び4による被覆を有するブレークキャリパーが示され、これ自体は、744時間に亘って続けられたDIN EN ISO 92277 NSSによる塩水噴霧試験後に赤さび(Rotrost)形成を示すことがなかった。

【0037】

本発明は、以下の図面に示される実施例により詳細に説明される。

図面の説明：

図1：被覆されたブレークキャリパーの外観図

図2：Dynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2776及びDynasylan^(登録商標) HYDROSIL 2926からの1:1混合物をベースとするポリシロキサン混合物で被覆された金属薄板の120時間の塩水噴霧試験後を示す図

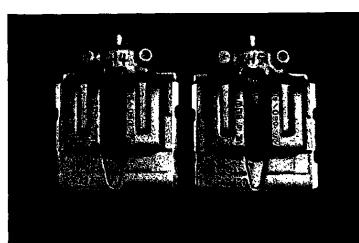
20

図3a：216時間の塩水噴霧試験後の被覆されたブレークキャリパーを示す図

図3b：480時間の塩水噴霧試験後の被覆されたブレークキャリパーを示す図

図3c：744時間の塩水噴霧試験後の被覆されたブレークキャリパーを示す図

【図1】



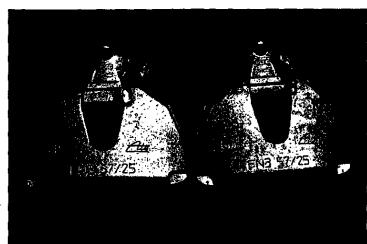
Figur 1:

【図2】



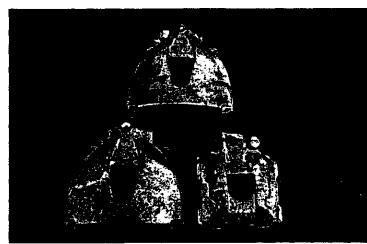
Figur 2:

【図 3 a】



Figur 3a:

【図 3 c】



Figur 3c:

【図 3 b】



Figur 3b:

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT																			
International application No PCT/EP2008/062361																			
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT-MATTER INV. C09D4/00 C09D5/08 C09D183/06 C09D183/08 B05D7/16 F16D65/02																			
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) C09D B05D F16D																			
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, COMPENDEX, IBM-TDB, CHEM ABS Data																			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 60%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 30%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 832 911 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEBUSSA [DE]) 1 April 1998 (1998-04-01) claims; examples 3,4</td> <td>1,2, 4-10,13, 14 3,11,12, 15,16,18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 0 675 128 A (HULS AMERICA INC [US] SIVENTO INC [US]) 4 October 1995 (1995-10-04) claims 1-6,14,18,19</td> <td>1,9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 1 191 074 A (SIGMA COATINGS BV [NL]) 27 March 2002 (2002-03-27) paragraphs [0021], [0022]; claims; examples 1,2</td> <td>22 3,11,12, 16,18</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>-/-</td> </tr> </tbody> </table>					Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	EP 0 832 911 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEBUSSA [DE]) 1 April 1998 (1998-04-01) claims; examples 3,4	1,2, 4-10,13, 14 3,11,12, 15,16,18	X	EP 0 675 128 A (HULS AMERICA INC [US] SIVENTO INC [US]) 4 October 1995 (1995-10-04) claims 1-6,14,18,19	1,9	X	EP 1 191 074 A (SIGMA COATINGS BV [NL]) 27 March 2002 (2002-03-27) paragraphs [0021], [0022]; claims; examples 1,2	22 3,11,12, 16,18			-/-
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																	
X	EP 0 832 911 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEBUSSA [DE]) 1 April 1998 (1998-04-01) claims; examples 3,4	1,2, 4-10,13, 14 3,11,12, 15,16,18																	
X	EP 0 675 128 A (HULS AMERICA INC [US] SIVENTO INC [US]) 4 October 1995 (1995-10-04) claims 1-6,14,18,19	1,9																	
X	EP 1 191 074 A (SIGMA COATINGS BV [NL]) 27 March 2002 (2002-03-27) paragraphs [0021], [0022]; claims; examples 1,2	22 3,11,12, 16,18																	
		-/-																	
<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																			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report																	
25 November 2008		04/12/2008																	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hein, Friedrich																	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/062361

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/018213 A (WORLD PROPERTIES INC [US]) 6 March 2003 (2003-03-06) page 6, lines 15-18 page 6, line 29 - page 7, line 1 page 7, lines 3-13; claims 1,4; example 15	22
X	WO 2007/051682 A (DEGUSSA [DE]; NUN EDWIN [DE]; BERGANDT HEIKE [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH) 10 May 2007 (2007-05-10) page 4, lines 24-30 page 6, lines 12,13; claims 1-4; examples 1,2	22
X	WO 01/64804 A (ADSLILLC [US]) 7 September 2001 (2001-09-07)	22
A	claims 1-4,8-10; examples 22,30	1-21, 23-27
Y	EP 0 072 473 A (TREADWAY GERALD D [US]; CARR BRIAN J [US]) 23 February 1983 (1983-02-23) examples 3,6	15
A	WO 99/37721 A (VISION EASE LENS INC [US]) 29 July 1999 (1999-07-29) page 10, lines 6-12 page 15, lines 16-18; claims 1,513-17,22,23	1,9
A	JP 2000 048930 A (NGK SPARK PLUG CO) 18 February 2000 (2000-02-18) abstract	17,19, 23,27
A	JP 11 342460 A (NIPPON LIGHT METAL CO; SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 14 December 1999 (1999-12-14) abstract; claims 1-3,7	20,21, 26,27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/062361

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0832911	A	01-04-1998	AT 196640 T CA 2216825 A1 DE 19639782 A1 ES 2151212 T3 JP 10110101 A US 5885341 A	15-10-2000 27-03-1998 02-04-1998 16-12-2000 28-04-1998 23-03-1999
EP 0675128	A	04-10-1995	DE 69429335 D1 DE 69429335 T2 EP 1136494 A2	17-01-2002 22-08-2002 26-09-2001
EP 1191074	A	27-03-2002	AT 248209 T AU 780850 B2 AU 7558101 A CN 1346861 A DE 60100651 D1 DE 60100651 T2 DK 1191075 T3 ES 2204807 T3 HK 1048132 A1 HR 20010705 A2 JP 2002105401 A KR 20020024543 A NO 20014628 A PL 349735 A1 PT 1191075 T SG 101485 A1 US 2002056400 A1 ZA 200107566 A	15-09-2003 21-04-2005 28-03-2002 01-05-2002 02-10-2003 17-06-2004 08-12-2003 01-05-2004 18-08-2006 31-12-2002 10-04-2002 30-03-2002 26-03-2002 08-04-2002 31-12-2003 30-01-2004 16-05-2002 13-03-2002
WO 03018213	A	06-03-2003	AU 2002332593 A1	10-03-2003
WO 2007051682	A	10-05-2007	DE 102005052938 A1 EP 1943315 A2 US 2008261032 A1	10-05-2007 16-07-2008 23-10-2008
WO 0164804	A	07-09-2001	AU 5167901 A BR 0108763 A CA 2401572 A1 CN 1425049 A EP 1268696 A1 JP 2003531924 T MX PA02008385 A NO 20024084 A NZ 520879 A	12-09-2001 03-12-2002 07-09-2001 18-06-2003 02-01-2003 28-10-2003 30-07-2004 28-10-2002 27-08-2004
EP 0072473	A	23-02-1983	AU 558553 B2 AU 8667182 A CA 1175986 A1 DE 3268953 D1 JP 1020658 B JP 1617074 C JP 58122969 A US 4378250 A	05-02-1987 03-02-1983 09-10-1984 20-03-1986 18-04-1989 12-09-1991 21-07-1983 29-03-1983
WO 9937721	A	29-07-1999	EP 1049747 A1 US 6057040 A	08-11-2000 02-05-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/062361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000048930 A	18-02-2000	JP 3874938 B2	31-01-2007
JP 11342460 A	14-12-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/062361

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09D4/00 C09D5/08 C09D183/06 C09D183/08 B05D7/16 F16D65/02
--

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
C09D B05D F16D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprästoff 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, COMPENDEX, IBM-TDB, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	EP 0 832 911 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE] DEGUSSA [DE]) 1. April 1998 (1998-04-01)	1,2, 4-10,13,
Y	Ansprüche; Beispiele 3,4	14 3,11,12, 15,16,18
X	EP 0 675 128 A (HULS AMERICA INC [US] SIVENTO INC [US]) 4. Oktober 1995 (1995-10-04)	1,9
	Ansprüche 1-6,14,18,19	
X	EP 1 191 074 A (SIGMA COATINGS BV [NL]) 27. März 2002 (2002-03-27)	22
Y	Absätze [0021], [0022]; Ansprüche; Beispiele 1,2	3,11,12, 16,18
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * 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 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)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussetzung 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
- *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendeadatum des Internationalen Recherchenberichts
25. November 2008	04/12/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3046.	Bevollmächtigter Bediensteter Hein, Friedrich

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/062361

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 03/018213 A (WORLD PROPERTIES INC [US]) 6. März 2003 (2003-03-06) Seite 6, Zeilen 15-18 Seite 6, Zeile 29 – Seite 7, Zeile 1 Seite 7, Zeilen 3-13; Ansprüche 1,4; Beispiel 15	22
X	WO 2007/051682 A (DEGUSSA [DE]; NUN EDWIN [DE]; BERGANDT HEIKE [DE] EVONIK DEGUSSA GMBH) 10. Mai 2007 (2007-05-10) Seite 4, Zeilen 24-30 Seite 6, Zeilen 12,13; Ansprüche 1-4; Beispiele 1,2	22
X	WO 01/64804 A (ADSIL LC [US]) 7. September 2001 (2001-09-07)	22
A	Ansprüche 1-4,8-10; Beispiele 22,30	1-21, 23-27
Y	EP 0 072 473 A (TREADWAY GÉRALD D [US]; CARR BRIAN J [US]) 23. Februar 1983 (1983-02-23) Beispiele 3,6	15
A	WO 99/37721 A (VISION EASE LENS INC [US]) 29. Juli 1999 (1999-07-29) Seite 10, Zeilen 6-12 Seite 15, Zeilen 16-18; Ansprüche 1,513-17,22,23	1,9
A	JP 2000 048930 A (NGK SPARK PLUG CO) 18. Februar 2000 (2000-02-18) Zusammenfassung	17,19, 23,27
A	JP 11 342460 A (NIPPON LIGHT METAL CO; SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 14. Dezember 1999 (1999-12-14) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3,7	20,21, 26,27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/062361

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0832911 A	01-04-1998	AT 196640 T CA 2216825 A1 DE 19639782 A1 ES 2151212 T3 JP 10110101 A US 5885341 A	15-10-2000 27-03-1998 02-04-1998 16-12-2000 28-04-1998 23-03-1999
EP 0675128 A	04-10-1995	DE 69429335 D1 DE 69429335 T2 EP 1136494 A2	17-01-2002 22-08-2002 26-09-2001
EP 1191074 A	27-03-2002	AT 248209 T AU 780850 B2 AU 7558101 A CN 1346861 A DE 60100651 D1 DE 60100651 T2 DK 1191075 T3 ES 2204807 T3 HK 1048132 A1 HR 20010705 A2 JP 2002105401 A KR 20020024543 A NO 20014628 A PL 349735 A1 PT 1191075 T SG 101485 A1 US 2002056400 A1 ZA 200107566 A	15-09-2003 21-04-2005 28-03-2002 01-05-2002 02-10-2003 17-06-2004 08-12-2003 01-05-2004 18-08-2006 31-12-2002 10-04-2002 30-03-2002 26-03-2002 08-04-2002 31-12-2003 30-01-2004 16-05-2002 13-03-2002
WO 03018213 A	06-03-2003	AU 2002332593 A1	10-03-2003
WO 2007051682 A	10-05-2007	DE 102005052938 A1 EP 1943315 A2 US 2008261032 A1	10-05-2007 16-07-2008 23-10-2008
WO 0164804 A	07-09-2001	AU 5167901 A BR 0108763 A CA 2401572 A1 CN 1425049 A EP 1268696 A1 JP 2003531924 T MX PA02008385 A NO 20024084 A NZ 520879 A	12-09-2001 03-12-2002 07-09-2001 18-06-2003 02-01-2003 28-10-2003 30-07-2004 28-10-2002 27-08-2004
EP 0072473 A	23-02-1983	AU 558553 B2 AU 8667182 A CA 1175986 A1 DE 3268953 D1 JP 1020658 B JP 1617074 C JP 58122969 A US 4378250 A	05-02-1987 03-02-1983 09-10-1984 20-03-1986 18-04-1989 12-09-1991 21-07-1983 29-03-1983
WO 9937721 A	29-07-1999	EP 1049747 A1 US 6057040 A	08-11-2000 02-05-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/062361

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000048930 A	18-02-2000 JP	3874938 B2	31-01-2007
JP 11342460 A	14-12-1999	KEINE	

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,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,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 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 ビヨルン ボールプ

ドイツ連邦共和国 フランクフルト ハップスブルガー アレー 9 6

(72)発明者 ブルクハルト シュタントケ

ドイツ連邦共和国 レーアラッハ クリショナシュトラーセ 2 5

(72)発明者 クリストイアン ヴァスマー

ドイツ連邦共和国 ハウゼン ヘーベルシュトラーセ 1 2

(72)発明者 マルティン ナーダー

ドイツ連邦共和国 バート ナウハイム ニーダー - メスラー - シュトラーセ 6 4

(72)発明者 クリストイアン ユンカー

ドイツ連邦共和国 ノイ - イーゼンブルク シェーンボルンリング 1 6

F ターム(参考) 4J002 CP05W CP05X CP06W CP06X CP09W GH01 GH02 GN00 HA04 HA07

4J038 DL051 DL101 NA03 PB05 PC02

4J246 AA03 BA340 BB020 BB022 CA420 CA530 CA680 CA690 CA770 FA071

FA131 FA421 GB05 GB09 GD08 HA06 HA22