

(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2005-534793

(P2005-534793A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005. 11. 17)

(51) Int. Cl.⁷

C09D 201/00

B05D 7/24

C09D 7/12

F I

C09D 201/00

B05D 7/24

C09D 7/12

Z N M

3 O 3 B

テーマコード (参考)

4 D O 7 5

4 J O 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2004-529985 (P2004-529985)
 (86) (22) 出願日 平成15年6月30日 (2003. 6. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年1月28日 (2005. 1. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/006950
 (87) 国際公開番号 W02004/018578
 (87) 国際公開日 平成16年3月4日 (2004. 3. 4)
 (31) 優先権主張番号 10236146.0
 (32) 優先日 平成14年7月31日 (2002. 7. 31)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 390008981
 ビーエーエスエフ コーティングス アク
 チェンゲゼルシャフト
 BASF Coatings AG
 ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ
 ーリトシュトラッセ 1
 (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
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆材料、その製造方法及びその使用

(57) 【要約】

本発明は、(A) 二酸化ケイ素を基礎とする少なくとも1種の疎水性ナノ粒子及び(B) 二酸化ケイ素を基礎とするBETによる内部表面積 $> 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する少なくとも1種の親水性ナノ粒子を含有する被覆材料並びにその製造方法及びその使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の

(A) 二酸化ケイ素を基礎とする少なくとも 1 種の疎水性ナノ粒子及び

(B) 二酸化ケイ素を基礎とする B E T による内部表面積 $> 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する少なくとも 1 種の親水性ナノ粒子
を含有する被覆材料。

【請求項 2】

親水性ナノ粒子 (B) が B E T による内部表面積 $> 340 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する、請求項 1 記載の被覆材料。

10

【請求項 3】

疎水性ナノ粒子 (A) と親水性ナノ粒子 (B) との質量比が 1 : 4 ~ 4 : 1 である、請求項 1 又は 2 記載の被覆材料。

【請求項 4】

質量比 (A) : (B) が 3 : 7 ~ 7 : 3 である、請求項 3 記載の被覆材料。

【請求項 5】

質量比 (A) : (B) が 2 : 3 ~ 3 : 2 である、請求項 4 記載の被覆材料。

【請求項 6】

ナノ粒子 (A) と (B) の一次粒度が $< 35 \text{ nm}$ である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

20

【請求項 7】

一次粒度が $< 20 \text{ nm}$ である、請求項 6 記載の被覆材料。

【請求項 8】

一次粒度が $< 10 \text{ nm}$ である、請求項 7 記載の被覆材料。

【請求項 9】

疎水性ナノ粒子 (A) が熱分解法二酸化ケイ素の表面改質によって製造可能である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

【請求項 10】

親水性ナノ粒子 (B) が熱分解法二酸化ケイ素からなる、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

30

【請求項 11】

ナノ粒子 (A) 及び (B) を全量に対して 0.3 ~ 6 質量% の量で含有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の被覆材料。

【請求項 12】

ナノ粒子 (A) 及び (B) を全量に対して 0.8 ~ 3 質量% の量で含有する、請求項 11 記載の被覆材料。

【請求項 13】

ナノ粒子 (A) 及び (B) を全量に対して 1 ~ 2.4 質量% の量で含有する、請求項 12 記載の被覆材料。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の被覆材料を、それらの成分を混合し、そして得られた混合物を均質化することにより製造する方法であって、疎水性ナノ粒子 (A) 及び親水性ナノ粒子 (B) を顔料ペーストの形でその他の成分と一緒に混合することを特徴とする方法。

40

【請求項 15】

引掻に強く、透明な被覆、成形部材及びシートの製造のための、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の被覆材料及び請求項 14 記載の方法により製造される被覆材料の使用。

【請求項 16】

色及び／又は効果を付与する多層塗装の範囲において澄明かつ透明なクリヤーコート層

50

としての、請求項 1 から 1 3 までのいずれか 1 項記載の被覆材料の使用。

【請求項 1 7】

自動車塗装における、請求項 1 6 記載の多層塗装の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は新規の被覆材料に関する。更に、本発明は新規の被覆材料の製造方法に関する。更に本発明は新規の被覆材料の、被覆、特に塗装の製造のための使用に関する。

【0 0 0 2】

背景技術

熱分解法二酸化ケイ素を基礎とする親水性又は疎水性のナノ粒子を被覆材料中で使用することは知られている。

【0 0 0 3】

本願において“親水性”という特性は、分子又は官能基が水相に浸透するか又はそこに保持される構成上の特性を意味する。

【0 0 0 4】

従って“疎水性”という特性は、分子又は官能基が水に対して外親性に挙動する構成上の特性を意味する、すなわち該特性は水に浸透しないか又は水相から離れる傾向を示す。補足的に、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme出版、シュトゥットガルト、ニューヨーク、1 9 9 8 年、Hydrophilie, Hydrophobie, 第 2 9 4 及び 2 9 5 頁を指摘する。

【0 0 0 5】

ナノ粒子は種々の目的で被覆材料に混合される。こうして、該粒子は水系ベースコート層においてウェット-オン-ウェット法によるクリヤーコートの適用の際に侵入(Einbrechen)を阻止することができる。慣用の被覆材料、すなわち有機溶剤を含有する被覆材料では、該粒子はレオロジー助剤として使用でき、そして被覆材料の垂れ形成の傾向を低下させることができる。更に該粒子は当該被覆材料から製造される被覆の引掻強さを改善することができる。

【0 0 0 6】

こうして例えばドイツ国特許出願 D E 1 9 9 2 4 1 7 2 号 A 1 から二酸化ケイ素を基礎とする疎水性ナノ粒子又は二酸化ケイ素を基礎とする親水性ナノ粒子の使用が知られている。疎水性ナノ粒子と親水性ナノ粒子との混合物の使用は教示されていない。

【0 0 0 7】

二酸化ケイ素を基礎とする親水性及び疎水性のナノ粒子を被覆材料で使用するにより様々な利点が見られるが、透明な被覆材料又はクリヤーコートであって、とりわけ透明な透き通った引掻に強いクリヤーコート層の製造に寄与するもの場合にはかなりの問題を引き起こす。

【0 0 0 8】

疎水性ナノ粒子をクリヤーコート中で良好な引掻強さをもたらす量で使用する場合に、当該クリヤーコート層は引掻には強いが、艶無しであり、そして比較的均展性が不十分である。それに対して親水性ナノ粒子の使用は当該クリヤーコート層の澄明性、透明性及び均展性を改善するが、その引掻強さを大きく改善することができない。

【0 0 0 9】

発明の課題

本発明の課題は、従来の技術の欠点をもはや有さず、容易にかつ非常に良好に再現的に製造でき、そして引掻に強く、澄明で、透明で、高い光沢を示し、かつ鮮明であり、そして非常に良好な均展性と非常に良好な表面平滑性とを有する被覆、特にクリヤーコート層を提供する新規の被覆材料を準備することである。

【0 0 1 0】

本発明による解決手段

10

20

30

40

50

従って

(A) 二酸化ケイ素を基礎とする少なくとも1種の疎水性ナノ粒子及び

(B) 二酸化ケイ素を基礎とするBETによる内部表面積 $> 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する少なくとも1種の親水性ナノ粒子

を含有する新規の被覆材料が見出され、これを以下に本発明による被覆材料と呼称する。
更なる本発明の対象は詳細な説明から明らかになる。

【0011】

本発明による解決手段の利点

従来の技術を鑑みても、親水性ナノ粒子(B)を使用するにもかかわらず、慣用の本発明による被覆材料を容易にかつ確実に再現的に製造できることは意想外、かつ当業者に予測できるものではない。 10

【0012】

更に本発明による被覆材料が貯蔵安定性であり、そして非常に良好な塗工挙動を示すことは意想外であった。特に該被覆材料は、もはや塗工後には鉛直面で垂れを形成する傾向がなかった。

【0013】

更に隠蔽性の顔料を含有しない本発明による被覆材料は高い光沢を示し、鮮明な、表面欠陥を有さず、平滑で、澄明な、透明な、引掻に強い被覆、特にクリヤーコート層を提供することはより意想外なことであった。この特定の利点は、意想外にも層厚 $> 50 \mu\text{m}$ のクリヤーコート層であっても生じる。 20

【0014】

本発明による被覆材料及び該材料から製造される本発明による被覆は従って意想外にも広範に使用可能である。とりわけ、該被覆材料は、成形部材、特に光学成形部材、シートの製造のため、自動車ボディ及びその一部、自動車の内装領域及び外装領域、建物の内装領域及び外装領域、ドア、窓及び家具の被覆のために、並びに工業的塗装の範囲内でプラスチック部材、特に透明プラスチック部材、小部品、コイル、コンテナ、パッキン、電気工学的部材及び白色陶磁器の塗装のために、並びに中空製品の被覆のために著しく適している。

【0015】

本発明の詳細な説明 30

本発明による被覆材料の主な成分は、

(A) 二酸化ケイ素を基礎とする少なくとも1種の、特に1種の疎水性ナノ粒子及び

(B) 二酸化ケイ素を基礎とするBETによる内部表面積 $> 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、有利には $> 340 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $> 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する少なくとも1種の、特に1種の親水性ナノ粒子

である。

【0016】

疎水性ナノ粒子(A)と親水性ナノ粒子との質量比は非常に広範に変動でき、具体的な事例の必要性に従う。有利には質量比(A):(B)は1:4~4:1、有利には3:7~7:3、特に2:3~3:2である。 40

【0017】

被覆材料中の疎水性ナノ粒子(A)及び親水性ナノ粒子(B)の含有量は同様に非常に広範に変動してよく、そして具体的な事例の必要性、例えば調整されるべき引掻強さの高さに従う。有利には該含有量は、それぞれ本発明による被覆材料の全固体含有量に対して0.3~6質量%、有利には0.6~4質量%、特に有利には0.8~3質量%、特に1~2.4質量%である。

【0018】

有利にはナノ粒子(A)及び(B)の一次粒度は $< 35 \text{ nm}$ 、有利には $< 20 \text{ nm}$ 、特に $< 10 \text{ nm}$ である。

【0019】

ナノ粒子（A）及び（B）の基礎をなす二酸化ケイ素は種々の慣用公知の方法により製造できる。有利には熱分解法二酸化ケイ素である。その一次粒子の凝集物及び凝結物は鎖状構造を有し、かつ爆鳴気炎中での四塩化ケイ素の火炎加水分解によって製造される。

【0020】

二酸化ケイ素、特に熱分解法二酸化ケイ素はそれ自体親水性であり、そして表面の更なる改質なく親水性ナノ粒子（B）として使用できる、すなわち有利には該粒子は熱分解法二酸化ケイ素からなる。

【0021】

有利には疎水性ナノ粒子（A）は熱分解二酸化ケイ素を疎水基を有する化合物で表面改質することによって製造される。

【0022】

有利には表面上に疎水基を有する無機のナノ粒子が疎水性ナノ粒子（A）として適当である。適当な疎水性ナノ粒子（A）の例は、親水性ナノ粒子、例えば特に以下にナノ粒子（B）として記載されるナノ粒子と疎水基を有する化合物、特にナノ粒子（B）の親水基に対して反応性の少なくとも1つの官能基を有する有機官能性ケイ素化合物（I）（Ia）及び少なくとも1つの疎水基を有する有機官能性ケイ素化合物（I）（Ib）との反応生成物である。有利には化合物（I）は、被覆材料の他の成分に対して反応性の更なる基、特にバインダー及び／又は架橋剤に対して反応性の基を有さない。

【0023】

特に有利には化合物（I）として、1～50個のC原子、特に1～10個のC原子を有する少なくとも1つのアルキル基を有し、かつ少なくとも1つの加水分解可能な基もしくは少なくとも1つのOH基或いはNH基を有する有機官能性ケイ素化合物が使用される。化合物（I）の例は、アルキルアルコキシシラン、特にジアルキルジアルコキシシラン及びアルキルトリアルコキシシラン、アルキルハロゲンシラン、特にアルキルクロロシラン、有利にはトリアルキルクロロシラン及びジアルキルジクロロシラン、アルキルポリシロキサン、ジアルキルポリシロキサン及びアルキルジシラザンなどである。

【0024】

化合物（I）としては、メトキシ基、エトキシ基又はn－もしくはi－プロポキシ基を有し、かつオリゴマー化度1～50、特に2～10、殊に有利には3～5を有する種々のモノマー及び／又はオリゴマーのケイ酸エステルも適当である。

【0025】

適当な有機官能性化合物（I）の例は、DE-A-10049628号に記載される有機官能性ケイ素化合物である。

【0026】

更に適当な化合物（I）の例は市販製品及び公知製品、例えばヒュルス社（Firma Huels）から商標名DYNASILAN^(R)として販売される製品である。

【0027】

特に有利には化合物（I）としてジメチルジクロロシラン及び／又はヘキサメチルジシラザン及び／又はオクチルトリメトキシシラン及び／又はジメチルポリシロキサンが使用される。

【0028】

殊に有利には疎水性ナノ粒子（A）としては、SiO₂とジメチルジクロロシラン及び／又はヘキサメチルジシラザンとの反応生成物、特にSiO₂とジメチルジクロロシランとの反応生成物を基礎とするナノ粒子が使用される。

【0029】

使用可能な疎水性ナノ粒子（A）の例は、慣用製品及び公知製品、例えばデグサ社（Firma Degussa）から商標名Aerosil^(R)、特にAerosil^(R) 8200、R106、R972、R974、R805又はR812として販売されるものか、又はワッカー社（Firma Wacker）から商標名又は型名HDK、特にHDK H15、H18、H20、H30又は2000として販売されるものである。

10

20

30

40

50

【0030】

使用可能なケイ酸に関しては、例えばシベント、デグサーヒュルスAG社（Sivento, Degussa-Huels AG）の会社出版物“熱分解法ケイ酸-Aerossil^(R)”を指摘する。

【0031】

有利には表面上に親水基を有する無機のナノ粒子が親水性ナノ粒子（B）として適当である。適当な無機の親水性ナノ粒子（B）の例は、元素の周期律表の第2主族～第6主族、第1副族～第8副族の少なくとも1種の金属又は半金属又はランタノイドのオキシヒドレートを含む酸化物及び／又は混合酸化物、特に一連の元素Si、Al、Ti、Zr及び／又はCeのオキシヒドレートを含む酸化物及び／又は混合酸化物を基礎とするナノ粒子である。これについての例は、SiO₂、例えば熱分解法により製造されるケイ酸、ケイ酸塩、Al₂O₃、水酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、TiO₂、チタン酸塩、ZrO₂又はジルコン酸塩、CeO₂を基礎とするナノ粒子、特に熱分解法ケイ酸を基礎とするナノ粒子である。特に有利には親水性ナノ粒子（B）としては、表面が種々の有機化合物との反応によって改質されていない無機ナノ粒子、殊に有利には非改質の熱分解法ケイ酸が使用される。

【0032】

適当な親水性ナノ粒子（B）の例は、例えばデグサ社から商標名Aerossil^(R)R380として販売されるか又はワッカー社から型名T40として販売されるSiO₂を基礎とする市販製品及び公知製品である。

【0033】

本発明による被覆材料は液状又は固体であってよい。

【0034】

液状の本発明による被覆材料は、慣用の被覆材料又は主に又は完全に無水の被覆材料及び溶剤不含の被覆材料（100%系）であってよい。固体の本発明による被覆材料は粉末塗料であってよい。

【0035】

この場合に、本発明による被覆材料は物理的に、熱的に、化学線により、又は熱的にかつ化学線により硬化可能であってよい。本願明細書では、化学線とは電磁線、例えば近赤外線（NIR）、可視光、UV線又はX線、特にUV線、及び粒子放射線、例えば電子線を表す。熱エネルギーと化学線とによる一緒の硬化はデュアルーキュア（Dual-Cure）とも呼称される。

【0036】

熱的に硬化可能な本発明による被覆材料及び本発明によるデュアルーキュア被覆材料は自己架橋性及び／又は外部架橋性（fremdvernetzend）であってよい。該被覆材料は、全ての成分が並存する1成分系であってよい。しかしながら該被覆材料は、架橋剤がその高い反応性のため本発明による被覆材料の適用までその他の成分と別個に貯蔵され、そして使用直前に一緒に混和される2成分系又は多成分系、特に2成分系であってもよい。

【0037】

本発明による被覆材料は顔料を含んでも又は含んでいなくてもよい。

【0038】

有利には顔料を含む本発明による被覆材料は、色付与する顔料、光学的効果を付与する顔料、導電性顔料、磁性顔料、磁気遮蔽顔料、蛍光顔料、燐光顔料、耐蝕顔料及び体質顔料並びに前記の特性の少なくとも2つを示す顔料からなる群から選択される少なくとも1種の顔料を含有する。有利には色付与する顔料及び／又は効果付与する顔料が使用される。

【0039】

有利には液状の本発明による被覆材料、特に有利には慣用の本発明による被覆材料、殊に有利には顔料不含の慣用の本発明による被覆材料、特に顔料不含の慣用の熱的に硬化可能な又はデュアルーキュア硬化可能な本発明による被覆材料が使用される。

【0040】

従って本発明による被覆材料は種々の使用目的のために、特にサーフェイサー又は耐チップングプライマー、ベースコート、ソリッドカラーベースコート又はクリヤーコート、特にクリヤーコートとして使用できる。

【0041】

慣用の本発明による1成分系クリヤーコートは、公知のようなヒドロキシル基含有のバインダー及び架橋剤、例えば封鎖されたポリイソシアネート、トリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン及び／又はアミノプラスト樹脂を含有する（ドイツ国特許出願DE 19924172号A1又はDE 19924171号A1を参照のこと）。更なる選択肢においては該被覆材料はバインダーとして側鎖のカルバメート基及び／又はアロファネート基を有するポリマーを含有し、かつ場合によりカルバメート変性及び／又はアロファネート変性されたアミノプラスト樹脂を架橋剤として含有する（米国特許文献US 5, 474, 811号A1、US 5, 356, 669号A1又はUS 5, 605, 965号A1、国際特許出願WO 94/10211号、WO 94/10212号又はWO 94/10213号又は欧州特許出願EP 0594068号A1、EP 0594071号A1又はEP 0594142号A1を参照のこと）。

【0042】

本発明による2成分系クリヤーコート、特に慣用のものは、主な成分として公知のようなヒドロキシル基含有のバインダー及び架橋剤としてのポリイソシアネートを含有し、これらはその使用まで別個に貯蔵される（ドイツ国特許出願DE 19924172号A1又はDE 19924171号A1を参照のこと）。

【0043】

本発明によるデュアルーキュアークリヤーコートは、有利には付加的に化学線で活性化可能な官能基及び／又はかかる官能基を有する付加的な成分を含有する慣用の1成分系クリヤーコート又は2成分系クリヤーコートである。特に有利にはアクリレート基を化学線で活性化可能な官能基として使用する。適当な付加的な成分の例は、イソシアナトアクリレート、ウレタンアクリレート又は多官能性アクリレート、例えばジペンタエリトリットペンタアクリレートである（特許出願EP 0982800号A1、EP 0844286号A1、WO 98/40170号及びDE 19914896号A1を参照のこと）。

【0044】

有利にはヒドロキシル基含有のバインダー、特にポリアクリレート樹脂及びヒドロキシル基反応性の架橋剤、特にイソシアネート基含有の架橋剤及び／又はトリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジン及び／又はアミノプラスト樹脂を基礎とする被覆材料が使用される。この場合に適当なバインダーのOH価は一般に15～300、有利には30～250、特に有利には50～200、殊に有利には70～180、特に80～170であってよい。

【0045】

以下に本発明による有利な被覆系を記載する：

有利にはポリアクリレート樹脂をバインダーとして使用する。非水系の被覆材料についてのポリアクリレート樹脂の場合には、バインダーは特にポリアクリレート樹脂であってよく、該樹脂は以下のように製造される

（a）アクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシル基含有のエステル又はかかるモノマーの混合物 16～51質量%、有利には16～28質量%、

（b）アクリル酸又はメタクリル酸の、有利にはアルコール基中に少なくとも4個のC原子を有する（a）とは異なる脂肪族又は脂環式のエステル又はかかるモノマーの混合物 32～84質量%、有利には32～63質量%、

（c）エチレン性不飽和カルボン酸又はエチレン性不飽和カルボン酸の混合物 0～2質量%、有利には0～1質量%、及び

（d）エチレン性不飽和の（a）、（b）及び（c）とは異なるモノマー又はかかるモノマーの混合物 0～30質量%、有利には0～20質量%

10

20

30

40

50

を重合させて、酸価 0～25、有利には 0～8、ヒドロキシル価 80～200、有利には 80～120 及び数平均分子量 1500～10000、有利には 2000～5000 を有するポリアクリレート樹脂を得て、その際、成分 (a)、(b)、(c) 及び (d) の質量割合の合計は常に 100 質量%である。

【0046】

有利に使用されるポリアクリレート樹脂の製造は一般によく知られる重合法により塊状で、液状で又はエマルジョンで行ってよい。ポリアクリレート樹脂の製造のための重合法は一般に公知であり、かつ多岐に亘り記載されている（例えば：HoubenWeyl, Methoden der organischen Chemie, 第4版、第14／1巻、第24頁～255頁（1961）を参照のこと）。

10

【0047】

ポリアクリレート樹脂の製造のための適当な（共）重合法の更なる例は、特許文献 DE-A-19709465 号、DE-C-19709476 号、DE-A-2848906 号、DE-A-19524182 号、EP-A-0554783 号、WO95／27742 号、DE-A-3841540 号又は WO82／02387 号に記載されている。

【0048】

特に塊状、溶液又はエマルジョンでの共重合のためにはテイラー反応器が有利である。

【0049】

使用されるポリアクリレート樹脂は、有利には溶液重合法を用いて製造される。この場合に通常は 1 種の有機溶剤もしくは溶剤混合物を装入し、そして沸点にまで加熱する。次いで、この有機溶剤もしくは溶剤混合物中に重合されるべきモノマー混合物並びに 1 種以上の重合開始剤を連続的に添加する。重合は 100～160℃、有利には 130～150℃ の温度で実施する。

20

【0050】

重合開始剤として、有利にはフリーラジカル生成開始剤を使用する。開始剤の能力及び量は通常は、重合温度において供給段階の間にできる限り一定のラジカルの供給があるように選択される。

【0051】

使用可能な開始剤の例として以下のものが挙げられる：ジアルキルペルオキシド、例えばジ-*n*-ブチルペルオキシド又はジクミルペルオキシド；ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシド又は *n*-ブチルヒドロペルオキシド；ペルエステル、例えば *n*-ブチルペルベンゾエート、*n*-ブチルペルピバレート、*n*-ブチルペルー-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート又は *n*-ブチルペルー-2-エチルヘキサノエート；アゾジニトリル、例えばアゾビスイソブチロニトリル又は C-C 開裂性開始剤、例えばベンズピナコールシリルエーテル。

30

【0052】

重合条件（反応温度、モノマー混合物の供給時間、有機溶剤及び重合開始剤の量及び種類、分子量調節剤、例えばメルカプタン、チオグリコール酸エステル及び塩化水素の随時の共用）は、使用されるポリアクリレート樹脂が数平均分子量 1500～10000、有利には 2000～5000（校正物質としてポリスチレンを使用してゲル透過クロマトグラフィーによって測定される）を有するように選択される。

40

【0053】

本発明により使用されるポリアクリレート樹脂の酸価は、当業者により相応量の成分 (c) を使用することによって調整できる。ヒドロキシル価の調整についても同様のことがいえる。ヒドロキシル価は使用される成分 (a) の量で制御可能である。

【0054】

成分 (a) として原則的に、アクリル酸又はメタクリル酸の各ヒドロキシル基含有のエステル又はかかるモノマーの混合物が使用される。例として以下のものが挙げられる：アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、特に 4-ヒドロキシブチル

50

アクリレート；メタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、特に4-ヒドロキシブチルメタクリレート；環状エステル、例えばε-カプロラクトンからの反応生成物及びアクリル酸もしくはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル。

【0055】

成分(a)の組成は、有利には成分(a)の単独の重合の場合にガラス転移温度-50～+70℃、有利には-30～+50℃を有するポリアクリレート樹脂が得られるように選択される。ガラス転移温度は、当業者により、式

【0056】

【数1】

$$\frac{1}{T_g} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

T_g = ポリマーのガラス転移温度

x = 異なる共重合されるモノマーの数

W_n = n 番目のモノマーの質量割合

T_{Gn} = n 番目のモノマーのホモポリマーのガラス転移温度を用いて近似的に計算できる。

【0057】

成分(b)としては、原則的にアクリル酸又はメタクリル酸の、アルコール基中に少なくとも4個のC原子を有する(a)とは異なるそれぞれの脂肪族又は脂環式のエステル又はかかるモノマーの混合物を使用できる。例として以下のものが挙げられる：アクリル酸及びメタクリル酸の、アルコール基中に4～20個のC原子を有する脂肪族エステル、例えば n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、2-エチルヘキシル、ステアリル及びラウリルアクリレート及びメタクリレート並びにアクリル酸及びメタクリル酸の脂環式エステル、例えばシクロヘキシルアクリレート及びシクロヘキシルメタクリレート。成分(b)の組成は、有利には成分(b)の単独の重合の場合にガラス転移温度10～100℃、有利には20～60℃を有するポリアクリレート樹脂が得られるように選択される。

【0058】

成分(c)としては、原則的にそれぞれのエチレン性不飽和カルボン酸又はエチレン性不飽和カルボン酸の混合物を使用してよい。成分(c)としては、有利にはアクリル酸及び／又はメタクリル酸が使用される。

【0059】

成分(d)として原則的に、それぞれの(a)、(b)及び(c)とは異なるエチレン性不飽和モノマー又はかかるモノマーの混合物を使用してよい。成分(d)として使用できるモノマーの例として以下のものが挙げられる：ビニル芳香族炭化水素、例えばスチレン、 α -アルキルスチレン及びビニルトルエン、アクリル酸及びメタクリル酸のアミド、例えばメタクリルアミド及びアクリルアミド、メタクリル酸及びアクリル酸のニトリル、ビニルエーテル及びビニルエステル又はポリシロキサンマクロモノマー（これらは特許文献DE-A-3807571号、DE-A-3706095号、EP-B-0358153号、US-A-4,754,014号、DE-A-4421823号又はWO92/22615号に記載される）。成分(d)として、有利にはビニル芳香族炭化水素、特にスチレンが使用される。成分(d)の組成は、有利には成分(d)の単独の重合の場合にガラス転移温度70～120℃、有利には80～100℃を有する樹脂が得られるように選択される。

【0060】

有利にはバインダーは該被覆材料中に、それぞれ被覆材料の全固体含有量に対して10

10

20

30

40

50

～90質量%、特に有利には15～80質量%、特に20～70質量%の量で含まれている。

【0061】

被覆材料は多成分系であれば、架橋剤としてポリイソシアネート及び／又はポリエポキシドが使用されるが、特にポリイソシアネートが使用される。

【0062】

適当なポリイソシアネートの例は、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族及び／又は芳香族で結合された遊離のイソシアネート基を有する有機ポリイソシアネート、特にいわゆる塗料用ポリイソシアネートである。有利には1分子あたり2～5個のイソシアネート基を有し、かつ粘度100～10000mPas(23℃で)、有利には100～5000mPas(23℃で)、特に100～2000mPas(23℃で)を有するポリイソシアネートが使用される。場合により、ポリイソシアネートに更に少量の有機溶剤、有利には純粋なポリイソシアネートに対して1～25質量%の有機溶剤を添加して、こうしてイソシアネートの加工性を改善し、かつ場合によりポリイソシアネートの粘度を前記の範囲内の値にまで低下させてもよい。ポリイソシアネート用の添加剤として適当な溶剤は、例えばエトキシエチルプロピオネート、アミルメチルケトン又はブチルアセテートである。更にポリイソシアネートは慣用かつ公知のように親水性又は疎水性に変性されていてよい。

10

【0063】

適当なポリイソシアネートの例は、例えば“Methoden der organischen Chemie”, Houben-Weyl, 第14/2巻、第4版、Georg Thieme出版、シュトゥットガルト、1963年、第61頁～70頁に、又はW. SiefkenによるLiebigs Annalen der Chemie, 第562巻、第75頁～136頁に記載されている。例えばポリオールと過剰のポリイソシアネートとの反応によって製造でき、かつ有利には低粘度であるイソシアネート基含有のポリウレタンプレポリマーも適当である。

20

【0064】

適当なポリイソシアネートの更なる例は、イソシアヌレート基、ビウレット基、アロファネート基、イミノオキサジアジンドン基、ウレタン基、尿素基及び／又はウレットジオン基を有するポリイソシアネートである。ウレタン基を有するポリイソシアネートは、例えば一部のイソシアネート基とポリオール、例えばトリメチロールプロパン及びグリセリンとの反応によって得られる。有利には脂肪族又は脂環式のポリイソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネート、二量化及び三量化されたヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2-イソシアナトプロピルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート又は1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、二量体脂肪酸から誘導されるジイソシアネート(これらは例えば市販名DDI 1410としてヘンケル社(Firm Henkel)から販売されている)、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 7-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルヘプタン又は1-イソシアナト-2-(3-イソシアナトプロピル)シクロヘキサン又は前記のポリイソシアネートの混合物が使用される。

30

【0065】

適当なポリイソシアネートの更なる例は、すでにチキソトロピー剤の製造で記載されている。

40

【0066】

適当なポリエポキシドの例は、全ての公知の、例えばビスフェノール-A又はビスフェノール-Fを基礎とする脂肪族及び／又は脂環式及び／又は芳香族のポリエポキシドである。ポリエポキシドとしては、例えばシェル社(Firma Shell)の名称Epikote^(R)、ナガセ化成工業(株)(Nagase Chemicals Ltd., Japan)のDenacol^(R)として市販されるポリエポキシド、例えばDenacol^(R) EX-411(ペンタエリトリットポリグリシジルエーテル)、Denacol^(R) EX-321(トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル)、Denacol^(R) EX-512(ポリグリセ

50

ロールポリグリシジルエーテル) 及び Denacol^(R) EX-521 (ポリグリセロールポリグリシジルエーテル) が適当である。

【0067】

1成分系の場合には、より高い温度でバインダーの官能基と反応して、三次元網状構造を組織する架橋剤が使用される。当然のように、かかる架橋剤を副次的な量で多成分系と一緒に使用してもよい。本発明の範囲では、“副次的な量”は、主要な架橋反応を妨げないか又は全くもって妨げない割合を意味する。

【0068】

この種の適当な架橋剤の例は封鎖されたポリイソシアネートである。適当なポリイソシアネートの例は前記の通りである。

10

【0069】

適当な封鎖剤の例は、米国特許文献US-A-4, 444, 954号から公知の封鎖剤、例えば

i) フェノール、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ニトロフェノール、クロロフェノール、エチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、この酸のエステル又は2, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン；

ii) ラクタム、例えばε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム又はβ-プロピオラクタム；

iii) 活性メチレン性化合物、例えばジエチルマロネート、ジメチルマロネート、アセト酢酸エチルエステル又はアセト酢酸メチルエステル又はアセチルアセトン；

20

iv) アルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、*t*-アミルアルコール、ラウリルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メトキシメタノール、グリコール酸、グリコール酸エステル、乳酸、乳酸エステル、メチロール尿素、メチロールメラミン、ジアセトンアルコール、エチレンクロロヒドリン、エチレンプロモヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール、1, 4-シクロヘキシルジメタノール又はアセトシアンヒドリン；

v) メルカプタン、例えばブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトベンゾチアゾール、チオフェノール、メチルチオフェノール又はエチルチオフェノール；

30

vi) 酸アミド、例えばアセトアニリド、アセトアニシジンアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸アミド、ステアリン酸アミド又はベンザミド；

vii) イミド、例えばスクシンイミド、フタルイミド又はマレインイミド；

viii) アミン、例えばジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、キシリジン、*N*-フェニルキシリジン、カルバゾール、アニリン、ナフチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン又はブチルフェニルアミン；

ix) イミダゾール、例えばイミダゾール又は2-エチルイミダゾール；

x) 尿素、例えば尿素、チオ尿素、エチレン尿素、エチレンチオ尿素又は1, 3-ジフェニル尿素；

40

xi) カルバメート、例えば*N*-フェニルカルバミド酸フェニルエステル又は2-オキサゾリドン；

xii) イミン、例えばエチレンイミン；

xiii) オキシム、例えばアセトンオキシム、ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジイソブチルケトキシム、ジアセチルモノキシム、ベンゾフェノンオキシム又はクロロヘキサノンオキシム；

xiv) 亜硫酸の塩、例えば亜硫酸ナトリウム又は亜硫酸カリウム；

xv) ヒドロキサム酸エステル、例えばベンジルメタクリロヒドロキサメート(BMH) 又はアリルメタクリロヒドロキサメート；又は

50

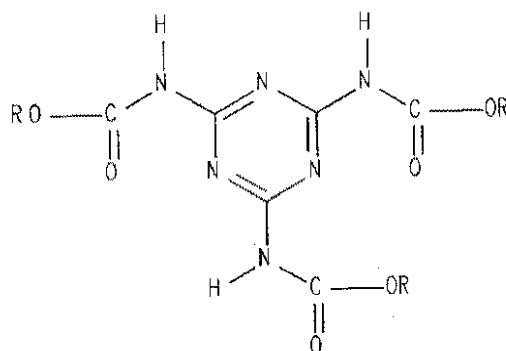
x v i) 置換ピラゾール、ケトキシム、イミダゾール又はトリアゾール；並びに前記の封鎖剤の混合物、特にジメチルピラゾール及びトリアゾール、マロン酸エステル及びアセト酢酸エステル又はジメチルピラゾール及びスクシンイミドである。

【0070】

架橋剤としては、一般式

【0071】

【化1】



10

のトリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジンを使用してもよい。

【0072】

適当なトリス（アルコキシカルボニルアミノ）トリアジンの例は、特許文献U S - A - 4, 939, 213号、U S - A - 5, 084, 541号又はE P - A - 0 6 2 4 5 7 7号に記載されている。特にトリス（メトキシカルボニルアミノ）トリアジン、トリス（ブトキシカルボニルアミノ）トリアジン及び／又はトリス（2-エチルヘキソキシカルボニルアミノ）トリアジンが使用される。

20

【0073】

メチルブチル混合エステル、ブチル-2-エチルヘキシル混合エステル及びブチルエステルが有利である。これらは純粋なメチルエステルに対してポリマーメルト中へのより良好な溶解性の利点を有し、そしてまた再結晶の傾向がほとんどない。

【0074】

特にアミノプラスト樹脂、例えばメラミン樹脂が架橋剤として使用可能である。この場合に透明なトップコート又はクリヤーコートのために適当なそれぞれのアミノプラスト樹脂又はかかるアミノプラスト樹脂の混合物を使用できる。特に、メチロール基及び／又はメトキシメチル基が部分的にカルバメート基又はアロファネート基により脱官能化されている慣用かつ公知のアミノプラスト樹脂が該当する。この種の架橋剤は、特許文献U S - A - 4 7 1 0 5 4 2号及びE P - B - 0 2 4 5 7 0 0号並びにB. S i n g hとその助手による文献Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, 第13巻、第193～207頁における“Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry”に記載されている。

30

【0075】

適当な架橋剤の更なる例は、β-ヒドロキシアルキルアミド、例えばN, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）アジパミド又はN, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）アジパミドである。

40

【0076】

適当な架橋剤の更なる例は、シロキサン、特に少なくとも1つのトリアルコキシシラン基又はジアルコキシシラン基を有するシロキサンである。

【0077】

適当な架橋剤の更なる例は、ポリ無水物、特にポリコハク酸無水物である。

【0078】

該被覆材料中の架橋剤の量は広範に変動してよく、そして特に一方では架橋剤の官能性に従い、かつ他方ではバインダー中に存在する架橋性官能基の数並びに達成しようとする

50

架橋密度に従う。従って当業者は、架橋剤の量をその一般的な専門知識に基づき、場合により簡単な予備試験を利用して決定することができる。有利には架橋剤は該被覆材料中に、それぞれ被覆材料の全固体含有量に対して60質量%、特に有利には10～50質量%、特に15～45質量%の量で含まれている。この場合に更に、架橋剤とバインダーの量を、被覆材料中で架橋剤の官能基とバインダーの官能基の比が2:1～1:2、有利には1.5:1～1:1.5、特に1.2:1～1:1.2、特に1.1:1～1:1.1であるように選択することが推奨される。

【0079】

被覆材料が非水系の被覆材料、有利には非水系の透明な光沢クリヤーコートであることが有利である。光沢クリヤーコートという言い回しは、艶消し塗料に対してできる限り高い光沢を得ようとすることを意味する。 10

【0080】

非水系の被覆材料の場合に、該被覆材料は20～70質量%、有利には40～60質量%（塗工準備のできた被覆材料に対して）の有機溶剤、例えば脂肪族、芳香族及び／又は脂環式の炭化水素、酢酸又はプロピオン酸のアルキルエステル、アルカノール、ケトン、グリコールエーテル及び／又はグリコールエーテルエステルを含有する

更に該被覆材料は、少なくとも1種の慣用かつ公知の塗料添加剤を有効な量で、すなわち有利にはそれぞれ被覆材料の全固体含有量に対して40質量%以下、特に有利には30質量%以下、特に20質量%以下の量で含有してよい。塗料添加剤は被覆材料の透明性及び澄明性に悪影響を及ぼさないことが重要である。 20

【0081】

適当な塗料添加剤の例は、

- － UV吸収剤；
- － 光保護剤、例えばHALS化合物、ベンズトリアゾール又はオキサアニリド；
- － ラジカル捕捉剤；
- － 架橋用触媒、例えばジブチルスズジラウレート又はリチウムデカノエート；
- － 滑剤；
- － 重合抑制剤；
- － 消泡剤；
- － 反応性希釈剤であって、例えば従来技術から一般に知られているもの

である。 30

【0082】

特に適当な熱硬化性の反応性希釈剤の例は、立体異性体のジエチルオクタンジオール又はヒドロキシル基を有するハイパーブランチ型化合物又はデンドリマーであって、例えば特許出願DE19809643号A1、DE19840605号A1又はDE19805421号A1に記載されているものである。特に適当な化学線で硬化可能な反応性希釈剤の例は、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme出版、シュトゥットガルト、ニューヨーク、1998年において第491頁に見出語Reaktivverduennerとして記載されている。

【0083】

- － 湿潤剤、例えばシロキサン、フッ素含有化合物、カルボン酸半エステル、リン酸エステル、ポリアクリル酸及びそのコポリマー又はポリウレタン；
- － 定着剤、例えばトリシクロデカンジメタノール；
- － 均展剤；
- － 皮膜形成助剤、例えばセルロース誘導体；
- － 他の透明な充填剤、例えば二酸化ケイ素、酸化アルミニウム又は酸化ジルコニウムを基礎とするナノ粒子（補足的に更にRoempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme出版、シュトゥットガルト、1998年、第250～252頁を指摘する）；
- － レオロジー調節添加剤（例えば特許文献WO94/22968号、EP-A-0276501号、EP-A-0249201号又はWO97/12945号から公知である

）；架橋されたポリマー微小粒子（例えばEP-A-0008127号に開示されている）；無機の層状ケイ酸塩、例えばアルミニウム－マグネシウム－ケイ酸塩、モンモリロナイト型のナトリウム－マグネシウム－層状ケイ酸塩及びナトリウム－マグネシウム－フッ素－リチウム－層状ケイ酸塩；ケイ酸、例えばAerosil；又はイオン性基及び／又は会合作用を示す基を有する合成ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリビニルピロリドン、スチレン－マレイン酸無水物コポリマー又はエチレン－マレイン酸無水物コポリマー及びその誘導体又は疎水的に変性されたエトキシ化ウレタン又はポリアクリレート；

- － 難燃剤及び／又は
- － 艶消し剤。

10

【0084】

適当な塗料添加剤（a6）の更なる例は、Johan Bielmanによる教科書Lackadditive、Wiley-VCH, ヴァインハイム、ニューヨーク、1998年に記載されている。

【0085】

この場合に、架橋剤又は架橋剤の混合物は同時に又は被覆材料の塗工の直前に初めて添加してよい。2成分系の場合には架橋剤、例えば封鎖されていないポリイソシアネートを被覆剤の塗工の直前に初めて添加する。1成分系の場合には架橋剤、例えば封鎖されたポリイソシアネートは既に製造元で添加されていてよい。

【0086】

本発明による被覆材料の製造は方法的な特徴を必要とせず、前記した成分を混合し、かつ得られた混合物を適当な混合装置、例えば攪拌釜、ディソルバー、ウルトラテュラックス（Ultraturrax）、インライン－ディソルバー、攪拌ミル、パールミル又は押出機中で均質化することによる被覆材料の慣用かつ公知の方法により行われる。

20

【0087】

この場合に本発明により使用されるべきナノ粒子（A）及び（B）並びに場合により顔料は有利にはペーストの形態でその他の成分と混合される。

【0088】

この場合にバインダーと一緒に粉砕は分散剤の存在下に行ってよい。

【0089】

粉砕樹脂としては、原則的にバインダーについて既に前述の全ての物質が適当である。有利には、粉砕樹脂としてはポリエステル及び／又はポリアクリレート、特にヒドロキシル基含有のポリアクリレートが使用される。

30

【0090】

本発明による被覆材料は、本発明によるシート、成形部材、特に光学成形部材並びに、被覆、特に下塗りされた又は下塗りされていない基材上の被覆を製造するのに利用される。基材として、熱によるか又は熱と化学線とにより基材上に存在する塗装を硬化させることにより損傷されない塗装すべき全ての表面が挙げられる。適当な基材は、例えば金属、プラスチック、木材、セラミックス、石材、織物、繊維複合材、皮革、ガラス繊維、ガラスウール及びロックウール、鉱物及び樹脂複合建材、例えば石膏ボード及びセメントボード、又は屋根瓦、並びにこれらの材料の複合材料からなる。この材料の表面は既に予備塗装又は予備被覆されていてよい。

40

【0091】

従って、本発明により使用されるべき被覆材料は、自動車ボディ及びその一部、自動車の内装領域及び外装領域、建物の内装領域及び外装領域、ドア、窓及び家具の塗装又は被覆のために、並びに工業的塗装の範囲内でプラスチック部材、特に透明プラスチック部材、小部品、コイル、コンテナ、パッキン、電気工学的部材及び白色陶磁器の塗装のために、並びに中空製品の被覆のために特に良好に適している。特に本発明による被覆材料は自動車分野での使用に適している。

【0092】

50

導電性の基材の場合には、電着塗装（E T L）から慣用でかつ公知の方法で製造されるプライマーを使用することができる。このために、カソード電着塗装（A T L）もアノード電着塗装（K T L）も挙げられるが、特にK T Lが挙げられる。

【0093】

本発明による被覆を用いて、下塗りされた又は下塗りされていないプラスチック、例えばABS、AMMA、ASA、CA、CAB、EP、UF、CF、MF、MPF、PF、PAN、PA、PE、HDPE、LLDPE、UHMWPE、PET、PMMA、PP、PS、SB、PUR、PVC、RF、SAN、PBT、PPE、POM、PUR-RIM、SMC、BMC、PP-EPDM及びUP（DIN 7728 T1による省略記号）並びにポリマーブレンド又はこれらのプラスチックから製造された繊維強化された複合材料を塗装することもできる。 10

【0094】

官能化されていない及び／又は無極性の基材表面の場合には、被覆の前に公知の前処理、例えばプラズマ又は火炎を用いた前処理を行うことができるか又はハイドロプライマーを設けることができる。

【0095】

本発明による被覆材料及び本発明による被覆は、自動車量産塗装及び補修塗装において、澄明かつ透明な、引掻強さの高い、高光沢性の、可撓性の、耐酸性及び耐水性の、強固に付着する、耐チップング性のクリヤーコート層として、色及び／又は効果を付与する多層塗装の範囲内で、特別な利点を示す。 20

【0096】

この本発明による多層塗装は、多様に製造することができる。ドイツ国特許出願DE 19930664号A1、第15頁、第36～第58行に記載されたウェットーオンーウェット法を使用するのが有利である。

【0097】

本発明による被覆材料から製造される本発明による被覆は既に挙げた電着塗装、サーフェイサー塗装、ベースコート層又は慣用かつ公知のクリヤーコート層上に卓越した付着を示すので、該被覆材料は自動車補修塗装又は塗装された自動車ボディの露出部位の耐引掻性の仕上げのために極めて好適である。

【0098】

本発明による被覆材料の塗工は、全ての常用の適用方法、例えばスプレー塗布、ブレード塗布、刷毛塗り、フローコーティング、浸漬塗布、トリックリング塗布又はローラー塗布により行うことができる。この場合、被覆すべき基材自体は静止していてもよく、その際、適用装置又は適用器具を動かすことができる。しかしながら、被覆すべき基材、特にコイルは動かされてもよく、その際、適用装置は基材に対して相対的に静止しているか又は適当に動かされてもよい。 30

【0099】

スプレー塗布法、例えば圧縮空気スプレー、エアレススプレー、ハイローテーション、静電スプレー塗布（ESTA）、場合によりホットスプレー塗布と関連させて、例えばホットーエアーホットスプレーを使用するのが有利である。 40

【0100】

塗工された本発明による被覆材料の硬化は一定の静止時間の後に行うことができる。これは30秒～2時間、有利に1分～1時間、殊に1分～45分の期間であってよい。この静止時間は、例えば塗装層の均展及び脱気のために、又は揮発成分、例えば溶剤の蒸発のために用いられる。この静止時間は、この場合に、塗料層の損傷又は変化が生じない限り、例えば早すぎる完全な架橋が生じない限り、90℃までの比較的高い温度の適用により及び／又は<10 g水/kg空気まで低減された、特に<5 g/kg空気まで低減された空気湿度により、促進及び／又は短縮することができる。

【0101】

この熱硬化は方法的な特徴はなく、慣用かつ公知の方法、例えば循環空気炉中での加熱 50

又は I R ランプを用いた照射により行われる。この場合に、熱的硬化は段階的に行うこともできる。他の有利な硬化方法は、近赤外線 (N I R 線) を用いた硬化である。成分としての水が急速に湿式層から除去される方法が特に有利に使用される。この種の適当な方法は、例えば R o g e r T a l b e r t による Industrial Paint & Powder, 04/01, 第 30 ~ 33 頁, "Curing in Seconds with NIR" 又は Galvanotechnik, 第 90(11) 巻, 第 3098 ~ 3100 頁, "Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken" に記載されている。

【0102】

有利に、この熱的硬化は、50 ~ 200 °C、特に有利に 60 ~ 190 °C、殊に 80 ~ 180 °C の温度で、1 分 ~ 2 時間、特に有利に 2 分 ~ 1 時間、殊に 3 分 ~ 45 分間行われる。

【0103】

更に、化学線を用いた硬化は、U V 線及び／又は電子線を用いて実施される。有利に、1000 ~ 3000 mJ / cm²、有利に 1100 ~ 2900 mJ / cm²、殊に有利に 1200 ~ 2800 mJ / cm²、極めて殊に有利に 1300 ~ 2700 mJ / cm²、殊に 1400 ~ 2600 mJ / cm² の線量を適用する。場合により、この化学線を用いた硬化を別の放射線源で補うことができる。電子線の場合、有利に不活性ガス雰囲気下で処理する。これは例えば二酸化炭素及び／又は窒素を塗料層の表面に直接供給することにより保証することができる。U V 線を用いた硬化の場合でも、オゾンの形成を回避するために、不活性ガス又は酸素濃度の低い雰囲気下で処理することができる。

【0104】

化学線を用いた硬化のために、常用の及び公知の放射線源及び光学的な補助手段が使用される。適当な放射線源の例は、V I S I T 社の閃光電球、高圧又は低圧水銀灯（これは、405 nm までの放射窓を開くために場合により鉛をドープされている）、又は電子線源である。この硬化方法の装置及び条件は、例えば R . H o l m e s による U . V . and E . B . Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984 に記載されている。化学線を用いた硬化のための適当な方法及び装置の他の例は、ドイツ国特許出願 D E 1 9 8 1 8 7 3 5 号 A 1、第 10 欄、第 31 ~ 61 行に記載されている。

【0105】

自動車ボディのような複雑に成形された加工品の場合に、放射線が直接到達しない領域（影の領域）、例えば中空室、褶曲部及び他の構造に依存するアンダーカット部は、点状一、小面積一又は周囲照射装置を用いて、この放射装置用の自動的な運動装置と接続して、中空室又は縁部を（部分的に）硬化させることができる。

【0106】

その際に、この硬化は段階的に、つまり化学線を用いた多面照射又は放射により行うことができる。これは、交互に行うこともでき、つまり U V 線と電子線とを用いて交互に硬化させるものである。

【0107】

熱的硬化及び化学線を用いた硬化を一緒に適用する場合には、これらの方法は同時に又は交互に使用してもよい。2 つの硬化方法を交互に使用する場合には、例えば熱的硬化で開始し、化学線による硬化で終了することができる。他の場合には、化学線による硬化で開始し、この化学線による硬化で終了することも有利である。

【0108】

この本発明による多層塗装は、力学、光学、耐蝕性及び付着に関して極めて良好にバランスのとれた優れた特性プロフィールを有する。本発明による多層塗装は、市場により要求される高い光学的品質及び中間層付着を示し、本発明によるクリアコートにおける結露耐性、亀裂形成 (mudcracking) 又は均展障害又は表面構造の問題を起こさない。

【0109】

非水系の被覆材料の場合に、該被覆材料は 20 ~ 70 質量%、有利には 40 ~ 60 質量

%（塗工準備のできた被覆材料に対して）の有機溶剤、例えば脂肪族、芳香族及び／又は脂環式の炭化水素、酢酸又はプロピオン酸のアルキルエステル、アルカノール、ケトン、グリコールエーテル及び／又はグリコールエーテルエステルを含有してよい。

【0110】

特に、本発明による多層塗装は優れたメタリック効果、優れたD．O．I．（反射映像特性；distinctiveness of the reflected image）、特に高い引掻強さ及び優れた表面平滑性を示す。

【0111】

従って、少なくとも1つの本発明による被覆で被覆されている本発明による下塗された又は下塗りされていない基材は、特に有利な応用技術的特性プロフィールで、特に長い可使時間を示し、これは、経済的、美的及び技術的に特に有益となる。

【0112】

実施例及び比較例

ポリアクリレート1（バインダー）の製造

4 lの利用容量を有し、1つの攪拌機、モノマー混合物あるいは開始剤溶液のための2つの滴下漏斗、窒素導管、温度計及び還流冷却器を備えた研究用反応器中に158～172℃の沸点範囲を有する芳香族炭化水素フラクション897 gを秤量導入した。該溶剤を140℃に加熱した。140℃に達した後に、487 gのt-ブチルアクリレート、215 gのn-ブチルメタクリレート、143 gのスチレン、572 gのヒドロキシプロピルメタクリレート及び14 gのアクリル酸からなるモノマー混合物を4時間にわたり反応器中に計量供給し、そして86 gの前記の芳香族溶剤中の86 gのt-ブチルペルエチルヘキサノエートの開始剤溶液を4.5時間にわたり一定に反応器中に計量供給した。モノマー混合物と開始剤溶液の計量供給は同時に始めた。開始剤溶液の計量供給が完了した後に、反応混合物を140℃で2時間保持し、次いで冷却した。1-メトキシプロピルアセテート-2、ブチルグリコールアセテート及びブチルアセテートからなる混合物で希釈された得られたポリマー溶液は循環空気炉中で130℃で1時間で測定されて固体含有率53%、酸価10、OH価156及び粘度23 dPa s（前記の芳香族溶剤中のポリマー溶液の60%希釈液でICI社のコーンプレート型粘度計を用いて23℃で測定した）を有していた。

【0113】

ポリアクリレート2（バインダー）の製造

1つの攪拌機、モノマー混合物と開始剤溶液のための2つの滴下漏斗、窒素導管、温度計、加熱装置及び還流冷却器を備えた適当な反応器中に、158～172℃の沸点領域を有する芳香族炭化水素フラクション650質量部を秤量導入した。該溶剤を140℃に加熱した。この後に、652質量部のエチルヘキシルアクリレート、383質量部の2-ヒドロキシエチルメタクリレート、143質量部のスチレン、212質量部の4-ヒドロキシブチルアクリレート及び21質量部のアクリル酸からなるモノマー混合物を4時間にわたり前記初充填に計量供給し、そして113質量部の芳香族溶剤及び113質量部のt-ブチルペルエチルヘキサノエートからなる開始剤溶液を4.5時間にわたり一定に前記初充填に計量供給した。モノマー混合物と開始剤溶液の計量供給は同時に始めた。開始剤の供給が完了した後に、得られた反応混合物を更に2時間にわたり140℃で攪拌下に加熱し、引き続き冷却した。メタクリレートコポリマーの得られた溶液を1-メトキシプロピルアセテート-2、ブチルグリコールアセテート及びブチルアセテートからなる混合物で希釈した。

【0114】

得られた溶液は、循環空気炉（1時間／130℃）中で測定されて固体含有率65%、酸価15 mg KOH／g 固体、OH価175 mg KOH／g 固体及びガラス転移温度-21℃を有していた。

【0115】

ポリアクリレート3（バインダー）の製造

10

20

30

40

50

4 l の利用容量を有し、1つの攪拌機、モノマー混合物あるいは開始剤溶液のための2つの滴下漏斗、窒素導管、温度計及び還流冷却器を備えた研究用反応器中に158～172℃の沸点範囲を有する芳香族炭化水素フラクション720gを秤量導入した。該溶剤を140℃に加熱した。140℃に達した後に、212gのn-ブチルメタクリレート、367gのシクロヘキサンメタクリレート、282gのスチレン、254gのヒドロキシエチルメタクリレート、282gのヒドロキシプロピルメタクリレート及び14gのアクリル酸からなるモノマー混合物を4時間にわたり反応器中に計量供給し、そして90gの前記の芳香族溶剤中の141gのt-ブチルペルエチルヘキサノエートの開始剤溶液を4.5時間にわたり一定に反応器中に計量供給する。モノマー混合物と開始剤溶液の計量供給は同時に始める。開始剤溶液の計量供給が完了した後に、反応混合物を140℃で更に2時間保持し、次いで冷却する。得られたポリマー溶液は、循環空気炉中で130℃で1時間で測定されて固体含有率60%、酸価10、OH価155及び粘度18.5dPas（前記の芳香族溶剤中のポリマー溶液の55%希釈液でICI社のコンプレート型粘度計を用いて23℃で測定した）を有する。

10

20

30

【0116】

疎水性ナノ粒子（A）のペーストの製造

フォルラート社（Firma Vollrath）の研究用の攪拌ミル中に592gのポリアクリレート1、80gのブチルアセテート、64gのキシレン及び64gのAerosil^(R)E972（デグサAG社、ハナウ、BETによる表面積＝ $110 \pm 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）からなる800gの粉碎物と一緒に1100gの珪砂（粒度0.7～1mm）を秤量導入し、そして水冷下に30分間粉碎させた。引き続き粉碎物体を分離した。

【0117】

親水性ナノ粒子（B）のペーストの製造

フォルラート社の研究用の攪拌ミル中に600gのポリアクリレート3、130.4gのブチルアセテート及び69.6gのAerosil^(R)E380（デグサAG社、ハナウ、BETによる表面積＝ $380 \pm 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）からなる800gの粉碎物と一緒に1100gの珪砂（粒度0.7～1mm）を秤量導入し、そして水冷下に30分間粉碎させた。引き続き粉碎物体を分離した。

【0118】

実施例1並びに比較試験V1及びV2

本発明による2成分系クリヤーコート（実施例1）の製造及び本発明によるものでない2成分系クリヤーコート（比較試験V1及びV2）の製造

本発明による2成分系クリヤーコート（実施例1）及び2種の商慣習の2成分系クリヤーコート（比較試験V1及びV2）を第1表中に挙げられる成分から混合及び均質化によって製造し、そして試験板上に塗工した。

【0119】

第3表： 本発明による2成分系クリヤーコート（実施例1）の組成並びに商慣習の2成分系クリヤーコート（比較試験V1及びV2）の組成

【0120】

【表 1】

成分	実施例 1	比較 試験		
	(質量部)	(質量部)		
		V 1	V 2	
原塗料				
ポリアクリレート 2	35,0	35,0	35,0	10
ポリアクリレート 3	18,0	14,0	23,0	
Setalux® 81198 (Akzo Nobel Resins, Bergen op Zoom)	10,0	10,0	10,0	
Disperbyk 161 (Byk Chemie, Wesel)	1,0	1,0	1,0	
<u>ナノ粒子</u>				
ナノ粒子ペースト (A)	8,3	-	8,3	20
ナノ粒子ペースト (B)	9,7	20,0	-	
置換ヒドロキシフェニルベンズトリアゾール (キシレン中 95%)	1,2	1,2	1,2	30
アミノエーテル変性された 2, 2, 6, 6- テトラメチルピペリジニルエステル	1,0	1,0	1,0	
Byk® 390 (Byk Chemie)	0,2	0,2	0,2	
Byk® 325 (Byk Chemie)	0,2	0,2	0,2	
Byk® ES80	0,2	0,2	0,2	
ブタノール	1,5	1,5	1,5	
ブチルグリコールアセテート	5,0	5,0	5,0	
ブチルアセテート	3,7	5,7	8,4	
エトキシプロピルアセテート	5,0	5,0	5,0	40
	100	100	100	

Setalux^(R) 81198 はバインダー中に溶解もしくは分散された尿素誘導体である。

【0121】

架橋剤 3 3 3 3 3 3

ヘキサメチレンジイソシアネートを基礎とするポリイソシアネートの希釈液（ブチルアセテート／溶媒中のバイエル AG 社（Bayer AG）の Desmodur N 3390 の 80 % 希釈液）

量の指示はそれぞれ固体含有量に対するものである。

【0122】

試験板の製造のために、順番に電着塗料を $18\sim 22\mu\text{m}$ の層厚で塗工し、そして水系サーフェイサーを $35\sim 40\mu\text{m}$ の層厚で塗工し、かつ焼き付けた。この場合に、電着塗料は 170°C で20分間焼き付け、そしてサーフェイサーは 160°C で20分間焼き付けた。引き続き黒色の水系ベースコートは $12\sim 15\mu\text{m}$ の層厚で塗布し、そして 80°C で10分間フラッシュオフした。引き続きクリヤーコートを1回塗装で静電的に垂直で塗工し（ベル型：E c o b e l l）、次いでベースコート及びクリヤーコートを 140°C で20分間にわたり硬化させた（ウェットーオンーウェット法）。 $55\mu\text{m}$ の層厚のクリヤーコート層が得られた。

【0123】

引掻強さの測定のための回転ストローク（Rotahub）試験の説明

10

試験板の引掻を試験板の二次元運動と付加的な回転によって作る。試験板は試験装着卓に相当する $500\times 200\text{mm}$ の寸法を有する。進行路は任意にx軸とy軸の座標により選択でき、x軸の送り速度は $70\text{mm}/\text{秒}$ 以下であり、y軸上では $20\text{mm}/\text{秒}$ である。試験条件は自由に選択できる加工品の原点と速度及びサイクル数で調整できる試験体の送り運動によって変更可能である。更に板の回転速度は500回転／分までで無段階で選択でき、そして試験体の押圧力はそれぞれ使用されるブラシポットの重みにより変更可能である。試験装着卓として用いられる加熱プレートは外部加熱装置を介して 80°C まで加熱できる。試験体の受容のために 70mm の直径を有する円形のプラスチックディスク、いわゆるブラシポットが用いられる。その固有質量自体によって、ブラシポットは試験パラメーターの1つである。試験体（摩耗材料）はフォーム材料側でマジックテープを介してブラシポットに固定されている。試験体はAGFA701品質の紙を構成要素とし、そして研磨性内容物の割合によって損傷像を生ずる。試験体は、 4mm 厚のモルトプレフォームプレートを構成要素とし、その上にAGFA701の種類の紙が両面粘着テープで固定されている。試験体として $70\times 40\text{mm}$ の大きさを有する環形が使用される。従って中央の円形面は直径 30mm で切り取られている。

20

【0124】

本発明によるクリヤーコートと比較塗料についての回転ストローク試験のパラメーター 完全な試験ディスクの質量 304.8g 、x方向の速度 $45.3\text{mm}/\text{秒}$ 、y方向の速度 $20\text{mm}/\text{秒}$ 、試験ディスクの回転 2.4 回転／秒、測定温度 23.0°C 、相対湿度 53% 試験板上のメアンダー型の運動のy方向の偏りは 3.67mm であった。メアンダー数は26（＝26回のx軌道＋y軌道）であった。

30

【0125】

損傷の評価のためのD I N－残留光沢 20° の引掻に従って測定した。

【0126】

塗料技術的結果

黒色の水系ベースコート上にクリヤーコートを有する試験板を前述のR o t a h u b試験により試験した。

【0127】

この場合に、親水性粒子を含有する比較試験1のクリヤーコートは20.3単位（D I N 20° 尺度）の光沢損失を示し、疎水性粒子を含有する比較試験2のクリヤーコートは5.2単位の光沢損失を示し、そして本発明によるクリヤーコートは8.2単位の光沢損失を示した。

40

【0128】

比較試験2のクリヤーコートは、特に実際に必要とされるような $50\mu\text{m}$ を上回る層厚で透明性の損失を示す。比較試験1のクリヤーコートも本発明によるクリヤーコートも $50\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ を上回る高い層厚でも優れた透明性を示した。

【0129】

表はクリヤーコートの均展特性を説明するものである。

【0130】

第2表：実施例1の本発明によるクリヤーコートと比較試験V1及びV2の商慣習のク

50

リヤーコート均展特性とDOI

【0131】

【表2】

	実施例1	比較試験	
		V1	V2
		親水性 380	疎水性 972
均展（目視）	平滑な表面 （平坦なきめ）	平滑な表面 （平坦なきめ）	波状表面 （突出したきめ）
均展（測定技術）			
Wavescan^{a)}：			
長波長 水平	8,9	6,1	10,1
短波長 水平	28,6	24,5	29,5
長波長 垂直	10,1	9,1	12,2
短波長 垂直	24,0	23,0	28,0
DOI	91	96	82

a) 測定装置：Byk/Gardner 社 - Wave scan plus

10

20

30

【0132】

前記の結果は、本発明により使用されるべき親水性ナノ粒子と疎水性ナノ粒子との組み合わせを含有する実施例1のクリアーコートのみが表面構造を有さず、平滑で、鮮明な、澄明かつ引掻に強いクリアーコート層を非常に良好に均展されて提供することを証明している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/06950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C09D175/04 C09D7/12 C08K3/36 C08K9/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08K C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1994-253047 XP002252594 -& JP 06 184493 A (KANSAI PAINT CO LTD), 5 July 1994 (1994-07-05) abstract	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200029 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 2000-333356 XP002252595 -& JP 2000 104047 A (NITTO KAGAKU KK), 11 April 2000 (2000-04-11) abstract examples 1-4	1-4, 6-11, 14-17
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 August 2003		Date of mailing of the international search report 11/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Russell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/06950

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 076 377 A (DEGUSSA) 13 April 1983 (1983-04-13) page 2, line 33 -page 3, line 4 example 2 ----	1,6-10, 14,15
X	US 4 614 683 A (BARSOTTI ROBERT J) 30 September 1986 (1986-09-30) examples 1,2 ----	1,2,6-17
A	US 5 976 701 A (BARANCYK STEVEN V ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) column 9, line 5 - line 19 examples ----	1-17
A	EP 1 092 758 A (CHUGOKU MARINE PAINTS ;SHINETSU CHEMICAL CO (JP)) 18 April 2001 (2001-04-18) paragraphs '0074!', '0076!', '0080! -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06950

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6184493	A	05-07-1994	NONE	
JP 2000104047	A	11-04-2000	NONE	
EP 0076377	A	13-04-1983	DE 3139070 A1 AT 16398 T DE 3267304 D1 EP 0076377 A2 JP 1457559 C JP 58070848 A JP 63005326 B	21-04-1983 15-11-1985 12-12-1985 13-04-1983 09-09-1988 27-04-1983 03-02-1988
US 4614683	A	30-09-1986	BE 904708 A1 CA 1272331 A1 ES 8801847 A1 FR 2581075 A1	18-08-1986 31-07-1990 01-05-1988 31-10-1986
US 5976701	A	02-11-1999	US 5798145 A AU 1535697 A AU 1831897 A WO 9726304 A1 WO 9726305 A1 US 5709950 A AT 177447 T AU 2296895 A CA 2188832 A1 DE 69508234 D1 DE 69508234 T2 EP 0757701 A1 ES 2130609 T3 JP 3276152 B2 JP 9505632 T WO 9529947 A1 US 5663244 A	25-08-1998 11-08-1997 11-08-1997 24-07-1997 24-07-1997 20-01-1998 15-03-1999 29-11-1995 09-11-1995 15-04-1999 14-10-1999 12-02-1997 01-07-1999 22-04-2002 03-06-1997 09-11-1995 02-09-1997
EP 1092758	A	18-04-2001	JP 2001139816 A EP 1092758 A2 JP 2001181509 A NO 20005132 A US 2002197490 A1 US 6451437 B1	22-05-2001 18-04-2001 03-07-2001 17-04-2001 26-12-2002 17-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06950

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D175/04 C09D7/12 C08K3/36 C08K9/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08K C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199431 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1994-253047 XP002252594 -& JP 06 184493 A (KANSAI PAINT CO LTD), 5. Juli 1994 (1994-07-05) Zusammenfassung ---	1-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200029 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 2000-333356 XP002252595 -& JP 2000 104047 A (NITTO KAGAKU KK), 11. April 2000 (2000-04-11) Zusammenfassung Beispiele 1-4 --- -/--	1-4, 6-11, 14-17
☒ 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 *I* 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 Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. August 2003		Abenddatum des internationalen Recherchenberichts 11/09/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentkanal 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Russell, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06950

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 076 377 A (DEGUSSA) 13. April 1983 (1983-04-13) Seite 2, Zeile 33 -Seite 3, Zeile 4 Beispiel 2 -----	1,6-10, 14,15
X	US 4 614 683 A (BARSOTTI ROBERT J) 30. September 1986 (1986-09-30) Beispiele 1,2 -----	1,2,6-17
A	US 5 976 701 A (BARANCYK STEVEN V ET AL) 2. November 1999 (1999-11-02) Spalte 9, Zeile 5 - Zeile 19 Beispiele -----	1-17
A	EP 1 092 758 A (CHUGOKU MARINE PAINTS ;SHINETSU CHEMICAL CO (JP)) 18. April 2001 (2001-04-18) Absätze '0074!', '0076!', '0080! -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06950

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 6184493	A	05-07-1994	KEINE
JP 2000104047	A	11-04-2000	KEINE
EP 0076377	A	13-04-1983	DE 3139070 A1 21-04-1983 AT 16398 T 15-11-1985 DE 3267304 D1 12-12-1985 EP 0076377 A2 13-04-1983 JP 1457559 C 09-09-1988 JP 58070848 A 27-04-1983 JP 63005326 B 03-02-1988
US 4614683	A	30-09-1986	BE 904708 A1 18-08-1986 CA 1272331 A1 31-07-1990 ES 8801847 A1 01-05-1988 FR 2581075 A1 31-10-1986
US 5976701	A	02-11-1999	US 5798145 A 25-08-1998 AU 1535697 A 11-08-1997 AU 1831897 A 11-08-1997 WO 9726304 A1 24-07-1997 WO 9726305 A1 24-07-1997 US 5709950 A 20-01-1998 AT 177447 T 15-03-1999 AU 2296895 A 29-11-1995 CA 2188832 A1 09-11-1995 DE 69508234 D1 15-04-1999 DE 69508234 T2 14-10-1999 EP 0757701 A1 12-02-1997 ES 2130609 T3 01-07-1999 JP 3276152 B2 22-04-2002 JP 9505632 T 03-06-1997 WO 9529947 A1 09-11-1995 US 5663244 A 02-09-1997
EP 1092758	A	18-04-2001	JP 2001139816 A 22-05-2001 EP 1092758 A2 18-04-2001 JP 2001181509 A 03-07-2001 NQ 20005132 A 17-04-2001 US 2002197490 A1 26-12-2002 US 6451437 B1 17-09-2002

フロントページの続き

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

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フーベルト バウムガルト

ドイツ連邦共和国 ミュンスター アム ドルンブッシュ 44アー

(72)発明者 ジモーネ ユルチク

ドイツ連邦共和国 ゼンデン フライヘルーフォン・トヴィッケル・シュトラッセ 22

(72)発明者 ベアテ ゲバウアー

ドイツ連邦共和国 ミュンスター アメルスビューレナー シュトラッセ 2アー

Fターム(参考) 4D075 AE03 CB06 DC12 EC03 EC24 EC53 EC54

4J038 CG001 CH12 DA132 DB002 DG262 FA11 FA24 GA03 HA44 JA42

KA03 KA08 KA15 KA20 MA14 NA01 NA11 PA17 PA19