

(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2021-531995

(P2021-531995A)

(43) 公表日 令和3年11月25日 (2021.11.25)

(51) Int.Cl.			F I		テーマコード (参考)	
B 3 2 B	27/20	(2006.01)	B 3 2 B	27/20		4 F 1 0 0
C 0 9 D	5/00	(2006.01)	C 0 9 D	5/00	D	4 J 0 0 2
C 0 9 C	3/06	(2006.01)	C 0 9 C	3/06		4 J 0 3 7
C 0 8 K	3/11	(2018.01)	C 0 8 K	3/11		4 J 0 3 8
C 0 8 L	33/12	(2006.01)	C 0 8 L	33/12		
			審査請求 未請求 予備審査請求 未請求		(全 53 頁)	最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2020-566838 (P2020-566838)		(71) 出願人	520204744		
(86) (22) 出願日	令和1年5月27日 (2019.5.27)			コベストロ・インテレクチュアル・プロパ		
(85) 翻訳文提出日	令和3年1月15日 (2021.1.15)			ティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレ		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2019/063606			ンクテル・ハフツング・アンド・コー・カ		
(87) 国際公開番号	W02019/228959			ーゲー		
(87) 国際公開日	令和1年12月5日 (2019.12.5)			ドイツ連邦共和国、5 1 3 7 3・レーバー		
(31) 優先権主張番号	18174694.2			クーゼン、カイザー—ビルヘルム—アレー		
(32) 優先日	平成30年5月29日 (2018.5.29)			、6 0		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		(74) 代理人	110000796		
				特許業務法人三枝国際特許事務所		
			(72) 発明者	アレクサンダー、マイヤー		
				ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ、ハイ		
				ンリヒールブルレーンベーク、4 2		
最終頁に続く						

(54) 【発明の名称】 高い耐候安定性を有する、ポリカーボネート製の不透明多層体

(57) 【要約】

本発明は、ポリカーボネート又はポリメチルメタクリレートをベースとする基材層を備える不透明着色多層品に関する。基材層の組成物は、白色顔料として特定の特性を有する二酸化チタンを含む。従来、対応する組成物の白色顔料として使用され、特にポリカーボネートに特別に適合したK r o n o s（登録商標）2 2 3 0白色顔料と比較して、基材層に紫外線吸収剤を含む塗膜が設けられていれば、着色された成形体の耐候安定性を大幅に向上させることができる。また、風化後も色安定性及び光沢が維持され、鮮やかな色を保証することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) DIN ISO 13468-2:2006 (D65、10°) に準拠して、4 mm のシート厚さで測定された、380～780 nm の範囲における光線透過率が、0.5 % 未満である基材層と、

b) 場合によりプライマー層と、

c) トップコート層と

を備える多層品であり、

前記基材層が、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネートをベースとする熱可塑性組成物のみからなり、i) 二酸化チタン白色顔料と、ii) 少なくとも2種の着色剤とを含有し、

前記基材層の組成物中に存在する前記二酸化チタンが、少なくとも60重量%のルチル含有量を有し、前記二酸化チタンが、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、場合により二酸化チタンとを含むコーティングを備え、X線光電子分光法によって測定される前記コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、X線光電子分光法によって測定される前記コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、5:1よりも大きく、

前記2種の着色剤が、1種の有機着色剤及び1種の無機着色剤、又は2種の有機着色剤のいずれかであり、前記無機着色剤が、二酸化チタンではなく、カーボンブラックでもなく、

前記プライマー層及び／又は前記トップコート層が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有し、

前記基材層の組成物中に存在する二酸化チタンの、走査型電子顕微鏡法によって測定されるメディアン粒子径 D_{50} が、0.3 μm 以上であることを特徴とする、多層品。

【請求項 2】

前記トップコート層が、ベンゾフェノン、レゾルシノール、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル-s-トリアジン、2-シアノアクリレート及び／又はオキサリアニリドからなる群から選択される少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有する、請求項1に記載の多層品。

【請求項 3】

前記基材層の前記熱可塑性組成物中の、二酸化チタンを除いた着色剤の総濃度が、0.012～1.2重量%である、請求項1又は2に記載の多層品。

【請求項 4】

前記二酸化チタンの、走査型電子顕微鏡法によって測定されるメディアン粒子径 D_{50} が、0.6 μm ～1.2 μm である、請求項1～3のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 5】

前記二酸化チタンコーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、前記二酸化チタンコーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、少なくとも15:1である、請求項1～4のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 6】

前記二酸化チタンの、走査型電子顕微鏡法によって測定されるメディアン粒子径 D_{50} が、0.65 μm ～1.15 μm であり、前記二酸化チタンコーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、前記二酸化チタンコーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、少なくとも19:1である、請求項1～5のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 7】

前記基材層の前記熱可塑性組成物が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を0.1～0.6重量%含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 8】

前記基材層の前記熱可塑性組成物が、紫外線吸収剤として 2-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-6-（1,1-ジメチルエチル）-4-メチルフェノールを含む、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の多層品。

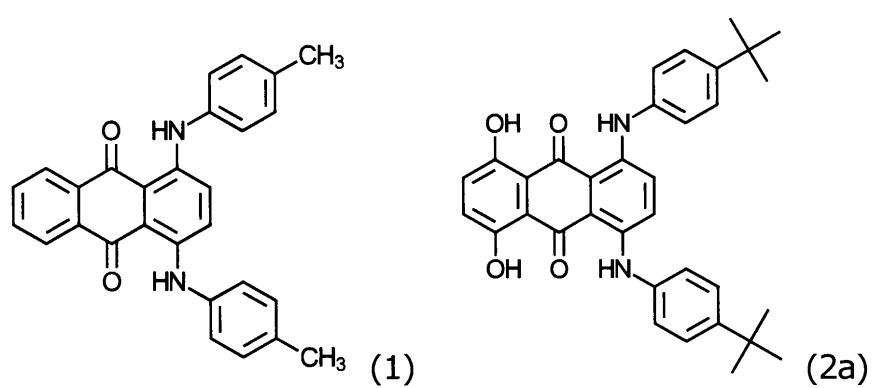
【請求項 9】

前記基材層の前記熱可塑性組成物中の二酸化チタンの含有量が、0.1～1.5 重量%である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の多層品。

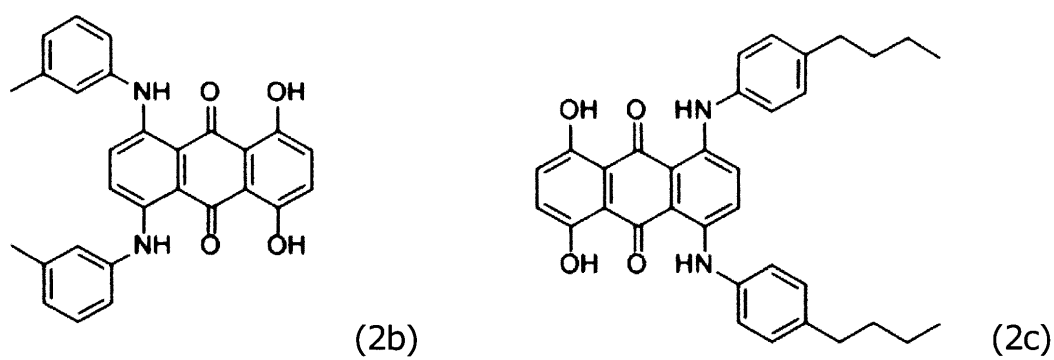
【請求項 10】

少なくとも 1 種の前記有機着色剤が、以下の群：

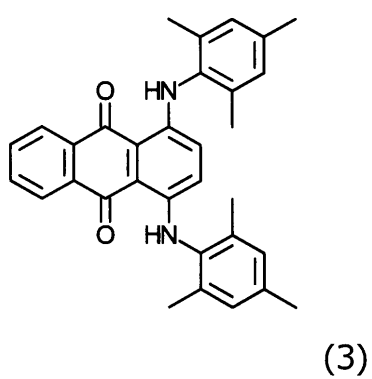
【化 1】



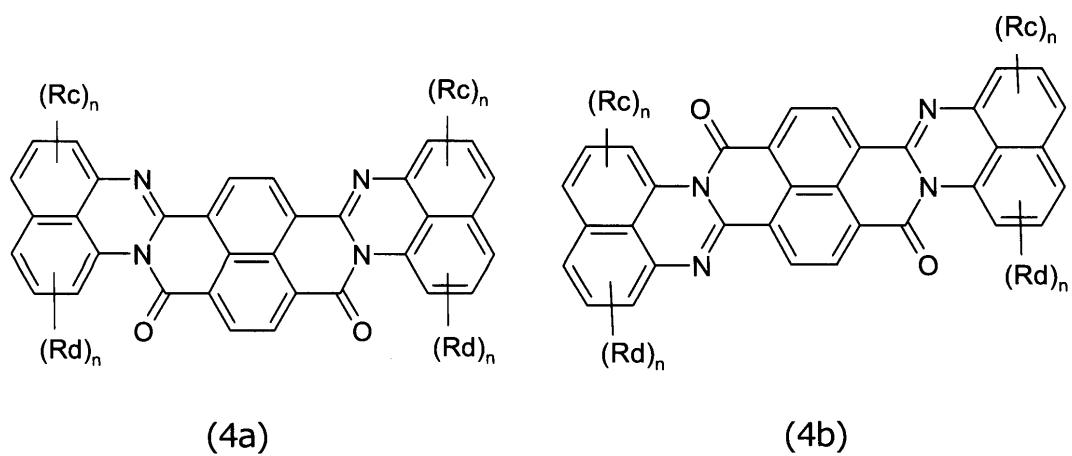
10



20

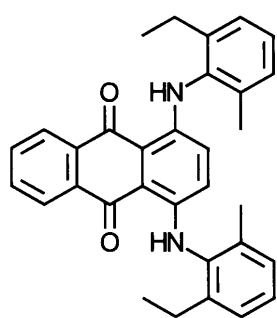


30

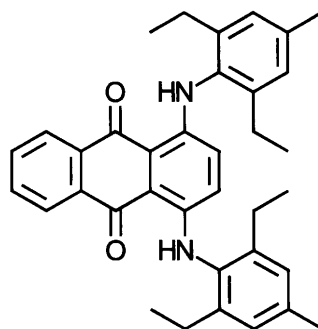


40

【化 2】



(5)



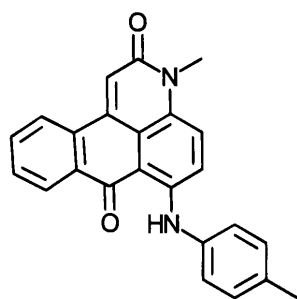
(6)

10

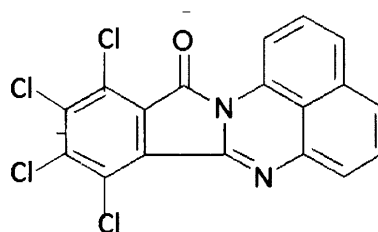
〔式中、R c 及び R d は、独立して、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はハロゲンであり、各々の R の n は、独立して、0～3 の自然数であり、n = 0 のとき上記基は水素である。〕、

式 (7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12 a)、(12 b) 及び／又は (13) の着色剤からなる群から選択される少なくとも 1 種の赤色及び／又はバイオレット色の着色剤、

【化 3】

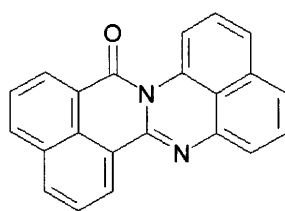


(7)

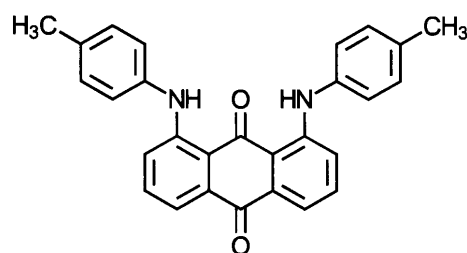


(8)

20

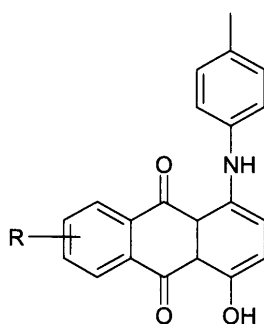


(9)



(10)

30

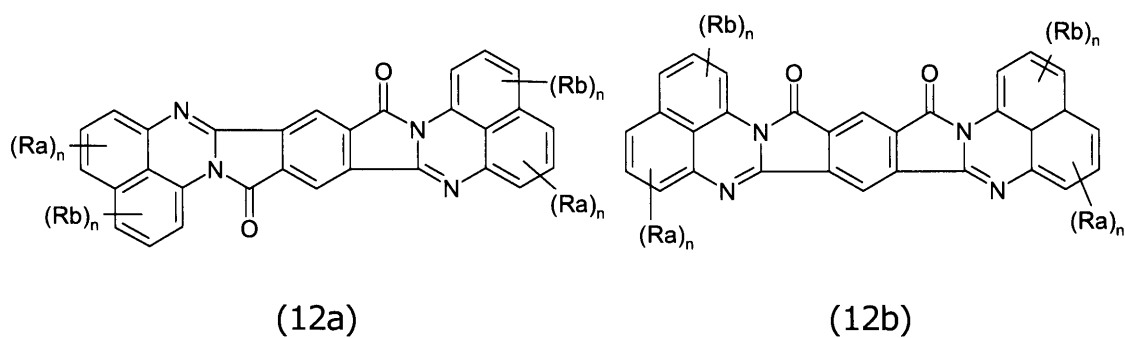


(11)

40

〔式中、R は、H 及び p-メチルフェニルアミン基からなる群から選択される。〕

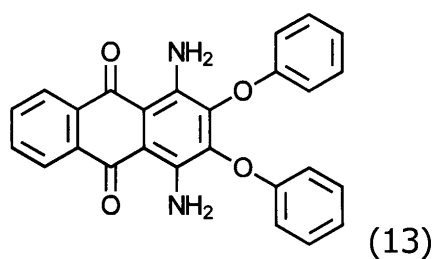
【化 4】



10

[式中、R a 及び R b は、独立して、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はハロゲンであり、各々の R の n は、独立して、0 ～ 3 の自然数であり、n = 0 のとき上記基は水素である。]

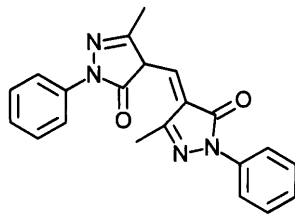
【化 5】



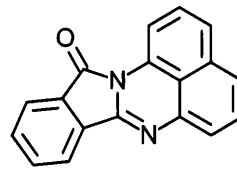
20

場合により、式 (14)、(15)、(16)、(17) 及び／又は (18) の黄色及びオレンジ色の着色剤からなる群から選択される 1 種以上の更なる着色剤、

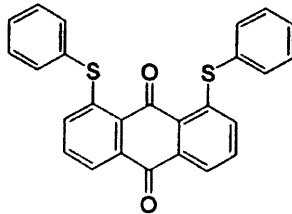
【化 6】



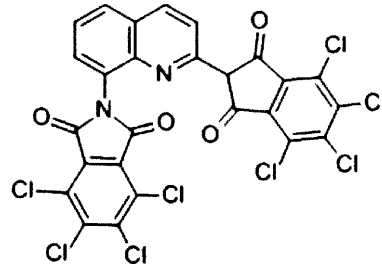
(14)



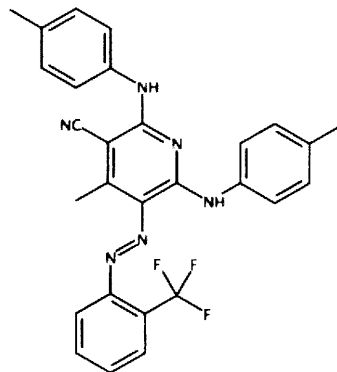
(15)



(16)



(17)



(18)

CAS 番号 13676-91-01 の着色剤 Amaplast Yellow GHS、並びに Helio gen Blue シリーズ及び Helio gen Green シリーズからの着色剤、

から選択される、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 11】

前記トップコート層が、ポリシロキサンをベースとし、有機変性シランとシリカゾルとの組合せを含有し、前記トップコート層が、二酸化ケイ素粒子を含有する、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 12】

前記基材層の厚さが、1.0～6.0 mm である、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 13】

前記多層品が、パイプ要素、窓枠の部品、電気開閉器ボックスのハウジングの部品、アンテナの部品、ランプカバー、じょうろ、工具若しくは工具箱のハウジング部品、玩具若しくは遊具の部品、アンテナ若しくはアンテナ要素、又は移動体通信基地局のハウジング若しくはハウジングの部品である、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 14】

前記多層品が、車両外板の要素である、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の多層品。

【請求項 15】

ルチル含有量が少なくとも 60 重量%であり、走査型電子顕微鏡法によって測定される

10

20

30

40

50

メディア粒子径 D_{50} が $0.3 \mu\text{m}$ 以上であり、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、場合により二酸化チタンとを含有するコーティングを備え、X線光電子分光法によって測定される、前記コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、前記コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、5:1 よりも大きい白色顔料二酸化チタンの、

A S T M G 1 5 5 - 1 3 に準拠して、 0.75 W 、 340 nm のキセノン照明を用いた 2500 時間の人工風化後の色値 a^* 、 b^* 、 L^* の変化が $\Delta L^* < 1.5$ 、 $\Delta a^* < 1.5$ 、かつ $\Delta b^* < 1.5$ であることによって表される、着色多層品の耐候安定性を達成するための、

塗膜と組み合わせた基材層における使用であり、

前記塗膜が、トップコート層及び場合によりプライマー層を備え、前記トップコート層及び／又はプライマー層が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有し、

前記着色多層品が、

a) D I N I S O 1 3 4 6 8 - 2 : 2 0 0 6 ($D65$ 、 10°) に準拠して、 4 mm のシート厚さで測定された、 $380 \sim 780 \text{ nm}$ の範囲における光線透過率が、 0.5% 未満である基材層と、

b) 前記トップコート層及び場合により前記プライマー層を備える前記塗膜とを備え、

前記基材層が、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネートをベースとする熱可塑性組成物のみからなり、少なくとも2種の着色剤を含有し、前記2種の着色剤が、1種の有機着色剤及び1種の無機着色剤、又は2種の有機着色剤のいずれかであり、前記無機着色剤が、二酸化チタンではなく、カーボンブラックでもない、白色顔料二酸化チタンの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネートをベースとし、二酸化チタンを含有する熱可塑性層、場合によりプライマー層、及びトップコート層を備える不透明多層品に関する。本発明の多層品は、色安定性及び耐候安定性が高いことが特筆される。

【背景技術】

【0002】

太陽光及び風化条件に曝され、自動車部門、鉄道車両部門及び航空機部門、又はインフラ部門で使用される外装部品は、耐用期間が長くなければならず、その間に脆くなってしまう。さらに、耐用期間中に色及び光沢に変化があったとしても、それはわずかなものでなければならない。

【0003】

自動車、鉄道車両、航空機、他の飛行装置、及び建築用途、特に価値の高い外装部品の分野では、耐用期間が長いため、材料の所望の高品質な色の印象を使用期間中に大きな喪失なく維持することが重要となる。これは、紫外線に曝される内装部品、例えば車両の内装部品、例えばダッシュボード用の部品にも当てはまる。

【0004】

熱可塑性ポリマー、例えばポリカーボネートは、車両分野及び建築物などの用途において従来の材料よりも多くの利点を提供する。利点としては、例えば、高い耐破壊性及び／又は軽量化が挙げられ、これにより、自動車の外装部品の場合には、高い安全性と低燃費とが実現され、また、設計の自由度も高くなる。熱可塑性プラスチックの中でも、例えば、芳香族ポリカーボネート及び／又はポリメチルメタクリレート (P M M A) をベースとする組成物は、外装材料としての使用に特に適している。特に芳香族ポリカーボネートは、高い靱性のために、このような最終用途に非常に適した特性のプロファイルを有する。

【0005】

プラスチックを着色すること自体は知られている。透明な熱可塑性マトリックスでの使用に適した耐候安定性着色組成物が存在することは当業者に知られている。そのような着色剤の組合せは、例えば国際公開第2011/141369A1号に記載されている。しかしながら、これらの出願に記載されている着色剤の組合せは、不透明な成形品には適しておらず、透明な成形品又は多層品、すなわち光線透過率が1%超の成形品にのみ適している。驚くべきことに、これらの着色剤の組合せは、無機白色顔料、特に二酸化チタンとの組合せには適しておらず、ポリカーボネート中で使用するために最適化されたコーティングを有する二酸化チタングレード（例えば、Kronos Worldwide, Inc 社のKronos（登録商標）2230）との使用には特に適していない。二酸化チタンと組み合わせた、透明な設定で高い色安定性を有する着色剤の組合せは、驚くべきことに、著しいカラーシフト又は著しい退色効果、並びに光沢の喪失を示すことが示されている。

10

【0006】

二酸化チタンは光活性が高く、それ故にそれ自体が着色剤及び熱可塑性マトリックスの分解に寄与し得るか、又は分解の主要な原因であることは、当業者には原理的に知られている。特に二酸化チタンを含む熱可塑性材料を使用した場合の、外部の風化又は紫外線照射に対する二酸化チタンの役割は、例えば、Boltらによる、Plastics Rubber and Composites, 2008, vol. 37, p. 397-402に記載されている。二酸化チタンは、光と相互作用する場合、特に酸素及び水分の存在下では、熱可塑性材料及び有機着色剤の激しい分解をもたらす。したがって、風化の場合には、二酸化チタンを含む熱可塑性材料の著しい黄変、退色及びチョーキング現象が観察される。また、光、すなわち紫外線の照射がない場合でも、二酸化チタン自体が熱可塑性マトリックスを攻撃することがある。例えば、熱可塑性材料、特にポリカーボネートを配合した場合には、分子量の低下及び溶融不安定性が生じることがある。さらに、射出成形などにおけるさらなる処理工程では、条痕（ストリーク）が発生することがある。

20

【0007】

そのため、熱可塑性マトリックス用に最適化された二酸化チタングレードが開発されてきた。これらの二酸化チタングレードは、最適化されたコーティング又はシェル若しくはシェルのシーケンスを有しており、それにより、それぞれのポリマーマトリックスとの適合を可能にし、また光活性を低減することができる。このような最適化された二酸化チタングレードは、例えば、独国特許出願公開第102008058351A1号明細書に記載されている。ポリカーボネート用に最適化された市販の二酸化チタングレードは、例えば、Kronos 2230及びKronos 2233（Kronos Worldwide Inc 社）である。しかしながら、これらのグレードも着色剤との併用により、風化後のカラーシフトが大きいことがわかっており、改善する必要がある。

30

【0008】

熱可塑性材料における白色顔料としての二酸化チタンの使用は、不透明色での屋外用途に要求される高い色の輝度を確保するために必要である。二酸化チタンを硫酸バリウム、カオリン、硫化亜鉛などの他の白色顔料で置き換える試みにより、この方法では色の安定性を改善したり、必要な色の輝度を達成したりすることができないことが示されている。すべての不透明色にとって（黒色の分野を除いて）、二酸化チタンの使用は、このように不可欠である。

40

【0009】

先行技術は、多くの有機着色剤が特に耐光性が高く、それゆえに安定であると記載している。例えばポリカーボネートでの使用を意図した、染料Macrolex（登録商標）Blue RR（Solvent Blue 97）、Macrolex（登録商標）Violet 3R（Solvent Violet 36）等のいわゆるMacrolex（登録商標）染料（Lanxessのデータシート；技術情報、Lanxess Deutschland GmbH, Functional Chemicals, High Performance Additives, Colorants, 51369 レ

50

ーバークーゼン、ドイツ)の耐光性は、7～8(8＝最大値)に分類されている。耐光性は、1重量%の TiO_2 (PS 2重量%の TiO_2)を用い、DIN EN ISO 4892-2:2013-06(0.05重量%の染料を用いた透明組成物;8段階のブルースケールで評価)に準拠した、標準染色濃度表 1/3で決定される。それにもかかわらず、Kronos(登録商標)2230等の、ポリカーボネートに最適化された二酸化チタングレードを用いたポリカーボネート組成物において、耐光性があると正式に分類された着色剤は、風化に対して必要な安定性を有していないことが、本実験の過程で判明している。

【0010】

当業者はまた、特定の添加剤を使用することによって熱可塑性材料を安定化できることを認識している。例えば、耐候安定性は、紫外線吸収剤を使用することによって改善することができる。しかしながら、これは、不十分な色安定化しか達成できない。さらに、先行技術は、紫外線吸収剤とフリーラジカル・スカベンジャーとの安定化剤の組合せを記載している。これらは特に、紫外線吸収剤とHALS(ヒンダードアミン光安定剤)との組合せを含む。この種の組合せは、ポリオレフィン等の特定の熱可塑性マトリックスに対して使用可能であり、例えば、RajanらによるJ. of Appl. Pol. Sci. 2012, Vol. 124, 4007-4015、MouraらによるDyes and Pigments 1997, Vol. 33, No. 3, 173-196、及び米国特許出願公開第20020028862A1号明細書に記載されている。しかしながら、ポリカーボネート及び類似のエステル又はエステルカーボネート等は、アミン系システムとは非相溶である。欧州特許出願公開第0924248A1号明細書等のいくつかの文献は、特定のポリカーボネート相溶性HALS系を記載している。しかしながら、そのようなHALS系は、環境問題やREACH登録手続きのためにはや工業的に利用できず、あるいは長期的には分子量の低下をもたらす。そのため、このような物質はポリカーボネートへの使用において除外されている。

【0011】

当業者は、ポリカーボネートの塗装が耐候安定性を高めることができることも認識している。この種の塗装は、例えば、米国特許出願公開第5041313A号明細書、独国特許出願公開第3121385A1号明細書、米国特許出願公開第5391795A号明細書、国際公開第2008/109072A1号に記載されている。しかしながら、そのような塗装は、不透明色の場合には、カラーシフト及びチョーキング現象を単に遅延させるだけであることが示されている。そのような塗装を用いても、非黒色で不透明色の場合には、光沢の喪失、カラーシフト、又は退色効果など、比較的短い風化時間内に大きな変化がある。

【0012】

塗膜を備えるポリカーボネート基材層に、慣用的に使用されている二酸化チタングレードと様々な着色剤とを組み合わせた場合、風化後の色の安定性に関して、未塗装のポリカーボネートとほとんど区別がつかないことが示されている。比較的短い風化時間の後には、激しいチョーキング、退色、及び光沢の喪失がある。

【0013】

このように、特にポリカーボネート若しくはPMMAをベースとする耐候安定性熱可塑性組成物について、又は、不透明に着色された($L \neq 0$ 、 $a^* \neq 0$ 、 $b^* \neq 0$ の)、すなわち黒($L = a^* = b = 0$)ではなく、白($L = 100$ 、 $a^* = b^* = 0$)ではなく、灰色($L > 0$ かつ $L < 100$ 、 $a^* = b^* = 0$ のすべてのもの)ではない、高い耐候安定性を有する対応する成形品について、先行技術には記載されていない。

【0014】

このように、対処すべき課題は、熱可塑性材料からなる色安定性成形品を開発することであり、該成形品は、

・DIN ISO 13468-2:2006(D65、 10°)に準拠して、4mmのシート厚さで測定された、380～780nmの範囲における光線透過率が、0.5%未

10

20

30

40

50

満、好ましくは0.1%未満であり、

- ・二酸化チタンを含み、風化後も高い色輝度を有し、
- ・また、その他の点では特に太陽光に対して高い耐候安定性を有し、すなわち高い色安定性を有し、ASTM G 155-13に準拠して、0.75W、340nmのキセノン照明を用いた2500時間、好ましくは2750時間の人工風化後の色値 a^* 、 b^* 、 L^* の変化が、好ましくは $\Delta L^* < 1.5$ 、さらに好ましくは $\Delta L^* < 1.0$ であるべきであり、 $\Delta a^* < 1.5$ 、さらに好ましくは $\Delta a^* < 1.0$ 、よりさらに好ましくは $\Delta a^* < 0.8$ であるべきであり、 $\Delta b^* < 1.5$ であるべきであり、そして外観上明らかな明確な退色又は色の喪失が存在しないべきであり、
- ・ポリカーボネート又はPMM Aをベースとする熱可塑性組成物をベースとしており、
- ・0.5超、好ましくは1超、さらに好ましくは1.5超の b^* （絶対値）を有し、0.5超、好ましくは1超、さらに好ましくは3.0超の a^* （絶対値）を有し、
- ・可能であれば、高い溶融安定性も有し、すなわちISO 1133:2012-03（試験温度300℃、質量1.2kg）に準拠して測定される30分後の ΔMVR が、1.5未満、特に1.2未満であることを意味し、
- ・上記組成物はまた、熱可塑性プラスチックのために慣用的な温度、すなわち270℃超の温度、例えば350℃の温度で、処理の過程で色又は他の物理的パラメータが著しく変化することなく、処理可能でなければならない。

【0015】

特定の二酸化チタンのグレードが、塗装されたポリカーボネートとともに、著しく高い耐候安定性を示すことは、完全に驚きであった。これが意味するのは、特にカラーシフトがはっきりと小さくなり、光沢の喪失が少なくなったということである。

【0016】

色の輝度とは、目又は人間の脳が色から感じる主観的な印象である。この印象は、色の彩度が高いことと、色のスペクトル構成とに相関している。また、光沢が良いことも重要である。色相及び明度と同様に、色の輝度も人間が重要だと認識する色の特性の一つである。

【0017】

したがって、上記課題は、驚くべきことに、以下の多層品によって解決され、

上記多層品は、

- a) DIN ISO 13468-2:2006（D65、10°）に準拠して、4mmのシート厚さで測定された、380~780nmの範囲における光線透過率が、0.5%未満、好ましくは0.10%未満である基材層と、
 - b) 場合によりプライマー層と、
 - c) トップコート層と
- を備え、

基材層が、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネートをベースとし、好ましくは芳香族ポリカーボネートをベースとする熱可塑性組成物のみからなり、i) 二酸化チタン白色顔料と、ii) 少なくとも2種の着色剤とを含有し、

基材層の組成物中に存在する二酸化チタンが、少なくとも60重量%のルチル含有量を有し、走査型電子顕微鏡法によって測定される0.3μm以上のメディアン粒子径 D_{50} を有し、

二酸化チタンが、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、場合により二酸化チタンとを含むコーティングを備え、コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、5:1よりも大きく、

2種の着色剤が、1種の有機着色剤及び1種の無機着色剤、又は2種の有機着色剤のいずれかであり、無機着色剤が、二酸化チタンではなく、カーボンブラックでもなく、

プライマー層及び／又はトップコート層が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有する。

10

20

30

40

50

【0018】

コーティング中の原子%における元素の割合は、好ましくは、X線光電子分光法によって測定される。コーティングの厚さに応じて、検出角度は、コーティング層全体がカバーされるように適切に選択されるべきであることが明らかになるであろう。調製及び試料の取扱いは、ISO 18117:2009-06及びISO 18116:2005-08に準拠することが好ましい。

【0019】

上記課題は、

ルチル含有量が少なくとも60重量%であり、走査型電子顕微鏡法によって測定されるメディアン粒子径 D_{50} が $0.3\mu\text{m}$ 以上であり、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、場合により二酸化チタンとを含有するコーティングを備え、好ましくはX線光電子分光法によって測定される、コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、5:1より大きい白色顔料二酸化チタンの、

ASTM G 155-13に準拠して、 0.75W 、 340nm のキセノン照明を用いた2500時間、好ましくは2750時間、さらに好ましくは3000時間の人工風化後の色値 a^* 、 b^* 、 L^* の変化が $\Delta L^* < 1.5$ 、さらに好ましくは $\Delta L^* < 1.0$ であり、 $\Delta a^* < 1.5$ 、さらに好ましくは $\Delta a^* < 1.0$ 、よりさらに好ましくは $\Delta a^* < 0.8$ であり、 $\Delta b^* < 1.5$ であることによって表される、着色多層品の耐候安定性を達成するための、

塗膜と組み合わせた基材層における使用によっても解決され、

塗膜が、トップコート層及び場合によりプライマー層を備え、トップコート層及び／又はプライマー層が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有し、

着色多層品が、

a) DIN ISO 13468-2:2006 (D_{65} 、 10°)に準拠して、 4mm のシート厚さで測定された、 $380\sim 780\text{nm}$ の範囲における光線透過率が、0.5%未満である基材層と、

b) トップコート層及び場合によりプライマー層を備える塗膜とを備え、

基材層が、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネートをベースとする熱可塑性組成物のみからなり、少なくとも2種の着色剤を含有し、2種の着色剤が、1種の有機着色剤及び1種の無機着色剤、又は2種の有機着色剤のいずれかであり、無機着色剤が、二酸化チタンではなく、カーボンブラックでもない。

【0020】

本発明の文脈において「多層品」によって意味されるのは、「少なくとも2つの層」、すなわち、基材層と、使用状態において多層品の「外側」、すなわち光源、すなわち太陽、に向く側に存在することを意図したトップコート層とである。トップコート層に加えて、トップコート層と基材層との間にプライマー層があってもよい。基材層の反対側に、さらなる層、特に保護層及び機能層、特に第2のトップコート層及び場合によりプライマー層、があってもよい。

【0021】

白、黒又は灰色（色相を伴わない）でない場合には、着色されている。

本発明の多層品は、着色されている。

【0022】

二酸化チタンの規定された特性は、組成物中に存在する全ての二酸化チタンに関する。これは、1つのバッチからの二酸化チタンであってもよいし、様々なバッチからの二酸化チタンであってもよいし、様々な製品であってもよい。これらの場合、それぞれの特性の平均値が形成される。したがって、平均値で構成される特性のプロファイルが特許請求の範囲に従ったものに相当することを条件に、例えば実施例で使用されたHuntsman社のAltiris（登録商標）800だけでなく、例えばKronos 2230も存

在してもよいことが明らかになるであろう。本発明の組成物中の二酸化チタンの総量を基準として、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは25重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下、非常に好ましくは2重量%以下の、以下に規定される特性、特に請求項1に従った特性を有しない二酸化チタンが、それ自体で、すなわち混合物について計算することなく、存在する。

【0023】

二酸化チタンの、走査型電子顕微鏡法（STEM）によって測定されるメディアン粒子径 D_{50} は、0.3 μm 以上、好ましくは0.40 μm 超、さらに好ましくは0.5 μm 超、特に好ましくは0.55 μm 超、特に好ましくは0.6～1.2 μm 、格別に好ましくは0.65～1.15 μm である。

10

【0024】

基材層の組成物中に存在する二酸化チタンは、それぞれの場合において、二酸化チタンの全体の結晶構造を基準として、少なくとも60重量%の範囲、好ましくは少なくとも70重量%の範囲、さらに好ましくは少なくとも80重量%の範囲、よりさらに好ましくは少なくとも90重量%の範囲、特に好ましくは少なくとも95重量%の範囲、非常に特に好ましくは少なくとも99重量%の範囲で、ルチル型の二酸化チタンである。格別に好ましくは、二酸化チタンは、100重量%の範囲でルチル型である。

【0025】

基材層の組成物中に存在する二酸化チタンは、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、場合により二酸化チタンとを含むコーティングを備え、ここで、コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比は、5：1より大きく、好ましくは10：1より大きく、さらに好ましくは少なくとも15：1、よりさらに好ましくは少なくとも20：1である。好ましくはコーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比は、検出角度が10°のときは少なくとも15：1であり、検出角度が45°のときは少なくとも19：1であり、さらに好ましくは少なくとも20：1であり、検出角度が80°のときは、同様に好ましくは少なくとも20：1である。コーティング自体もまた、二酸化チタンを含まないものであってもよいことは明らかであろう。コーティングは、上述の酸化物を含有する混合層であってもよいし、異なる酸化物層のシーケンスであってもよい。好ましくは、コーティングは、二酸化ケイ素層と酸化アルミニウム層とを備え、さらに好ましくは、二酸化ケイ素層が、二酸化チタンコアと酸化アルミニウム層との間にある。最も好ましくは、二酸化チタンは、二酸化チタンコア、二酸化ケイ素層及び酸化アルミニウム層以外の無機層を有していないが、これらには、炭素、チタン、ナトリウム、カリウム等の元素が混入していてもよい。ただし、二酸化チタンは、無機層だけでなく有機層も備えていてもよい。これは、ポリシロキサン及び／又はポリオールを含有するものであってもよい。コーティングは、組成物中の二酸化チタン成分中の二酸化チタンの実際の割合がより小さくなるように、熱可塑性組成物中の二酸化チタンの総量に含まれる。組成物が二酸化チタンを例えば1.5重量%含む場合、酸化アルミニウム及び二酸化ケイ素を含むコーティングも記載量にカウントされるので、組成物は実際には純粋な二酸化チタンを1.5重量%未満含む。好ましくは、二酸化チタン成分中の純粋な二酸化チタンの割合は、ASTM D 1394：2014に準拠して測定して、少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも92重量%、より好ましくは93重量%超である。

20

30

40

【0026】

好ましくは、基材層の組成物に使用される二酸化チタンは、もっぱら上記4段落に記載の特徴を有するものである。

【0027】

基材層の熱可塑性組成物中のコーティングを含む二酸化チタンの割合は、好ましくは0.05重量%～2.5重量%、さらに好ましくは0.1重量%～2.0重量%、よりさらに好ましくは0.10重量%～1.5重量%である。

50

【0028】

本発明で使用される二酸化チタンは、白色顔料である、 $Ti(IV)O_2$ である。着色された二酸化チタンは、「白」以外の色の印象をもたらしように、チタンとともに、Sb、Ni、Crなどの元素をかなりの量で含む。二酸化チタン白色顔料中に不純物として他の元素が痕跡量存在してもよいことは明らかであろう。しかしながら、これらの量は非常に小さいことから、その結果として二酸化チタンはいかなる色相も呈さない。

【0029】

コーティング層の厚さは、好ましくは $5 \sim 20 \mu m$ 、より好ましくは $8 \sim 17 nm$ 、最も好ましくは $10 \sim 15 nm$ である。

【0030】

基材層の組成物は、少なくとも1種の有機着色剤を含む。これは、好ましくは、アントラキノ系、ペリノン系、ピラゾロン系、インドアントロン系、メチン系、フタロシアニン構造のもの、及びアゾ染料又はジアゾ染料からなる群から選択される。

【0031】

さらに好ましい有機着色剤は、以下に示す構造(1)～(18)から選択されるものであり、好ましくは、これらの構造を持つ少なくとも1種の有機着色剤が、本発明の基材層用不透明熱可塑性ポリマー組成物中に存在する。しかしながら、同じ着色剤群から選択される及び／又は一般的に着色剤群から選択される1種以上のさらなる着色剤が存在することも可能である。

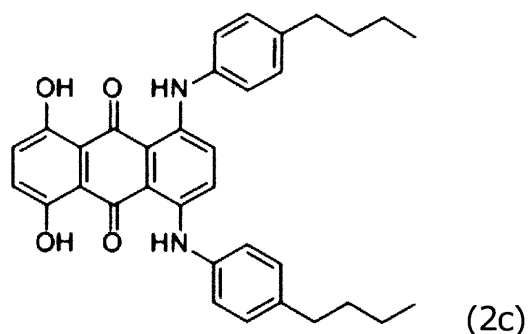
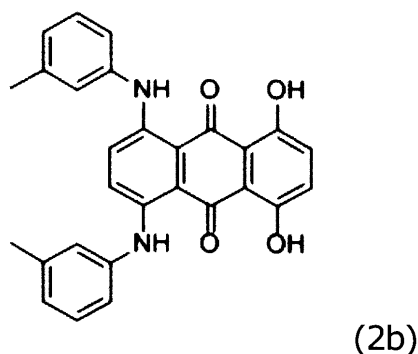
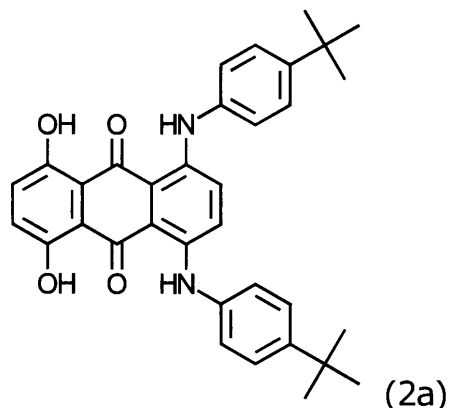
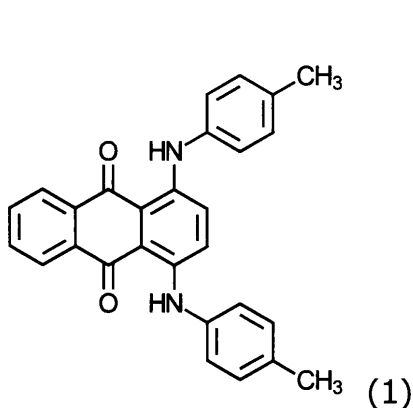
【0032】

有機着色剤に関して：

特に好ましい有機緑色着色剤は式(1)及び(2a/2b/2c)の着色剤である。

【0033】

【化1】



【0034】

式(1)の着色剤は、Lanxess Deutschland GmbH社の、カラーインデックス番号61565、CAS番号128-90-3、Macrolex Green 5Bという名称で知られており、アントラキノ染料である。

【0035】

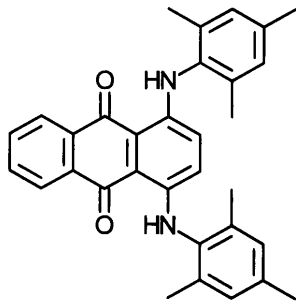
式(2a)、(2b)及び(2c)の着色剤は、Macrol ex Green G (Solvent Green 28)の名称で知られている。

【0036】

使用される青色着色剤は、好ましくは、式(3)及び／又は(4a／4b)の着色剤である。

【0037】

【化2】



(3)

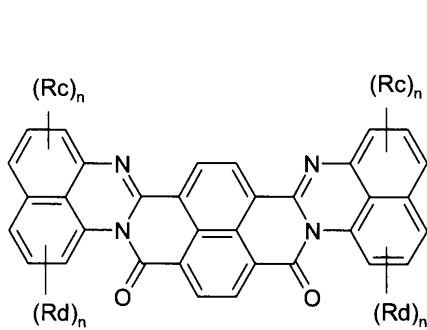
10

【0038】

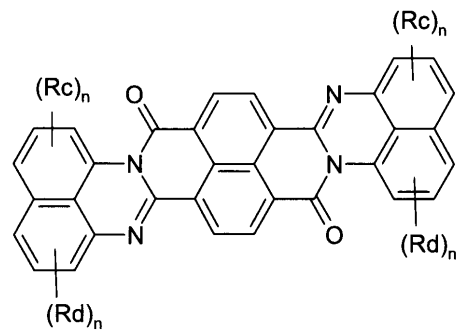
これは、「Keyplast Blue KR」の名称、CAS番号116-75-6で利用可能である。

【0039】

【化3】



(4a)



(4b)

30

【0040】

上記式中、

Rc及びRdは、独立して、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はハロゲンであり、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、テキシル又はClであり、さらに好ましくはメチル、Clであり、特に好ましくはClである。

40

各々のRのnは、独立して、0～3の自然数であり、n=0のとき上記基は水素である。

【0041】

好ましい実施形態では、Rc及び／又はRdはClであり、アミン官能性を有する炭素原子に対してo位及び／又はp位にあり、例えば、ジオルトクロロナフタレノ、ジオルト、モノパラクロロナフタレノ及びモノオルトナフタレノである。さらに、好ましい実施形態では、Rc及びRdは、それぞれ、窒素官能性を有する炭素原子に対して好ましくはメタ位にあるtert-ブチル基である。

【0042】

50

特に好ましい実施形態では、全ての環において $n = 0$ であり、したがって全ての R_c 及び R_d はHである。

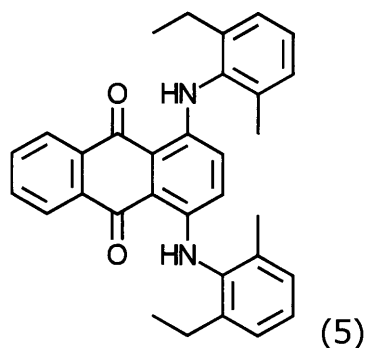
【0043】

さらなる使用可能な青色着色剤としては、以下のものが挙げられる。

「Macrolex Blue 3R Gran」の名称で利用可能な、式(5)の着色剤

【0044】

【化4】



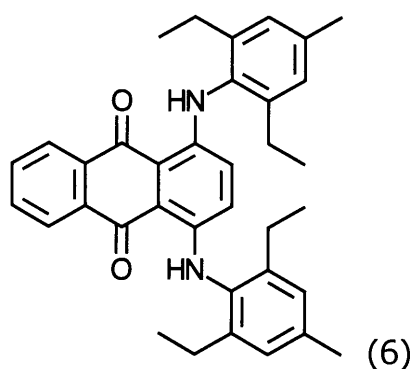
【0045】

及び／又は

「Macrolex Blue RR」の名称(CAS 32724-62-2; Solvent Blue 97; C. I. 615290)で利用可能な、式(6)の着色剤

【0046】

【化5】



【0047】

使用される赤色着色剤は、好ましくは、「Macrolex Red 5B」の名称、CAS番号81-39-0で利用可能な、式(7)の着色剤である。

【0048】

【化6】

【化7】

【化8】

【化9】

【化10】

【化11】

【化12】

【化13】

【化14】

【化15】

【化16】

【化17】

【化18】

【化19】

【化20】

【化21】

【化22】

【化23】

【化24】

【化25】

【化26】

【化27】

【化28】

【化29】

【化30】

【化31】

【化32】

【化33】

【化34】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】

【化43】

【化44】

【化45】

【化46】

【化47】

【化48】

【化49】

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】

【化54】

【化55】

【化56】

【化57】

【化58】

【化59】

【化60】

【化61】

【化62】

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

【化68】

【化69】

【化70】

【化71】

【化72】

【化73】

【化74】

【化75】

【化76】

【化77】

【化78】

【化79】

【化80】

【化81】

【化82】

【化83】

【化84】

【化85】

【化86】

【化87】

【化88】

【化89】

【化90】

【化91】

【化92】

【化93】

【化94】

【化95】

【化96】

【化97】

【化98】

【化99】

【化100】

【化101】

【化102】

【化103】

【化104】

【化105】

【化106】

【化107】

【化108】

【化109】

【化110】

【化111】

【化112】

【化113】

【化114】

【化115】

【化116】

【化117】

【化118】

【化119】

【化120】

【化121】

【化122】

【化123】

【化124】

【化125】

【化126】

【化127】

【化128】

【化129】

【化130】

【化131】

【化132】

【化133】

【化134】

【化135】

【化136】

【化137】

【化138】

【化139】

【化140】

【化141】

【化142】

【化143】

【化144】

【化145】

【化146】

【化147】

【化148】

【化149】

【化150】

【化151】

【化152】

【化153】

【化154】

【化155】

【化156】

【化157】

【化158】

【化159】

【化160】

【化161】

【化162】

【化163】

【化164】

【化165】

【化166】

【化167】

【化168】

【化169】

【化170】

【化171】

【化172】

【化173】

【化174】

【化175】

【化176】

【化177】

【化178】

【化179】

【化180】

【化181】

【化182】

【化183】

【化184】

【化185】

【化186】

【化187】

【化188】

【化189】

【化190】

【化191】

【化192】

【化193】

【化194】

【化195】

【化196】

【化197】

【化198】

【化199】

【化200】

【化201】

【化202】

【化203】

【化204】

【化205】

【化206】

【化207】

【化208】

【化209】

【化210】

【化211】

【化212】

【化213】

【化214】

【化215】

【化216】

【化217】

【化218】

【化219】

【化220】

【化221】

【化222】

【化223】

【化224】

【化225】

【化226】

【化227】

【化228】

【化229】

【化230】

【化231】

【化232】

【化233】

【化234】

【化235】

【化236】

【化237】

【化238】

【化239】

【化240】

【化241】

【化242】

【化243】

【化244】

【化245】

【化246】

【化247】

【化248】

【化249】

【化250】

【化251】

【化252】

【化253】

【化254】

【化255】

【化256】

【化257】

【化258】

【化259】

【化260】

【化261】

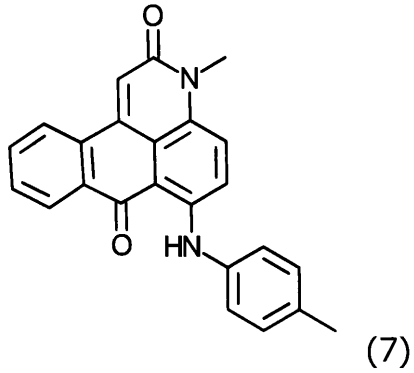
【化262】

【化263】

【化264】

【化265】

【化 6】



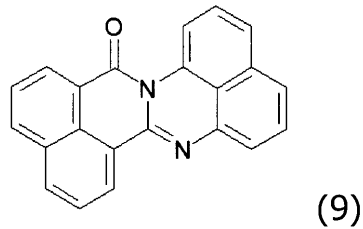
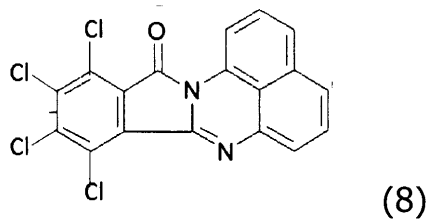
10

【0049】

また、CAS 番号 71902-17-5 の式 (8) の着色剤や、CAS 番号 89106-94-5 の式 (9) の着色剤を使用することも可能である。

【0050】

【化 7】



20

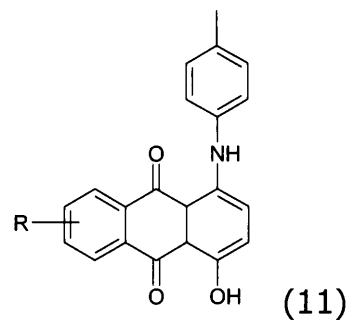
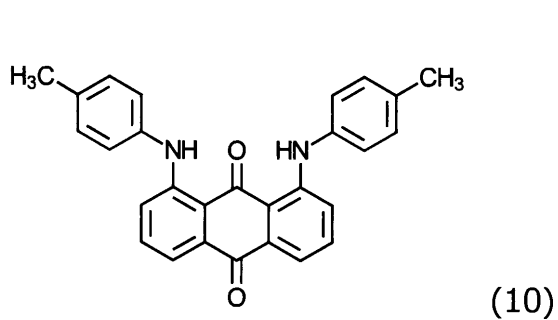
【0051】

好ましく使用されるバイオレット着色剤は、CAS 番号 61951-89-1 の式 (10) の着色剤や、Lanxess AG 社の「Macrolex Violet B」の名称、CAS 番号 81-48-1 で利用可能な式 (11) の着色剤、又は式 (12a/12b) の着色剤である。

30

【0052】

【化 8】



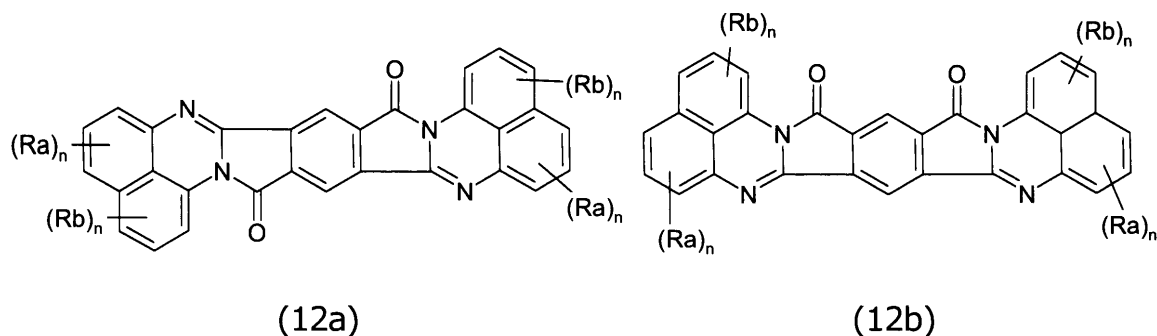
40

【0053】

上記式中、R は、H 及び p-メチルフェニルアミン基からなる群から選択され；好ましくは R = H である。

【0054】

【化 9】



10

【0055】

上記式中、

R a 及び R b は、独立して、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はハロゲンであり、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、テキシル又はC1であり、さらに好ましくはメチル、C1であり、特に好ましくはC1である。

各々のRのnは、独立して、0～3の自然数であり、n=0のとき上記基は水素である。

【0056】

20

好ましい実施形態では、R a 及び／又はR b はC1であり、アミン官能性を有する炭素原子に対してo位及び／又はp位にあり、例えば、ジ-オルトクロロナフタレノ、ジ-オルト、モノ-パラクロロナフタレノ及びモノ-オルト-ナフタレノである。さらに、好ましい実施形態では、R a 及びR b は、それぞれ、窒素官能性を有する炭素原子に対して好ましくはメタ位にあるtert-ブチル基である。

【0057】

特に好ましい実施形態では、全ての環においてn=0であり、したがって全てのR a 及びR b はHである。

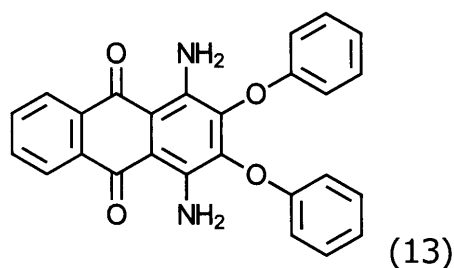
【0058】

また、「Macrollex Red Violet R」の名称、CAS番号6408-72-6で利用可能な、式(13)に適合する着色剤を使用することも可能である。

30

【0059】

【化10】



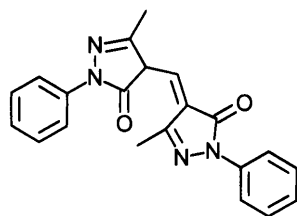
40

【0060】

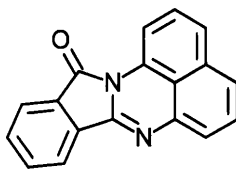
使用される黄色着色剤は、好ましくは、「Macrollex Yellow 3G」の名称、CAS番号4702-90-3で利用可能な、式(14)の着色剤であり、及び／又は「Macrollex Orange 3G」の名称(CAS番号6925-69-5、C.I. 564100)の名称で利用可能な、式(15)の着色剤である。

【0061】

【化 1 1】



(14)



(15)

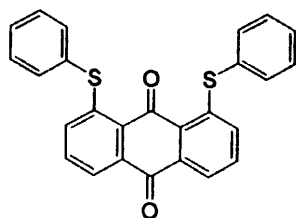
【0062】

10

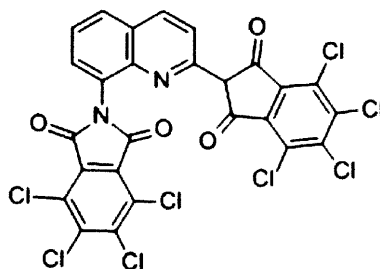
また、「Oracet Yellow 180」の名称、CAS番号13676-91-0で利用可能な式(16)の着色剤、CAS番号30125-47-4の式(17)の着色剤、及び／又は「Oracet Orange 220; Solvent Orange 116」の名称、CAS番号669005-94-1で利用可能な式(18)の着色剤を使用することも可能である。

【0063】

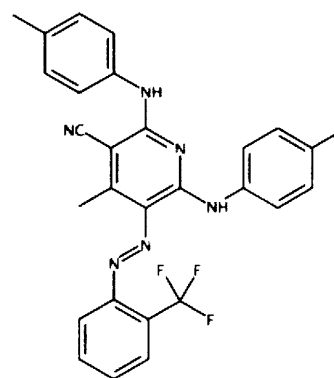
【化 1 2】



(16)



(17)



(18)

【0064】

30

本発明の文脈において、特に好ましくは、上述したもののからの少なくとも1種の着色剤、特に有機着色剤(1)～(18)及び／又は着色剤であるAmaplast Yellow GHS (CAS13676-91-0; Solvent Yellow 163; C. I. 58840); Helio gen Blueグレード(例えば、Helio gen Blue K 6911; CAS147-14-8; ピグメントブルー15:1; C. I. 74160)及びHelio gen Greenグレード(例えば、Helio gen Green K 8730; CAS1328-53-6; ピグメントグリーン7; C. I. 74260)と、本発明で使用するための二酸化チタン顔料と、好ましくは少なくとも1種のさらなる有機着色剤及び／又は無機着色剤との組合せである。

40

【0065】

さらなる着色剤は、好ましくはアントラキノン系、ペリノン系、フタロシアニン系、又はこれらの構造に由来する着色剤である。特に好ましい着色剤は、国際公開第2012/080395A1に記載されている。最も好ましくは、基材層の熱可塑性組成物は、二酸化チタン顔料とは別に、式(1)～(18)の着色剤、Amaplast Yellow GHS、Helio gen Blueグレード、及び／又はHelio gen Greenグレードからなる群から選択される1種以上の着色剤のみを含むが、さらなる着色剤、特に他の顔料及びカーボンブラックを含まない。

【0066】

50

本発明の文脈で開示された有機着色剤、特に式(1)～(18)の有機着色剤は、熱可塑性ポリマー組成物中、それぞれの個別成分に基づいて、好ましくは0.0010重量%～1.00重量%、好ましくは0.005重量%～0.80重量%、より好ましくは0.01重量%～0.70重量%の量で使用される。TiO₂を除いた、顔料を含めた有機着色剤及び無機着色剤の合計濃度は、本発明の有機着色剤又は有機着色剤の組合せを含むポリマー組成物を基準として、さらに好ましくは0.012重量%～1.2重量%、特に好ましくは0.012重量%～1.0重量%である。

【0067】

組成物は、有機着色剤を好ましくは0.001重量%以上、好ましくは0.01重量%以上含有する。

【0068】

原則として好適な無機着色剤としては、例えば、混相酸化物顔料、例えば鉄酸化物、Cr、Sb、Zn及びNiチタネートなどのチタネート、スピネル顔料、アルミノシリケート、例えばウルトラマリン、などのシリケート系顔料が挙げられる。

【0069】

基材層は、該基材層がベースとする芳香族ポリカーボネート又はポリメチルメタクリレートとともに、他の混合成分として、1種以上のさらなる熱可塑性プラスチック、好ましくはコポリカーボネート、ポリエステルカーボネートなどの芳香族ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン共重合体、ポリエチレンテレフタレート(PET)、PET-シクロヘキサジメタノール共重合体(PETG)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などの芳香族ポリエステル、環状ポリオレフィン、ポリアクリレート、コポリアクリレート、ポリメタクリレート、コポリメタクリレート、例えばポリ又はコポリメチルメタクリレート(例えばPMMA)、スチレンを用いた共重合体、例えば透明ポリスチレン-アクリロニトリル(PSAN)、熱可塑性ポリウレタン、環状オレフィン系ポリマー(例えばTOPAS(登録商標)、Ticona社から市販されている製品)を、好ましくは芳香族ポリカーボネート、コポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、芳香族ポリエステル、ポリメチルメタクリレート又はこれらの成分の混合物を、より好ましくは芳香族ポリカーボネート及び/又はコポリカーボネートを、さらに含んでもよい。熱可塑性プラスチックは、基材層の他のすべての成分も含めて100重量%を構成する。好ましくは0重量%～最大5.0重量%の他の混合成分が存在し、より好ましくは他の混合成分が全く存在しない。コポリカーボネートなどのポリカーボネート、及びPMMAは、熱可塑性組成物のベースポリマーがそれぞれもう一方のポリマーである場合、他の混合成分として有用である。

【0070】

本発明のプラスチック組成物の製造に適したポリカーボネートは、既知のポリカーボネートのいずれかである。これらは、ホモポリカーボネート及びコポリカーボネートである。本発明の文脈で「ポリカーボネート」に言及する場合、意味するものは、好ましくは芳香族ポリカーボネートである。より好ましくは、本発明の文脈において、ポリエステルカーボネートは、ポリカーボネートから除外される。

【0071】

好適なポリカーボネートは、好ましくは10000g/mol～40000g/mol、好ましくは14000g/mol～35000g/mol、より好ましくは16000g/mol～32000g/molの平均分子量Mwを有する。Mw値は、溶離液としてジクロロメタンを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定され、較正には、PSS Polymer Standards Service GmbH社(ドイツ)の既知のモル質量分布の直鎖状ポリカーボネート(ビスフェノールA及びホスゲンから形成される)；Currenta GmbH & Co. OHG社、レーバークーゼンの方法2301-0257502-09D(2009年から、ドイツ語)を用いる。較正のための溶離液は、同様にジクロロメタンである。カラムの組合せ：架橋スチレン-ジビニルベンゼン樹脂、分析カラムの直径：7.5mm、長さ：300mm、カラム材料

の粒子径：3 μm ～20 μm 、溶液の濃度：0.2重量%、流量：1.0 ml/min、溶液の温度：30℃、屈折率（RI）検出器を用いた検出。

【0072】

荷重1.2 kg、300℃でISO 1133-1：2012-03に準拠して測定される溶融体積流量（MVR）は、7～40 cm^3 /（10分）、好ましくは8～35 cm^3 /（10分）である。

【0073】

ポリカーボネートは、好ましくは、文献に何度も記載されている、界面法又は溶融エステル交換法により調製される。

【0074】

界面法に関して、例えば、H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, ニューヨーク 1964 p. 33 ff.、Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, ニューヨーク 1965, ch. VIII, p. 325、Drs. U. Grigo, K. Kircher and P. R-Mueller "Polycarbonate" [ポリカーボネート] in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch [ポリマーハンドブック]、volume 3/1、Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester [ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、セルロースエステル]、Carl Hanser Verlag, ミュンヘン, ウィーン, 1992, p. 118-145、及び欧州特許出願公開第0517044A1号明細書を参照。

【0075】

溶融エステル交換法は、例えば、"Encyclopedia of Polymer Science", Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)、並びに独国特許出願公開第1031512A号明細書及び米国特許第6, 228, 973 B1号明細書に記載されている。

【0076】

ポリカーボネートは、ビスフェノール化合物と炭酸化合物、特にホスゲンとの反応、又は溶融エステル交換法でのジフェニルカーボネート若しくはジメチルカーボネートの反応によって好ましくは調製される。

【0077】

特に好ましくは、ビスフェノールAに基づくホモポリカーボネート、及びモノマーであるビスフェノールAと1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンとに基づくコポリカーボネート、例えばCovestro Deutschland AG社のApec（登録商標）である。

【0078】

ポリカーボネート合成に使用可能なこれらの及びさらなるビスフェノール/ジオール化合物は、特に、国際公開第2008/037364A1号（7頁、21行目～10頁、5行目）、欧州特許出願公開第1582549A1号明細書（[0018]～[0034]）、国際公開第2002/026862A1号（2頁、20行目～5頁、14行目）、国際公開第2005/113639A1号（2頁、1行目～7頁、20行目）に開示されている。

【0079】

ポリカーボネートは、直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、分岐したポリカーボネートと分岐していないポリカーボネートとの混合物を使用することも可能である。

【0080】

分岐したポリカーボネートを調製するための適切な分岐剤は、文献公知であり、例えば、米国特許第4, 185, 009 B号明細書及び独国特許出願公開第2 500 092 A1号明細書(3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリールオキシインドール)、それぞれの場合に文献全体を参照)、独国特許出願公開第4 240 313 A1号明細書(3頁、33~55行目を参照)、独国特許出願公開第1 994 364 2 A1号明細書(5頁、25~34行目を参照)、及び米国特許第5, 367, 044 B号明細書及びこれらに引用されている文献に記載されている。

【0081】

使用されるポリカーボネートは、さらに、固有に分岐していてもよく、この場合、ポリカーボネートの調製過程で分岐剤は添加されない。固有分岐の一例は、欧州特許出願公開第1 506 249 A1号明細書に溶融ポリカーボネートについて記載されているような、いわゆるFries構造のものである。

【0082】

さらに、ポリカーボネートの調製において、連鎖停止剤を使用してもよい。使用される連鎖停止剤は、好ましくは、フェノールなどのフェノール類、クレゾール及び4-tert-ブチルフェノールなどのアルキルフェノール類、クロロフェノール、ブromoフェノール若しくはクミルフェノール、又はそれらの混合物である。

【0083】

熱可塑性ポリマー組成物は、本発明の着色剤及び二酸化チタンとともに、場合により、1種以上のさらなる成分を含んでもよい。これらには、以下のものが含まれる。

【0084】

紫外線吸収剤(成分iii)。これらは、存在する場合、好ましくは0.10重量%~1.00重量%、さらに好ましくは0.6重量%まで、よりさらに好ましくは0.10重量%~0.50重量%、最も好ましくは0.10重量%~0.30重量%の量で存在する。

【0085】

好適な紫外線吸収剤は、例えば、欧州特許出願公開第1 308 084 A1号明細書、独国特許出願公開第1 020 070 1 106 9 A1号明細書及び独国特許出願公開第1 031 106 3 A1号明細書に記載されている。

【0086】

好適な紫外線吸収剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。ヒドロキシベンゾトリアゾール類、例えば、2-(3', 5'-ビス(1, 1-ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(Tinuvin(登録商標)234、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-(tert-オクチル)フェニル)ベンゾトリアゾール(Tinuvin(登録商標)329、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(2-ブチル)-5'-(tert-ブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール(Tinuvin(登録商標)350、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、ビス(3-(2H-ベンゾトリアゾリル)-2-ヒドロキシ-5-tert-オクチル)メタン、(Tinuvinn(登録商標)360、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、(2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシロキシ)フェノール(Tinuvin(登録商標)1577、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、ベンゾフェノン類、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン(Chimassorb(登録商標)22、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)又は2-ヒドロキシ-4-(オクチロキシ)ベンゾフェノン(Chimassorb(登録商標)81、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、シアノ-3, 3-ジフェニル-2-プロペン酸、2, 2-ビス[[(2-シアノ-1-オキソ-3, 3-ジフェニル-2-プロペニル)オキシ]メチル]-1, 3-プロパンジイルエステル(9CI)(Uvinul(登録商標)3030、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、2-[2-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

ー4ー(2-エチルヘキシル)オキシ]フェニル-4,6-ジ(4-フェニル)フェニル-1,3,5-トリアジン(CGX UVA 006、BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン)、2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1,1-ジメチルエチル)-4-メチルフェノール(Tinubin 326)又はテトラエチル2,2'-[1,4-フェニレンジメチルリデン]ビスマロネート(Hostavin(登録商標)B-Cap、Clariant AG)。また、これらの紫外線吸収剤の混合物を使用することも可能である。

【0087】

特に好ましい実施形態では、基材層のポリマー組成物は、成分i i i)として少なくとも1種の紫外線吸収剤を含む。最も好ましくは、混合物は、2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1,1-ジメチルエチル)-4-メチルフェノール(Tinubin 326)又は2,4,6-トリス(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ-3-メチルフェノール)-1,3,5-トリアジン(Adek Parmerolle社のADK STAB LAF70の商品名で知られている)を含む。

【0088】

ポリマー組成物は、好ましくは、成分i v)として少なくとも1種の熱安定剤を含む。熱安定剤の量は、組成物全体を基準として、好ましくは0.20重量%以下、さらに好ましくは0.01重量%~0.10重量%、よりさらに好ましくは0.01重量%~0.05重量%、特に好ましくは0.015重量%~0.040重量%である。

【0089】

好ましい熱安定剤は、ホスファイト類及びホスホナイト類であり、さらにホスフィン類である。例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルアルキルホスファイト、フェニルジアルキルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルオキシペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4,6-トリス(tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリステアリルソルビトールトリホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイト、6-イソオクチルオキシ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12H-ジベンゾ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)メチルホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスファイト、6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチルジベンゾ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、2,2',2''-ニトリロ[トリエチルトリス(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイト]、2-エチルヘキシル(3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル)ホスファイト、5-ブチル-5-エチル-2-(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェノキシ)-1,3,2-ジオキサホスフィラン、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリフェニルホスフィン(TPP)、トリアルキルフェニルホスフィン、ビスジフェニルホスフィノエタン又はトリナフチルホスフィンが挙げられる。特に好ましくは、トリフェニルホスフィン(TPP)、Irgafos(登録商標)168(トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト)又はトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、又はそれらの混合物が用いられる。

【0090】

また、アルキルホスフェート、例えば、モノ、ジ及び／又はトリヘキシルホスフェート、トリイソオクチルホスフェート及び／又はトリノニルホスフェートを添加することも可能である。使用されるアルキルホスフェートは、好ましくは、トリイソオクチルホスフェート（トリス－２－エチルヘキシルホスフェート）である。また、各種モノアルキルホスフェート、ジアルキルホスフェート及びトリアルキルホスフェートの混合物を使用することも可能である。アルキルホスフェートを使用する場合、これらは、好ましくは、組成物全体を基準として、０．０５重量％未満、さらに好ましくは０．００００５重量％～０．０５重量％、よりさらに好ましくは０．０００２重量％～０．０５重量％、特に好ましくは０．０００５重量％～０．０３重量％、非常に好ましくは０．００１重量％～０．０１２０重量％の量で使用される。

10

【００９１】

また、アルキル化モノフェノール類、アルキル化チオアルキルフェノール類、ハイドロキノン類及びアルキル化ハイドロキノン類などのフェノール系酸化防止剤を使用することも可能である。Irganox（登録商標）１０１０（ペンタエリスリトール３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－tert－ブチルフェニル）プロピオネート；CAS：６６８３－１９－８）及びIrganox １０７６（登録商標）（２，６－ジ－tert－ブチル－４－（オクタデカノキシカルボニルエチル）フェノール）を使用することが特に好ましい。

【００９２】

組成物は、成分vとして好ましくは離型剤を含み、さらに好ましくは脂肪酸エステルに基づく離型剤、よりさらに好ましくはステアリン酸エステルに基づく離型剤、特に好ましくはペンタエリスリトールに基づく離型剤を含む。ペンタエリスリトールテトラステアレート（PETS）及び／又はグリセロールモノステアレート（GMS）を用いることが特に好ましい。１種以上の離型剤を使用する場合、その量は、組成物全体を基準として、それぞれの場合において、好ましくは１．０重量％（含む）以下、さらに好ましくは０．０１重量％～０．５０重量％、特に好ましくは０．０１重量％～０．４０重量％である。

20

【００９３】

成分i i i～vの１種以上の紫外線吸収剤及び／又は熱安定剤及び／又は離型剤に加えて、場合により、成分v iとして添加剤を、好ましくは０．０重量％～１０．０重量％、さらに好ましくは５．０重量％まで、よりさらに好ましくは０．０１重量％～３．００重量％、より好ましくは０．０１重量％～１．００重量％のさらなる添加剤を、場合により使用することが可能である。成分i i i～vは、この成分v iから明示的に除外される。成分i（二酸化チタン）及び成分i i（有機着色剤）についても同様である。このような添加剤は、例えば、欧州特許出願公開第A 0 8 3 9 6 2 3号明細書、国際公開第A 9 6 / 1 5 1 0 2号、欧州特許出願公開第A 0 5 0 0 4 9 6号明細書、又は“Plastics Additives Handbook”，Hans Zweifel，5th Edition 2000，Hanser Verlag，ミュンヘンに記載されており、例えば、難燃剤、滴下防止剤、光学増白剤、流動性向上剤又は加工助剤が挙げられる。これに関連して、本発明の成分として既に開示されている物質は、明示的にこの成分の一部ではない。

30

40

【００９４】

いずれの場合のポリマー組成物も、２種の着色剤を含み、そのうちの少なくとも２種の着色剤のいずれもカーボンブラックではない。しかしながら、ポリマー組成物は、場合により、さらなる添加剤としてカーボンブラックを含んでもよい。この場合のカーボンブラックは、好ましくは有機ポリマーマトリックス中に微細分散しており、好ましくはナノスケールの形態である。好適なカーボンブラックは、好ましくは１００nm未満、さらに好ましくは７５nm未満、よりさらに好ましくは５０nm未満、より好ましくは４０nm未満の平均粒子径を有し、平均粒子径は、好ましくは０．５nmより大きく、さらに好ましくは１nmより大きく、より好ましくは５nmより大きい。粒子径は、TEM（透過型電子顕微鏡法）により測定される。カーボンブラックは、本発明の組成物中に存在してもよ

50

い（他の）有機着色剤及び無機着色剤から明示的に除外される。本発明の組成物は、好ましくは0.01重量%未満、さらに好ましくは0.005重量%未満、よりさらに好ましくは0.001重量%未満のカーボンブラックを含み；それらは、より好ましくはカーボンブラックを含まない。

上記の量は、それぞれポリマー組成物全体を基準とする。

【0095】

上述の成分を含有する本発明のポリマー組成物は、組合せ、混合及び均質化による標準的な組込方法で製造され、特に好ましくは、均質化は、せん断力の適用を伴う溶融状態で行われる。組合せ及び混合は、場合により、粉末の予備混合物を使用して、溶融均質化に先立って行われる。

【0096】

適当な溶媒中の混合成分の溶液から製造された予備混合物を使用することも可能であり、ここで均質化は場合により溶液中で行われ、溶媒はその後除去される。ここで、本発明の組成物の成分を、マスターバッチとして含めるなどの既知の方法で導入することが特に可能である。

【0097】

マスターバッチ及び粉末混合物又は圧縮された予備混合物の使用は、上述の添加剤の導入に特に適している。ここでは、上述のすべての成分を予備混合することが場合により可能である。しかしながら、代替的に、着色剤及び任意の他の組合せの予備混合物及びマスターバッチも可能である。すべての場合において、熱可塑性ポリマー組成物の製造におけるより良好な計量性のために、上記成分の予備混合物は、容易に取り扱われる全体量が得られるように、粉末ポリマー成分、熱可塑性組成物の主成分の芳香族ポリカーボネート又はPMMAで構成されることが好ましい。

【0098】

特定の実施形態では、上述の成分は、マスターバッチを与えるために混合されてもよく、その場合、混合は、好ましくは、せん断力の作用下で（例えば、ニーダー又は二軸押出機中で）溶融状態で行われる。この方法により、成分がポリマーマトリックス中により良く分散されるという利点が見られる。マスターバッチの製造のために選択されるポリマーマトリックスは、好ましくは、最終的な全体的なポリマー組成物の主成分も構成する熱可塑性物質である。

【0099】

この文脈では、組成物を、組み合わせ、混合し、均質化し、次いで、スクリーン押出機（例えば、二軸押出機（TSE））、ニーダー、又はブラベンダーミル若しくはバンバリーミルなどの標準的な装置で押し出すことができる。押出後、押出物を冷却し、粉碎してもよい。

【0100】

多層品は、基材層だけでなく、1層以上のトップコート層cを備える。本発明の意味において、これらの層は、好ましくは、耐傷性層及び／又は耐候性保護層の機能を果たす。トップコート層は、片側又は両側のいずれかに設けられている。場合により、プライマー層とともに、それらは、基材層の表面の一部を覆うか、又は基材層全体を覆う。好ましくは、基材層の表面の少なくとも一部は、所望の用途において外部に見える表面に関連して、対応する塗膜を有する。

【0101】

好ましくは、トップコート層cは、耐傷性ワニス（ハードコート、トップコート）のみからなる。これは、例えば、エポキシワニス、ウレタンアクリレートワニスなどのアクリルワニス、ポリシロキサンワニス、コロイダルシリカゲルワニス、又は無機／有機ハイブリッドシステム系ワニスであってもよい。これは、さらに好ましくはポリシロキサンワニスであり、よりさらに好ましくはゾルーゲル法によって製造される。さらに好ましくは、トップコート層cはまた、少なくとも1種の紫外線吸収剤、例えばベンゾフェノン類、トリアゾール類又はトリアジン類に由来する紫外線吸収剤、を含む。トップコート層cは、

好ましくは、高い耐摩耗性及び耐傷性を有し、したがって、特に耐傷性塗膜の機能を果たす。トップコート層中の紫外線吸収剤の割合は、トップコート層の全重量を基準として、好ましくは5～15重量%、さらに好ましくは8～12重量%である。

【0102】

多層品のための複数の実施が可能である。トップコート層cのための市販の系は、例えば、Momentive Performance Materials社のAS4000、SHC5020及びAS4700である。そのような系は、例えば、米国特許出願公開第5,041,313A号明細書、独国特許出願公開第3,121,385A1号明細書、米国特許出願公開第5,391,795A号明細書及び国際公開第2008/109072A1号に記載されている。これらの材料は、典型的には、酸又は塩基触媒下でのアルコキシシラン及び／又はアルキルアルコキシシランの縮合により合成される。ナノ粒子を場合により組み込むことができる。好ましい溶媒は、ブタノール、イソプロパノール、メタノール、エタノール、及びこれらの混合物などのアルコールである。

【0103】

プラスチック物品上に耐傷性塗膜を形成するための様々な方法が知られている。これらの系は、例えば、ディッピングプロセス、スピンコーティング、スプレープロセス、又はフローコーティング、好ましくはディッピングプロセス又はフロープロセスによって適用されることができる。硬化は、熱的に又は紫外線照射によって行うことができる。耐傷性塗膜は、例えば、直接、又は基材表面にプライマー（プライマー層b）を形成した後に、設けることができる。プライマー層は、トップコート層に代えて又は追加的に、より好ましくは、少なくとも1種の紫外線吸収剤、例えばベンゾフェノン類、トリアゾール類又はトリアジン類に由来する紫外線吸収剤、を含む。耐傷性塗膜はまた、プラズマアシスト重合、例えばSiO₂プラズマにより、設けてもよい。防曇塗膜又は反射防止塗膜は、同様に、プラズマ法により製造してもよい。表面処理されたフィルムのオーバーモールドイングなどの特定の射出成形プロセスを使用して、得られた成形品に耐傷性塗膜を設けることもさらに可能である。

【0104】

少なくともトップコート層を備える多層品の一部としての保護層は、単層又は多層システムであってもよく、したがって、2層以上の組合せなどであってもよい。より具体的には、保護層は、トップコート層cとプライマー層bとの層のみからなり、プライマー層bは、トップコート層cと基材層aとの間に配置されていてもよい。

【0105】

特に良好な耐候安定性を達成する好ましい実施形態では、保護層は、
A) ポリシロキサン系耐傷性塗膜（トップコート層c）と、
さらに好ましい実施形態では、場合により、さらに、基材層上に配置され、ポリシロキサン系耐傷性塗膜と基材層との間の接着促進剤として作用するプライマー層（層b）とを備え、

上記ポリシロキサン系耐傷性塗膜が、

i) ベンゾフェノン、レゾルシノール、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル-s-トリアジン、2-シアノアクリレート、オキサリアニリドからなる群から選択される少なくとも1種の紫外線吸収剤、

及び／又は立体障害性アミン（HALS）、特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン又はその誘導体をベースにしたもの、からなる群から選択される紫外線抑制剤と、
ii) 有機修飾シランとシリカゾルとの少なくとも1つの組合せと、ここで有機修飾シランは、好ましくはメチルトリアルコキシ又はジメチルジアルコキシシランであり、を含有し、

上記プライマー層が、ベンゾフェノン、レゾルシノール、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル-s-トリアジン、2-シアノアクリレート、オキサリアニリド及び／又は立体障害性ヒンダードアミン（HALS）、特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン及びその誘導体をベースにしたもの、からなる群から

選択される少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有し、

プライマー層の厚さが、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.1\ \mu\text{m} \sim 4.0\ \mu\text{m}$ である。

【0106】

本発明によれば、ここでの及び以下の「誘導体」とは、水素原子若しくは官能基の代わりに、異なる原子若しくは異なる原子群を有する分子構造を有する化合物、又は1つ以上の原子／原子群が除去された分子構造を有する化合物を意味すると理解される。したがって、親化合物は依然として認識可能である。

【0107】

基材層に使用される組成物がベースとする熱可塑性ポリマーが芳香族ポリカーボネートである場合、基材層上の耐傷性塗膜の密着性を向上させるために、プライマー層bに紫外線吸収剤を含むプライマーを使用することが好ましい。プライマーは、好ましくは、安定剤、例えばHALS系（立体障害性アミンに基づく安定剤）、接着促進剤及び／又は流動性向上剤をさらに含む。プライマー層bの母材を形成するそれぞれの樹脂は、多数の材料から選択することができ、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991に記載されている。ポリアクリレート、ポリウレタン、フェノール系、メラミン系、エポキシ系及びアルキド系、並びにこれらの混合物を使用することができる。樹脂は通常、適切な溶媒（多くの場合、アルコール）に溶解される。選択された樹脂に応じて、硬化は室温又は高温で行うことができる。 $50\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度が好ましく、多くの場合、室温で短時間に溶媒の大部分を除去した後である。市販のプライマー系としては、例えば、Momentive Performance Materials社のSHP470、SHP470-FT2050及びSHP401が挙げられる。このような塗膜は、例えば、米国特許第6,350,512B1号明細書、米国特許出願公開第5,869,185A号明細書、欧州特許出願公開第1308084A1号明細書及び国際公開第2006/108520A1号に記載されている。

【0108】

ポリシロキサン層は、好ましくは、式 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ の有機ケイ素化合物及び／又はその部分縮合物を含む。ここで、R基は、同一又は異なって、直鎖状若しくは分岐状の、飽和若しくは一価若しくは多価不飽和又は芳香族ヒドロカルビル基であり、X基は、同一又は異なって、加水分解性基又は水酸基であり、好ましくはハロゲン、特に塩素又は酸素、アルコキシ基、アルキルカルボニル基又はアシルオキシ基であり、nは0、1、2又は3、好ましくは1又は2、最も好ましくは1である。

【0109】

Rは、好ましくは、1～20個の炭素原子を有する、飽和の、分岐又は未分岐のアルキル基を表し、及び／又は、2～20個の炭素原子を有する、一価若しくは多価不飽和の、分岐若しくは未分岐のアルケニル基、又は6～12個の炭素原子を有する芳香族基を表す。アルキル基／アルケニル基は、さらに好ましくは12個以下、よりさらに好ましくは8個以下の炭素原子を有する。より好ましくは、全ての基は、メチル基及び／又はフェニル基である。

【0110】

より好ましくは、Xはアルコキシ基であり、最も好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコキシ基、例えばメトキシ基又はエトキシ基である。

【0111】

ケイ素化合物 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ は、X基により加水分解性及び縮合性を有する。これらの加水分解縮合可能な基は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 単位を含む無機ネットワークを構成するために用いられる。X基とは対照的に、R基は、典型的な縮合条件下では加水分解に対して安定である。

【0112】

上記シロキサン系トップコートシステムを使用する場合、乾燥層厚は $3\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $6\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ が特に好ましい。「乾燥層厚」とは、塗布、溶媒の蒸発、その後の熱硬化又は紫外線硬化を行った後のトップコート層cの層厚を意味する。層厚は、例えば、白色光干渉法（例えば、Eta Optic社の白色光干渉計；ETA-SS T）により測定することができ、好ましい。また、層の断面調製及び（光学顕微鏡法又は走査型電子顕微鏡法による）顕微鏡観察を用いて、材料コントラストにより厚さを観察してもよい。

【0113】

上述したように、プライマー／耐傷性塗膜の組合せではなく、トップコート層cとして一成分ハイブリッドシステムを、熱硬化型又は紫外線硬化型の形態で、多層品に使用することも可能である。

10

【0114】

これらは、例えば、欧州特許出願公開第0570165A2号明細書、国際公開第2008/071363A2号又は独国特許出願公開第2804283A号明細書に記載されている。市販のハイブリッドシステムは、例えば、熱硬化性システムとしてPHC 587、PHC 587Cの名称で知られている。

【0115】

本発明の好ましい多層品は、

- a) DIN ISO 13468-2:2006 (D65、 10°) に準拠して、 4mm のシート厚さで測定された、 $380\sim 780\text{nm}$ の範囲における光線透過率が、 0.5% 未満である基材層と、
 - b) 場合によりプライマー層と、
 - c) トップコート層と
- を備え、

20

基材層が、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネート、好ましくは芳香族ポリカーボネートを少なくとも 85 重量%と、

- i) 二酸化チタン白色顔料を 0.05 重量%～ 2.5 重量%と、
- ii) 少なくとも2種の着色剤と

を含有する熱可塑性組成物のみからなり、

二酸化チタン白色顔料が、 99 重量%超のルチル含有量を有し、走査型電子顕微鏡法によって測定される、 $0.4\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ のメディアン粒子径 D_{50} を有し、

30

二酸化チタンが、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、場合により二酸化チタンとを含むコーティングを備え、コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、 $5:1$ よりも大きく、

2種の着色剤が、1種の有機着色剤及び1種の無機着色剤、又は2種の有機着色剤のいずれかであり、無機着色剤が、二酸化チタンではなく、カーボンブラックでもなく、

プライマー層及び／又はトップコート層が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含む。

【0116】

本発明のさらに好ましい多層品は、

40

- a) DIN ISO 13468-2:2006 (D65、 10°) に準拠して、 4mm のシート厚さで測定された、 $380\sim 780\text{nm}$ の範囲における光線透過率が、 0.5% 未満、好ましくは 0.10% 未満である基材層と、
 - b) 場合によりプライマー層と、
 - c) トップコート層と
- を備え、

基材層が、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネート、好ましくは芳香族ポリカーボネートを少なくとも 95 重量%と、

- i) 二酸化チタン白色顔料を 0.1 重量%～ 2.0 重量%と、
- ii) 少なくとも2種の着色剤と

50

を含有する熱可塑性組成物のみからなり、

二酸化チタン白色顔料が、(二酸化チタンの結晶構造を基準として) 99重量%超のルチル含有量を有し、走査型電子顕微鏡法によって測定される、 $0.4\text{ }\mu\text{m}\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ のメディアン粒子径 D_{50} を有し、

二酸化チタンが、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、場合により二酸化チタンとを含むコーティングを備え、コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、コーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、10:1よりも大きく、

2種の着色剤が、1種の有機着色剤及び1種の無機着色剤、又は2種の有機着色剤のいずれかであり、無機着色剤が、二酸化チタンではなく、カーボンブラックでもなく、

プライマー層及び/又はトップコート層が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含む。

【0117】

よりさらに好ましい多層品は、

a) DIN ISO 13468-2:2006(D65、 10°)に準拠して、4mmのシート厚さで測定された、 $380\sim 780\text{ nm}$ の範囲における光線透過率が、0.10%未満である基材層と、

b) 場合によりプライマー層と、

c) トップコート層と

を備え、

基材層が、ポリメチルメタクリレート又は芳香族ポリカーボネート、好ましくは芳香族ポリカーボネートを少なくとも95重量%と、

i) 二酸化チタン白色顔料を0.1重量%~1.5重量%と、

ii) 少なくとも2種の着色剤と

を含有する熱可塑性組成物のみからなり、

二酸化チタン白色顔料が、99重量%超のルチル含有量を有し、走査型電子顕微鏡法によって測定される、 $0.65\text{ }\mu\text{m}\sim 1.15\text{ }\mu\text{m}$ のメディアン粒子径 D_{50} を有し、

二酸化チタンが、二酸化ケイ素と、酸化アルミニウムと、二酸化チタンとを含むコーティングを備え、コーティング中の原子%でのアルミニウム含有量とケイ素含有量との合計の、二酸化チタンコーティング中の原子%でのチタン含有量に対する比が、少なくとも18:1であり、

2種の着色剤が、1種の有機着色剤及び1種の無機着色剤、又は2種の有機着色剤のいずれかであり、無機着色剤が、二酸化チタンではなく、カーボンブラックでもなく、存在する有機着色剤が、上記着色剤(1)、(2a)、(2b)、(2c)、(3)、(4a)、(4b)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12a)、(12b)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、CAS番号13676-91-01のAmaplast Yellow GHS、Helio gen Blueシリーズ又はHelio gen Greenシリーズのいずれか、からなる群から選択される少なくとも1種であり、

プライマー層及び/又はトップコート層が、少なくとも1種の紫外線吸収剤を含む。

【0118】

組成物は、紫外線吸収剤、離型剤、熱安定剤、帯電防止剤、他の混合成分及び流動性向上剤からなる群から選択される1種以上のさらなる添加剤は別として、さらなる成分をさらに含有しないことがより好ましく；少なくとも1種の紫外線吸収剤を含有することが最も好ましい。基材層中に存在する着色剤は、最も好ましくは、単に式(1)~(18)の着色剤、Amaplast Yellow GHS、Helio gen Blueグレード又はHelio gen Greenグレードの着色剤である。

【0119】

基材層の厚さは、特に上記実施形態において、好ましくは $0.2\sim 10.0\text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 8.0\text{ mm}$ 、よりさらに好ましくは $1.0\sim 6.0\text{ mm}$ である。

【0120】

より好ましくは、上記実施形態において、トップコート層は、乾燥層厚が3～20 μmのポリシロキサン系である。

【0121】

基材層と、トップコート層と、場合により更なる層とから構成される本発明の多層品は、(共)押出、ディレクトスキニング、ディレクトコーティング、インサート成形、インモールドコーティング、又は当業者に知られている他の適切な方法によって製造することができる。

【0122】

射出成形法は、当業者には周知であり、例えば、“Handbuch Spritzgießen” [射出成形ハンドブック], Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, ミュンヘン; ウィーン: Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1 又は “Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen” [射出成形金型の構築入門], Menges/Michaeli/Mohren, ミュンヘン; ウィーン: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2 に記載されている。

【0123】

押出方法は、当業者に知られており、特に共押出の場合は、欧州特許出願公開第0110221A2号明細書、欧州特許出願公開第0110238A2号明細書及び欧州特許出願公開第0716919A2号明細書に例示的に記載されている。アダプタ及びダイ方法の詳細については、Johannaber/Ast: “Kunststoff-Maschinenführer” [プラスチック加工機ガイド], Hanser Verlag, 2000 及び Gesellschaft Kunststofftechnik: “Coextrudierte Folien und Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen und Herstellung, Qualitätssicherung” [プラスチック技術協会: 「共押出フィルムとシート: 将来の展望、要件、設備と生産、品質保証」]、VDI-Verlag, 1990を参照。

【0124】

本発明の多層品と同様に、本発明は、本発明の多層品のみからなる対応する製品、又は本発明の多層品を備える対応する製品に関する。

【0125】

本発明の多層品から構成されるか、又は本発明の多層品を備える、本発明において好ましいそのような製品、成形体又は成形物は、例えば、ダウンパイプ及び窓枠などの、建設用途、特に屋外用途で使用される製品、また、ルーフモジュール、車外及び車内カバー（例えばベゼル）、スポイラー及びミラーハウジング、他のシャシー部品などの、自動車用途で使用される製品、並びに一般的な車両外装部品（すなわち、例えば鉄道車両及び航空機の外装部品など）である。さらに、本発明の多層品は、屋外使用のためのハウジング又はハウジング要素、例えば、電気開閉器ボックス、例えば4G又は5G技術のためのアンテナ又はアンテナ要素、例えば4G又は5G技術のための移動体通信基地局のハウジング又はハウジング要素、パイプ等、屋外使用のための玩具及び遊具、及び同様に、車両内装及び建物内装のためのランプカバー、屋外使用のためのランプカバー、例えば、街灯のカバーに使用することができる。本発明の組成物は、無垢板に使用することができるが、ツインウォールシート又はマルチウォールシートにも使用することができる。

【実施例】

【0126】

以下、実施例を参照して本発明を詳細に説明するが、ここに記載されている測定方法は、反対の記載がない限り、本発明のすべての対応するパラメータについて採用される。

【0127】

測定方法について：

以下に規定される特性の測定方法は、そこに別段の記載がない限り、本明細書の他の場

10

20

30

40

50

所でも適用可能である。反対に、他の実施例欄の測定方法に関する所見も、以下に別段の記載がない限り、適用可能である。

【0128】

溶融体積流量 (MVR) は、Zwick Roeell 社の Zwick 4106 計を用いて、ISO 1133:2012-03 (試験温度 300℃、質量 1.2 kg) に準拠して測定した。

【0129】

透過色は、光度計球を備えるパーキンエルマー社の Lambda 900 分光光度計を用いて、ASTM E1348-15 に準拠して、ASTM E308-08 に記載されている重み付け係数及び式を用いて、測定した。

10

【0130】

透過率 (VIS 領域 380~780 nm の透過率) は、ISO 13468-2:2006 (すなわち、拡散透過率及び直接透過率の測定による全透過率の決定) に準拠して、光度計球を備えるパーキンエルマー社の Lambda 900 分光光度計上で測定した。

【0131】

色の変化: 試料について、ASTM E1331-04 に準拠して反射測定を行った。これは、D65 光源及び 10° 観察者のための ASTM E308-08 に準拠した CIELAB 1976 色空間における色値 L^* 、 a^* 、 b^* を計算するために使用される。

【0132】

黄色度指数 ($Y.I.$) は、シート厚さ 4 mm を有するサンプルプレートについて、ASTM E313-15 (観察者: 10° / 光源: D65) に準拠して測定した。

20

【0133】

光沢の測定

光沢を測定することにより、表面特性を評価した。この目的のために、試料を光沢測定器に挿入し、光沢を 60° で測定した (ASTM D2457-08)。

【0134】

キセノン照明を用いた人工風化は、Atlas 社の CI 5000 キセノン耐候性試験機を用いて、標準 ASTM G155-13 に準拠して、色サンプルプレート上で実施した (試験片の製造を参照)。使用した UV フィルターは 2 枚のホウケイ酸ガラスフィルターであった。入射強度は 340 nm で $0.75 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ であった。黒色標準温度は 80℃、試料空間温度は 40℃ であった。試料を 120 分毎に 18 分間洗浄し、洗浄段階でも照明を点灯させたままとした。以下、上記風化方法を「Xe Wom 0.75 W」と称する。

30

【0135】

目視による色の印象は、色サンプルプレートを用いて肉眼で判定する (試験片の製造を参照)。この目的のために、日光下の白色背景にて色サンプルプレートを観察して、それに対応する評価を行った。

【0136】

試験片の製造に用いる材料:

比較例用の二酸化チタン: Kronos Worldwide Inc. の Kronos 2230

40

この二酸化チタン型の特徴は以下の通りである。Kronos 2230 においてルチル型が 93.0 重量% を超える量である二酸化チタン; メディアン粒子径 (D_{50} 、走査型電子顕微鏡法 (STEM) によって測定) 約 $0.2 \mu\text{m}$ 。約 10 nm の厚さを有する外側の無機層は、二酸化チタンとケイ素/アルミニウム酸化物との均一な混合物を含む (X線光電子分光法 (XPS) によって測定)。ケイ素+アルミニウムのチタンに対する比は、原子% で、各々の場合において約 1:1 である。

【0137】

実施例用の二酸化チタン: Huntsman 社の Altiris 550

50

この二酸化チタン型の特徴は以下の通りである。ルチル型の二酸化チタン；メディアン粒子径（ D_{50} 、走査型電子顕微鏡法（STEM）によって測定）約 $0.7\mu\text{m}$ 。約 $10\sim 15\text{nm}$ の厚さを有する外側の層は、二酸化チタンと、高い割合のケイ素酸化物及びアルミニウム酸化物を有するケイ素／アルミニウム酸化物との混合物を含有し（X線光電子分光法（XPS）によって測定）、コーティング中のケイ素＋アルミニウムの合計の、チタンに対する比は、原子％で、各々の場合において約 $20:1$ である。この比は、検出角 45° でも見られる。

【0138】

Huntzman社のAltiris 800

この二酸化チタン型の特徴は以下の通りである。ルチル型の二酸化チタン；メディアン粒子径（ D_{50} 、走査型電子顕微鏡法（STEM）によって測定）約 $1.1\mu\text{m}$ 。約 $10\sim 15\text{nm}$ の厚さを有する外側の層は、二酸化チタンと、高い割合のケイ素酸化物及びアルミニウム酸化物を有するケイ素／アルミニウム酸化物との混合物を含有し（X線光電子分光法（XPS）によって測定）、コーティング中のケイ素＋アルミニウムの合計の、チタンに対する比は、原子％で、各々の場合において約 $20:1$ である。この比は、検出角 45° でも見られる。

【0139】

PC1：

ビスフェノールAをベースとし、フェノールで終端しており、 300°C 、 1.2kg 荷重で測定した（ISO 1133-1：2012-03に準拠）約 $12\text{cm}^3 / (10\text{分})$ のMVRを有する、Covestro Deutschland AG社のポリカーボネートと、Tinuvin 329（紫外線吸収剤） 0.20 重量％と、ペンタエリスリトールテトラステアレート（離型剤） 0.30 重量％とのみからなる組成物。

【0140】

PC2：

ビスフェノールAをベースとし、フェノールで終端しており、 300°C 、 1.2kg 荷重で測定した（ISO 1133-1：2012-03に準拠）約 $12\text{cm}^3 / (10\text{分})$ のMVRを有する、Covestro Deutschland AG社のポリカーボネート。該ポリカーボネートは、さらなる添加物は含まない。

【0141】

PC3：

ビスフェノールAをベースとし、フェノールで終端しており、 300°C 、 1.2kg 荷重で測定した（ISO 1133-1：2012-03に準拠）約 $6\text{cm}^3 / (10\text{分})$ のMVRを有する、Covestro Deutschland AG社のポリカーボネート。該ポリカーボネートは、さらなる添加物は含まない。

【0142】

PC4：

ビスフェノールAをベースとし、フェノールで終端しており、 300°C 、 1.2kg 荷重で測定した（ISO 1133-1：2012-03に準拠）約 $12\text{cm}^3 / (10\text{分})$ のMVRを有する、Covestro Deutschland AG社のポリカーボネートであって、ペンタエリスリトールテトラステアレート（離型剤） 0.30 重量％を含む。

【0143】

$n=0$ （置換基なし）の構造12a及び12bの着色剤、 $1:1$ の混合物：

室温のN-エチルピロリドン 75ml 中にベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物 5.62g （ 0.025mol ）及び1, 8-ジアミノナフタレン 7.99g （ 0.05mol ）を最初に加え、 150°C まで徐々に加熱した。混合物を、この温度で5時間攪拌した。冷却後、水 125ml を加え、沈殿物を濾取した。このように繰り返し、沈殿物を水に懸濁させ、洗浄した。沈殿物を 80°C の高真空下で乾燥した。乾燥した沈殿物を、氷酢酸 50ml 及び無水酢酸 25ml の混合物と混合した。混合物を還流下で4

10

20

30

40

50

時間沸騰させた。冷却後、反応混合物を水 500 ml に加えた。沈殿物を濾取し、水で洗浄し、80℃の高真空下で乾燥した。紫色の粉末 12.5 g が得られた。

【0144】

Bayferrox 110M:

微粒化された、黄色がかった酸化鉄赤色顔料

Lanxess Deutschland GmbH

CAS 番号 001309-37-1

【0145】

Colortherm Red 130M:

熱安定性の、微粒化された酸化鉄赤色顔料

Lanxess Deutschland GmbH

CAS 番号 001309-37-1

10

【0146】

Elftex 570 pearls:

プラスチック着色用カーボンブラック、Cabot Corp.

【0147】

Yellow 3G:

MACROLEX (登録商標) Yellow 3G、Solvent Yellow 93 ピラズロン染料、Lanxess Deutschland GmbH

【0148】

Helioген Blue K7104 LW:

Helioген (登録商標) Blue K 7104 LW、銅フタロシアニン系顔料、ピグメントブルー 15:4

20

BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

CAS 番号 147-14-8

【0149】

Helioген Green K8730:

塩素化銅フタロシアニン

BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

CAS 番号 132-53-5

30

【0150】

Heucodur Blue 2R:

コバルトアルミニウムブルースピネル

Heubach GmbH、ドイツ

CAS 番号 1345-16-0

【0151】

Lamp Black 101:

プラスチック着色用カーボンブラック

The Cary Company 1195 W. Fullerton Ave,
Addison IL 60101

40

【0152】

Macrolex Red EG:

Solvent Red 135 ペリノン染料

Lanxess Deutschland GmbH

【0153】

Macrolex Yellow 6G:

Solvent Yellow 179 メチン染料

Lanxess Deutschland GmbH

【0154】

Macrolex (登録商標) Yellow G. Gran.:

50

Solvent Yellow 114; Disperse Yellow 54
キノフタロン染料

Lanxess Deutschland GmbH

【0155】

Oracet Yellow 180 (Oracet Yellow GHS) :

アントラキノン染料、Solvent Yellow 163

BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

【0156】

Paliogen Blue 6385 :

Paliogen Blue L 6385 (ピグメントブルー60)

10

CAS番号81-77-6

BASF SE、67065 ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

この着色剤は、嵩体積が7 (l/kg)、pHが6~9、比表面積が40 m²/gである。

【0157】

Sicotan Yellow K1010 :

Ni/Sb/Ti酸化物

CAS番号8007-18-9

BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

【0158】

20

Sicotan Yellow K2107 :

Cr/Sb/Ti酸化物

CAS番号68186-90-3

BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

【0159】

Ultramarine Blue Nubix F-70 :

ピグメントブルー29

CAS番号057455-37-5

Nubiola (Ferro Corp. ; 米国オハイオ州メイフィールドハイッツ)

【0160】

30

トリフェニルホスフィン :

トリフェニルホスフィン (TPP)

Sigma-Aldrich、82018 タウフキルヒェン、ドイツ

【0161】

Black Pearls 800 :

Black Pearls (登録商標) 800

CAS番号1333-86-4 ; 粒子径約17 nm ; Cabot Corp.

【0162】

Richnox B900 :

Richfos 168 (80重量%) と Richox 1076 (20重量%) との混合物。Richfos 168はCAS番号31570-04-4のトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイトであり、Richnox 1076はオクタデシル3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートである ; Rich Yu Chemical B. V. 、オランダ

40

【0163】

Tinuvin 326 :

2-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1,1-ジメチルエチル)-4-メチルフェノール

CAS番号3896-11-5

BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

50

【0164】

Tinuvin 329:

Tinuvin (登録商標) 329; 2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール

CAS番号3147-75-9

BASF SE、ルートヴィヒスハーフェン、ドイツ

【0165】

TOF:

トリイソオクチルホスフェート (TOF; トリス-2-エチルヘキシルホスフェート)、Disflamoll TOF

CAS番号78-42-2

Lanxess Deutschland GmbH

10

【0166】

配合による熱可塑性ポリマー組成物の製造:

添加剤を、バレル温度260℃又は溶融温度270℃で、速度100rpm、処理量10kg/hで、KraussMaffei Berstorff ZE25二軸押出機上で、実施例で規定された量の成分を用いて配合した。まず、より良好な混合のために、添加剤を含む粉末混合物(組成物全体を基準として、10重量%の粉末混合物)をここで製造した。この粉末混合物を、配合の過程で残りのポリカーボネートに計量した。

20

【0167】

試験片の製造

ペレット化された材料を、減圧下で120℃で3時間乾燥し、次いで、25射出ユニットを備えるArburg 370射出成形機上で、溶融温度300℃、金型温度90℃で加工して、寸法60mm×40mm×Zmm(ここでZは3.2mm、4.0mm又は5.0mmである)の色サンプルプレートを得た。

【0168】

試験片の塗装(「UV塗装システム」)

使用したプライマーは、製品SHP470FT(Momentive Permact ion Matericals Inc., Wilton, CT USA)であった。使用した保護ワニスは、製品AS 4700(Momentive Performance Materials Inc., Wilton, CT USA)であった。

30

【0169】

塗装は、塗装メーカーのそれぞれの規定に基づいて制御された雰囲気(塗装チャンバー内)で、23~25℃、相対湿度40~48%で行った。

【0170】

試験片を、いわゆるisoワイプ(LymTech Scientific社のLym Sat(登録商標); 70%イソプロパノールと30%脱イオン水とで浸透されたもの)を用いて洗浄し、イソプロパノールで洗い流し、30分間空気中で乾燥し、イオン化された空気で吹き付けた。

【0171】

試験片を、フローコーティング法により手動で塗装した。これは、シート上のプライマーの始点をシートの幅方向にわたって左から右へと同時に案内しながら、小部分の上端を起点として長手方向にプライマー溶液をシート上に注ぐことを含む。プライマーが塗布されたシートをクリップに垂直に垂らした状態で粉塵乾燥するまで通気し、各メーカーの規定に従って空気循環式オープンで硬化させた(室温で30分間通気し、125℃で30分間硬化させた)。室温まで冷却した後、プライマー塗布面にAS 4700を塗布した。粉塵乾燥するまで通気した後、空気循環式オープンで130℃で60分間硬化させた。

40

【0172】

プライマー層の厚さ及びトップコート(厚さは、風化特性に影響を与えることがある。

後述する実施例のプライマー層の厚さは1.2~4.0µmの範囲であり、トップコー

50

トの厚さは4.0～8.0 μmの範囲であった。

【0173】

【表1】

表1：比較例1－1 未塗装の試験片

出発材料	重量%
紫外線吸収剤、離型剤を含むP C 1	99.440
Macrolex Yellow G Gran.	0.005
Bayferrox 110 M	0.100
Macrolex Red EG	0.300
着色剤 12a/b [specialty]	0.005
Kronos 2230	0.150

10

【0174】

【表2】

表2：比較例1－2 未塗装の試験片

出発材料	重量%
PC2	95.00
PC3	4.29
Macrolex Yellow G	0.005
Bayferrox 110 M	0.100
Macrolex Red EG	0.300
着色剤 12a/b	0.005
Altiris 550	0.300

20

30

【0175】

【表3】

表3：比較例1－3 未塗装の試験片

出発材料	重量%
PC2	95.00
PC3	4.29
Macrolex Yellow G	0.005
Bayferrox 110 M	0.100
Macrolex Red EG	0.300
着色剤 12a/b	0.005
Altiris 800	0.300

40

【0176】

50

【表 4】

表 4：比較例 1－4 未塗装の試験片

出発材料	重量%
PC2	95.00
PC3	4.29
Macrolex Yellow G	0.005
Bayferrox 110 M	0.100
Macrolex Red EG	0.300
着色剤 12a/b	0.005
Kronos 2230 二酸化チタン	0.150
Altiris 550	0.150

10

【0177】

【表 5】

表 5：風化前後の未塗装の試験片 1－1～1－4

例	Y.I.	光沢 60°
1-1 0h	103.4	103
1-1 1100 h	90.6	28
1-2 0 h	106.1	102.3
1-2 1100 h	100.2	8
1-3 0 h	101.1	102
1-3 1100 h	97.4	11
1-4 0 h	109	102.4
1-4 1100 h	97.5	5

20

30

【0178】

風化後、未塗装の試験片 1－1～1－4 の全てのサンプルで光沢の喪失が激しいことがわかった。サンプル間の光沢喪失の差は小さい傾向にある。全てのサンプルの中で、K r o n o s 2 2 3 0 タイプの二酸化チタンを使用した例 A は、風化後も最大の光沢度を示している。色も同様に悪影響を受けており、Y. I.（反射で測定）の変化によって記録されている。様々な種類の二酸化チタンの混合物（例 4）では、光沢の喪失が激しく、カラーシフトを示した。サンプル 1－1～1－4 を視覚的に区別することはかろうじて可能である。二酸化チタンの種類が異なるにもかかわらず、風化後のサンプルの色の間には視覚的に有意な差はない。

40

【0179】

【表 6】

表 6：比較例 2－1 UV 塗装システムで塗装された基材層 赤色印象

出発材料	重量%
PC4	99.435
Kronos 2230	0.100
Sicotan Yellow K2107	0.030
Heucodur Blue 2R	0.022
Macrolex Red EG	0.350
Bayferrox 110 M	0.0630

10

【0180】

【表 7】

表 7：比較例 2－2 UV 塗装システムで塗装された基材層 茶色印象

出発材料	重量%
PC4	99.2055
Oracet Yellow 180 (Oracet Yellow GHS)	0.0145
Sicotan Yellow K2107	0.2200
Colortherm Red 130M	0.2850
Elftex 570 pearls [specialty]	0.1400
Kronos 2230	0.1350

20

30

【0181】

【表 8】

表 8：比較例 2－3 UV 塗装システムで塗装された基材層 緑色印象

出発材料	重量%
PC4	98.9845
Macrolex Yellow 6G [specialty]	0.0125
Sicotan Yellow K2107	0.3500
Heliogen Green K8730	0.3470
Lamp Black 101	0.1060
Kronos 2230	0.2000

40

【0182】

【表 9】

表 9：比較例 2－4 UV 塗装システムで塗装された基材層 黄色印象

出発材料	重量%
PC4	98.875
Macrolex Yellow 6G [specialty]	0.124
Sicotan Yellow K2107	0.021
Kronos 2230	0.98

10

【0183】

【表 10】

表 10：比較例 2－5 UV 塗装システムで塗装された基材層 青色印象

出発材料	重量%
PC4	99.26182
Sicotan Yellow K1010	0.10000
Ultramarine Blue Nubix F-70	0.23800
Heliogen Blue K7104 LW	0.16800
Heliogen Green K8730	0.00148
Lamp Black 101	0.00070
Kronos 2230	0.13000
トリフェニルホスフィン(TPP)	0.10000

20

【0184】

【表 11】

表 11：Xe Wom 0.75W 風化前後の試験片 2－1～2－5

	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*
	0 h	0 h	0 h	3000 h	3000 h	3000 h			
C. 2-1	34.21	36.85	17.33	35.97	34.59	14.62	1.76	2.26	2.71
C. 2-2	26.40	2.02	1.67	26.94	1.50	0.95	0.54	0.52	0.72
C. 2-3	30.54	-12.44	2.45	31.44	-12.17	1.01	0.90	0.27	1.44
C. 2-4	90.02	-9.35	81.89	90.86	-8.55	65.88	0.84	0.80	16.09
C. 2-5	34.73	-5.48	-29.34	36.07	-6.74	-28.74	1.34	1.26	0.6

40

C.：本欄及び以下では比較例を意味する。

【0185】

視覚的印象：

C. 2－1：光沢の喪失

C. 2－2：光沢の喪失

C. 2－3：光沢の喪失

50

C. 2-4 : 光沢の喪失

C. 2-5 : 光沢の喪失 ; ストリーク

【0186】

驚くべきことに、ポリカーボネート用に最適化された二酸化チタン顔料「K r o n o s 2 2 3 0」を使用しているにもかかわらず、赤、緑、青、黄及び茶の色相用の色配合処方はいずれも不安定な風化特性を示している。また、UV耐傷性塗装も試験片に施されている。しかしながら、すべてのサンプルプレートにおいて、風化後に光沢及び輝度が失われていることが目視で明らかであった。この輝度の喪失は、UV含有塗装システムで塗装したにもかかわらず、である。例2-2は、L a b値に関して、色の変化が小さいことを示している。これは、おそらく有機着色剤の含有量が少ないことに起因する。無機着色剤の方がはるかに高い色安定性を有すると推測される。

10

【0187】

【表12】

表12 : 比較例3-1~3-5 UV塗装システムで塗装された基材層

	C. 3-1 黄色	C. 3-2 赤色	C. 3-3 緑色	C. 3-4 青色	C. 3-5 茶色
出発材料	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
Makrolon(登録商標) AG2677	98.3405	99.44	93.905	99.4035	99.288
Kronos 2230	1.47	0.15	0.200	0.29	0.22
Bayferrox 110M		0.100			0.29
Red EG		0.300			
Macrolex Yellow 6G	0.181				
Oracet Yellow 180	0.0085				
Macrolex Yellow G		0.005	0.005	0.001	0.005
着色剤 12a/b		0.005		0.0055	
Sicotan Yellow K2107			0.43		
Heliogen Green K8730			0.35		
Lamp Black 101			0.11		
Heliogen Blue K7104				0.25	
TPP				0.05	
Sicotan Yellow K2011					0.077
Black Pearls 800					0.12

20

30

40

50

【0188】

【表13】

表13：風化前後の比較例3-1～3-5

	L*	a*	b*	光沢 60°	L*	a*	b*	光沢 60°
	0 h				2600 h			
C. 3-1 黄色	90.5	-9.6	82.1	81.5	91.9	-8.9	65.6	79.8
C. 3-2 赤色	34.9	36.1	17	79	36.7	34.1	13.4	76.2
C. 3-3 緑色	31.2	-12.7	2.5	78	32.5	-12	1.43	76.3
C. 3-4 茶色	26.5	1.9	1.7	78	27.2	1.46	1.1	76.8

10

20

【0189】

視覚的印象：

C. 3-1 黄色：光沢の明瞭な喪失

C. 3-2 赤色：光沢の明瞭な喪失

C. 3-3 緑色：光沢の明瞭な喪失

C. 3-4 茶色：光沢のわずかな喪失

【0190】

緑色、赤色、黄色及び茶色の色設定のためのさらなる組成物は、比較例3-1～3-4に詳細に記載されている。比較例2-1～2-5のように、組成物は風化に対して不安定である。

30

【0191】

【表 1 4】

表 1 4 : 比較例 4 - 1 ~ 4 - 5 紫外線吸収剤及びトリイソオクチルホスフェートを基材層中に用いた試験片 ; UV 塗装システムで塗装された基材層

	C. 4-1 黄色	C. 4-2 赤色	C. 4-3 緑色	C. 4-4 青色	C. 4-5 茶色
出発材料	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
Makrolon(登録商標) AG2677	98.1305	99.23	98.795	99.1935	99.078
Kronos 2230	1.47	0.15	0.200	0.29	0.22
Bayferrox 110M		0.100			0.29
Red EG		0.300			
Macrolex Yellow 6G	0.181				
Oracet Yellow 180	0.0085				
Macrolex Yellow G		0.005	0.005	0.001	0.005
着色剤 12a/b		0.005		0.0055	
Sicotan Yellow K2107			0.43		
Heliogen Green K8730			0.35		
Lamp Black 101			0.11		
Heliogen Blue K7104				0.25	
TPP				0.05	
Sicotan Yellow K2011					0.077
Black Pearls 800					0.12
TOF	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Tinuvin 329	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

10

20

30

40

【0 1 9 2】

【表 1 5】

表 1 5 : 風化前後の比較例 4 - 1 ~ 4 - 5

	L*	a*	b*	光沢 60°	L*	a*	b*	光沢 60°
	0 h				2600 h			
C. 4-1 黄色	90.5	-9.6	82.7	80	91.9	-9.0	65.1	79.1
C. 4-2 赤色	34.9	36.1	17.2	78	36.7	34.3	13.5	76.8
C. 4-3 緑色	31.3	-13.7	2.5	77.8	32.0	-13	1.7	76.7
C. 4-4 青色	34.8	-6.5	-29	77.9	35.2	-5.4	-30	77
C. 4-5 茶色	26.5	1.71	1.7	77.9	27.2	1.26	0.77	76.6

10

20

【0 1 9 3】

視覚的印象：

- C. 4 - 1 : 光沢の明瞭な喪失
- C. 4 - 2 : 光沢の明瞭な喪失（非常にさえない色）
- C. 4 - 3 : 光沢の明瞭な喪失（非常にさえない色）
- C. 4 - 4 : 光沢の喪失なし（鮮やかな色）
- C. 4 - 5 : 光沢のわずかな喪失（さえない色）

【0 1 9 4】

30

二酸化チタン含有顔料は紫外線と相互作用し、それゆえに高い光活性を有することが知られている。しかしながら、基材層中の紫外線吸収剤の含有量が比較的高い場合は、驚くべきことに、ポリカーボネート用に最適化されたK r o n o s 2 2 3 0二酸化チタン顔料の場合における耐候安定性に影響を与えなかった。

【0 1 9 5】

【表 1 6】

表 1 6 : 比較例 5 - 1 ~ 5 - 4 UV 塗装システムで塗装された基材層

	C. 5-1 赤色	C. 5-2 黄色	C. 5-3 青色	C. 5-4 赤色 w/o TiO ₂
出発材料	重量%	重量%	重量%	重量%
PC1	95.00	95.00	95.00	95.00
PC3	4.437	3.86	4.6693	4.398
Kronos 2230	0.1	1.0	0.13	
Bayferrox 110M	0.063			0.2
Red EG	0.4			0.35
Yellow 3G		0.14		
Lamp Black 101			0.0007	
Paliogen Blue 6385			0.2	
Heucodur Blue 2R				0.022
Sicotan Yellow K2107				0.03

10

20

30

【 0 1 9 6】

【表 1 7】

表 1 7 : 風化前後の比較例 5 - 1 ~ 5 - 4

	L*	a*	b*	光沢 60°	L*	a*	b*	光沢 60°
	0 h				2600 h			
C. 5-1 赤色	33.5	37.2	16.9	77.7	34.6	36.3	14.8	76.8
C. 5-2 黄色	87.1	-6.2	68.4	81	87.9	-5.1	60.8	79.2
C. 5-3 青色	29.3	5.79	-20.5	78	29.6	4.37	-18.4	77
C. 5-4 赤色 w/o TiO ₂	30.9	29.5	14.8	80	31.4	29.1	14.4	76.3

10

20

【0 1 9 7】

視覚的印象：

C. 5 - 1 : 光沢の明瞭な喪失

C. 5 - 2 : 光沢の明瞭な喪失

C. 5 - 3 : 光沢の喪失はほとんどない

C. 5 - 4 : 光沢の喪失なし；さえない色；輝きがない（0 h の値と比較して）

【0 1 9 8】

二酸化チタンを含まない色配合処方是非常に安定していることがわかった。風化後の光沢の著しい喪失は生じない。しかしながら、このような色相は、輝度の低いさえない色の印象を呈する。

30

【0 1 9 9】

【表 18】

表 18：比較例 6-1～6-4 基材層におけるより高い着色剤濃度；

UV 塗装システムで塗装された基材層

	C. 6-1	C. 6-2	C. 6-3	C. 6-4
出発材料	重量%	重量%	重量%	重量%
PC1	95.0	95.0	95.0	95.0
PC3	3.87	3.15	3.50	4.0
Kronos 2230	0.2	0.4		0.5
Bayferrox 110M	0.126	0.25		
Macrolex Red EG	0.7	1.0		
Heucodur Blue 2R	0.044	0.1		
Sicotan Yellow K2107	0.06	0.1		
Sicotan Yellow K1010			1.0	
Yellow 3G			0.5	0.5

10

20

【0200】

【表 19】

表 19：風化前後の比較例 6-1～6-4

	L*	a*	b*	光沢 60°	L*	a*	b*	光沢 60°
	0 h				2600 h			
C. 6-1	33.6	35.6	15.8	78	35.8	32.8	12.9	77.2
C. 6-2	34.2	35.4	15.8	78	38.8	29.4	11.6	77.1
C. 6-3	78.3	6.0	84.5	79	79.5	6.6	82.7	78.3
C. 6-4	73.8	16.1	74.9	79.3	74.4	16.4	70.3	78.2

30

【0201】

視覚的印象：

C. 6-1：光沢の喪失

C. 6-2：光沢の喪失

C. 6-3：光沢の喪失なし

C. 6-4：光沢の喪失なし

40

【0202】

二酸化チタンを含まない組成物（C. 6-3）は風化に対して非常に安定していることがわかった。しかしながら、そのような色相は、輝度の低いさえない色の印象を呈する。二酸化チタンは、議論された光活性の結果として有機着色剤を分解するので、当業者は、組成物中の有機着色剤の色濃度の増加が高い安定性に寄与すると予想していたであろう。しかしながら、これは意外にもそうではない（C. 6-1、C. 6-2）。

【0203】

【表 2 0】

表 2 0 : 実施例 7-1 ~ 7-4 基材層中の種々の二酸化チタン (Altiris 550、800) ; UV 塗装システムで塗装された基材層

	実施例 7-1	実施例 7-2	実施例 7-3	実施例 7-4
出発材料	重量%	重量%	重量%	重量%
PC2	95.000	95.000	95.000	95.000
PC3	4.290	4.290	3.740	3.740
Macrolex Yellow G	0.005	0.005	0.005	0.005
Bayferrox 110 M	0.100	0.100	0.100	0.100
Macrolex Red EG	0.300	0.300	0.300	0.300
着色剤 12a/b	0.005	0.005	0.005	0.005
Altiris 550	0.300		0.300	
Altiris 800		0.300		0.300
Tinuvin 326			0.500	0.500
Richnox B900			0.050	0.050

10

20

【0 2 0 4】

【表 2 1】

表 2 1 : 風化前後の実施例 7-1 ~ 7-4

	L*	a*	b*	L*	a*	b*	Δ L*	Δ a*	Δ b*
	0 h	0 h	0 h	2750 h	2750 h	2750 h			
実施例 7-1	36.06	35.68	18.94	36.87	35.15	17.49	0.81	0.53	1.45
実施例 7-2	34.38	33.78	17.66	35.08	33.59	16.41	0.70	0.19	1.25
実施例 7-3	35.29	35.39	18.11	36.00	35.05	16.85	0.71	0.34	1.26
実施例 7-4	33.88	33.70	16.88	34.41	33.65	16.11	0.53	0.05	0.77

30

【0 2 0 5】

すべての実施例において、D I N I S O 1 3 4 6 8 - 2 : 2 0 0 6 (D 6 5、1 0 °) に準拠して、4 mm のシート厚さで測定された、3 8 0 ~ 7 8 0 n m の範囲における組成物の光線透過率は、0 . 5 % 未満である。

40

【0 2 0 6】

視覚的印象：

実施例 7-1 : 光沢の喪失なし

実施例 7-2 : 光沢の喪失なし

比較例 6-3 : 光沢の明瞭な喪失

比較例 6-4 : 光沢の明瞭な喪失

実施例 7-3 : 光沢の喪失なし

実施例 7-4 : 光沢の喪失なし

50

【 0 2 0 7 】

赤色の配合処方は、風化後の光沢の最大の喪失を示したので、赤色の配合処方がこれらの更なる実験の基礎として選択された。組成物 7-1 ~ 7-4 は、塗装としての UV 塗装システムと組み合わせて、驚くべきことに、耐候安定性のある多層品を完全に得ることができた。特定の最小粒子径を有する、本発明で使用される二酸化チタンと、K r o n o s

2 2 3 0 を含有する塗装組成物との組合せは、対照的に、耐候安定性のある多層品をもたらさない。これは、未塗装の試験片の場合には差が小さいか又は差がないことからは想定できなかった。最大粒子径 (D_{50}) を有する、本発明で使用される二酸化チタンは、本発明の多層品のための最も安定した組成物を与える。

【 0 2 0 8 】

また、本発明で使用される二酸化チタンのグレードと組み合わせた紫外線吸収剤が好ましい効果を示すことも明らかである (C. 7-3、C. 7-4)。これは、紫外線吸収剤の含有量が高い比較例に照らすと、同様に予想されていなかった。

【 0 2 0 9 】

【表 2 2】

表 2 2 : 種々の二酸化チタングレードを用いた組成物の溶融安定性 ; 組成物 8-1 ~ 8-3

	例 8-1	例 8-2	例 8-3
出発材料	重量%	重量%	重量%
PC2	95.0	95.0	95.0
PC3	4.5	4.5	4.5
Altiris 550	0.5		
Altiris 800		0.5	
Kronos 2230			0.5

【 0 2 1 0 】

【表 2 3】

表 2 3 : 組成物 8-1 ~ 8-3 の溶融安定性

	例 8-1	例 8-2	例 8-3
MVR 300°C; 5 分	7.4	6.8	6.9
MVR 300°C; 20 分	7.7	7.5	7.5
MVR 300°C; 30 分	8.0	7.9	7.8

【 0 2 1 1 】

驚くべきことに、非ポリカーボネート最適化二酸化チタン顔料を含む組成物 (例 8-1 及び 8-2) は、ポリカーボネート最適化二酸化チタングレード (K r o n o s 2 2 3 0、例 8-3) を含む組成物よりも有意に低い溶融安定性を示さないことが示されている。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/063606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/09(2006.01)i; **B32B 27/18**(2006.01)i; **B32B 27/20**(2006.01)i; **B32B 27/30**(2006.01)i; **B32B 27/36**(2006.01)i;
C08J 5/18(2006.01)i; **C08L 33/12**(2006.01)i; **C08L 69/00**(2006.01)i

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)

B32B; C08J; C08L

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2804763 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 26 November 2014 (2014-11-26) paragraphs [0012], [0029], [0032] - [0043], [0046] - [0047] - paragraphs [0080], [0083]; claims 1, 4-5, 9	1-15
A	US 2005171227 A1 (WEINE RAMSEY SALLY J [US]) 04 August 2005 (2005-08-04) claims 1-29; example 3	1-15
A	US 2013265771 A1 (FLORES AMANDA MARIE [US] ET AL) 10 October 2013 (2013-10-10) paragraphs [0020], [0110]; claims 1-4, 7-8,	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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 application or patent 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

10 July 2019

Date of mailing of the international search report

17 July 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
 p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
 Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Derz, Thomas

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/063606

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	2804763	A1	26 November 2014	AU	2013211125	A1	07 August 2014
				BR	112014017347	A2	13 June 2017
				CA	2861380	A1	25 July 2013
				CN	104144794	A	12 November 2014
				EP	2804763	A1	26 November 2014
				ES	2682259	T3	19 September 2018
				JP	6101289	B2	22 March 2017
				JP	2015512800	A	30 April 2015
				KR	20140112541	A	23 September 2014
				RU	2014133802	A	20 March 2016
				US	2014349038	A1	27 November 2014
				WO	2013107777	A1	25 July 2013
US	2005171227	A1	04 August 2005	NONE			
US	2013265771	A1	10 October 2013	US	2013265771	A1	10 October 2013
				US	2015267059	A1	24 September 2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/063606

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B32B27/08 B32B27/18 B32B27/20 B32B27/30 B32B27/36 C08J5/18 C08L33/12 C08L69/00 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B C08J C08L 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 804 763 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 26. November 2014 (2014-11-26) Absätze [0012], [0029], [0032] - [0043], [0046] - [0047] - Absätze [0080], [0083]; Ansprüche 1,4-5, 9 -----	1-15
A	US 2005/171227 A1 (WEINE RAMSEY SALLY J [US]) 4. August 2005 (2005-08-04) Ansprüche 1-29; Beispiel 3 -----	1-15
A	US 2013/265771 A1 (FLORES AMANDA MARIE [US] ET AL) 10. Oktober 2013 (2013-10-10) Absätze [0020], [0110]; Ansprüche 1-4, 7-8, -----	1-15
☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juli 2019		17/07/2019
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) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Derz, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/063606

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2804763	A1	26-11-2014	
		AU 2013211125 A1	07-08-2014
		BR 112014017347 A2	13-06-2017
		CA 2861380 A1	25-07-2013
		CN 104144794 A	12-11-2014
		EP 2804763 A1	26-11-2014
		ES 2682259 T3	19-09-2018
		JP 6101289 B2	22-03-2017
		JP 2015512800 A	30-04-2015
		KR 20140112541 A	23-09-2014
		RU 2014133802 A	20-03-2016
		US 2014349038 A1	27-11-2014
		WO 2013107777 A1	25-07-2013

US 2005171227	A1	04-08-2005	KEINE

US 2013265771	A1	10-10-2013	
		US 2013265771 A1	10-10-2013
		US 2015267059 A1	24-09-2015

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	69/00	(2006.01)	C 0 8 L 69/00
C 0 8 K	3/01	(2018.01)	C 0 8 K 3/01

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

(72)発明者 イェルク、ライヒェナウアー
ドイツ連邦共和国クレフェルト、ライトベーク、54

(72)発明者 ウルリッヒ、ブラシュケ
ドイツ連邦共和国クレフェルト、リュッツォフシュトラッセ、8

Fターム(参考) 4F100 AA01A AA19A AA20A AA20C AA21A AH00A AH02C AH03A AH03C AH05A
AK25A AK52C AT00A BA02 BA03 BA07 BA10A BA10C CA07A CA07B
CA07C CA13A CA23C EH46 EJ65B EJ86 GB07 GB32 GB90 JB16A
JL09 JL10A JN02A YY00A
4J002 BG061 CG011 DE136 DE146 DJ016 EE037 EE047 EE057 EJ027 EJ028
EN067 EN077 FD058 FD096 FD097 GC00 GL00 GM00 GN00 GQ00
4J037 AA22 CA09 CA12 CC16 CC24 DD02 DD05 EE03 FF03 FF09
FF23
4J038 JA34 JB34 KA12 PA07 PB05 PB07 PB09 PC08