

(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2017-508601

(P2017-508601A)

(43) 公表日 平成29年3月30日 (2017.3.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 1/36 (2006.01)	B05D 1/36 A	4D075
B05D 7/14 (2006.01)	B05D 1/36 B	4F100
C09D 5/00 (2006.01)	B05D 7/14 Z	4J038
C09D 151/08 (2006.01)	C09D 5/00 Z	
C09D 133/00 (2006.01)	C09D 151/08	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 61 頁) 最終頁に続く		

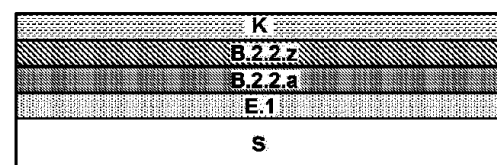
(21) 出願番号	特願2016-541649 (P2016-541649)	(71) 出願人	390008981
(86) (22) 出願日	平成26年11月18日 (2014.11.18)		ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼ
(85) 翻訳文提出日	平成28年8月8日 (2016.8.8)		ルシャフト ミット ベシュレンクテル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/074912		ハフツング
(87) 国際公開番号	W02015/090801		BASF Coatings GmbH
(87) 国際公開日	平成27年6月25日 (2015.6.25)		ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラス
(31) 優先権主張番号	13198119.3		ーリトシュトラッセ 1
(32) 優先日	平成25年12月18日 (2013.12.18)		Glaseritstrasse 1,
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		D-48165 Muenster, Ge
			rmany
		(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
		(72) 発明者	シュタインメッツ, ベルンハルト
			ドイツ、97535 リュッチェンハウゼ
			ン、ツム シュネラート 19
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層塗装系を製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、金属基材上に多層塗装系を製造する方法であって、ベースコートまたは複数の直接連続するベースコートは、硬化された電着膜でコートされた金属基材上に直接製造され、透明コートは、1つのベースコートまたは複数のベースコートの最上部の上に直接製造され、次いで、1つまたは複数のベースコートおよび透明コートは一緒に硬化され、ここで、ベースコートの製造に使用される少なくとも1つのベースコート材料は、少なくとも1種のポリウレタンの水性分散体を最初に仕込む工程と、次いで、(i)からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を重合させる工程であって、水溶性開始剤が使用され、オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して6.0質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間超えないように計量供給され、オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、工程によって製造することができる少なくとも1種のコポリマー (CP) を含む、少なくとも1種の水性分散体を含み、2

Abbildung 2:



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基材（S）上に多層塗装系（M）を製造する方法であって、

（1）基材（S）への電着膜（e. 1）の電気泳動的適用およびそれに続く電着膜（e. 1）の硬化によって、硬化された電着膜（E. 1）を金属基材（S）上に製造する工程と、

（2）（2. 1）水性ベースコート材料（b. 2. 1）を直接電着膜（E. 1）に適用すること、または（2. 2）複数のベースコート材料（b. 2. 2. x）を直接連続して電着膜（E. 1）に適用することによって、（2. 1）ベースコート（B. 2. 1）、または（2. 2）複数の直接連続するベースコート（B. 2. 2. x）を硬化された電着膜（E. 1）上に直接製造する工程と、

（3）透明コート材料（k）を（3. 1）ベースコート（B. 2. 1）、または（3. 2）最上部のベースコート（B. 2. 2. x）に直接適用することによって、透明コート（K）を（3. 1）ベースコート（B. 2. 1）または（3. 2）最上部のベースコート（B. 2. 2. x）上に直接製造する工程と、

（4）（4. 1）ベースコート（B. 2. 1）および透明コート（K）、または（4. 2）ベースコート（B. 2. 2. x）および透明コート（K）を一緒に硬化させる工程とを含み、

ベースコート材料（b. 2. 1）または少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）は、

（i）少なくとも1種のポリウレタンの水性分散体を最初に仕込む工程と、次いで

（i i）（i）からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を重合させる工程であって、

（a）水溶性開始剤が使用され、

（b）オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して6. 0質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間に超えないように計量供給され、

（c）オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、工程と

によって製造することができる少なくとも1種のコポリマー（CP）を含む、少なくとも1種の水性分散体を含み、

20 mg KOH / g 未満の酸価を有する、少なくとも1種の直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物（R）であって、その製造には、2個の官能基（v. 1）、および前記官能基の間に配置され、12～70個の炭素原子を有する脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビル基（v. 2）を含有する少なくとも1種の化合物（v）を用いることが関与する、直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物（R）を含む、方法。

【請求項 2】

工程（i i）において使用されるオレフィン性不飽和モノマーの混合物が、0. 1～6. 0モル%のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程（i i）において使用されるオレフィン性不飽和モノマーの混合物が、アリルメタクリラートを含み、他のポリオレフィン性不飽和モノマーが存在しない、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程（i i）（b）におけるオレフィン性不飽和モノマーが、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して4. 0質量%の反応溶液中の濃度が、全体の反応時間の間に超えないように計量供給される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも1種の化合物（v）の官能基（v. 1）が、ヒドロキシル基およびカルボキシル基からなる群から選択される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

反応生成物（R）の製造において、二量体脂肪酸および／または二量体ジオールが、化合物（v）として使用される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

反応生成物（R）が、二量体脂肪酸と、120～6000 g/mol の数平均分子量を有する、脂肪族、芳香脂肪族および／または芳香族のジヒドロキシ官能性化合物との反応によって製造することができる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

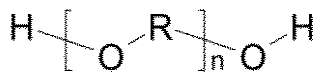
使用される脂肪族、芳香脂肪族および／または芳香族のジヒドロキシ官能性化合物が、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールおよび／または二量体ジオールである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の反応生成物（R）が、

— 二量体脂肪酸と、一般構造式（I）の少なくとも 1 種の脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物

【化 1】

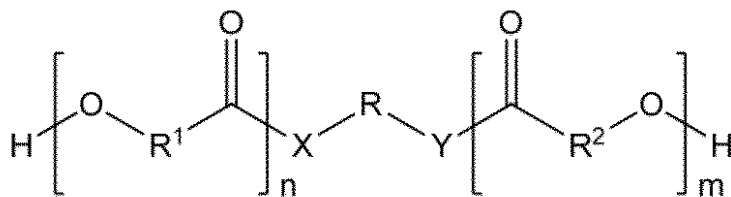


(I)

〔式中、RはC₃～C₆アルキレン基であり、nは、式（I）の化合物が120～6000 g/mol の数平均分子量を有するように対応して選択される〕との反応によって製造することができる反応生成物であって、二量体脂肪酸と式（I）の化合物は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、600～4000 g/mol の数平均分子量、および10 mg KOH/g 未満の酸価を有する、反応生成物、

— 二量体脂肪酸と、一般構造式（II）の少なくとも 1 種のジヒドロキシ官能性化合物

【化 2】



(II)

〔式中、

Rは、2～10個の炭素原子を含む二価の有機基であり、

R¹およびR²は、それぞれ独立に、2～10個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキレン基であり、

XおよびYは、それぞれ独立に、O、SまたはNR³（式中、R³は、水素、または1～6個の炭素原子を有するアルキル基である）であり、

mおよびnは、式（II）の化合物が、450～2200 g/mol の数平均分子量を有するように対応して選択される〕との反応によって製造することができる反応生成物であって、

成分（a）および（b）は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、1200～5000 g/mol の数平均分子量および10 mg KOH/g 未満の酸価を有する、反応生成物、

— 二量体脂肪酸と二量体ジオールとの反応によって製造することができる反応生成物であって、二量体脂肪酸および二量体ジオールは、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、1200～5000 g/mol の数平均分子量

10

20

30

40

50

および 10 mg KOH/g 未満の酸価を有する、反応生成物からなる群から選択される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ベースコート材料 (b. 2. 1) または少なくとも 1 つのベースコート材料 (b. 2. 2. x)、好ましくはすべてのベースコート材料 (b. 2. 2. x) が、結合剤として (C P) および (R) 以外の、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレートおよびこれらのポリマーのコポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 種のヒドロキシ官能性ポリマー、ならびに架橋剤としてメラミン樹脂をさらに含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

ベースコート材料 (b. 2. 1) または少なくとも 1 つのベースコート材料 (b. 2. 2. x)、好ましくはすべてのベースコート材料 (b. 2. 2. x) が、少なくとも 1 種の着色顔料および／または効果顔料を含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

ベースコート材料 (b. 2. 1) または少なくとも 1 つのベースコート材料 (b. 2. 2. x) が、金属効果顔料、好ましくは層状アルミニウム顔料を含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

ベースコート材料 (b. 2. 1) または少なくとも 1 つのベースコート材料 (b. 2. 2. x)、好ましくはすべてのベースコート材料 (b. 2. 2. x) が、1 成分塗料組成物である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

一緒に硬化 (4) が、100～250℃の温度で5～60分の間実施される、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

使用される水性ベースコート材料 (b. 2. 2. a) および (b. 2. 2. z) が同一であり効果顔料を含む、(2. 2) 2 つのベースコート (B. 2. 2. a) および (B. 2. 2. z) が製造される、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

ベースコート材料 (b. 2. 2. a) が静電吹付け塗装によって、およびベースコート材料 (b. 2. 2. z) が空気圧式塗装によって適用される、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

電着膜 (E. 1) の直接頂上にある第 1 のベースコート (B. 2. 2. a) が、白色顔料および黒色顔料を含み、さらなるベースコート (B. 2. 2. x) が効果顔料を含んで、(2. 2) 少なくとも 2 つのベースコートが製造される、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法によって製造された、多層塗装系 (M) 。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ベースコートまたは複数の直接連続するベースコートが、硬化された電着膜でコートされた金属基材上に直接製造され、透明仕上げ（透明コート）が、1 つのベースコートまたは複数のベースコートの最上部に直接製造され、次いで、1 つまたは複数のベースコートおよび透明仕上げ（透明コート）が一緒に硬化される、多層塗装系を製造する方法に関する。本発明はさらに、本発明の方法によって製造された多層塗装系に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

金属基材上の多層塗装系、例えば自動車工業における多層塗装系は公知である。一般に、この種の多層塗装系は、金属基材から外側に見て、電着膜、電着膜に直接適用されているとおり、通常プライマーサーフェーサー塗膜と称される層、着色顔料および／または効果顔料を含み、通常ベースコートと称される少なくとも1つの塗膜ならびに透明仕上げを含む。

【0003】

これらの層の基本的な組成および機能、ならびにこれらの層を形成するのに必要な塗料組成物、即ち電着膜材料、いわゆるプライマーサーフェーサー、着色顔料および／または効果顔料を含み、ベースコート材料として知られている塗料組成物、ならびに透明仕上げ材料（透明コート材料）は、公知である。例えば、電気泳動によって適用された電着膜は、基本的には基材を腐食から保護する機能を持つ。いわゆるプライマーサーフェーサー塗膜は、主に機械的応力、例えば石によるキズから保護し、さらに素地中の不均一を平滑化する機能を持つ。ベースコートと称される次の塗膜は、主に色等の審美的特性および／またはフロップ等の効果の創造に関与し、一方、次に続く透明仕上げは、特に多層塗装系のかき傷耐性および光沢を付与する機能を持つ。

【0004】

これらの多層塗装系は、一般に、最初に金属基材、例えば自動車車体上に、電気泳動によって電着膜、特に陰極電着膜を適用するか、または堆積させることによって製造される。電着膜の堆積に先立って、金属基材を様々な方法で前処理することができる。例えば、リン酸塩膜、特にリン酸亜鉛膜等の公知の化成処理被膜を適用することが可能である。電着塗装の堆積工程は、一般に適切な電着塗装浴中で実施される。適用後、被覆された基材を浴から取り出し、任意にすすぎ、フラッシュオフし、および／または中間乾燥し、適用された電着膜を最終的に硬化させる。目標とする膜厚は、約15～25マイクロメートルである。続いて、いわゆるプライマーサーフェーサーを硬化された電着膜に直接適用し、任意にフラッシュオフし、および／または中間乾燥し、次いで硬化させる。硬化されたプライマーサーフェーサー塗膜が、上記の課題を果たすことができるためには、目標とする膜厚は、例えば25～45マイクロメートルである。続いて、着色顔料および／または効果顔料を含むいわゆるベースコートを、硬化されたプライマーサーフェーサー塗膜に直接適用し、任意にフラッシュオフし、および／または中間乾燥し、透明仕上げを、このようにして製造されたベースコートに、別々に硬化させることなしに直接適用する。続いて、予め任意に同様にフラッシュオフされ、および／または中間乾燥されたベースコート、ならびに透明仕上げを、一緒に硬化する（ウェット・オン・ウェット法）。硬化されたベースコートは、原則的には比較的薄い膜厚、例えば、10～30マイクロメートルを有するが、説明した性能特性を達成するためには、硬化された透明仕上げに対する目標とする膜厚は、例えば、30～60マイクロメートルである。プライマーサーフェーサー、ベースコートおよび透明仕上げは、例えば、当業者には知られている、空気圧式および／または静電気式吹付け塗装の適用方法を介して適用することができる。現今、プライマーサーフェーサーおよびベースコートは、少なくとも環境の理由のために、ますます水性塗料材料の形態で使用される。

【0005】

この種の多層塗装系およびこれらの製造方法が、例えば、DE19948004A1、17頁37行～19頁22行、あるいはDE10043405C1、カラム3パラグラフ[0018]、およびカラム8パラグラフ[0052]～カラム9パラグラフ[0057]に、カラム6パラグラフ[0039]～カラム8パラグラフ[0050]と組み合わせて、記載されている。

【0006】

このようにして製造された多層塗装系は、性能特性および審美的プロファイルに関して、自動車工業によって行われた要求を全体的に満たしているにもかかわらず、説明された比較的複雑な製造方法の単純化が、環境および経済的理由で、現在、自動車製造者からの注目が高まる主題である。

【0007】

例えば、硬化された電着膜に直接適用される塗料組成物に対する（上記の標準的な方法の状況では、プライマーサーフェーサーと称される塗料組成物に対する）個別の硬化工程を省くため、ならびに同時に、この塗料組成物から製造される塗膜の膜厚を低下させるための試みがなされるアプローチが存在する。専門家の領域においては、このようにして別々に硬化されないこの塗膜は、この場合ベースコートと（もはやプライマーサーフェーサー塗膜としてではなく）、または第1のベースコートに適用される第2のベースコートの対語としての第1のベースコートとしばしば称される。この塗膜を完全に省こうとするいくつかの試みさえ存在する（この場合、いわゆるベースコートのみが、電着膜上に直接製造され、これは個別の硬化工程なしで、透明仕上げ（透明コート）により上塗りされ、個別の硬化工程は、最終的には同様に省かれることを意味する）。したがって、個別の硬化工程およびさらなる最終硬化工程の代わりに、電着膜に適用されるすべての塗膜を適用した後最終硬化工程のみが存在する。

10

【0008】

特に、電着膜に直接適用される塗料組成物に対する個別の硬化工程の省略は、環境および経済的観点から極めて有利である。これは、省略によるエネルギーの節約となり、全体的な製造方法は、当然はるかに厳密で迅速に操作され得るからである。

【0009】

このようにして、個別の硬化工程の代わりに、電着膜上に直接製造された塗膜は、常時高い硬化温度および／または長い硬化時間が必要であることが知られている硬化の操作を実施することなく、室温でのみフラッシュオフされ、および／またはより高い温度で中間乾燥されることが有利である。

20

【0010】

しかし、要求される性能および審美的特性が、この製造の形態において、現今、しばしば得ることができないことが問題である。

【0011】

例えば、電着膜に直接適用される塗膜、例えば、第1のベースコートの個別の硬化を、さらなる塗料組成物、例えば第2のベースコート材料および透明仕上げ材料（透明コート材料）の適用に先立って省くと、望ましくない空気、溶媒および／または水分の封入を引き起こすことがあり、これは全面的な塗装系の表面下に気泡の形態で目立つようになることがあり、最終硬化で壊して穴をあけることがある。塗装系において形成される穴は、ピンホールとも呼ばれ、不都合な外観をもたらす。第1のベースコート、第2のベースコートおよび透明仕上げ材料（透明コート材料）の全体的な積層を介して生じる有機溶媒および／または水の量、および適用を介して導入される空気の量は、最終硬化工程中で、欠陥を形成することなく多層塗装系から逸散することが可能である全体量に対して多すぎる。いわゆるプライマーサーフェーサー塗膜が、通常比較的薄いベースコート（したがって、ベースコートは、比較的わずかな空気、有機溶媒および／または水しか含まない）の製造の前に、個別に焼成される上記のような従来の製造方法の場合、この問題への解決は、当然要求がはるかに少ない。

30

【0012】

しかし、標準的な方法でプライマーサーフェーサーと称される塗料組成物の使用が、完全に省かれる多層塗装系、即ち1種のみいわゆるベースコート材料が硬化された電着膜に直接適用される系の製造では、説明されたピンホールによる問題にしばしば遭遇する。これは、製造される多層塗装系の適用および使用により、標準的な方法におけるプライマーサーフェーサー塗膜と称される塗料が完全に存在しないことが、所望の特性を得るために、通常、標準的な系に比較してより厚いベースコートを要求するからである。したがって、この場合も、最終硬化工程で硬化しなければならない塗膜の総厚は、標準的な方法におけるより厚くなり、それによって、対応するピンホールに関する問題が発生することがある。

40

【0013】

50

さらなる要素は、有機溶媒をベースとする塗料組成物の、水性塗料組成物による置換が、環境適合性への高まる要求を満たすために、現今これまで以上に重要になっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】DE19948004A1

【特許文献2】DE10043405C1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

10

したがって、電着膜に直接適用される塗料組成物に関して、上記のように個別の硬化工程を省くことが可能である多層塗装系であって、しかしながら、ピンホールに対する優れた安定性を有する前記多層塗装系を製造する方法を有することが有利である。

【0016】

したがって、本発明によって対処される問題は、電着膜に直接適用される塗料組成物が個別に硬化されずに、その代わりに、この塗料組成物が、この後に適用されるさらなる塗膜との一緒に硬化工程で硬化される、金属基材上の多層塗装系を製造する方法を見出すことである。この方法の単純化にもかかわらず、得られる多層塗装系は、ピンホールに対する優れた安定性を有するべきであり、その結果、多層塗装系は、特に自動車製造者およびその顧客からの審美的要求を満たすものである。さらに、要求および個々の使用分野に従って、電着膜および透明仕上げ（透明コート）の間に配置される1種または複数の塗料組成物は、可変の膜厚を有することができ、特に比較的厚い膜厚において、ピンホールに関する問題が発生しない多層塗装系を提供することがこのようにして可能であるべきである。同時に、硬化された電着膜に、しかし透明仕上げ材料の前に適用される塗料組成物は、塗装系のエコロジカルプロファイルに関する高まりつつある要求を満たすために、水性であるべきである。

20

【課題を解決するための手段】

【0017】

挙げられた問題は、金属基材（S）上の多層塗装系（M）を製造する新規な方法であって、

30

（1）基材（S）への電着膜（e. 1）の電気泳動的適用およびそれに続く電着膜（e. 1）の硬化によって、硬化された電着膜（E. 1）を金属基材（S）上に製造する工程と、

（2）（2. 1）水性ベースコート材料（b. 2. 1）を直接電着膜（E. 1）に適用すること、または（2. 2）複数のベースコート材料（b. 2. 2. x）を直接連続して電着膜（E. 1）に適用することによって、（2. 1）ベースコート（B. 2. 1）、または（2. 2）複数の直接連続するベースコート（B. 2. 2. x）を硬化された電着膜（E. 1）上に直接製造する工程と、

（3）透明仕上げ材料（k）を（3. 1）ベースコート（B. 2. 1）、または（3. 2）最上部のベースコート（B. 2. 2. x）に直接適用することによって、透明仕上げ（K）を（3. 1）ベースコート（B. 2. 1）または（3. 2）最上部のベースコート（B. 2. 2. x）上に直接製造する工程と、

40

（4）（4. 1）ベースコート（B. 2. 1）および透明仕上げ（K）を、または（4. 2）ベースコート（B. 2. 2. x）および透明仕上げ（K）を一緒に硬化させる工程とを含み、

ベースコート材料（b. 2. 1）または少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）は、

（i）少なくとも1種のポリウレタンの水性分散体を最初に仕込む工程と、次いで

（ii）（i）からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を

50

重合させる工程であって、

(a) 水溶性開始剤が使用され、

(b) オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して 6.0 質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間に超えないように計量供給され、

(c) オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも 1 種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、工程と

によって製造することができる少なくとも 1 種のコポリマー (CP) を含む、少なくとも 1 種の水性分散体を含み、

20 mg KOH/g 未満の酸価を有する、少なくとも 1 種の直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物 (R) であって、その製造には、2 個の官能基 (v. 1)、および前記官能基の間に配置され、12~70 個の炭素原子を有する脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビル基 (v. 2) を含有する少なくとも 1 種の化合物 (v) を用いることが関与する、直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物 (R) を含む、方法によって解決されることが見出された。

【0018】

上述の方法は、以下に本発明の方法とも称され、したがって本発明の主題を構成する。本発明の方法の好ましい実施形態は、以下の説明および従属請求項中に見出すことができる。

【0019】

本発明はさらに、本発明の方法によって製造された多層塗装系を提供する。

【0020】

本発明の方法は、電着膜上に直接製造された塗膜に関して、個別の硬化工程がない多層塗装系の製造を可能にする。より明確にするために、この塗膜は、本発明の文脈ではベースコートと称される。このベースコートは、個別の硬化の代わりに、透明仕上げ (透明コート) の下の任意のさらなるベースコートおよび透明仕上げと共に一緒に硬化される。このことにもかかわらず、本発明による方法を使用すると、ピンホールに対する優れた安定性を有する多層塗装系を生じ、その結果、対応するベースコート膜の比較的厚い膜厚であっても、審美的品質を失うことなしに構築することができる。さらに、それによって環境上の要求を満たすために、水性塗料組成物を有する対応するベースコートを形成することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

まず、本発明で使用されるいくつかの用語を説明する。

【0022】

本発明の文脈において、公定有効期間への言及のない公定基準に言及する場合、これは当然、出願日付における基準の最新バージョンを意味するか、またはこの日付に最新バージョンが存在しない場合は、最終の最新バージョンを意味する。

【0023】

基材への塗料組成物の適用、または基材上への塗膜の製造は、以下の通りに理解される。個々の塗料組成物は、それから製造された塗膜が基材上に配置されるが、必ずしも基材と直接接触しているとは限らないような方法で適用される。例えば、他の層が塗膜と基材の間にさらに配置されてもよい。例えば、段階 (1) において、硬化された電着膜 (E. 1) が金属基材 (S) 上に製造されるが、リン酸亜鉛被膜等の下記のような化成処理被膜もまた、基材と電着膜の間に配置されてもよい。

【0024】

別の塗料組成物 (a) を用いて製造された塗膜 (A) への塗料組成物 (b) の適用、または例えば金属基材 (S) 上に配置された別の塗膜 (A) 上への塗膜 (B) の製造には、同じ原理が当てはまる。塗膜 (B) は、必ずしも塗料層 (A) と接触しているとは限らず、単に塗料層 (A) の上、即ち金属基材から見て外方を向く塗膜 (A) の上側に配置されなければならない。

【0025】

一方、基材に直接塗料組成物を適用すること、または基材上に直接塗膜を製造することは、以下のように理解される。個々の塗料組成物は、それから製造された塗膜が、基材上に配置され、基材と直接接触されているような方法で適用される。したがって、さらに特定すると、いかなる他の層も塗膜と基材の間に配置されない。当然、別の塗料組成物（a）を用いて製造された塗膜（A）に直接塗料組成物（b）を適用することに、または、例えば、金属基材（S）上に配置された、別の塗膜（A）上に直接塗膜（B）を製造することにも、同じことが当てはまる。この場合、2つの塗膜は、直接接触している、即ち、順に重ねて直接配置される。さらに特定すると、塗膜（A）と（B）の間は他の層が存在しない。

10

【0026】

当然、塗料組成物の直接連続する適用、または直接連続する塗膜の製造に、同じ原理が当てはまる。

【0027】

本発明の状況では、「フラッシングオフ」、「中間乾燥」および「硬化」は、多層塗装系を製造する方法と関連して当業者には知られている意味を有するものと理解される。

【0028】

したがって、「フラッシングオフ」という用語は、原則として、塗装系の製造に適用された塗料組成物中の有機溶媒および／もしくは水の、通常周囲温度（即ち、室温）、例えば15～35℃で、例えば0.5～30分の間での気化、または気化をさせておくことに
20
関する用語と理解される。フラッシュオフ操作の間、適用された塗料組成物中に存在する有機溶媒および／または水は、それによって気化する。塗料組成物は、フラッシュオフ操作の適用および開始の少なくとも直後はまだ自由流動性であるので、フラッシュオフ操作の間に流れることができる。これは、少なくとも、吹付け塗装によって適用された塗料組成物は、通常液滴の形態で適用され、厚さが均一ではないからである。しかし、液滴は、存在する有機溶媒および／または水によって自由流動性であり、それによって流れにより均一で滑らかな塗膜を形成することができる。同時に、有機溶媒および／または水は徐々に気化し、その結果フラッシュオフ段階の後、適用される塗料組成物に比較してより少ない水および／または溶媒を含有する、比較的滑らかな塗膜が形成されている。しかし、フラッシュオフ操作の後、塗膜はまだ直ちに使用することができる状態にはなっていない。
30
例えば、塗膜はもはや自由流動性ではないが、まだ軟質および／または粘着性であり、時には部分的にしか乾燥されてない。さらに特定すると、塗膜はまだ下記の硬化がされていない。

【0029】

中間乾燥も同様に、原則として、塗装系の製造に適用された塗料組成物中の有機溶媒および／もしくは水の、通常周囲温度と比較して高い温度、例えば40～90℃で、例えば1～60分の間での気化、または気化をさせておくことを意味するものと理解される。中間乾燥操作においてまた、適用された塗料組成物は、このようにして有機溶媒および／または水の割合を失う。個々の塗料組成物に関して、通常の場合、中間乾燥は、フラッシュオフと比較して例えば、より高温でおよび／またはより長期間実施され、その結果、フラッシュオフと比較して、より高い割合の有機溶媒および／または水が、適用された塗膜から逸散する。しかし、中間乾燥もまた、直ちに使用することができる状態の塗膜、即ち下記の硬化された塗膜をもたらさない。フラッシュオフおよび中間乾燥操作の典型的なシーケンスは、例えば、適用された塗膜を周囲温度で5分間フラッシングオフし、次いで、それを80℃で10分間中間乾燥することになる。しかし、2つの用語の最終的な境界を設定することは必要ではなく、または意図するものでもない。純粹に明確化のために、下記の硬化の操作は、塗料組成物、気化温度および気化時間に応じて塗料組成物中に存在する有機溶媒および／または水のより高いかまたはより低い割合を気化することができる、塗膜の可変で逐次のコンディショニングによって先行されてもよいことを明らかにするために、これらの用語が使用される。場合によっては、結合剤として塗料組成物中に存在する
40
50

ポリマーの一部は、この初期段階においてすら、下記のように架橋するかまたは相互にループを作ることがある。しかし、フラッシュオフも中間乾燥操作も、下記の硬化によって達成されるような、そのまま使用できる塗膜は生じさせない。したがって、硬化は、明らかにフラッシュオフおよび中間乾燥操作とは境界が定められる。

【0030】

したがって、塗膜の硬化とは、このような膜をそのまま使用できる状態、即ち、個々の塗膜が付与された基材を、意図する通りに輸送し、貯蔵し、使用することができる状態に変換することを意味するものと理解される。より詳細には、硬化された塗膜は、もはや軟質または粘着質ではなく、たとえ下記のようなさらなる硬化条件への暴露下でも、基材上の硬度または付着性等の、その特性のいずれのさらなる有意の変化を受けない堅牢な塗膜として調整されている。

10

【0031】

周知のように、塗料組成物は原則として、結合剤および架橋剤等の存在する成分に従って、物理的および／または化学的に硬化することができる。化学的硬化の場合、熱化学的硬化および放射線化学的硬化が選択肢である。熱化学的硬化性である場合、塗料組成物は、自己架橋性および／または外部的架橋性であってもよい。本発明の状況で塗料組成物が、自己架橋性および／または外部的架橋性であるという記述は、この塗料組成物は、結合剤としてポリマーおよび任意に架橋剤を含み、これはそれ相応に互いに架橋することができることを意味するものと理解されるべきである。根底にあるメカニズムならびに使用可能な結合剤および架橋剤は、以下で説明する。

20

【0032】

本発明の文脈において、「物理的硬化性」または「物理的硬化」という用語は、ポリマー溶液またはポリマー分散体から溶媒の放出を介した、硬化された塗膜の形成を意味し、硬化はポリマー鎖の相互ループ形成を介して達成される。

【0033】

本発明の文脈において、「熱化学的硬化性」または「熱化学的硬化」という用語は、反応性官能基の化学反応によって開始される、塗膜の架橋（硬化された塗膜の形成）を意味し、熱エネルギーを介してこれらの化学反応のための活性化エネルギーを提供することが可能である。これは、異なる、相互に相補的な官能基と別の（相補的官能基）との反応、および／または自己反応性の基、即ち、同種の基と相互に反応する官能基の反応に基づく硬化層の形成が関与することができる。適した相補的反応性官能基および自己反応性官能基の例は、例えば、ドイツ特許出願第 D E 1 9 9 3 0 6 6 5 A 1 号、7 頁 2 8 行～9 頁 2 4 行から公知である。

30

【0034】

この架橋は、自己架橋および／または外部的架橋であってもよい。例えば、相補的反応性官能基、例えば、ポリエステル、ポリウレタンまたはポリ（メタ）アクリラートが結合剤として、使用される有機ポリマー中にすでに存在する場合、自己架橋が存在する。例えば特定の官能基、例えばヒドロキシル基を含有する（第 1 の）有機ポリマーが、それ自体が公知の架橋剤、例えば、ポリイソシアナートおよび／またはメラミン樹脂と反応する場合、外部的架橋が存在する。このようにして、架橋剤は、結合剤として使用される（第 1 の）有機ポリマー中に存在する反応性官能基に相補的な、反応性官能基を含有する。

40

【0035】

特に、外部的架橋の場合、それ自体が公知の 1 成分および多成分系、特に 2 成分系が有用である。

【0036】

1 成分系において、架橋される成分、例えば、結合剤としての有機ポリマーおよび架橋剤は、互いに一緒に、即ち 1 成分で存在する。このための必要条件は、架橋される成分は、互いに反応し、即ち、例えば 100 °C を超える、比較的高温でのみ硬化反応を始めることである。さもなければ、早すぎる、少なくとも部分的な熱化学的硬化（2 成分系を参照されたい）を回避するために、架橋される成分を互いに個別に貯蔵し、基材に適用する直

50

前にのみ互いに混合する必要がある。組合せの一例は、ヒドロキシ官能性ポリエステルおよび／またはポリウレタンと、架橋剤としてメラミン樹脂および／またはブロックされたポリイソシアナートとの組合せである。

【0037】

2成分系において、架橋される成分、例えば、結合剤としての有機ポリマーと架橋剤は、少なくとも2種の成分で個別に存在し、適用の直前にのみ混合される。この形態は、架橋される成分が、周囲温度または例えば、40～90℃のわずかに高温においてでも互いに反応する場合に選択される。組合せの一例は、ヒドロキシ官能性ポリエステルおよび／またはポリウレタンおよび／またはポリ(メタ)アクリラートと、架橋剤として遊離のポリイソシアナートの組合せである。

10

【0038】

結合剤として有機ポリマーが、自己架橋および外部的架橋官能基の両方を有し、その結果、架橋剤と結合することも可能である。

【0039】

本発明の文脈において、「放射線化学的に硬化性」または「放射線化学的硬化」という用語は、硬化のために化学線、即ち、近赤外線(NIR)およびUV線、特にUV線等の電磁放射線、および電子ビーム等の粒子線を用いて硬化が可能であるという事実を意味するものと理解される。UV線による硬化は、一般に、ラジカルまたはカチオン光開始剤によって開始される。典型的な、化学線による硬化性官能基は、炭素-炭素二重結合であり、それには通常フリーラジカル光開始剤が使用される。したがって、化学線硬化は同様に化学的架橋に基づいている。

20

【0040】

当然、化学的に硬化性として説明した塗料組成物の硬化において、物理的硬化が起こる、即ちポリマー鎖の相互ループを作ることも常に可能性がある。しかしながら、このような塗料組成物は、その場合は化学的に硬化性として説明されている。

【0041】

上記の観点から、塗料組成物の性質およびそこに存在する成分に従って、硬化は、異なるメカニズムによって引き起こされ、それは当然、硬化の異なる条件、より詳細には異なる硬化温度および硬化時間を必要とするということになる。

【0042】

純粋に物理的硬化性塗料組成物の場合、硬化は、好ましくは15から90℃の間で2～48時間の間で達成される。この場合、硬化はしたがって、単に塗膜の調整期間によりフラッシュオフおよび／または中間乾燥操作と異なる。さらに、フラッシングオフと中間乾燥の間の区別は意味がない。例えば、最初に、物理的硬化性塗料組成物を適用することによって製造された塗膜を、15～35℃間で例えば、0.5～30分間フラッシュオフするか、または中間的に乾燥し、次いで塗膜を50℃に5時間維持することも可能である。

30

【0043】

好ましくは、本発明の方法で使用する塗料組成物、即ち、電着膜材料、水性ベースコート材料および透明仕上げ材料(透明コート材料)は、しかし、少なくとも熱化学的硬化性であり、特に好ましくは熱化学的硬化性および外部的架橋性である。

40

【0044】

原則として、および本発明の状況では、1成分系の硬化は、好ましくは100～250℃、好ましくは100～180℃の温度で、5～60分、好ましくは10～4分の間実施される。なぜなら、これらの条件は、通常、化学的架橋反応を介して塗膜を硬化塗膜に変換するのに必要であるからである。したがって、硬化に先行するフラッシュオフおよび／または中間乾燥のいずれの段階も、より低温度および／またはより短時間で実施される。このような場合、例えば、フラッシングオフは、15～35℃で例えば0.5～30分の間、および／または中間乾燥は、例えば40～90℃の温度で、例えば1～60分の間実施することができる。

【0045】

50

原則として、および本発明の状況では、2成分系の硬化は、例えば、15～90℃、好ましくは40～90℃の温度で、5～80分、好ましくは10～50分の間実施される。したがって、フラッシュオフおよび／または中間乾燥のいずれの段階も、より低温度および／またはより短時間で実施される。このような場合、例えば、「フラッシュオフ」と「中間乾燥」という用語の間を区別することは意味がない。硬化に先行するフラッシュオフおよび／または中間乾燥のいずれの段階も、例えば、15～35℃で、例えば0.5～30分の間、しかし、次いで続く硬化より少なくとも低温度および／または短時間で進行してもよい。

【0046】

これは、当然、より高温における2成分系の硬化を排除するものではない。例えば、本発明の方法の工程(4)において(これは、以下に詳細に説明される)、ベースコートまたは複数のベースコートは、透明仕上げと一緒に硬化される。1成分系および2成分系の両方が、膜中に存在する場合、例えば、1成分のベースコートおよび2成分の透明仕上げの場合、一緒に硬化は当然、1成分系に対して必要な硬化条件によって導かれる。

【0047】

本発明の文脈中で例示されたすべての温度は、被覆された基材が存在する部屋の温度と理解される。それによって、基材それ自体が特定の温度を有しなければならないという意味ではない。

【0048】

本発明の方法

本発明の方法において、多層塗装系は、金属基材(S)上に形成される。

【0049】

有用な金属基材(S)には、原則として、例えば、鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、マグネシウムおよびこれらの合金、ならびに広範な様々な形態および組成の鋼を含むまたはそれからなる基材が含まれる。鉄および鋼基材、例えば、自動車工業で使用される典型的な鉄および鋼基材が好ましい。基材は、原則として任意の形態であってもよく、例えば、より詳細には、自動車ボディおよびその部品等の単純なシートあるいは複雑な部品であってもよいことを意味する。

【0050】

本発明の方法の段階(1)に先立って、金属基材(S)を、それ自体が公知の方法、即ち、例えば、清浄化し、および／または公知の化成処理被膜を付与して前処理することができる。清浄化を、例えば、ワイピング、研磨および／もしくはつや出しを用いて機械的に、ならびに／または酸もしくはアルカリ浴中で、例えば塩酸もしくは硫酸を用いる表面エッチングによるエッチング方法によって化学的に実施することができる。当然、有機溶媒または洗剤水溶液による清浄化も可能である。

【0051】

化成処理被膜の適用による、特にリン酸塩処理および／またはクロム酸塩処理、好ましくはリン酸塩処理による前処理が行われ得る。好ましくは、金属基材は、少なくとも化成処理で被覆されており、好ましくはリン酸亜鉛処理によって、特にリン酸塩化されている。

【0052】

本発明の方法の段階(1)において、硬化された電着膜(E.1)は、基材(S)への電着膜材料(e.1)の電気泳動的適用および、それに続く電着膜材料(e.1)の硬化によって金属基材(S)上に製造される。

【0053】

本発明の方法の段階(1)で使用される電着膜材料(e.1)は、陰極または陽極の電着膜材料であってもよい。これは、好ましくは陰極電着膜材料である。電着膜材料は長い間当業者には知られている。電着膜材料は、結合剤としてアニオン性またはカチオン性ポリマーを含む水性塗料材料である。これらのポリマーは、潜在的にアニオン性である、即ち、アニオン基、例えばカルボン酸基に変換することができる官能基、または潜在的にカ

10

20

30

40

50

チオン性であり、即ち、カチオン基、例えばアミノ基に変換することができる官能基を含む。荷電されている基への変換は、通常、適当な中和剤（有機アミン（アニオン性）、ギ酸等の有機カルボン酸（カチオン性））の使用を介して達成され、変換は、アニオン性またはカチオン性ポリマーを生じさせる。電着膜材料は通常、およびしたがって、好ましくはさらに典型的な防食顔料を含む。本発明の状況で好ましい陰極電着膜材料は、好ましくは、特にそれ自体が公知のブロックされたポリイソシアナートと組み合わせた陰極エポキシ樹脂を含む。例として、WO 9 8 3 3 8 3 5 A 1、WO 9 3 1 6 1 3 9 A 1、WO 0 1 0 2 4 9 8 A 1 および WO 2 0 0 4 0 1 8 5 8 0 A 1 に記載されている電着膜材料が参照される。

【0054】

電着膜材料（e. 1）は、このようにして、好ましくは少なくとも熱化学的硬化性被覆材料であり、特に外部的架橋性である。電着膜材料（e. 1）は、好ましくは1成分塗料組成物である。好ましくは、電着膜材料（e. 1）は、結合剤としてヒドロキシ官能性エポキシ樹脂および架橋剤として完全にブロックされたポリイソシアナートを含む。エポキシ樹脂は、好ましくは陰極性であり、特にアミノ基を含む。

【0055】

本発明の方法の段階（1）で行われる、このような電着膜材料（e. 1）の電気泳動的適用はまた公知である。適用は、電気泳動によって行われる。これは、被覆される金属の被加工物を、先ず被覆材料を含有する浸漬浴に浸漬し、金属被加工物と対電極の間にDC電界を適用することを意味する。このようにして、被加工物は電極として機能する。電着膜材料の不揮発性成分は、結合剤として使用されるポリマーの記載された荷電のために、電界を通して基材まで移動し、基材上に堆積されて、電着膜を形成する。例えば、陰極電着膜の場合、したがって基材は陰極として接続され、水の電解を介してその場に生じる水酸化物イオンは、カチオン性結合剤を中和し、その結果結合剤が基材上に堆積されて、電着膜層を形成する。その場合、適用は、したがって電気泳動浸漬法を介して達成される。

【0056】

電着膜材料（e. 1）の電解による適用後、被覆された基材（S）を浴から取り出し、任意に、例えば、水性洗浄液ですすぎ落とし、次いで任意にフラッシュオフし、および／または中間乾燥し、適用された電着膜材料を最終的に硬化させる。

【0057】

適用された電着膜材料（e. 1）（または適用されたまだ未硬化の電着膜）を、例えば、15～35℃で、例えば、0.5～30分の間フラッシュオフし、および／または好ましくは40～90℃の温度で、例えば、1～60分の間中間乾燥する。

【0058】

基材に適用された電着膜材料（e. 1）（または適用されたまだ未硬化の電着膜）を、100～250℃、好ましくは140～220℃の温度で、5～60分、好ましくは10～45分の間好ましくは硬化させ、これは硬化された電着膜（E. 1）を生じさせる。

【0059】

示されたフラッシュオフ、中間乾燥および硬化の条件は、電着膜材料（e. 1）が、上記のような熱化学的硬化性の1成分塗料組成物である、特に好ましい事例に適用される。しかし、このことは、電着膜材料が、別の方法で硬化性の塗料組成物であること、ならびに／または他のフラッシュオフ、中間乾燥および硬化条件が使用されることの可能性を排除しない。

【0060】

硬化された電着膜の層厚は、例えば、10～40マイクロメートル、好ましくは15～25マイクロメートルである。本発明の文脈で示されるすべての膜厚は、乾燥膜厚と理解されるべきである。したがって、膜厚は、検討中の硬化膜のものである。したがって、被膜材料が特定の膜厚で適用されると示された場合、これは、示された膜厚が硬化の後でもたらされるように、被膜材料が適用されることを意味するものと理解されるべきである。

【0061】

本発明の方法の段階（２）において、（２．１）ベースコート（Ｂ．２．１）が製造されるか、または（２．２）複数の直接連続するベースコート（Ｂ．２．２．ｘ）が製造される。塗膜は、（２．１）硬化された電着膜（Ｅ．１）に水性ベースコート材料（ｂ．２．１）を直接適用することによって、または（２．２）硬化された電着膜（Ｅ．１）に複数のベースコート材料（ｂ．２．２．ｘ）を直接連続的に適用することによって製造される。

【００６２】

硬化された電着膜（Ｅ．１）に複数のベースコート材料（ｂ．２．２．ｘ）の直接の連続的な適用は、したがって、第１のベースコート材料が、最初に電着膜に直接適用され、次いで第２のベースコート材料が、第１のベースコート材料の塗膜に直接適用されることを意味するものと理解される。次いで、任意の第３のベースコート材料が、第２のベースコート材料の塗膜に直接適用される。この操作は、さらなるベースコート材料（即ち、第４、第５等のベースコート）に対して同じように繰り返され得る。

【００６３】

このようにして、ベースコート（Ｂ．２．１）または第１のベースコート（Ｂ．２．２．ｘ）は、その製造後、硬化された電着膜（Ｅ．１）上に直接配置されている。

【００６４】

「ベースコート材料」および「ベースコート」という用語は、本発明の方法の段階（２）において、適用された塗料組成物および製造された塗膜に対して、より明確にするためで使用される。ベースコート（Ｂ．２．１）および（Ｂ．２．２．ｘ）は、個別に硬化されるものではなく、透明仕上げ材料（透明コート材料）とともに硬化される。このようにして、硬化は、序論として説明した標準的な方法で使用されるいわゆるベースコート材料の硬化に類似して実施される。より詳細には、本発明の方法の段階（２）で使用される塗料組成物は、標準的な方法の文脈ではプライマーサーフェーサーと称される塗料組成物と同様に、個別には硬化されない。

【００６５】

段階（２．１）で使用される水性ベースコート材料（ｂ．２．１）を、以下に詳細に説明する。しかし、水性ベースコート材料は、好ましくは少なくとも熱化学的硬化性であり、特に外部的架橋である。好ましくは、ベースコート材料（ｂ．２．１）は、１成分塗料組成物である。好ましくは、ベースコート材料（ｂ．２．１）は、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレートおよび挙げられたポリマーのコポリマー、例えばポリウレタン-ポリアクリレートからなる群から選択される結合剤として、少なくとも１種のヒドロキシ官能性ポリマーと、架橋剤として少なくとも１種のメラミン樹脂の組合せを含む。

【００６６】

ベースコート材料（ｂ．２．１）は、液体塗料組成物の適用のための当業者には知られている方法、例えば、ディッピング、バーコーティング、スプレー塗装、ローラー塗装（rolling）等によって適用することができる。スプレー塗装法、例えば、圧縮空気吹付け塗り（空気圧式塗装）、エアレススプレー塗り、高速回転、静電吹付け塗装（ESTA）を、任意にホットスプレー塗り、例えばホットエアスプレー塗りと共に使用することが好ましい。最も好ましくは、ベースコート材料（ｂ．２．１）は、空気圧式吹付け塗装または静電吹付け塗装を用いて適用される。ベースコート材料（ｂ．２．１）の適用は、それによってベースコート（Ｂ．２．１）、即ち、電着膜（Ｅ．１）に直接適用されたベースコート材料（ｂ．２．１）の塗膜をもたらす。

【００６７】

適用後、適用されたベースコート材料（ｂ．２．１）または対応するベースコート（Ｂ．２．１）を、例えば１５～３５℃で、例えば０．５～３０分の間フラッシュオフし、および／または好ましくは４０～９０℃の温度で、例えば１～６０分の間中間乾燥する。まず、１５～３５℃で０．５～３０分の間フラッシングオフし、次いで、４０～９０℃で例えば１～６０分の間中間乾燥することが好ましい。説明されたフラッシュオフおよび中間乾燥の条件は、ベースコート材料（ｂ．２．１）が熱化学的硬化性１成分塗料組成物である

、好ましい事例に特に当てはまる。しかし、このことは、ベースコート材料（b. 2. 1）が別の方法で硬化性の塗料組成物であること、ならびに／または他のフラッシュオフおよび／もしくは中間乾燥の乾燥条件が使用されることの可能性を排除しない。

【0068】

ベースコート（B. 2. 1）は、本発明の方法の段階（2）中では硬化されず、即ち、好ましくは100℃を超える温度には、1分を超える間は暴露されず、特に好ましくは100℃を超える温度には暴露されない。このことは、下記の本発明の方法の段階（4）から明らかで疑いなく明確である。ベースコートは、段階（4）まで硬化されないで、より早期の段階（2）では硬化することはできない。なぜなら、段階（4）における硬化は、この場合不可能なはずである。

10

【0069】

本発明の方法の段階（2. 2）で使用される水性ベースコート材料（b. 2. 2. x）はまた、以下に詳細に説明する。しかし、段階（2. 2）で使用される少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）、好ましくは段階（2. 2）で使用されるもののすべては、好ましくは少なくとも熱化学的硬化性、特に好ましくは外部的架橋である。好ましくは、少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）は、1成分塗料組成物であり、これは、好ましくはすべてのベースコート材料（b. 2. 2. x）に当てはまる。好ましくは、少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）は、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレートおよび挙げられたポリマーのコポリマー、例えばポリウレタン-ポリアクリレートからなる群から選択される結合剤として、少なくとも1種のヒドロキシ官能性ポリマー、および架橋剤として、少なくとも1種のメラミン樹脂との組合せを含む。このことは、好ましくはすべてのベースコート材料（b. 2. 2. x）に当てはまる。

20

【0070】

ベースコート材料（b. 2. 2. x）は、液体塗料組成物の適用のための当業者には知られている方法、例えば、ディッピング、バーコーティング、スプレー塗装、ローラー塗装（rolling）等によって適用することができる。スプレー塗装法、例えば、圧縮空気吹付け塗り（空気圧式塗装）、エアレススプレー塗り、高速回転、静電吹付け塗装（ESTA）を、任意にホットスプレー塗り、例えばホットエア（ホットスプレー塗り）と共に使用することが好ましい。最も好ましくは、ベースコート材料（b. 2. 2. x）は、空気圧式吹付け塗装または静電吹付け塗装を用いて適用される。

30

【0071】

本発明の方法の段階（2. 2）において、以下の命名系が推奨される。ベースコート材料およびベースコートは、通常、（b. 2. 2. x）および（B. 2. 2. x）によって命名され、一方、xは、特定の個々のベースコート材料およびベースコートの命名に関して、他の適当な文字によって置き替えることができる。

【0072】

第1のベースコート材料および第1のベースコートは、aにより命名し、最上部のベースコート材料および最上部のベースコートは、zにより命名することができる。これらの2つのベースコート材料またはベースコートは、常に段階（2. 2）中に存在する。間に配置される任意の塗膜は、連続的にb、c、d等により命名することができる。

40

【0073】

したがって、第1のベースコート材料（b. 2. 2. a）の適用は、ベースコート（B. 2. 2. a）を硬化された電着膜（E. 1）上に直接生じさせる。次いで、少なくとも1つのさらなるベースコート（B. 2. 2. x）が、ベースコート（B. 2. 2. a）上に直接製造される。複数のさらなるベースコート（B. 2. 2. x）が製造される場合、これらは、直接連続して製造される。例えば、正確に1つのさらなるベースコート（B. 2. 2. x）が製造されることが可能であり、この場合、これは、次いで最終的に製造される多層塗装系中で透明仕上げ（K）（透明コート（K））の直接下に配置され、ベースコート（B. 2. 2. z）と称される（図2も参照されたい）。例えば、2つのさらなる

50

ベースコート（B. 2. 2. x）を製造することも可能であり、この場合、ベースコート（B. 2. 2. a）上に直接製造される塗膜は（B. 2. 2. b）と、一方で透明仕上げ（K）の直接下に最後に配置される塗膜は（B. 2. 2. z）と命名することができる（図3も参照されたい）。

【0074】

ベースコート材料（b. 2. 2. x）は、同一か異なってもよい。同じベースコート材料で、複数のベースコート（B. 2. 2. x）を、および1種または複数の他のベースコート材料で、1種または複数のさらなるベースコート（B. 2. 2. x）を製造することも可能である。

【0075】

適用されるベースコート材料（b. 2. 2. x）は、通常、個別におよび／または一緒にフラッシュオフされおよび／または中間乾燥される。段階（2. 2）においてもまた、15～35℃で0.5～30分の間フラッシングオフし、40～90℃で、例えば1～60分の間中間乾燥することが好ましい。個々のまたは複数のベースコート（B. 2. 2. x）上のフラッシュオフおよび／または中間乾燥操作のシーケンスは、個々の事例の要求に従って調整することができる。上記の好ましいフラッシュオフおよび中間乾燥の条件は、特に、少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）、好ましくはすべてのベースコート材料（b. 2. 2. x）が、熱化学的硬化性1成分塗料組成物を含む、好ましい事例に当てはまる。しかし、このことは、ベースコート材料（b. 2. 2. x）が、別の方法で硬化性の塗料組成物であること、ならびに／または他のフラッシュオフ、ならびに／または中間乾燥の条件が使用されることの可能性を排除しない。

【0076】

ベースコート材料（b. 2. 2. x）のベースコートの配列のいくつかの好ましい変形を、以下の通り説明する。

【0077】

変形a）第1のベースコート材料の静電吹付け塗装（ESTA）によって第1のベースコートを製造し、同じベースコート材料の空気圧式吹付け塗装によって第1のベースコート上に直接さらなるベースコートを製造することが可能である。したがって、2つのベースコートは、同じベースコート材料に基づいているが、適用は、明らかに2つの段階で実施されている結果、本発明の方法において検討中のベースコート材料は、第1のベースコート材料（b. 2. 2. a）およびさらなるベースコート材料（b. 2. 2. z）に対応する。空気圧式塗装の前に、第1のベースコートは、好ましくは簡単に、例えば、15～35℃で0.5～3分間フラッシュオフされる。空気圧式塗装の後、次いで、例えば、15～35℃で0.5～30分間フラッシュオフが、次いで、40～90℃で1～60分の間中間乾燥が実施される。説明された構造体は、しばしば、2つの適用（一度、ESTAによって、一度、空気圧式によって）で製造された一塗膜ベースコート構造体とも称される。しかし、特に、実際のOEM仕上げでは、塗装施設における技術的状况は、第1の適用と第2の適用の間に、ある一定の時間帯が常に経過することを意味し、この場合、基材、例えば自動車車体は、例えば15～35℃で調整され、したがってフラッシュオフされるので、2層のベースコート構造体としてのこの構造体の特性は、正式な意味ではより明らかである。段階（2. 2）のこの変形は、使用されるベースコート材料（b. 2. 2. x）（または、使用される2つの同一ベースコート材料（b. 2. 2. a）および（b. 2. 2. z））が、下記のように効果顔料を含む場合、好ましくは選択される。ESTA塗装は、塗装中に優れた材料の移動または少量の塗料の損失のみを保証することができるが、次いで続く空気圧式塗装は、効果顔料の優れた配列をしたがって塗装系全体の優れた特性、特に高水準のフロップを実現する。

【0078】

変形b）硬化された電着膜上に直接第1のベースコート材料の静電吹付け塗装（ESTA）によって第1のベースコートを製造し、前記第1のベースコート材料をフラッシュオフおよび／または中間乾燥し、次いで、第1のベースコート材料以外の第2のベースコー

ト材料を直接適用することによって第2のベースコートを生産することも可能である。この場合、第2のベースコート材料は、変形a)で説明されたように、先ず静電吹付け塗装(E S T A)によって、次いで空気圧式吹付け塗装によって適用することもでき、その結果、両方とも第2のベースコート材料をベースとする2つの直接連続するベースコートが第1のベースコート上に直接生産される。適用の間および／または後に、フラッシングオフおよび／または中間乾燥が、当然この場合もやはり可能である。段階(2. 2)の変形(b)は、下記の予備着色ベースコートが先ず電着膜上に直接生産され、次いで、効果顔料を含むベースコート材料の二重の適用、または着色顔料を含むベースコート材料の適用が実施される場合、好ましくは選択される。その場合、第1のベースコートは予備着色ベースコート材料をベースとし、第2のおよび第3のベースコートは、効果顔料を含むベースコートをベースとし、または1つのさらなるベースコートは、着色顔料を含むさらなるベースコート材料をベースとする。

10

【0079】

変形c) 3つのベースコートを硬化された電着膜上に、直接連続して直接生産することが同様に可能であり、この場合、ベースコートは、3種の異なるベースコート材料をベースとする。例えば、予備着色ベースコート、着色顔料および／または効果顔料を含むベースコート材料をベースとするさらなる塗膜、および着色顔料および／または効果顔料を含む第2のベースコート材料をベースとするさらなる塗膜を生産することが可能である。個々の適用の間および／または後、および／または3種すべての適用後、この場合もやはりフラッシュオフおよび／または中間乾燥することが可能である。

20

【0080】

したがって、本発明の状況で好ましい実施形態には、本発明の方法の段階(2. 2)において2つまたは3つのベースコートの生産が含まれ、この状況では、同じベースコート材料を用いて2つの直接連続するベースコートの生産が好ましく、これらの2つのベースコートの第1番目のE S T A塗装による生産、およびこれらの2つのベースコートの第2番目の空気圧式塗装による生産が特別好ましい。その場合、3塗膜ベースコート構造体の生産の場合、硬化された電着膜上に直接生産されるベースコートは、予備着色ベースコート材料をベースとすることが好ましい。第2および第3の塗膜は、好ましくは効果顔料を含む、1種の同じベースコート材料、または着色顔料および／または効果顔料を含む第1のベースコート材料、および着色顔料および／または効果顔料を含む異なる第2のベースコート材料のいずれかをベースとする。

30

【0081】

ベースコート(B. 2. 2. x)は、本発明の方法の段階(2)中では硬化されず、即ち、100℃を超える温度には、1分を超える間は好ましくは暴露されず、100℃を超える温度には好ましくは全く暴露されない。このことは、下記の本発明の方法の段階(4)から明確におよび疑いなく明らかである。ベースコートは、段階(4)まで硬化されないで、より早期の段階(2)では、硬化することはできない。なぜなら、この場合は段階(4)における硬化は不可能であるからである。

【0082】

ベースコート材料(b. 2. 1)および(b. 2. 2. x)の適用は、ベースコート(B. 2. 1)および個々のベースコート(B. 2. 2. x)が、段階(4)において硬化が実施された後、例えば、5～40マイクロメートル、好ましくは6～35マイクロメートル、特に好ましくは7～30マイクロメートルの個々の膜厚を有するような方法で実施される。段階(2. 1)、において、好ましくは、15～40マイクロメートル、好ましくは20～35マイクロメートルのより厚い膜厚が生産される。段階(2. 2)において、個々のベースコートは、もしあれば、比較的薄い膜厚を有し、この場合、構造体全体はさらに、1つのベースコート(B. 2. 1)の大きさの程度内の膜厚を有する。例えば、2層のベースコートの場合、第1のベースコート(B. 2. 2. a)は、好ましくは5～35、特に10～30マイクロメートルの膜厚を有し、第2のベースコート(B. 2. 2. z)は、好ましくは5～30マイクロメートル、特に10～25マイクロメートルの膜

40

50

厚を有する。

【0083】

本発明の方法の段階（3）において、透明仕上げ（K）が、（3. 1）ベースコート（B. 2. 1）に、または（3. 2）最上部のベースコート（B. 2. 2. z）に直接適用される。この製造は、透明仕上げ材料（k）（透明コート材料（k））の適切な適用によって実施される。

【0084】

透明仕上げ材料（k）は、原則として、この状況における当業者には公知の任意の透明な塗料組成物であってもよい。これは、水性または溶媒系の透明な塗料組成物を含み、1成分もしくは2成分塗料組成物、または多成分塗料組成物として配合されてもよい。さらに、粉末スラリー透明仕上げ材料も適している。溶媒系の透明仕上げ材料が好ましい。

10

【0085】

使用される透明仕上げ材料（k）は、特に熱化学的硬化のおよび／または放射線化学的に硬化性であってもよい。さらに特定すると、これらは熱化学的硬化性および外部的架橋性である。2成分透明仕上げ材料が好ましい。

【0086】

したがって、透明な塗料組成物は、典型的にはおおよしくは、結合剤として、官能基を有する少なくとも1種の（第1の）ポリマー、および結合剤の官能基と相補的な官能性を有する少なくとも1種の架橋剤を含む。結合剤として少なくとも1種のヒドロキシ官能性ポリ（メタ）アクリレートポリマー、および架橋剤としてポリイソシアナートを用いることが好ましい。

20

【0087】

適した透明仕上げ材料は、例えば、WO2006042585A1、WO2009077182A1あるいはWO2008074490A1に記載されている。

【0088】

透明仕上げ材料（k）は、液体塗料組成物を適用するための、当業者には知られている方法、例えば、ディッピング、バーコーティング、スプレー塗装、ローラー塗装（rolling）等によって適用される。スプレー塗装法、例えば圧縮空気吹付け塗り（空気圧式塗装）、および静電吹付け塗装（ESTA）を使用することが好ましい。

【0089】

適用後、透明仕上げ材料（k）または対応する透明仕上げ（K）は、15～35℃で0.5～30分の間にフラッシュオフまたは中間乾燥される。この種のフラッシュオフおよび中間乾燥の条件は、透明仕上げ材料（k）が熱化学的硬化性の2成分塗料組成物である好ましい事例に特に当てはまる。しかし、これは、透明仕上げ材料（k）が別の方法で硬化性の塗料組成物であること、および／または他のフラッシュオフおよび／または中間乾燥条件が使用されることの可能性は排除しない。

30

【0090】

透明仕上げ材料（k）の適用は、透明仕上げが、段階（4）において硬化が実施された後、例えば15～80マイクロメートル、好ましくは20～65マイクロメートル、特に好ましくは25～60マイクロメートルの膜厚を有するような方法で実施される。

40

【0091】

本発明による方法の範囲は、透明仕上げ材料（k）の適用後、さらなる塗料組成物、例えば、さらなる透明仕上げ材料の適用、およびこのようにしてさらなる塗膜、例えばさらなる透明仕上げの製造を排除しないものと理解される。このようなさらなる塗膜は、次いで下記の段階（4）において同様に硬化される。しかし、好ましくは、1つのみの透明仕上げ材料（k）が適用され、次いで段階（4）で説明されたように硬化される。

【0092】

本発明の方法の段階（4）において、（4. 1）ベースコート（B. 2. 1）および透明仕上げ（K）、または（4. 2）ベースコート（B. 2. 2. x）および透明仕上げ（K）の一緒の硬化が存在する。

50

【0093】

一緒に硬化は、好ましくは100～250℃、好ましくは100～180℃の温度で、5～60分、好ましくは10～45分の間実施される。この種の硬化条件は、ベースコート（B. 2. 1）または少なくとも1つのベースコート（B. 2. 2. x）、好ましくはすべてのベースコート（B. 2. 2. x）が、熱化学的硬化性の1成分塗料組成物をベースとすることが好ましい事例に特に当てはまる。このことは、上記のように、このような条件は、通常、上記のようにこのような1成分塗料組成物において硬化を達成するために要求されるからである。透明仕上げ材料（k）が、例えば、同様に熱化学的硬化性の1成分塗料組成物である場合、検討中の透明仕上げ（K）は、当然、これらの条件下で同様に硬化される。同じことが、透明仕上げ材料（k）が、熱化学的硬化性の2成分塗料組成物である好ましい事例にも当然当てはまる。

10

【0094】

しかし、上の記述は、ベースコート材料（b. 2. 1）および（b. 2. 2. x）および透明仕上げ材料（k）が、別の方法で硬化性の塗料組成物であること、および／または他の硬化条件で使用されることの可能性を排除しない。本発明の方法の段階（4）が終了した後、本発明の多層塗装系がもたらされる。

【0095】

本発明により使用されるベースコート材料

本発明により使用されるベースコート材料（b. 2. 1）は、少なくとも1種の特定のコポリマー（CP）、好ましくは正確に1種のコポリマー（CP）を含む特定の水性分散体を含む。

20

【0096】

本発明の状況では、コポリマーは、異なるポリマータイプ、例えば、ポリウレタンおよび（メタ）アクリレートポリマーから形成されるポリマーを表す。これには、互いに共有結合で結合された双方のポリマー、および様々なポリマーが互いに付着によって結合されたものが明らかに含まれる。両方の種類の結合の組合せもこの定義に包含される。「（メタ）アクリレート」という用語は、アクリレート、メタアクリレートおよびこれらの混合物を包含する。

【0097】

コポリマー（CP）は、

30

（i）最初に、少なくとも1種のポリウレタンの水性分散体を仕込む工程と、次いで

（ii）（i）からのポリウレタンの存在下、オレフィン性不飽和モノマーの混合物を重合させる工程であって、

a. 水溶性開始剤が使用され、

b. オレフィン性不飽和モノマーは、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して6.0質量%の反応溶液中の濃度を、全体の反応時間の間に超えないように計量供給され、

c. オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む、工程によって製造できる。

【0098】

40

第1の製造工程において、ポリウレタン樹脂の水性分散体を最初に仕込む。

【0099】

適した飽和または不飽和ポリウレタン樹脂が、例えば、

— ドイツ特許出願第DE19948004A1号、4頁19行～11頁29行（ポリウレタンプレポリマーB1）、

— 欧州特許出願第EP0228003A1号、3頁24行～5頁40行、

— 欧州特許出願第EP0634431A1号、3頁38行～8頁9行、または

— 国際特許出願第WO92/15405号、2頁35行～10頁32行

に記載されている。

【0100】

50

ポリウレタン樹脂は、先ず、好ましくは、当業者には知られている脂肪族、脂環式、脂肪族－脂環式、芳香族、脂肪族－芳香族および／または脂環式－芳香族ポリイソシアナートを用いて製造される。脂肪族および脂肪族－脂環式ポリウレタン樹脂が特に好ましい。

【0101】

ポリウレタン樹脂の製造に使用されるアルコール成分は、好ましくは、当業者には知られている飽和および不飽和ポリオール、および任意に比較的少量のモノアルコールである。さらに特定すると、ジオールおよび、任意に比較的少量のトリオールが分岐を導入するために使用される。適したポリオールの例は、飽和またはオレフィン性不飽和ポリエステルポリオールおよび／またはポリエーテルポリオールである。さらに特定すると、使用されるポリオールは、ポリエステルポリオール、特に、 $400 \sim 5000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有するものである。特に別に指示された場合を除き、本発明の文脈では数平均分子量は、蒸気圧浸透によって測定される。測定は、 50°C のトルエン中の調査下の成分の濃度系列に関して、蒸気圧浸透圧計（Knauer製モデル10.00）を用いて、使用される計測器の実験的校正定数の定量的ための校正物質としてベンゾフェノンで実施した（E. Schroeder, G. Mueller, K. -F. Arndt, 「Leitfaden der Polymercharakterisierung」、Akademie-Verlag, Berlin, 47～54頁、1982に従って、ここでは、校正物質としてベンジルが使用されている）。

【0102】

最初に仕込む水性分散体の形態のポリウレタンは、好ましくは親水性を安定化させたポリウレタンである。親水性の安定化のため、および／または水性媒体中の分散性を向上させるために、好ましくは存在するポリウレタン樹脂は、特定のイオン性基および／またはイオン性基に変換され得る基（潜在的イオン性基）を含有することができる。この種のポリウレタン樹脂は、本発明の状況では、イオン性に親水性を安定化させたポリウレタン樹脂と称される。同様に存在するものは、非イオン性の親水性への修飾基であってもよい。しかし、好ましいものは、イオン性の親水性を安定化させたポリウレタンである。より正確には、修飾基は、代替的に

－ 中和剤および／または四級化試薬、および／またはカチオン基によってカチオンに変換され得る官能基（カチオン修飾）

または

－ 中和剤、および／またはアニオン基によってアニオンに変換され得る官能基（アニオン修飾）

または

－ 非イオン性親水基（非イオン性修飾）

または

－ 上述の基の組合せ

である。

【0103】

当業者なら承知しているように、カチオン修飾のための官能基は、例えば、第一級、第二級および／または第三級アミノ基、第二級スルフィド基および／または第三級ホスフィン基、さらに特定すると、第三級アミノ基および第二級スルフィド基（中和剤および／または四級化試薬によってカチオン基に変換され得る官能基）である。カチオン基（当業者には知られている、中和剤および／または四級化試薬、例えば、第一級、第二級、第三級および／または第四級アンモニウム基、第三級スルホニウム基および／または第四級ホスホニウム基、さらに特定すると第四級アンモニウム基および第三級スルホニウム基を用いて、上述の官能基から製造された基）も挙げられるものである。

【0104】

周知のように、アニオン修飾のための官能基は、例えば、カルボン酸、スルホン酸および／またはホスホン酸基、さらに特定すると、カルボン酸基（中和剤によってアニオン基に変換され得る官能基）、ならびにアニオン基（当業者には公知の中和剤、例えば、カル

ボキシラート、スルホナートおよび／またはホスホナート基を用いて、上述の官能基から製造される基）である。

【0105】

非イオン性の親水性修飾のための官能基は、好ましくはポリ（オキシアルキレン）基、さらに特定するとポリ（オキシエチレン）基である。

【0106】

イオン性の親水性修飾は、イオン性基または潜在的イオン性基を含むモノマーを介してポリウレタン樹脂中に導入することができる。非イオン性修飾は、例えば、ポリ（エチレン）オキシドポリマーをポリウレタン分子中に、側鎖基または末端基として取り込むことを介して導入される。親水性修飾は、例えば、少なくとも1個のイソシアナート基に対して反応性の基、好ましくは少なくとも1個のヒドロキシル基を含む化合物を介して導入される。イオン性の修飾は、修飾基と同様に、少なくとも1個のヒドロキシル基を含むモノマーを用いて導入され得る。非イオン性修飾を導入するためには、当業者には知られている、ポリエーテルジオールおよび／またはアルコキシポリ（オキシアルキレン）アルコールを用いることが好ましい。

【0107】

最初に仕込むポリウレタン分散体に、少なくとも1種の有機溶媒であって、好ましくは水と任意の比で、およびオレフィン性不飽和モノマーの混合物と任意の比で混和性である前記有機溶媒を添加することが好ましい。適した有機溶媒は、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンおよび特にメトキシプロパノール等のエーテルアルコールであるが、ピロリドン系溶媒は、専ら環境の理由で省かれることがあることに留意するべきである。しかし、有機溶媒の量は、分散体の水性特性が保たれるように選択される。

【0108】

第2の製造工程において、ポリウレタンの存在下でオレフィン性不飽和モノマーの混合物の重合が、少なくとも1種の重合開始剤の存在下で、いわゆるフリーラジカル乳化重合と呼ばれる方法によって実施される。

【0109】

使用される重合開始剤は、水溶性開始剤でなければならない。適した開始剤の例は、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウムまたはペルオキシ二硫酸アンモニウム、ならびに過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、2, 2'-アゾビス（2-アミドイソプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン）二塩酸塩または2, 2'-アゾビス（4-シアノ）ペンタン酸である。開始剤は、単独でまたは混合物、例えば、過酸化水素と過硫酸ナトリウムの混合物で使用される。

【0110】

公知の酸化還元開始剤系も重合開始剤として使用することができる。このような酸化還元開始剤系は、酸化還元共開始剤、例えば還元性硫黄化合物、例えば、重亜硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、アルカリ金属およびアンモニウム化合物の亜ジチオン酸塩およびテトラチオン酸塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物および／またはチオ尿素と組み合わせて、少なくとも1種の過氧化物含有化合物を含む。例えば、ペルオキシ二硫酸塩とアルカリ金属またはアンモニウムの亜硫酸水素塩の組合せ、例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウムと二亜硫酸アンモニウムを使用することが可能である。酸化還元共開始剤に対する過氧化物含有化合物の質量比は、好ましくは50:1~0.05:1である。開始剤または酸化還元開始剤系と組み合わせて、遷移金属触媒、例えば、硫酸鉄（II）、塩化コバルト（II）、硫酸ニッケル（II）、塩化銅（I）、酢酸マンガン（II）、酢酸バナジウム（III）、塩化マンガン（II）等の鉄塩、ニッケル塩、コバルト塩、マンガン塩、銅塩、バナジウム塩またはクロム塩をさらに使用することが可能である。これらの遷移金属塩は、モノマーに対して、典型的には0.1~1000 ppmの量で使用される。例えば、過酸化水素と鉄（II）塩、例えば0.5~30%の過酸化水素と0.1~500 ppmのモール塩の組合せを使用することが可能である。

【0111】

開始剤は、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総質量に対して、0.05～20質量%、好ましくは0.05～10%、より好ましくは0.1～5質量%の量で好ましくは使用される。「総量」および「総質量」という用語は、等価である。

【0112】

水溶性開始剤の使用の結果は、最初に仕込んだ水性分散体に添加されるオレフィン性不飽和モノマーが、直ちに反応して、オリゴマーを得ることである。これらのオリゴマーは、より小さいモノマーより、最初に仕込んだ分散体のポリウレタン粒子中に浸透し難い傾向を有する。

【0113】

重合は、適切には、例えば、0超～160℃、好ましくは60～95℃の温度で実施される。

【0114】

酸素の除外下、好ましくは窒素ストリーム中で操作することが好ましい。一般に、重合は、標準圧で実施されるが、特に、モノマーおよび／または有機溶媒の沸点を超える重合温度が使用される場合、より低圧またはより高圧も使用することが可能である。

【0115】

本発明により使用されるコポリマー（CP）は、フリーラジカル水性乳化重合によって製造され、この場合、界面活性剤または保護コロイドを反応媒体に添加することがある。適した乳化剤および保護コロイドのリストが、例えば、Houben Weyl、Met hoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]、XIV／1巻 Makromolekular e Stoffe [Macromolecular Substances]、Geor g Thieme Verlag、Stutt gart 1961、411頁以降に示されている。

【0116】

本発明により使用される、コポリマー（CP）を含む水性分散体の製造に関する重要な要因は、ポリウレタンの存在下でのオレフィン性不飽和モノマーの混合物の重合反応の条件を制御することである。これは、いわゆる「飢餓供給（starve feed）」、「飢餓供給された（starve fed）」または「飢餓供給（starved feed）」重合と呼ばれる方法で実施される。

【0117】

本発明の状況では、飢餓供給重合とは、反応溶液中で残留モノマーの含量が、反応時間中最小限に抑えられる乳化重合であると考えられ、オレフィン性不飽和モノマーの計量添加が、いずれの場合も重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、6.0質量%、好ましくは5.0質量%、より好ましくは4.0質量%、特に有利には3.5質量%の濃度を、反応時間全体の間超えないような方法で実施されることを意味する。この状況では、いずれの場合も重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、0.01～6.0質量%、好ましくは0.02～5.0質量%、より好ましくは0.03～4.0質量%、特に0.05～3.5質量%のオレフィン性不飽和モノマーの濃度範囲がさらに好ましい。例えば、反応の間に検出可能な最も高い割合（または濃度）は、0.5質量%、1.0質量%、1.5質量%、2.0質量%、2.5質量%または3.0質量%であってもよく、一方、すべての他の検出された値は、ここで明示された値未満である。この状況では、「濃度」という用語は、「割合」という用語と明らかに等価である。

【0118】

反応溶液中のモノマーの濃度は（以下に遊離のモノマーと称される）、様々な方法で制御することができる。

【0119】

遊離のモノマーの濃度を最小化する1つの方法は、オレフィン性不飽和モノマーの混合

10

20

30

40

50

物に対して、非常に低い計量供給速度を選択することである。計量添加の速度が、すべてのモノマーが、反応溶液の中に入るやいやな非常に迅速に反応することができるほど低い場合、遊離のモノマーの濃度を最小限に抑えることを保証することが可能である。計量供給速度に加えて、十分なフリーラジカルが反応溶液中に常に存在して、それによって、計量供給されたモノマーそれぞれが、非常に迅速に反応することができることが重要である。この目的のためには、反応条件を、オレフィン性不飽和モノマーの計量添加の開始に先立って、開始剤の供給がすでに開始されているように好ましくは選択するべきである。

【0120】

好ましくは、計量添加は、少なくとも5分前もって、より好ましくは少なくとも10分前もって開始される。オレフィン性不飽和モノマーの計量添加の開始に先立って、いずれの場合も開始剤総量に対して、好ましくは少なくとも10質量%の開始剤、より好ましくは少なくとも20質量%、最も好ましくは少なくとも30質量%の開始剤が添加される。

10

【0121】

開始剤の量は、反応溶液中にフリーラジカルの十分な量の存在のための重要な要因である。開始剤の量は、十分なフリーラジカルがいつでも利用可能であり、それによって計量供給されたモノマーが反応することができるように選択されるべきである。開始剤の量が増加された場合、同じ時間により多量のモノマーと反応させることも可能である。

【0122】

反応速度を決定することができる他の要因は、モノマーの構造、即ち、特にその構造上の特性およびそれが誘導する反応性である。

20

【0123】

遊離のモノマーの濃度は、したがって、開始剤の量、開始剤添加の速度、モノマー添加の速度、およびモノマーの選択の相互作用を介して制御することができる。開始剤の計量添加の減速および量の増加、ならびに開始剤の添加の早期の開始の両方は、遊離のモノマーの濃度を上述の限度未満に維持する特定の目的を果たす。

【0124】

反応溶液中のモノマーの濃度は、反応中の任意の時点でガスクロマトグラフィーによって測定することができる。ガスクロマトグラフィー測定に関する典型的なパラメーターは、以下の通りである：ポリエチレングリコール相を有する50mシリカキャピラリーカラム、またはポリジメチルシロキサン相を有する50mシリカキャピラリーカラム、ヘリウムキャリアガス、スプリットインジェクター150℃、オープン温度40～220℃、水素炎イオン化検出器、検出器温度275℃、内部標準：イソブチルアクリレート。本発明の状況では、モノマーの濃度は、好ましくはガスクロマトグラフィーによって、特に上述のパラメーターを遵守しながら測定される。

30

【0125】

この分析は、飢餓供給重合のための限度に近い遊離のモノマーの濃度を測定するものである。例えば、低反応性を有するオレフィン性不飽和モノマーの高い割合のために、上述のパラメーターを使用して、反応を制御することができる。この場合、例えば、モノマーの計量供給速度を低下させ、および／または開始剤の量を増加させることができる。

【0126】

適したオレフィン性不飽和モノマーは、モノーまたはポリオレフィン性に不飽和であってもよい。好ましくは、少なくとも1種のモノオレフィン性不飽和および少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーが存在する。

40

【0127】

適したモノオレフィン性不飽和モノマーの例には、特に（メタ）アクリレート系のモノオレフィン性不飽和モノマーおよびアリル化合物等のビニルモノオレフィン性不飽和モノマーが含まれる。例にはまた、 α 、 β -不飽和カルボン酸がある。少なくとも、必ずしもそれに限らないが、もっぱら（メタ）アクリレート系のモノオレフィン性不飽和モノマーを使用することが好ましい。

【0128】

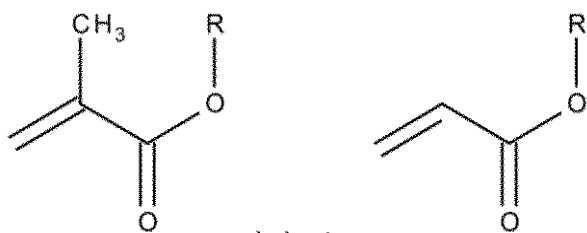
50

(メタ) アクリラート系の、モノオレフィン性不飽和モノマーは、例えば、(メタ) アクリル酸および(メタ) アクリル酸のエステル、ニトリルまたはアミドであってもよい。

【0129】

非オレフィン性不飽和のR基を有する(メタ) アクリル酸のエステル

【化1】



または

10

が好ましい。

【0130】

R基は、脂肪族または芳香族であってもよい。R基は、好ましくは脂肪族である。

【0131】

R基は、例えば、アルキル基であるか、またはヘテロ原子を含んでもよい。ヘテロ原子を含むR基の例は、エーテルである。必ずしもそれに限らないが、少なくともR基がアルキル基であるモノマーをもつば用いることが好ましい。

【0132】

Rがアルキル基である場合、それは、例えば、直鎖、分枝または環式のアルキル基である。すべて3つの場合、これは、非置換アルキル基または官能基で置換されたアルキル基を含んでもよい。該アルキル基は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10個の炭素原子を有する。

20

【0133】

不飽和アルキル基を有する(メタ) アクリル酸の特に好ましいモノ不飽和エステルは、メチル(メタ) アクリラート、エチル(メタ) アクリラート、プロピル(メタ) アクリラート、イソプロピル(メタ) アクリラート、n-ブチル(メタ) アクリラート、イソブチル(メタ) アクリラート、tert-ブチル(メタ) アクリラート、アミル(メタ) アクリラート、ヘキシル(メタ) アクリラート、エチルヘキシル(メタ) アクリラート、3, 3, 5-トリメチルヘキシル(メタ) アクリラート、ステアリル(メタ) アクリラート、ラウリル(メタ) アクリラート、シクロペンチル(メタ) アクリラート、イソボルニル(メタ) アクリラートおよびシクロヘキシル(メタ) アクリラート等のシクロアルキル(メタ) アクリラートであり、n-およびtert-ブチル(メタ) アクリラートおよびメタクリル酸メチルが特別好ましい。

30

【0134】

置換されたアルキル基を有する(メタ) アクリル酸の適したモノ不飽和エステルは、好ましくは、1個または複数のヒドロキシル基で置換されていてもよい。

【0135】

1個または複数のヒドロキシル基で置換されたアルキル基を有する(メタ) アクリル酸の特に好ましいモノ不飽和エステルは、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリラート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリラート、3-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリラート、3-ヒドロキシブチル(メタ) アクリラートおよび4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリラートである。

40

【0136】

可能な他のビニル系モノ不飽和モノマーは、ビニル基上に非オレフィン性不飽和R'基を有するモノマー

【化 2】



である。

【0137】

R' 基は、脂肪族または芳香族であってもよく、芳香族基が好ましい。

【0138】

R' 基は、ヒドロカルビル基であるか、ヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含む R' 基の例は、エーテル、エステル、アミド、ニトリルおよび複素環である。好ましくは、R' 基はヒドロカルビル基である。R' がヒドロカルビル基の場合、それはヘテロ原子によって置換されていても、または非置換であってもよく、非置換の基が好ましい。好ましくは、R' 基は、芳香族ヒドロカルビル基である。

10

【0139】

特に好ましい他のビニル系オレフィン性不飽和モノマーは、ビニル芳香族炭化水素、特にビニルトルエン、 α -メチルスチレンおよび特にスチレンである。

【0140】

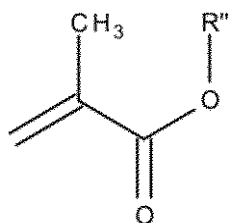
ヘテロ原子を含む他の好ましいモノマーは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾールおよびN-ビニル-2-メチルイミダゾリン等のオレフィン性不飽和モノマーである。

20

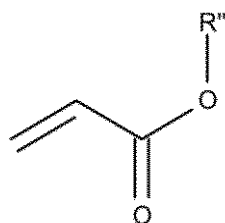
【0141】

適したポリオレフィン性不飽和モノマーの例には、オレフィン性不飽和 R'' 基を有する（メタ）アクリル酸のエステル

【化 3】



または



30

および多価アルコールのアリルエーテルが含まれる。

【0142】

R'' 基は、例えば、アリル基または（メタ）アクリル酸エステル基であってもよい。

【0143】

好ましいポリオレフィン性不飽和モノマーは、エチレングリコールジ（メタ）アクリラート、プロピレン 1, 2-グリコールジ（メタ）アクリラート、プロピレン 2, 2-グリコールジ（メタ）アクリラート、ブタン-1, 4-ジオールジ（メタ）アクリラート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリラート、3-メチルペンタンジオールジ（メタ）アクリラート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリラート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリラート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリラート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリラート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリラート、ヘキサジオールジ（メタ）アクリラートおよびアリル（メタ）アクリラートである。

40

【0144】

好ましいポリオレフィン性不飽和化合物は、2 個超の OH 基を有するアルコールのアクリル酸およびメタクリル酸エステル、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリラートまたはグリセリルトリ（メタ）アクリラート、だけでなくトリメチロールプロパ

50

ンジ（メタ）アクリラートモノアリルエーテル、トリメチロールプロパン（メタ）アクリラートジアリルエーテル、ペンタエリスリチルトリ（メタ）アクリラートモノアリルエーテル、ペンタエリスリチルジ（メタ）アクリラートジアリルエーテル、ペンタエリスリチル（メタ）アクリラートトリアリルエーテル、トリアリルスクロース、およびペンタアリルスクロースである。

【0145】

ポリオレフィン性不飽和モノマーとして、アリルメタクリラートを用いることが特に好ましい。

【0146】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、少なくとも1種のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む。好ましくは、オレフィン性不飽和モノマーの混合物はまた、非置換アルキル基を有する（メタ）アクリル酸の1種または複数のモノ不飽和エステルを含む。

10

【0147】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、好ましくは0.1～6.0モル%、より好ましくは0.1～2.0モル%、最も好ましくは0.1～1.0モル%のポリオレフィン性不飽和モノマーを含む。

【0148】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、好ましくは、0.1～6.0モル%、より好ましくは0.1～2.0モル%、最も好ましくは0.1～2.0モル%のアリルメタクリラートを含む。より好ましくは、アリルメタクリラートに加えて、混合物中には他のポリオレフィン性不飽和モノマーは存在しない。

20

【0149】

オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、好ましくは10.0質量%未満、より好ましくは5.0質量%未満のビニル芳香族炭化水素を含有する。最も好ましくは、オレフィン性不飽和モノマーの混合物中に、ビニル芳香族炭化水素は存在しない。重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、10.0質量%未満、より好ましくは5.0質量%未満の芳香族基を有するオレフィン性不飽和モノマーが使用される場合が特に好ましい。さらに特定すると、オレフィン性不飽和モノマーの混合物中に、芳香族基を有するオレフィン性不飽和モノマーは存在しない。

30

【0150】

このことから、好ましいものとして上で特定されたビニル芳香族炭化水素、特にビニルトルエン、 α -メチルスチレンおよびスチレンは、当然、芳香族基を含むモノマーの群内でのみ好ましいということになる。このことにもかかわらず、これらのモノマーは、本発明の状況では好ましくは使用されない。しかしながら、このようなモノマーの使用は、好ましいとして指定された芳香族基を含むモノマーを用いることが好ましい個々の事例における選択肢であるべきである。

【0151】

好ましい実施形態において、オレフィン性不飽和モノマーの混合物は、いずれの場合も、重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して、

40

- ・ 98.0～99.5質量%の、非置換アルキル基を有する（メタ）アクリル酸の1種または複数のモノ不飽和エステル（ここで、アルキル基は、好ましくは1～10個の炭素原子を有する）、および

- ・ 0.5～2.0質量%の（メタ）アクリル酸の1種または複数のポリ不飽和エステルを含む。

【0152】

少なくとも1種の溶媒であって、好ましくは、水と任意の比で、およびオレフィン性不飽和モノマーの混合物と任意の比で混和性である前記溶媒を、オレフィン性不飽和モノマーの混合物に添加することが好ましい。適した有機溶媒は、N-メチルピロリドン、N-

50

エチルピロリドンおよび特にメトキシプロパノール等のエーテルアルコールであるが、ピロリドン系の溶媒は、環境の理由だけで省かれることがあることに留意すべきである。しかし、有機溶媒の量は、最終的に得られる分散体の水性特性が保存されるように選択される。

【0153】

説明された製造方法に基づいて、本発明の水性分散体中のコポリマーは、説明された製造方法を介して実現することができる、特に、コア-シェル構造を有する。このコア-シェル構造は、少なくとも1種のポリウレタンを含むコア、およびオレフィン性不飽和モノマーの重合によって得られてきた少なくとも1種のポリマーを含むシェルによって特徴付けられる。

10

【0154】

説明されたコア-シェル構造は、飢餓供給重合の特定の反応条件を介して達成する。全体の反応時間の間、決していずれの大量のオレフィン性不飽和モノマーは存在せず、大量のオレフィン性不飽和モノマーは、最初に仕込んだポリウレタンの存在下で、ポリウレタン粒子中に浸透するはずである。水溶性開始剤によって供給されるフリーラジカルは、モノマーの添加の間に常に水相中に存在して、添加すると直ちにオリゴマーを形成し、これはもはやポリウレタン中に浸透することができない。次いでオリゴマーは、ポリウレタンの表面に重合する。

【0155】

好ましい実施形態において、コア対シェルの質量比は、80:20~20:80、より好ましくは60:40~40:60である。この場合意味されることは、コア（段階（i）、ポリウレタン）およびシェル（段階（ii）、オレフィン性不飽和モノマーの混合物）の生成に使用される成分の量の比である。

20

【0156】

好ましくは、水性分散体中のコポリマー（CP）は、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ においてMalvern Nano S90（Malvern Instruments製）で光子相関分光法を用いて測定された、60~130 nm、より好ましくは70~115 nmの粒径（z平均値）を有する。633 nmの波長における4 mW He-Neレーザーを備えた計測器は、1~3000 nmのサイズ範囲をカバーする。

【0157】

コポリマー（CP）は、好ましくは架橋され得る。本発明の水性分散体のゲル含量は、いずれの場合も分散体の固体に対して、好ましくは40~97質量%、より好ましくは75~90質量%である。

30

【0158】

ゲル含量は、分散体を凍結乾燥させることによって重量測定により測定ことができ、凍結乾燥されたポリマー総質量（ゲル含量を測定する状況において、分散体の固体に対応する）を決定し、次いで、ポリマーを過剰のテトラヒドロフラン（テトラヒドロフラン対凍結乾燥されたポリマーの比=300:1）中に、 25°C で24時間抽出する。不溶性画分を除去し、空気循環式オープン中において 50°C で4時間乾燥させる。その後、乾燥された不溶性画分を秤量し、凍結乾燥したポリマーの総質量により商を作る。得られた値は、ゲル含量に対応する。

40

【0159】

コポリマー（CP）の質量平均モル質量は、好ましくは $3 \times 10^7 \text{ g/mol} \sim 8.5 \times 10^9 \text{ g/mol}$ であり、質量平均モル質量を小角レーザー光散乱法によって測定することが可能である。

【0160】

コポリマー（CP）の酸価は、好ましくは0~220 mg KOH/g 固体樹脂、好ましくは0~40 mg KOH/g 固体樹脂、より好ましくは0~25 mg KOH/g 固体樹脂である。OH価は、好ましくは70 mg KOH/g 固体樹脂未満、好ましくは20 mg KOH/g 固体樹脂未満である。ポリマーまたはポリマーの分散体に関連して、「固体樹脂

50

」および「固体」という用語は、等価である。したがって、これらは、より詳細には以下に説明されるように、ポリマー分散体の固体または個体含量を表す。

【0161】

酸価は、D I N E N I S O 2 1 1 4に基づいて、T H F／水（9体積部のT H Fおよび1体積部の蒸留水）の均一な溶液中で、エタノール性水酸化カリウム溶液により測定することができる。

【0162】

O H価は、R. - P. K r u e g e r、R. G n a u c kおよびR. A l g e i e r、P l a s t e u n d K a u t s c h u k、2 0、2 7 4（1 9 8 2）に基づいて、室温のテトラヒドロフラン（T H F）／ジメチルホルムアミド（D M F）溶液中で、触媒として4-ジメチルアミノピリジンの存在下、無水酢酸を用い、アセチル化後に残留する過剰の無水酢酸を完全に加水分解し、アルコール性水酸化カリウム溶液による、無水酢酸の電位差逆滴定を実施することによって測定することができる。

【0163】

少なくとも1種のコポリマー（C P）の水性分散体は、好ましくは1 5～4 5質量%、特に好ましくは2 5～3 5質量%の固体含量を有する。この種の固体含量は、コポリマーの製造の過程において適切な量の有機溶媒および特に水の使用、ならびに／または製造後の適切な希釈によっていかなる問題もなしに達成することができる。

【0164】

コポリマー（C P）の割合は、いずれの場合も着色された水性ベースコート材料（b. 2. 1）の総質量に対して、好ましくは2. 0～3 0. 0質量%、より好ましくは3. 0～2 0. 0質量%、特に好ましくは4. 0～1 5. 0質量%の範囲である。

【0165】

本発明により使用されるベースコート材料（b. 2. 1）は、少なくとも1種の特定の反応生成物（R）、好ましくは正確に1種の反応生成物（R）を含む。

【0166】

反応生成物は直鎖状である。直鎖状反応生成物は、原則として、二官能性反応物の変換によって得ることができ、この場合、官能基の反応を介した反応物の結合は、直鎖状、即ち鎖状連結構造を生じさせる。したがって、例えば、反応生成物がポリマーである場合、ポリマー骨格は、直鎖状特性を有する。反応生成物が、例えば、ポリエステルの場合、使用される反応物は、ジオールおよびジカルボン酸であってもよく、この場合、反応生成物中のエステル結合のシーケンスは、直鎖状特性を有する。好ましくは、反応生成物（R）の製造において、主に二官能性反応物が使用される。特に単官能性化合物等の他の反応物は、したがって、仮にあったとしても、好ましくは比較的少量のみが使用される。特に少なくとも8 0モル%、好ましくは少なくとも9 0モル%、最も好ましくは排他的に二官能性反応物が使用される。他の反応物が使用される場合、これらは、好ましくは単官能性反応物の群から排他的に選択される。しかし、排他的に二官能性反応物が使用されることが好ましい。

【0167】

反応物に関して有用な官能基には、この関係の当業者には公知の官能基が含まれる。相互に結合することができ、したがって反応生成物の製造のために役割を果たす、適当な官能基を有する反応物の組合せは、原則的にはまた公知である。同じことが、結合のために必要な反応条件にも当てはまる。反応物に対して好ましい官能基は、ヒドロキシル、カルボキシル、イミノ、カルバマート、アロファナート、チオ、無水物、エポキシ、イソシアナート、メチロール、メチロールエーテル、シロキサンおよび／またはアミノ基、特に好ましくはヒドロキシルおよびカルボキシル基である。

【0168】

相互に結合することができる官能基の好ましい組合せは、ヒドロキシルとカルボキシル基、イソシアナートとヒドロキシル基、イソシアナートとアミノ基、エポキシとカルボキシル基および／またはエポキシとアミノ基であり、官能基を選択する場合、ヒドロキシル

10

20

30

40

50

官能性および下記の酸価が反応生成物中に得られることを確実にするべきである。ヒドロキシルとカルボキシル基の組合せは、極めて好ましい。この実施形態において、したがって、少なくとも1つの反応物がヒドロキシル基を、少なくとも1つの他の反応物がカルボキシル基を有する。ジヒドロキシ官能性反応物とジカルボキシ官能性反応物の組合せを用いることが好ましい。これらの反応物の反応を、エステル結合を含む反応生成物を形成するそれ自体が公知の方法で実施する。

【0169】

反応生成物は、ヒドロキシ官能性である。生じる直鎖状分子が、2個の末端ヒドロキシル基を有するような方法で、反応物が変換されることが好ましい。これは、それぞれの得られる分子の2個の末端基のそれぞれに、1個のヒドロキシル基が存在することを意味する。

10

【0170】

反応生成物は、20未満、好ましくは15未満、特に好ましくは10未満および最も好ましくは5 mg KOH/g 未満の酸価を有する。したがって、反応生成物は、好ましくは、極めて少量のみのカルボン酸基を有する。

【0171】

明確に別に指定された場合を除き、本発明の文脈における酸価は、DIN 53402に従って測定される。

【0172】

記述されたヒドロキシル官能性は、低い酸価と同様に、例えば、適切な官能基を有する反応物の適切な比率の使用によって、それ自体が公知の方法で得ることができる。ジヒドロキシ官能性およびジカルボキシ官能性の反応物が製造に使用される好ましい事例において、ジヒドロキシ官能性成分の適当な過剰量を使用される。この状況では、下記の事項がさらに説明されるべきである：純粋に統計学的な理由だけで、実際の反応は、当然、例えば、所望の（ジ）ヒドロキシル官能性を有する分子だけをもたらさない。しかし、適切な条件の選択、例えば過剰のジヒドロキシ官能性反応物、および所望の酸価が得られるまで反応を実施することは、反応生成物を構成する変換生成物または分子が少なくとも平均してヒドロキシ官能性であることを確実にする。当業者なら、適切な条件を選択する方法を知っている。

20

【0173】

反応生成物の製造において、使用されるまたは反応物として変換される少なくとも1種の化合物（v）は、2個の官能基（v. 1）、および前記2個の官能基の間に配置され、12～70個、好ましくは22～55個、より好ましくは30～40個の炭素原子を有する、脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビル基（v. 2）を有する。したがって、化合物（v）は、2個の官能基およびヒドロカルビル基からなる。有用な官能基は当然、上記の官能基、特にヒドロキシルおよびカルボキシル基を含む。脂肪族ヒドロカルビル基は、非環式または環式、飽和または不飽和の非芳香族ヒドロカルビル基であることが知られている。芳香脂肪族ヒドロカルビル基は、脂肪族および芳香族両方の構造単位を含むものである。

30

【0174】

反応生成物の数平均分子量は、広範に変化してもよく、例えば、600～40000 g/mol、特に800～10000 g/mol、最も好ましくは1200～5000 g/molである。明確に別に指定された場合を除き、本発明の文脈では数平均分子量は、蒸気圧浸透圧法を用いて測定される。測定は、50℃のトルエン中の調査下の成分の濃度系列に関して、蒸気圧浸透圧計（Knauer製モデル10.00）を用いて、使用される計測器の実験的校正定数の定量的ための校正物質としてベンゾフェノンで実施した（E. Schroeder, G. Mueller, K. -F. Arndt, 「Leitfaden der Polymercharakterisierung」、Akademie-Verlag, Berlin, 47～54頁、1982に従って、ここでは、校正物質としてベンジルが使用されている）。

40

50

【0175】

好ましい化合物（v）は、二量体脂肪酸であり、または二量体脂肪酸中に存在する。反応生成物（R）の製造において、したがって、二量体脂肪酸が、化合物（v）として好ましくは、しかし排他的にはなく使用される。二量体脂肪酸（また、二量化脂肪酸または二量体酸として長く知られている）は、通常、および特に本発明の状況では、不飽和脂肪酸のオリゴマー形成によって製造する混合物である。二量体脂肪酸は、例えば、不飽和植物脂肪酸の触媒による二量体化によって製造でき、使用される出発材料はさらに特定すると不飽和 $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸である。該結合は、主にディールスアルダーメカニズムによって形成され、結果は、二量体脂肪酸を製造するのに使用される脂肪酸中の二重結合数および位置に応じて、カルボキシル基の間に脂環式、直鎖脂肪族、分枝脂肪族、ならびに C_6 芳香族炭化水素基を有する主に二量体生成物の混合物である。メカニズムおよび／または任意のそれに続く水素化に応じて、脂肪族基は、飽和または不飽和であってもよく、芳香族基の割合も変化してもよい。その結果、カルボン酸基の間の基は、例えば、24～44個の炭素原子を含む。製造のためには、18個の炭素原子を有する脂肪酸が優先的に使用され、それゆえ二量体生成物は、36個の炭素原子を有する。二量体脂肪酸カルボキシル基と連結する基は、好ましくは不飽和結合および芳香族炭化水素基を有さない。

10

【0176】

本発明の状況では、したがって、 C_{18} 脂肪酸が、製造において優先的に使用される。リノレン酸、リノール酸および／またはオレイン酸の使用が特に好ましい。

【0177】

20

反応レジームに応じて、上で特定されたオリゴマー形成は、主として二量体分子、しかし三量体分子およびモノマー分子および他の副生成物も含む混合物を生じさせる。精製は、典型的には蒸留によって実施される。市販の二量体脂肪酸は、一般に80質量%の二量体分子、最大19質量%までの三量体分子、および1質量%以下のモノマー分子、ならびに他の副生成物を含む。

【0178】

少なくとも90質量%まで、好ましくは少なくとも95質量%まで、最も好ましくは少なくとも98質量%までの二量体脂肪酸分子からなる二量体脂肪酸を用いることが好ましい。

【0179】

30

本発明の状況では、少なくとも90質量%の二量体分子、5質量%未満の三量体分子、ならびに5質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸を用いることが好ましい。95～98質量%の二量体分子、5質量%未満の三量体分子、ならびに1質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸の使用が特に好ましい。同様に、特に好ましく使用されるものは、少なくとも98質量%の二量体分子、1.5質量%未満の三量体分子、ならびに0.5質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸である。二量体脂肪酸中のモノマー、二量体および三量体分子、ならびに他の副生成物の割合は、例えば、ガスクロマトグラフィー（GC）によって測定することができる。その場合、GC分析に先立って、二量体脂肪酸を、三フッ化ホウ素法（DIN EN ISO 5509を参照されたい）を介して対応するメチルエステルに変換し、次いでGCを用いて分析する。

40

【0180】

したがって、本発明の文脈では「二量体脂肪酸」を基本的に特定するものは、これらの製造が、不飽和脂肪酸のオリゴマー形成を伴うものである。このオリゴマー形成は、換言すると、好ましくは少なくとも80質量%まで、より好ましくは少なくとも90質量%まで、さらに好ましくは少なくとも95質量%まで、さらに特定すると少なくとも98質量%まで主として二量体生成物を生じさせる。このようにして、オリゴマー形成は、正確に2個の脂肪酸分子を含む大部分が二量体生成物を生じさせるという事実は、この指摘を正当化し、この指摘は、どんな場合でも一般的なものである。したがって、「二量体脂肪酸」の関連する用語の代替の表現は、「二量化脂肪酸を含む混合物」である。したがって、

50

二量体脂肪酸の使用は、二官能性化合物（v）の使用を自動的に実行する。これは、本発明の文脈で選択される、二量体脂肪酸が、好ましくは化合物（v）として使用されるという記述も正当化する。このことは、化合物（v）は、二量体脂肪酸と称される混合物の明らかに主要な成分であるからである。したがって、二量体脂肪酸が化合物（v）として使用される場合、このことは、これらの化合物（v）が、上記のモノマーのおよび／または三量体分子および／または他の副生成物を有する対応する混合物の形態で使用されることを意味する。

【0181】

使用される二量体脂肪酸は、市販品として得ることができる。例には、Oleon製 Radiacid 0970、Radiacid 0971、Radiacid 0972、Radiacid 0975、Radiacid 0976、およびRadiacid 0977、Croda製 Pripol 1006、Pripol 1009、Pripol 1012、およびPripol 1013、BASF SE製 Empol 1008、Empol 1061、およびEmpol 1062、ならびにArizona Chemical製 Unidyme 10およびUnidyme TIが含まれる。

【0182】

他の好ましい化合物（v）は、二量体ジオールであり、または二量体ジオール中に存在する。二量体ジオールは、長い間公知であり、また、科学文献中で二量体脂肪アルコールと称されている。これらは、例えば、不飽和脂肪酸もしくはこれらのエステルオリゴマー形成、およびそれに続く酸もしくはエステル基の水素化によって、または不飽和脂肪アルコールのオリゴマー形成によって製造される混合物である。使用される出発材料は、不飽和C₁₂～C₂₂脂肪酸もしくはこれらのエステル、または不飽和C₁₂～C₂₂脂肪アルコールであってもよい。二量体ジオール中でヒドロキシル基に結合するヒドロカルビル基は、二量体脂肪酸カルボキシル基を分離させるヒドロカルビル基と同様に定義される。

【0183】

例えば、DE-1198348には、280℃超における、不飽和脂肪アルコールの塩基性アルカリ土類金属化合物による二量体化による二量体ジオールの製造が記載されている。

【0184】

二量体ジオールは、ドイツ特許公告公報DE-B-1768313に従って、上記のように二量体脂肪酸および／またはこれらのエステルの水素化によって製造することもできる。それに記載されている条件下、脂肪酸のカルボキシル基がヒドロキシル基に水素化されるだけでなく、二量体脂肪酸またはこれらのエステル中になお存在する二重結合も、部分的にまたは完全に水素化される。水素化の間は二重結合が完全に保存されるような方法で、水素化を実施することも可能である。この場合、不飽和の二量体ジオールが得られる。好ましくは、水素化は、二重結合が極めて実質的に水素化されるような方法で実施される。

【0185】

二量体ジオールを製造する別の方法は、国際特許出願第WO91/13918号に従って、不飽和アルコールを、ケイ質土／アルミナ触媒および塩基性アルカリ金属化合物の存在下で二量体化することが関与する。

【0186】

二量体ジオールを製造する説明された方法を問わず、C₁₈脂肪酸もしくはこれらのエステル、またはC₁₈脂肪アルコールから製造されてきた二量体ジオールを用いることが好ましい。このようにして、36個の炭素原子を有する二量体ジオールが主として形成される。

【0187】

上述の工業プロセスによって製造されてきた二量体ジオールは、常に様々な量の三量体トリオールおよび単官能性アルコールを有する。一般に、二量体分子の割合は、70質量

10

20

30

40

50

%を超えて、残りは、三量体分子およびモノマー分子である。本発明の状況では、これらの二量体ジオール、または90質量%超の二量体分子を有するより純粋な二量体ジオールを使用することが可能である。90～99質量%超の二量体分子を有する二量体ジオールが特に好ましく、今度は、これらの中でも、その二重結合および／または芳香族基が少なくとも一部が、または完全に水素化されている二量体ジオールが好ましい。「二量体ジオール」という関連する用語に関する代替の表現は、したがって「脂肪アルコールの二量体化によって製造することができる二量体を含む混合物」である。二量体ジオールの使用は、したがって、二官能性化合物(v)の使用を自動的に実行する。このことはまた、本発明の文脈で選択される、二量体ジオールが化合物(v)として使用されるという記述を正当化する。これはなぜなら、化合物(v)は、二量体ジオールと称される混合物の明らかに主要な成分であるからである。したがって、二量体ジオールが化合物(v)として使用される場合、これは、これらの化合物(v)が、上記のモノマーおよび／または三量体分子および／または他の副生成物との対応する混合物の形態で使用されることを意味する。

10

【0188】

好ましくは、二量体ジオールの平均ヒドロキシル官能性は、1.8～2.2であるべきである。

【0189】

本発明の状況では、したがって、上記の二量体脂肪酸から水素化によって製造することができる、二量体ジオールを使用することが特に好ましい。 ≥ 90 質量%の二量体分子、 ≤ 5 質量%の三量体分子、および ≤ 5 質量%のモノマー分子および他の副生成物からなり、ならびに／または1.8～2.2のヒドロキシル官能性を有する二量体ジオールが極めて好ましい。95～98質量%の二量体分子、5質量%未満の三量体分子、ならびに1質量%未満のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸から、水素化によって製造することができるジオールを使用することが特に好ましい。 ≥ 98 質量%の二量体分子、 ≤ 1.5 質量%の三量体分子、ならびに ≤ 0.5 質量%のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸から、水素化によって製造することができるジオールの使用が同様に特に好ましい。

20

【0190】

二量体ジオールを製造するために使用することができる二量体脂肪酸は、すでに上で説明したように、反応レジームによれば、脂肪族および可能性として芳香族の分子部分の両方を含む。脂肪族分子部分は、さらに直鎖および環式の部分に分けることができ、これは飽和または不飽和であってもよい。水素化を介して、芳香族および不飽和脂肪族の分子部分は、対応する飽和脂肪族の分子部分に変換させることができる。したがって、成分(v)として使用に適した二量体ジオールは、飽和または不飽和であってもよい。二量体ジオールは、好ましくは脂肪族、特に飽和脂肪族である。

30

【0191】

本発明の状況では、好ましくは飽和脂肪族の二量体脂肪酸のカルボン酸基の水素化によって製造することができる二量体ジオールを用いることが好ましい。

【0192】

≥ 98 質量%の二量体分子、 ≤ 1.5 質量%の三量体分子、ならびに ≤ 0.5 質量%のモノマー分子および他の副生成物からなる二量体脂肪酸から、水素化によって製造することができるジオールの使用が特に好ましい。

40

【0193】

より好ましくは、二量体ジオールは、DIN ISO 4629によって測定された、170～215 mg KOH/g、さらにより好ましくは195～212 mg KOH/gおよび特に200～210 mg KOH/gの水酸基価を有する。より好ましくは、二量体ジオールは、1500～5000 mPas、さらにより好ましくは1800～2800 mPasの粘度を有する(25℃、Brookfield、ISO 2555)。

【0194】

極めて特に好ましくは、使用するための二量体ジオールには、市販品、Uniqema

50

製 Pri pol (登録商標) 2030 および特に Pri opol (登録商標) 2033 または BASF SE 製 Sovermol (登録商標) 908 が含まれる。

【0195】

好ましい反応生成物 (R) は、二量体脂肪酸と、脂肪族、芳香脂肪族または芳香族のジヒドロキシ官能性化合物との反応によって製造することができる。脂肪族化合物は、非芳香族有機化合物である。脂肪族化合物は、直鎖状、環式または分岐であってもよい。化合物の可能な例は、2個のヒドロキシル基および脂肪族ヒドロカルビル基からなるものである。また可能なものは、2個のヒドロキシル基中に存在する酸素原子に加えて、酸素または窒素等のさらなるヘテロ原子、特に、例えば連結エーテルおよび／またはエステル結合の形態の酸素を含む化合物である。芳香脂肪族化合物は、脂肪族構造単位および芳香族構造単位の両方を含む化合物である。しかし、反応生成物 (R) は、二量体脂肪酸と脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物との反応によって製造されることが好ましい。

10

【0196】

脂肪族、芳香脂肪族または芳香族のジヒドロキシ官能性化合物は、好ましくは 120～6000 g/mol、特に好ましくは 200～4500 g/mol の数平均分子量を有する。

【0197】

数平均分子量の記載は、それによって、好ましいジヒドロキシ官能性化合物が、様々な大きなジヒドロキシ官能性分子の混合物であることを意味する。ジヒドロキシ官能性化合物は、好ましくはポリエーテルジオール、ポリエステルジオールまたは二量体ジオールである。

20

【0198】

本発明の状況では、二量体脂肪酸と、脂肪族、芳香脂肪族および／または芳香族、好ましくは脂肪族のジヒドロキシ官能性化合物が、0.7/2.3～1.6/1.7、好ましくは0.8/2.2～1.6/1.8 および最も好ましくは0.9/2.1～1.5/1.8 のモル比で相互に反応することが好ましい。過剰のヒドロキシル基の結果として、さらに低い酸価を有するヒドロキシ官能性反応生成物がそれによって得られる。過剰量の濃度を介して、反応生成物の分子量を制御することが可能である。ヒドロキシ官能性反応物のわずかな過剰のみが使用される場合、結果は、これに対応してより長鎖の生成物になる。なぜなら、この場合のみ存在する酸基の実質的な変換が保障されるからである。ヒドロキシ官能性反応物のより大きい過剰の場合、結果は、これに対応してより短鎖の反応生成物になる。反応生成物の数平均分子量も、当然、反応物、例えば、好ましくは脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物の分子量の影響を受ける。好ましい反応生成物の数平均分子量は、広範に変化してもよく、例えば、600～40000 g/mol、特に800～10000 g/mol、最も好ましくは1200～5000 g/mol である。

30

【0199】

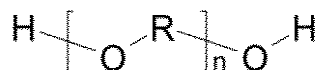
好ましい反応生成物は、直鎖状ブロックタイプ化合物 $A-(B-A)_n$ とも称されることがある。その場合、少なくとも1つのタイプのブロックは、化合物 (v) をベースとする。好ましくは、Bブロックは、二量体脂肪酸、即ち化合物 (v) をベースとする。Aブロックは、好ましくは脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物、特に好ましくは脂肪族ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールまたは二量体ジオールをベースとする。後者の場合は、個々の反応生成物は、したがって、相互に連結された化合物 (v) を排他的にベースとしている。

40

【0200】

極めて特に好ましい反応生成物 (R) は、二量体脂肪酸と、一般構造式 (I) の少なくとも1種の脂肪族ジヒドロキシ官能性化合物

【化 4】



(I)

〔式中、RはC₃～C₆アルキレン基であり、nは、式(I)の化合物が120～6000g/molの数平均分子量を有することに対応するように選択される〕

との反応によって製造することができ、二量体脂肪酸と式(I)の化合物は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、600～4000g/molの数平均分子量、および10mg KOH/g未満の酸価を有する。

10

【0201】

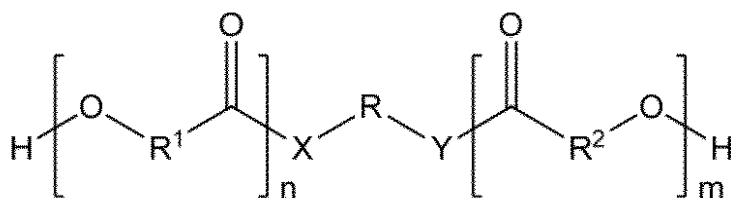
極めて特に好ましい実施形態において、nは、本明細書では、それによって式(I)の化合物が、450～2200g/mol、特に800～1200g/molの数平均分子量を有するように選択される。Rは、好ましくはC₃またはC₄アルキレン基である。Rは、より好ましくはイソプロピレン基またはテトラメチレン基である。最も好ましくは、式(I)の化合物は、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラヒドロフランである。二量体脂肪酸および式(I)の化合物は、本明細書では好ましくは、0.7/2.3～1.3/1.7のモル比で使用される。この実施形態において、得られる反応生成物は、1500～5000g/mol、好ましくは2000～4500g/mol、最も好ましくは2500～4000g/molの数平均分子量を有する。

20

【0202】

同様に、極めて特に好ましい反応生成物(R)を、二量体脂肪酸と一般構造式(II)の少なくとも1種のジヒドロキシ官能性化合物

【化 5】



(II)

30

〔式中、

Rは、2～10個の炭素原子を含む二価の有機基であり、

R¹およびR²は、それぞれ独立に、2～10個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキレン基であり、

XおよびYは、それぞれ独立に、O、SまたはNR³（式中、R³は、水素、または1～6個の炭素原子を有するアルキル基である）であり、

mおよびnは、式の化合物(II)が、450～2200g/molの数平均分子量を有することに対応して選択される〕

との反応によって製造することができ、

ここで、成分(a)および(b)は、0.7/2.3～1.6/1.7のモル比で使用され、得られる反応生成物は、1200～5000g/molの数平均分子量および10mg KOH/未満の酸価を有する。

40

【0203】

構造式(II)において、Rは、2～10個の炭素原子および好ましくは2～6個の炭素原子を含む二価の有機基である。R基は、例えば、脂肪族、芳香族または芳香脂肪族であってもよい。R基は、炭素原子および水素原子に加えてヘテロ原子、例えばOまたはNを含むこともできる。該基は、飽和または不飽和であってもよい。Rは、好ましくは2～10個の炭素原子を有する脂肪族基、より好ましくは2～6個の炭素原子を有する脂肪族基、最も好ましくは2～4個の炭素原子を有する脂肪族基である。例えば、R基は、C₂H₄、C₃H₆、C₄H₈またはC₂H₄-O-C₂H₄である。

50

【0204】

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、2～10個の炭素原子、好ましくは2～6個の炭素原子、より好ましくは3～5個の炭素原子を有する直鎖または分枝アルキレン基であり。これらの基は、好ましくは、炭素および水素のみを含む。

【0205】

構造式 (I I) の化合物において、すべての $n R^1$ 基およびすべての $m R^2$ 基は、同一であってもよい。しかし、異なる種類の R^1 および R^2 基が存在することも可能である。好ましくは、すべての R^1 および R^2 基は同一である。

【0206】

極めて特に好ましくは、 R^1 および R^2 は、 C_4 または C_5 アルキレン基、特に、テトラメチレンまたはペンタメチレン基である。本発明の極めて特に好ましい実施形態において、両方の基、 R^1 および R^2 はペンタメチレン基である。

【0207】

X および Y は、それぞれ独立に O、S または NR^3 (式中、 R^3 は、水素または1～6個の炭素原子を有するアルキル基である) である。好ましくは、X および Y は、それぞれ独立に O または NR^3 であり、より好ましくは、これらはそれぞれ独立に O および NH であり、最も好ましくは、X および Y は O である。

【0208】

指数 m および n は、構造式 (I I) の化合物が、 $450 \sim 2200 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $500 \sim 1400 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $500 \sim 1200 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有するようにそれに応じて選択される。

【0209】

一般構造式 (I) のポリエステルポリオールは、第1の経路によって製造することができ、この場合、化合物 $HX-R-YH$ が開始剤化合物となり、ヒドロキシカルボン酸 $HO-R^1-COOH$ および $HO-R^2-COOH$ のラクTONの開環重合によって、ヒドロキシ末端ポリエステル鎖が開始剤化合物上に重合される。第2の経路によって、先ず、例えば、ヒドロキシカルボン酸 $HO-R^1-COOH$ および $HO-R^2-COOH$ のラクTONの開環重合によって、またはヒドロキシカルボン酸 $HO-R^1-COOH$ および $HO-R^2-COOH$ の重縮合によって α -ヒドロキシ- γ -カルボキシ末端ポリエステルを製造することも当然可能である。次いで、 α -ヒドロキシ- γ -カルボキシ末端ポリエステルは、今度は、縮合反応によって化合物 $HX-R-YH$ と反応して、本発明により使用されるポリエステルジオールを得ることができる。

【0210】

対応する方法が、例えば、出願者 *Stamicarbon N. V.* のドイツ特許出願第 2234265 号「*Hydroxylendstaendige Polylactone*」〔ヒドロキシ末端ポリラクTON〕に記載されている。

【0211】

二量体脂肪酸および式 (I I) の化合物は、本明細書では好ましくは $0.7/2.3 \sim 1.3/1.7$ のモル比で使用される。この実施形態において、得られる反応生成物は、好ましくは $1200 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは $1200 \sim 4500 \text{ g/mol}$ 、最も好ましくは $1300 \sim 4500 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有する。

【0212】

同様に、極めて特に好ましい反応生成物 (R) を、二量体脂肪酸と二量体ジオールとの反応によって製造することができ、この場合は、二量体脂肪酸および二量体ジオールは、 $0.7/2.3 \sim 1.6/1.7$ のモル比で使用され、得られる反応生成物は、 $1200 \sim 5000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量および 10 mg KOH/g 未満の酸価を有する。

【0213】

好ましい二量体ジオールは、すでに上述した。本明細書では、二量体脂肪酸および二量体ジオールは、 $0.7/2.3 \sim 1.3/1.7$ のモル比で使用されることが好ましい。得られる反応生成物は、本明細書では、 $1200 \sim 5000 \text{ g/mol}$ 、好ましくは 13

10

20

30

40

50

00～4500 g/mol、極めて好ましくは1500～4000 g/molの数平均分子量を好ましくは有する。

【0214】

上記の観点から、反応生成物(R)は、化合物(v)の排他的な使用によって製造することができるということになる。例えば、上記の好ましい二量体脂肪酸および二量体ジオールの使用によって反応生成物を製造することが可能である。両方の化合物クラスは化合物(v)であるか、または両方の化合物クラスは二官能性化合物(v)を含む混合物である。しかし、化合物(v)、好ましくは二量体脂肪酸と他の有機化合物、特に構造式(I)および(II)のものととの反応によって、反応生成物(R)を製造することも同様に可能である。

10

【0215】

本発明の状況では、反応生成物の製造において、30～100モル%の少なくとも1種の化合物(v)を使用することが好ましい。排他的に化合物(v)が使用される場合、少なくとも2種の化合物(v)が使用されることは明らかである。

【0216】

反応生成物(R)の割合は、いずれの場合も着色された水性ベースコート材料(b. 2. 1)の総質量に対して、好ましくは0.1～15質量%、好ましくは0.5～12質量%、より好ましくは0.75～8質量%の範囲である。

【0217】

本発明の反応生成物は、一般に水性系中で難溶性である。したがって、反応生成物は、着色された水性ベースコート材料(b. 2. 1)の製造に好ましくは直接使用され、専ら製造の完了時の別の仕上げ用塗料組成物には添加しない。

20

【0218】

本発明により使用されるベースコート材料(b. 2. 1)は、好ましくは少なくとも1種の顔料を含む。顔料は、それ自体が公知の着色顔料および/または視覚効果顔料を意味するものと理解される。より好ましくは、顔料は、視覚効果顔料を含む。

【0219】

このような着色顔料および効果顔料は、当業者には知られており、例えば、Roempp-Lexikon Lacke und Druckfarben、Georg Thieme Verlag、Stuttgart、New York、1998、176および451頁に記載されている。「着色顔料(Coloring pigment)」と「着色顔料(Color pigment)」という用語は、「視覚効果顔料」と「効果顔料」という用語と同様に、交換可能である。

30

【0220】

好ましい効果顔料は、例えば、層状アルミニウム顔料、金青銅、酸化青銅および/または酸化鉄・アルミニウム顔料等の小板状の金属効果顔料、パールエッセンス、塩基性炭酸鉛、ビスマスオキシドクロリドおよび/または金属オキシド・雲母顔料等のパール光沢顔料、および/または層状黒鉛、層状酸化鉄、PVD膜からなる多層効果顔料および/または液晶ポリマー顔料等の他の効果顔料である。小板状の金属効果顔料、特に層状アルミニウム顔料が特に好ましい。

40

【0221】

典型的な着色顔料には、特に、二酸化チタン、ジンクホワイト、硫化亜鉛またはリトポン等の白色顔料；カーボンブラック、鉄マンガブラック、またはスピネルブラック等の黒色顔料；酸化クロム、酸化クロム水和物グリーン、コバルトグリーンもしくはウルトラマリングリーン、コバルトブルー、ウルトラマリブルーもしくはマンガブルー、ウルトラマリバイオレットもしくはコバルトバイオレットおよびマンガバイオレット、赤色酸化鉄、硫セレン化カドミウム、モリブデートレッドもしくはウルトラマリレッド；酸化鉄粉、ミックスドブラウン、スピネル相およびコランダム相もしくはクロムオレンジ；または黄色酸化鉄、ニッケルチタンイエロー、クロムチタンイエロー、硫化カドミウム、硫化カドミウム亜鉛、クロムイエローもしくはバナジン酸ビスマス等の有彩顔料等の無

50

機着色顔料が含まれる。

【0222】

顔料の割合は、いずれの場合も着色された水性ベースコート材料（b. 2. 1）の総質量に対して、好ましくは1. 0～40. 0質量%、好ましくは2. 0～20. 0質量%、より好ましくは5. 0～15. 0質量%の範囲内である。

【0223】

水性ベースコート材料（b. 2. 1）はまた、好ましくは、コポリマー（CP）以外、および反応生成物（R）以外に、結合剤として少なくとも1種のポリマー、特に、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアクリレートおよび／または挙げられたポリマーのコポリマー、特にポリウレタンポリアクリレートからなる群から選択される少なくとも1種のポリマーを含む。

10

【0224】

好ましいポリウレタン樹脂は、例えば、

- ー ドイツ特許出願第DE 1 9 9 4 8 0 0 4 A 1号、4頁19行～11頁29行（ポリウレタンプレポリマーB1）、
 - ー 欧州特許出願第EP 0 2 2 8 0 0 3 A 1号、3頁24行～5頁40行、
 - ー 欧州特許出願第EP 0 6 3 4 4 3 1 A 1号、3頁38行～8頁9行、または
 - ー 国際特許出願第WO 9 2 / 1 5 4 0 5号、2頁35行～10頁32行
- に記載されている。

【0225】

20

好ましいポリエステルは、例えば、DE 4 0 0 9 8 5 8 A 1のカラム6、53行～カラム7、61行、およびカラム10、24行～カラム13、3行に記載されている。

【0226】

好ましいポリウレタンーポリアクリレートコポリマーおよびこれらの製造が、例えば、WO 9 1 / 1 5 5 2 8 A 1、3頁21行～20頁33行、およびDE 4 4 3 7 5 3 5 A 1、2頁27行～6頁22行に記載されている。

【0227】

結合剤と言われているポリマーは、好ましくはヒドロキシ官能性である。好ましくは、水性ベースコート材料（b. 2. 1）は、少なくとも1種のコポリマー（CP）および少なくとも1種の反応生成物（R）に加えて、コポリマー（CP）以外の少なくとも1種のポリウレタンーポリアクリレートコポリマーを含む。

30

【0228】

結合剤としてのさらなるポリマー、好ましくは少なくとも1種のポリウレタンーポリアクリレートコポリマーの割合は、いずれの場合も着色された水性ベースコート材料（b. 2. 1）の総質量に対して、好ましくは1. 0～20. 0質量%、より好ましくは1. 5～15. 0質量%、特に好ましくは2. 0～10. 0質量%の範囲である。

【0229】

さらに、ベースコート材料（b. 2. 1）は、それ自体が公知の少なくとも1種の典型的な架橋剤を好ましくは含む。これは、架橋剤として、好ましくは少なくとも1種のアミノ樹脂および／またはブロックされたポリイソシアナート、好ましくはアミノ樹脂を含む。アミノ樹脂の中でも、特にメラミン樹脂が好ましい。

40

【0230】

架橋剤、特にアミノ樹脂および／またはブロックされたポリイソシアナート、より好ましくはアミノ樹脂、これらの中でも好ましくはメラミン樹脂の割合は、いずれの場合も着色された水性ベースコート材料（b. 2. 1）の総質量に対して、好ましくは0. 5～20. 0質量%、より好ましくは1. 0～15. 0質量%、特に好ましくは1. 5～10. 0質量%の範囲である。

【0231】

好ましくは、ベースコート材料（b. 2. 1）は、増粘剤をさらに含む。適した増粘剤は、層状ケイ酸塩の群からの無機増粘剤である。リチウムーアルミニウムーマグネシウム

50

シリカが特に適している。しかし、有機増粘剤に加えて、1種または複数の有機増粘剤を使用することも可能である。有機増粘剤は、好ましくは、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリレートコポリマー増粘剤、例えば、市販品 Rheovis AS S130 (BASF)、およびポリウレタン増粘剤、例えば、市販品 Rheovis PU 1250 (BASF) からなる群から選択される。使用される増粘剤は、上記ポリマー、例えば、好ましい結合剤とは異なる。層状ケイ酸塩の群からの無機増粘剤が好ましい。

【0232】

増粘剤の割合は、いずれの場合も着色された水性ベースコート材料 (b. 2. 1) の総質量に対して、好ましくは 0. 01 ~ 5. 0 質量%、好ましくは 0. 02 ~ 4 質量%、より好ましくは 0. 05 ~ 3. 0 質量% の範囲である。

10

【0233】

さらに、水性ベースコート材料 (b. 2. 1) はまた、少なくとも1種の添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤の例は、残留物なしにまたは実質的に残留物なしに、熱により分解することができる塩、物理的に、熱的におよび/または化学線により硬化性であり、すでに挙げられたポリマーと異なる結合剤としての樹脂、さらなる架橋剤、有機溶媒、反応性希釈剤、透明顔料、充填剤、分子分散体中に可溶性の染料、ナノ粒子、光安定剤、酸化防止剤、脱気剤、乳化剤、滑剤、重合禁止剤、フリーラジカル重合開始剤、接着促進剤、フロー調整剤、膜形成性助剤、垂れ調整剤 (SCA)、難燃剤、腐食抑制剤、ワックス、乾燥剤、殺生物剤、およびつや消し剤である。

20

【0234】

上述の種類に適した添加剤は、例えば

- ドイツ特許出願第 DE 19948004 A1 号、14 頁 4 行 ~ 17 頁 5 行、
- ドイツ特許第 DE 10043405 C1 号、カラム 5、パラグラフ [0031] ~

【0033】

から公知である。

【0235】

添加剤は、通例のおよび公知の量で使用される。例えば、添加剤の割合は、着色された水性ベースコート材料 (b. 2. 1) の総質量に対して、1. 0 ~ 40. 0 質量% の範囲であってもよい。

【0236】

本発明のベースコート材料の固体含量は、個々の事例の要求事項に従って変化してもよい。固体含量は、主として適用のため、さらに特定すると吹付け塗装のための所要の粘度によって左右され、当業者により自身の一般的な技術知識に基づいて、任意に少数の調査試験の支援を得てそのように調整することができる。

30

【0237】

ベースコート材料 (b. 2. 1) の固体含量は、好ましくは 5 ~ 70 質量%、より好ましくは 8 ~ 60 質量%、最も好ましくは 12 ~ 55 質量% である。

【0238】

固体含量 (不揮発性画分) とは、特定の条件下で蒸発された際の残渣として残存する質量分率を意味する。本明細書において、固体含量は、DIN EN ISO 3251 に合わせて測定される。これは、ベースコート材料を 130 °C で 60 分間蒸発させることによって実施される。

40

【0239】

別に指定された場合を除き、この試験方法は、例えば、ベースコート材料の様々な成分、例えば、ベースコート材料の総質量中の、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンポリアクリレートコポリマー、コポリマー (CP)、反応生成物 (R) または架橋剤の、割合を見出すまたは予め決めるために同様に使用される。ベースコート材料に添加させようとする、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンポリアクリレートコポリマー、コポリマー (CP)、反応生成物 (R) または架橋剤の分散体の固体含量が測定される。分散体の固体含量、およびベースコート材料中に使用される分散体の量を考慮に入れることによって、組成物全体

50

中の成分の割合を確認するまたは見出すことが可能である。

【0240】

本発明のベースコート材料は水性である。「水性」という表現は、この状況では当業者には知られている。この語句は、原則として、排他的に有機溶媒系ではない、即ち、その溶媒として排他的に有機系の溶媒を含まず、対照的に、その代わりに溶媒として水の有意の画分を含むベースコート材料を表す。本発明の目的では、「水性」は、好ましくは検討中の塗料組成物、さらに特定するとベースコート材料は、いずれの場合も存在する溶媒（即ち、水および有機溶媒）の総量に対して、少なくとも40質量%、好ましくは少なくとも45質量%、極めて好ましくは少なくとも50質量%の水の画分を有することを意味するものと理解されるべきである。これが好ましくは、いずれの場合も存在する溶媒の総量 10 に対して、水の画分は、40～95質量%、さらに特定すると45～90質量%、極めて好ましくは50～85質量%である。

【0241】

「水性」の同じ定義が、当然、本発明の文脈に記載されているすべての他の系、例えば、電着膜材料（e. 1）の水性特性またはコポリマー（CP）の水性分散体の水性特性にも当てはまる。

【0242】

本発明に使用されるベースコート材料（b. 2. 1）は、ベースコート材料の製造のための通例のおよび知られている、混合アセンブリおよび混合技術を用いて製造することができる。 20

【0243】

本発明の方法で使用される少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）は、ベースコート材料（b. 2. 1）に関して説明された、本発明に必須の特徴を有する。これは、より特定すると、少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）は、少なくとも1種のコポリマー（CP）を含む少なくとも1種の水性分散体を含むことを意味する。ベースコート材料（b. 2. 1）の説明中で記載された、すべての好ましい実施形態および特徴は、優先的に少なくとも1つのベースコート材料（b. 2. 2. x）に当てはまる。

【0244】

使用される2種のベースコート材料（b. 2. 2. x）が同一である、本発明の方法の段階（2. 2）の上記好ましい変形（a）において、両方のベースコート材料（b. 2. 2. x）は、明らかに、ベースコート材料（b. 2. 1）に関して記載されている本発明に必須の特徴を有する。この変形において、ベースコート材料（b. 2. 2. x）は、好ましくは上記のように効果顔料、特に薄層状アルミニウム顔料を含む。好ましい割合は、いずれの場合もベースコート材料の総質量に対して、2～10質量%、好ましくは3～8質量%である。しかし、ベースコート材料（b. 2. 2. x）は、他の顔料、即ち特に、有彩顔料を含んでもよい。 30

【0245】

本発明の方法の段階（2. 2）の上記好ましい変形（b）において、第1のベースコート材料（b. 2. 2. a）は、好ましくは最初に適用され、これは、予備着色ベースコート材料とも称される。第1のベースコート材料（b. 2. 2. a）は、次に続くベースコート膜のためのプライマーの機能を果たし、それによって、着色および／または効果を付与するその機能を最適に果たすことができる。 40

【0246】

変形（b）の第1の特定の実施形態において、この種の予備着色ベースコート材料は、本質的に有彩顔料および効果顔料を含まない。さらに特定すると、この種のベースコート材料（b. 2. 2. a）は、いずれの場合も着色された水性ベースコート材料の総質量に対して、2質量%未満、好ましくは1質量%未満の有彩顔料および効果顔料を含む。この種のベースコート材料（b. 2. 2. a）は、好ましくはこのような顔料を含まない。この実施形態において、予備着色ベースコート材料は、好ましくは黒色および／または白色 50

顔料、特に好ましくは両方の種類のこれらの顔料を含む。好ましくは、予備着色ベースコート材料は、いずれの場合もベースコート材料の総質量に対して、5～20質量%、好ましくは8～12質量%の白色顔料および0.05～1質量%、好ましくは0.1～0.5質量%の黒色顔料を含む。それからもたらされる灰色着色（これは、白色および黒色顔料の比を介して異なる白色度レベルに合わせることができる）は、次に続くベースコートの積層によって付与される着色および／または効果が、最適に呈示することができるように、次に続くベースコートの積層に対して、個々に調整可能な基体を構成する。該顔料は、当業者には公知であり、上にも説明されている。この場合、好ましい白色顔料は二酸化チタンであり、好ましい黒色顔料はカーボンブラックである。

【0247】

10

変形（b）のこの実施形態では、第2のベースコートのための、または第2のおよび第3のベースコートのためのベースコート材料は、変形（a）で説明されたベースコート材料（b. 2. 2. x）に関して述べたのと同じことが好ましくは当てはまる。さらに特定すると、ベースコート材料は、好ましくは効果顔料を含む。好ましくは効果顔料を含む予備着色ベースコート材料（b. 2. 2. x）および第2のベースコート材料（b. 2. 2. x）の両方は、ベースコート材料（b. 2. 1）に関して説明された、本発明に必須の特徴を満たさなければならない。当然、両方のベースコート材料（b. 2. 2. x）も、これらの特徴を満たすことができる。

【0248】

20

本発明の第2の特定の実施形態において、予備着色ベースコート材料（b. 2. 2. a）が、有彩顔料を含むことも可能である。この変形は、特に得られる多層塗装系が極めて鮮やかな色相、例えば非常に濃い赤色または黄色を有する場合の選択肢である。この場合、予備着色ベースコート材料（b. 2. 2. a）は、例えば、2～6質量%の割合の有彩顔料、特に赤色顔料および／または黄色顔料を、3～15質量%、好ましくは4～10質量%の白色顔料と好ましくは組み合わせて含む。続いて適用される、少なくとも1種のさらなるベースコート材料は、次いで、第1のベースコート材料（b. 2. 2. a）がこの場合もやはり予備着色のために役割を果たすように、説明された有彩顔料を含む。この実施形態においてもまた、任意の個々のベースコート材料（b. 2. 2. x）、これらの複数またはこれらのそれぞれは、ベースコート材料（b. 2. 1）に関して記載されているように、本発明に必須の特徴を満たすものであってもよい。

30

【0249】

本発明の方法の段階（2. 2）の上記好ましい変形（c）においてもまた、任意の個々のベースコート材料（b. 2. 2. x）、これらの複数またはこれらのそれぞれは、ベースコート材料（b. 2. 1）に関して記載されているように、本発明に必須の特徴を満たすものであってもよい。

【0250】

本発明の方法は、個別の硬化工程がない多層塗装系の製造を可能にする。このことにもかかわらず、本発明による方法の使用は、優れた耐衝撃性、特に石によるキズ耐性を有する多層塗装系をもたらす。

【0251】

40

塗装系の耐衝撃性または石によるキズ耐性は、当業者には知られている方法によって決定することができる。例えば、1つの選択肢は、DIN 55966-1の石によるキズの試験である。適切に処理された塗装系表面の損傷の程度に関する、したがって石によるキズ耐性の品質に関する評価は、DIN EN ISO 20567-1に従って実施することができる。

【0252】

本発明の方法は、個別の硬化工程がない多層塗装系の製造を可能にし、それにもかかわらず、本発明の方法の使用は、審美的品質の低下がない、対応するベースコートのより厚い膜厚を積層することもできるような、ピンホールに対する優れた安定性を有する多層塗装系をもたらす。

50

【0253】

ピンホールに対する安定性の品質は、原則としてピンホール限界およびピンホール数を用いて決定することができる。ピンホール限界およびその定量は、以下のように説明することができる。多層塗装系の積層において、透明仕上げ（透明コート）下に配置されるベースコート（これは、さらに、透明仕上げと個別にではなく、一緒に焼成される）の膜厚は変化する。この塗膜は、例えば、電着膜の頂上に直接配置された塗膜、および／または透明仕上げの直下に配置された塗膜であってもよい。ピンホールを形成する傾向は、導入としての詳述から、この塗膜の膜厚の増加に伴い増加するはずであることになる。なぜなら、対応してより多くの量の空気、有機溶媒および／または水が塗膜から逸散する必要があるからである。ピンホールがそこからはっきり見えるこの塗膜の膜厚は、ピンホール限界と称される。ピンホール限界がより厚いほど、当然ピンホールに対する安定性の品質がより良好である。所与の膜厚に対するピンホール数はまた、当然ピンホールに対する安定性の品質の表現である。

10

【0254】

本発明を、実施例によって以下に例示する。

【実施例】

【0255】

使用される個々の成分および試験方法の詳述

【0256】

二量体脂肪酸

20

使用される二量体脂肪酸は、1.5質量%未満の三量体分子、98質量%の二量体分子および0.3質量%未満の脂肪酸（モノマー）を含む。二量体脂肪酸は、リノレン酸、リノール酸およびオレイン酸をベースとして製造される（Croda製、Pripol（商標）1012-LQ-（GD））。

【0257】

ポリエステル（P1）

DE4009858Aのカラム16、37～59行の実施例Dにより製造した。ポリエステルの対応する溶液は、溶媒としてブタノールではなくブチルグリコールを用いて（存在する溶媒は、主にブチルグリコールおよび水であることを意味する）、60質量%の固体含量を有する。

30

【0258】

グラフトコポリマー（GCP1）

ポリウレタン系のグラフトコポリマーはDE19948004-A1（27頁、実施例2）に従って製造し、固体含量を水で32.5質量%に調整した。

【0259】

数平均分子量の定量

数平均分子量を蒸気圧浸透圧法で測定した。測定は、50℃のトルエン中の調査下の成分の濃度系列に関して、蒸気圧浸透圧計（Knauer製モデル10.00）を用いて、使用される計測器の実験的校正定数の定量のための校正物質としてベンゾフェノンで実施した（E. Schroeder、G. Mueller、K.-F. Arndt、「Leitfaden der Polymercharakterisierung」、Akademie-Verlag、Berlin、47～54頁、1982に従って、ここでは、校正物質としてベンジルが使用されている）。

40

【0260】

本発明により使用される反応生成物（R）の製造

固定攪拌機、温度計、凝縮器、オーバーヘッド温度測定用温度計および水分離器を備えた4lステンレス鋼反応器中で、2000.0gの直鎖状ジオール性PolyTHF1000（2モル）、579.3gの二量体脂肪酸（1モル）および51gのシクロヘキサンを、2.1gのジ-n-ブチルスズオキシド（Chemtura製Axion（登録商標）CS 2455）の存在下で100℃まで加熱した。加熱を凝縮（condensat

50

ion) の開始まで緩やかに続けた。85℃の最大オーバーヘッド温度で、次いで、加熱を220℃まで上昇させて続けた。反応の進行を酸価の定量を介して監視した。 $\leq 3 \text{ mg KOH/g}$ の酸価に達した場合、まだ存在するシクロヘキサンを減圧蒸留によって除去した。粘性の樹脂が得られた。

【0261】

凝縮液 (condensate) (水) の量: 34.9 g

酸価: 2.7 mg KOH/g

固体含量 (130℃で60分): 100.0%

分子量 (蒸気圧浸透圧法):

Mn: 2200 g/mol

粘度: 5549 mPa s、

(Brookfield製回転粘度計、モデルCAP 2000+、スピンドル3、せん断速度: 1333 s^{-1} を用いて23℃で測定した)

【0262】

本発明により使用されるコポリマー (CP) の製造

コポリマー (CP) または前記ポリマーを含む水性分散体を、以下に示すように製造した。

【0263】

a) α -メチルスチリル含有ポリウレタンの分散体を、トリメチロールプロパンの追加の使用、および得られる分散体が35.1質量%ではなくわずか29%の固体含量であることを除いて、特許DE 19948004 B4、27頁、実施例1、「Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyurethans (B)」[「本発明のポリウレタン (B) の製造」]、に基づいて製造した。特許DE 19948004 B4、製造例1に挙げられた付加物 (B2) をベースとし、付加物をジエタノールアミンではなくモノエタノールアミンで製造した。

【0264】

この目的のために、攪拌機、内部温度計、還流凝縮器および電気ヒーターを備えた反応容器に、窒素下、最初に20℃で200.0質量部のメチルエチルケトン、800.0質量部のN-メチルピロリドンおよび221.3質量部のモノエタノールアミン (BASFS E製) を仕込んだ。この混合物に、778.7質量部の、20.4質量%のイソシアナートのイソシアナート含量を有する1-(1-イソシアナト-1-メチルエチル)-3-(1-メチルエチニル)ベンゼン (Cytac製、TMI (登録商標) (META) Unsaturated Aliphatic Isocyanate) を、反応温度が40℃を超さないように、1時間半にわたって滴下で添加した。得られた反応混合物を、遊離のイソシアナート基がもはや検出されなくなるまで攪拌した。その後、反応混合物を、200 ppmのヒドロキノンで安定化した。

【0265】

このようにして製造された説明された付加物の溶液の理論固体含量は、50質量%であった。

【0266】

次いで、攪拌機、内部温度計、還流凝縮器および電気ヒーターを備えた別の反応容器中で、431.7質量部の直鎖状ポリエステルポリオールおよび69.7質量部のジメチロールプロピオン酸 (GEO Speciality Chemicals製) を、窒素下、355.8質量部のメチルエチルケトンおよび61.6質量部のN-メチルピロリドン中に溶解した。予め、直鎖状ポリエステルポリオールを、二量体脂肪酸 (Uniqema製、Prisol (登録商標) 1012、イソフタル酸 (BP Chemicals製) およびヘキサン-1, 6-ジオール (BASFS E製) (出発材料の質量比: 二量体脂肪酸対イソフタル酸対ヘキサン-1, 6-ジオール = 54.00:30.02:15.98) から製造し、73 mg KOH/g 固体の水酸基価および1379 g/molの数平均モル質量を有していた。得られた溶液に45℃で添加されたものは、288.6質量部の

10

20

30

40

50

、37.75質量%のイソシアナート含量を有するイソホロンジイソシアナート（BASF SE製Basonat（登録商標）I）であった。発熱性反応が弱まった後、反応混合物を攪拌しながら80℃まで徐々に加熱した。攪拌を溶液のイソシアナート含量が3.2質量%で一定になるまでこの温度で続けた。その後、反応混合物を65℃まで冷却し、85.2質量部の上記付加物を21.8質量部のトリメチロールプロパン（BASF SE製）と一緒に添加した。得られた反応混合物を、溶液のイソシアナート含量が1.0質量%に減少するまで65℃で攪拌した。今度は、22.2質量%のジエタノールアミン（BASF SE製）を添加し、イソシアナート基の含量を、遊離のイソシアナート基がもはや検出されなくなるまで監視した。得られた溶解されたポリウレタンを、139.7質量部のメトキシプロパノールおよび43.3質量部のトリエチルアミン（BASF SE製）と混合した。アミンの添加の30分後、溶液の温度を60℃まで低下させ、その後、攪拌しながら、1981質量部の脱イオン水を30分間にわたって添加した。減圧下、得られた分散体からメチルエチルケトンで60℃で蒸留して除去した。その後、溶媒および水のいずれの減少も補った。

【0267】

このようにして得られた α -メチルスチリル含有ポリウレタンの分散体は、29.0質量%の固体含量を有し、酸価は34.0mg KOH/g固体であり、pHは7.0であった（23℃で測定した）。

【0268】

b) 本発明のコポリマー（CP）の水性一次分散体を製造するために、1961.2質量部の、a)による α -メチルスチリル含有ポリウレタン分散体を、窒素雰囲気下40.0質量部のメトキシプロパノール（ポリウレタンに対して0.07%）および686.5質量部の脱イオン水で希釈し、80℃まで加熱した。反応器の内容物を80℃まで加熱した後、35.7質量部の脱イオン水に溶解した、0.6質量部のアンモニウムペルオキシ二硫酸を、常圧下反応器中に導入した。続いて、攪拌を続けながら、301.6質量部のメタクリル酸メチル、261.6質量部のn-ブチルアクリレート、5.6質量部のアリルメタクリレート（総ビニルモノマーに対して0.87モル%）および134.9質量部のN-メチルピロリドンの混合物を、5時間にわたって均質に添加した。モノマー混合物の添加の開始とともに、1.1質量部のアンモニウムペルオキシ二硫酸の71.3質量部の脱イオン水中の溶液を同様に5時間内に添加した。

【0269】

フリーラジカル重合の間、30分毎に遊離のモノマーの含量を、ガスクロマトグラフィー（GC）（GC：一度、ポリエチレングリコール相を有する50mシリカキャピラリーカラムにより、一度、ポリジメチルシロキサン相を有する50mシリカキャピラリーカラムによる、キャリアガス：ヘリウム、スプリットインジェクター150℃、オープン温度40～220℃、水素炎イオン化検出器、検出器温度275℃、内部標準：イソブチルアクリレート）を用いて測定し、0.5質量%の、分散体に対する最も高い総モノマー含量が、30分後に見られた（重合に使用されるオレフィン性不飽和モノマーの総量に対して3.1質量%）。モノマーおよび開始剤の計量添加の同時の終点の後、得られた反応混合物を、80℃でさらに1時間攪拌し、次いで室温まで冷却した。

【0270】

得られたコポリマーの一次分散体は、非常に優れた貯蔵安定性を有していた。その固体含量は32.5質量%であり、酸価は18.8mg KOH/g固体であり、そのpHは7.0であった。光子相関分光法による粒径（z平均（値））は96nmであった。ガスクロマトグラフィー（GC：一度、ポリエチレングリコール相を有する50mシリカキャピラリーカラムにより、一度、ポリジメチルシロキサン相を有する50mシリカキャピラリーカラムによる、キャリアガス：ヘリウム、スプリットインジェクター250℃、オープン温度40～220℃、水素炎イオン化検出器、検出器温度275℃、内部標準：n-ブチルピロリドン）により、2.7質量%のメトキシプロパノールおよび5.7質量%のN-メチルピロリドンの含量が見出された。

【0271】

凍結乾燥したポリマーのテトラヒドロフランによる抽出後、ゲル含量は、重量測定によって80.3質量%であることが見出された。この目的ために、分散体を凍結乾燥し、凍結乾燥したポリマーの質量を測定し、次いでポリマーを過剰のテトラヒドロフラン（テトラヒドロフラン対凍結乾燥したコポリマーの比＝300：1）中で、25℃で24時間抽出した。不溶性含量（ゲル含量）を単離し、空気循環オープン中で50℃において4時間乾燥し、次いで再秤量した。

【0272】

着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料1の製造

表Aの「水相」として列挙された成分を、提示された順と一緒に混ぜ合わせて、水性混合物を形成した。次の工程で、「有機相」として列挙された成分から有機混合物を製造した。有機混合物を水性混合物に添加した。次いで、組み合わせた混合物を10分間攪拌し、脱イオン水およびジメチルエタノールアミンを用いて、8のpH、および回転粘度計（Mettler-Toledo製Rheomat RM 180計測器）で23℃において測定された、1000s⁻¹のせん断荷重下で58mPasのスプレー粘度に調整した。

【0273】

【表1】

表A:水系ベースコート材料1

成分	質量部
水相	
3%Na-Mg層状ケイ酸塩溶液	27
脱イオン水	15.9
ブチルグリコール	3.5
ポリウレタン修飾ポリアクリラート;DE4437535A1の7頁55行～8頁23行により製造された	2.4
Rheovis(登録商標)PU 1250(BASF)の50質量%溶液、レオロジー調整剤	0.2
ポリエステル1(P1)	2.5
TMDD(BASF)	1.2
メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(BASF SE製Luwipal 052)	4.7
水中の10%ジメチルエタノールアミン	0.5
グラフトコポリマー(CP)	19.6
イソプロパノール	1.4
Altana製Byk-347(登録商標)	0.5
BASF SE製Pluriol(登録商標)P 900	0.3
BASF SE製Tinuvin(登録商標)384-2	0.6
BASF SE製Tinuvin 123	0.3
カーボンブラックペースト	4.3
青色ペースト	11.4
雲母分散体	2.8
有機相	
Altana-Eckartから入手可能な、アルミニウム顔料	0.3
ブチルグリコール	0.3
グラフトコポリマー(CP)	0.3

【0274】

青色ペーストの製造

青色ペーストを、69.8質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造されたアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、12.5質量部のPalio gen（登録商標）Blue L 6482、1.5質量部のジメチルエタノールアミン（脱塩水中10%）、1.2質量部の市販のポリエーテル（BASF SE製Pluri ol（登録商標）P900）および15質量部の脱イオン水から製造した。

【0275】

カーボンブラックペーストの製造

カーボンブラックペーストを、25質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造された、アクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、10質量部のカーボンブラック、0.1質量部のメチルイソブチルケトン、1.36質量部のジメチルエタノールアミン（脱塩水中10%）、2質量部の市販のポリエーテル（BASF SE製Pluri ol（登録商標）P900）および61.45質量部の脱イオン水から製造した。

10

【0276】

雲母分散体の製造

雲母分散体を、1.5質量部のグラフトコポリマー（CP）および1.3質量部の市販の雲母、Merck製Mearlin Ext. Fine Violet 539Vを、攪拌機ユニットを用いて混合することによって製造した。

【0277】

着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料2の製造

20

水系ベースコート材料2を、グラフトコポリマー（CP）ではなくグラフトコポリマー（GCP1）を用いたこと以外は、表Aと同じように製造した。また、使用される雲母分散体の製造においても、グラフトコポリマー（CP）ではなくグラフトコポリマー（GCP1）を使用した。

【0278】

着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料3の製造

水系ベースコート材料3を、グラフトコポリマー（CP）ではなくグラフトコポリマー（GCP1）を用いたこと、およびポリエステルP1ではなく反応生成物（R）を用いたこと以外は、表Aと同じように製造した。また、使用される雲母分散体の製造においても、グラフトコポリマー（CP）ではなくグラフトコポリマー（GCP1）を使用した。

30

【0279】

着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明の水系ベースコート材料I1の製造

水系ベースコート材料I1を、ポリエステルP1ではなく反応生成物（R）を用いたこと以外は、表Aと同じように製造した。

【0280】

【表2】

表B:水系ベースコート材料1～3とIIの比較

40

	結合剤1	結合剤2
水系ベースコート材料1	グラフトコポリマー(CP)	ポリエステル(P1)
水系ベースコート材料2	グラフトコポリマー(GCP1)	ポリエステル(P1)
水系ベースコート材料3	グラフトコポリマー(GCP1)	反応生成物(R)
水系ベースコート材料II	グラフトコポリマー(CP)	反応生成物(R)

【0281】

水系ベースコート材料1～3と水系ベースコート材料I1の間の比較

ピンホール限界およびピンホール数を決定するために、以下の一般的な方法によって、多層塗装系を製造した。

50

【0282】

塗装後の膜厚の差異が測定できるように、寸法30×50cmの陰極電着塗装鋼シートの長軸方向の一端上に、接着剤のストリップを付与した。水系ベースコート材料を、ウェッジ型に静電的に適用した。得られた水系ベースコート膜を、室温で1分間フラッシュオフし、次いで70℃の空気循環オープン中で10分間乾燥した。通例の2成分透明仕上げ材料（透明コート材料）を乾燥された水系ベースコート膜に適用した。得られた透明仕上げ膜を室温で20分間フラッシュオフした。続いて、水系ベースコート膜および透明仕上げ膜を140℃の空気循環オープン中で20分間硬化させた。得られたウェッジ型の多層塗装系中のピンホールの目視評価後、ピンホール限界の膜厚を決定した。結果は、表1に見出すことができる。

10

【0283】

【表3】

表1:水系ベースコート材料1～3および水系ベースコート材料IIに対するピンホール限界およびピンホール数

WBM	ピンホール限界 (マイクロメートル)	ピンホール数
1	23	14
2	15	84
3	25	9
II	38	1

20

【0284】

結果は、本発明の結合剤の組合せの使用は、水系ベースコート材料1～3に比較して明確にピンホール限界を増加させ、同時にピンホール数を減少させることを確証する。

【0285】

非着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料4の製造

表Bの「水相」として列挙された成分を、提示された順に一緒に混ぜ合わせて、水性混合物を形成した。次の工程において、有機混合物を「有機相」として列挙された成分から製造した。有機混合物を水性混合物に添加した。次いで組み合わせた混合物を10分間攪拌し、脱イオン水およびジメチルエタノールアミンを用いて、8のpHに、および回転粘度計（Mettler-Toledo製Rheomat RM 180計測器）により23℃で測定された、1000s⁻¹のせん断荷重下で58mPasのスプレー粘度に調整した。

30

【0286】

【表 4】

表C:水系ベースコート材料4

成分	質量部
水相	
3%Na-Mg層状ケイ酸塩溶液	18.5
脱イオン水	5.6
ブチルグリコール	4.48
ポリウレタン修飾ポリアクリラート;DE4437535A1の7頁55行～8頁23行により製造された	
Rheovis(登録商標)PU 1250(BASF)の50質量%溶液、レオロジー調整剤	
ポリエステル(P1)	1.68
TMDD(BASF)	1.12
メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(Cytec製Cymel 203)	5.6
水中の10%ジメチルエタノールアミン	0.56
グラフトコポリマー(CP)	28.16
トリイソブチルホスファート	1.7
2-エチルヘキサノール	0.9
1-プロポキシ-2-プロパノール	1.5
Exxon Mobile製Isopar L	0.9
Shell製ソルベントナフサ160/180	0.6
BASF SE製Pluriol(登録商標)P 900	0.6
白色ペースト	26.5
カーボンブラックペースト	1.6

【0287】

白色ペーストの製造

白色ペーストを、43質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造されたアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、50質量部のチタンルチル2310、3質量部の1-プロポキシ-2-プロパノールおよび4質量部の脱イオン水から製造した。

【0288】

カーボンブラックペーストの製造

カーボンブラックペーストを、25質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造されたアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、10質量部のカーボンブラック、0.1質量部のメチルイソブチルケトン、1.36質量部のジメチルエタノールアミン（脱塩水中10%）、2質量部の市販のポリエーテル（BASF SE製Pluriol（登録商標）P900）および61.45質量部の脱イオン水から製造した。

【0289】

着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料5の製造

水系ベースコート材料5を、グラフトコポリマー（CP）ではなくグラフトコポリマー（GCP1）を用いたこと以外は、表Cと同じように製造した。

【0290】

着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料6の製造

水系ベースコート材料6を、グラフトコポリマー（CP）ではなくグラフトコポリマー（GCP1）、およびポリエステルP1ではなく反応生成物（R）を用いたこと以外は、表Cと同じように製造した。

【0291】

着色付与塗膜として陰極電着膜に直接適用することができる、本発明の水系ベースコート材料I2の製造

水系ベースコート材料I2を、ポリエステル(P1)ではなく反応生成物(R)を用いたこと以外は、表Cと同じように製造した。

【0292】

【表5】

表D:水系ベースコート材料4～6およびI2の結合剤組成

	結合剤1	結合剤2
水系ベースコート材料4	グラフトコポリマー(CP)	ポリエステル(P1)
水系ベースコート材料5	グラフトコポリマー(GCP1)	ポリエステル(P1)
水系ベースコート材料6	グラフトコポリマー(GCP1)	反応生成物(R)
水系ベースコート材料I2	グラフトコポリマー(CP)	反応生成物(R)

10

【0293】

着色付与塗膜として水系ベースコート材料4～6およびI2に直接適用することができる、水系ベースコート材料7の製造

【0294】

【表 6】

表E:水系ベースコート材料7

成分	質量部
水相	
3%Na-Mg層状ケイ酸塩溶液	20.35
脱イオン水	17.27
ブチルグリコール	2.439
ポリウレタン修飾ポリアクリラート;DE4437535A1の7頁55行～8頁23行により製造された	2.829
Rheovis(登録商標)PU 1250(BASF)の50質量%溶液、レオロジー調整剤	0.234
3質量%のRheovis(登録商標)AS S130水性溶液;水中のレオロジー調整剤、BASFから入手可能	4.976
TMDD(BASF)	1.317
メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(Cytec製Cymel(登録商標)1133)	3.512
水中の10%ジメチルエタノールアミン	1.356
ポリウレタン分散体、WO92/15405(14頁13行～15頁28行)に従って製造した	24.976
イソプロパノール	1.659
Altana製BYK-347(登録商標)	0.537
BASF SE製Pluriol(登録商標)P 900	0.39
2-エチルヘキサノール	1.854
トリイソブチルホスファート	1.151
King Industries製Nacure(登録商標)2500	0.39
BASF SE製Tinuvin(登録商標)384-2	0.605
BASF SE製Tinuvin 123	0.39
青色ペースト	0.605
有機相	
アルミニウム顔料1、Altana-Eckartから入手可能	4.585
アルミニウム顔料2、Altana-Eckartから入手可能	0.907
ブチルグリコール	3.834
ポリエステル;DE-A-4009858のカラム16、37～59行、実施例Dにより製造された	3.834

【0295】

青色ペーストの製造

青色ペーストを、69.8質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造されたアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、12.5質量部のPallogen(登録商標)Brue L 6482、1.5質量部のジメチルエタノールアミン(脱塩水中10%)、1.2質量部の市販のポリエーテル(BASF SE製Pluriol(登録商標)P900)および15質量部の脱イオン水から製造した。

【0296】

水系ベースコート材料4～6と水系ベースコート材料I2の間の比較

ピンホール限界およびピンホール数を決定するために、以下の一般的な方法によって、多層塗装系を製造した。

【0297】

塗装後の膜厚の差異が測定できるように、寸法30×50cmの陰極電着塗装鋼シートの長軸方向の一端上に、接着剤のストリップが付与された。水系ベースコート材料4～6およびI2を、ウェッジ型に静電的に適用した。続いて、この構造物を室温で4分間フ

ラッシュオフした。

【0298】

この時間後、水系ベースコート材料7を、12～14 μm の膜厚で適用し、室温で4分間フラッシュオフし、次いで70℃の空気循環オープン中で10分間乾燥した。通例の2成分透明仕上げ材料を乾燥された水系ベースコート膜に適用した。得られた透明仕上げ膜を室温で20分間フラッシュオフした。続いて、水系ベースコート膜および透明仕上げ膜を、140℃の空気循環オープン中で20分間硬化した。得られたウエッジ型の多層塗装系のピンホールの目視評価の後、ピンホール限界の膜厚を決定した。結果（ピンホールをそこから検出することができる水系ベースコート4～6およびI2の膜厚のみを報告する）は、表2に見出すことができる。

10

【0299】

【表7】

表2:水系ベースコート材料4～6および水系ベースコート材料I2に対するピンホール限界およびピンホール数

WBM	ピンホール限界 (マイクロメートル)	ピンホール数
4	22	31
5	17	165
6	23	9
I2	>35	なし

20

【0300】

結果は、本発明の結合剤の組合せの使用は、水系ベースコート材料4～6に比較してピンホール限界を明確に増加させ、同時に、ピンホール数を減少させ、得られたウエッジの最大膜厚までピンホールの発生を防止することを示す。

【0301】

非着色付与塗膜として水系ベースコート材料9～11およびI3の直接下に適用することができる、水性ベースコート材料8の製造

【0302】

30

【表 8】

表F:水系ベースコート材料8

成分	質量部
水相	
3%Na-Mg層状ケイ酸塩溶液	14
脱イオン水	16
ブチルグリコール	1.4
ポリエステル(P1)	2.3
3質量%のRheovis(登録商標)AS S130水性溶液;水中のレオロジー調整剤、BASFから入手可能	6
TMDD(BASF)	1.6
メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(Cytec製Cymel(登録商標)1133)	5.9
水中の10%ジメチルエタノールアミン	0.4
ポリウレタン分散体、WO92/15405(14頁13行～15頁28行)に従って製造した	20
2-エチルヘキサノール	3.5
トリイソブチルホスファート	2.5
King Industries製Nacure(登録商標)2500	0.6
白色ペースト	24
カーボンブラックペースト	1.8

10

20

【0303】

カーボンブラックペーストの製造

カーボンブラックペーストを、25質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造されたアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、10質量部のカーボンブラック、0.1質量部のメチルイソブチルケトン、1.36質量部のジメチルエタノールアミン（脱塩水中10%）、2質量部の市販のポリエーテル（BASF SE製Pluriol（登録商標）P900）および61.45質量部の脱イオン水から製造した。

【0304】

白色ペーストの製造

白色ペーストを、43質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造されたアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、50質量部のチタンルチル2310、3質量部の1-プロポキシ-2-プロパノールおよび4質量部の脱イオン水から製造した。

30

【0305】

着色付与塗膜として水系ベースコート材料8に直接適用することができる、本発明ではない水性ベースコート材料9の製造

【0306】

【表 9】

表G:水系ベースコート材料9

成分	質量部
水相	
3%Na-Mg層状ケイ酸塩溶液	24.4
脱イオン水	15
ブチルグリコール	1.7
ポリウレタン修飾ポリアクリラート;DE4437535A1の7頁55行～8頁23行により製造された	3.7
ポリエステル(P1)	5
Rheovis(登録商標)PU1250(BASF)の50質量%溶液、レオロジー調整剤	0.2
3質量%のRheovis(登録商標)AS S130水性溶液;水中のレオロジー調整剤、BASFから入手可能	3.6
TMDD(BASF)	2
メラミン-ホルムアルデヒド樹脂(BASF SE製Luwipal 052(登録商標))	6.9
水中の10%ジメチルエタノールアミン	0.4
グラフトコポリマー(CP)	13.4
BASF SE製Tinuvin(登録商標)384-2	1
BASF SE製Tinuvin 123	0.5
青色ペースト	0.7
有機相	
アルミニウム顔料1、Altana-Eckartから入手可能	5.6
アルミニウム顔料2、Altana-Eckartから入手可能	1.2
ブチルグリコール	8
グラフトコポリマー(CP)	6.7

【0307】

青色ペーストの製造

青色ペーストを、69.8質量部の、国際特許出願第WO91/15528号により製造されたアクリル化ポリウレタン分散体、結合剤分散体A、12.5質量部のPallogen(登録商標)Brue L 6482、11.5質量部のジメチルエタノールアミン(脱塩水中10%)、1.2質量部の市販のポリエーテル(BASF SE製Pluriol(登録商標)P900)および15質量部の脱イオン水から製造した。

【0308】

着色付与塗膜として水系ベースコート材料8に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料10の製造

水性ベースコート材料10を、グラフトコポリマー(CP)ではなくグラフトコポリマー(GCP1)を用いたこと以外は表Gと同じように製造した。

【0309】

着色付与塗膜として水系ベースコート材料8に直接適用することができる、本発明ではない水系ベースコート材料11の製造

水性ベースコート材料11を、グラフトコポリマー(CP)ではなくグラフトコポリマー(GCP1)を用いたこと、およびポリエステルP1ではなく反応生成物(R)を用いたこと以外は、表Gと同じように製造した。

【0310】

着色付与塗膜として水系ベースコート材料8に直接適用することができる、本発明の水系ベースコート材料I3の製造

水系ベースコート材料 I 3 を、ポリエステル P 1 ではなく反応生成物 (R) を用いたこと以外は、表 G と同じように製造した。

【0311】

【表10】

表H:水系ベースコート材料9～11およびI3の結合剤組成

	結合剤1	結合剤2
水系ベースコート材料9	グラフトコポリマー(CP)	ポリエステル(P1)
水系ベースコート材料10	グラフトコポリマー(GCP1)	ポリエステル(P1)
水系ベースコート材料11	グラフトコポリマー(GCP1)	反応生成物(R)
水系ベースコート材料I3	グラフトコポリマー(CP)	反応生成物(R)

10

【0312】

水系ベースコート材料 9～11 と水系ベースコート材料 I 3 の間の比較

ピンホール限界およびピンホール数を決定するために、以下の一般的な方法によって、多層塗装系を製造した。

【0313】

塗装後の膜厚の差異が測定できるように、寸法 30×50 cm の陰極電着塗装鋼シートの長軸方向の一端上に、接着剤のストリップが付与された。水系ベースコート材料 8 を、16～18 μm の膜厚で適用した。続いて、この構造物を室温で4分間フラッシュオフした。

20

【0314】

水系ベースコート材料 9～11 および I 3 をそれぞれ、ウェッジ型に静電的に適用し、室温で4分間フラッシュオフし、次いで、70℃の空気循環オープン中で10分間乾燥した。通例の2成分透明仕上げ材料を乾燥された水系ベースコート膜に適用した。得られた透明仕上げ膜を室温で20分間フラッシュオフした。続いて、水系ベースコート膜および透明仕上げ膜を、140℃の空気循環オープン中で20分間硬化した。得られたウェッジ型の多層塗装系のピンホールの目視評価後、ピンホール限界の膜厚を決定した。結果（ピンホールをそこから検出することができる、水系ベースコート 9～11 および I 3 の膜厚のみを報告する）を、表 3 に見出すことができる。

【0315】

30

【表11】

表3:水系ベースコート材料9～11および水系ベースコート材料I3に対するピンホール限界およびピンホール数

WBM	ピンホール限界 (マイクロメートル)	ピンホール数
9	16	5
10	11	41
11	19	9
I3	>24	なし

40

【0316】

結果は、結合剤の本発明の組合せを使用すると、水系ベースコート材料 9～11 に比較してピンホール限界を明確に増加させ、同時に、ピンホール数を減少させ、得られたウェッジの最大膜厚までピンホールの発生を防止することを示す。

【図面の簡単な説明】

【0317】

【図1】金属基材 (S) 上に配置され、硬化された電着膜 (E. 1) およびベースコート (B. 2. 1) ならびに透明仕上げ (K) を含み、これらが一緒に硬化されている、本発明の多層塗装系 (M) の概略の構成図である。

【図2】金属基材 (S) 上に配置され、硬化された電着膜 (E. 1)、2つのベースコー

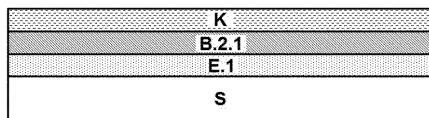
50

ト（B．2．2．x）、即ち、第1のベースコート（B．2．2．a）およびその上に配置された最上部のベースコート（B．2．2．z）ならびに透明仕上げ（K）を含み、これらが一緒に硬化されている、本発明の多層塗装系（M）の概略の構成図である。

【図3】金属基材（S）上に配置され、硬化された電着膜（E．1）、3つのベースコート（B．2．2．x）、即ち、第1のベースコート（B．2．2．a）、その上に配置されるベースコート（B．2．2．b）および最上部のベースコート（B．2．2．z）、ならびに透明仕上げ（K）を含み、これらが一緒に硬化されている、本発明の多層塗装系（M）の概略の構成図である。

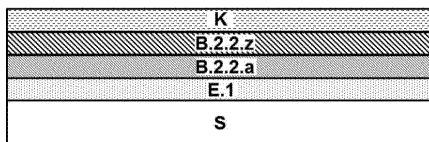
【図1】

図1:



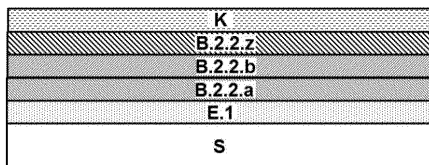
【図2】

図2:



【図3】

図3:



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/074912

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B05D7/00
ADD.

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)

B05D

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.
Y	WO 90/01041 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 8 February 1990 (1990-02-08) examples 1,2 page 24, line 28 - page 25, line 26 claim 1	1-18
Y	EP 0 839 885 A1 (HERBERTS & CO GMBH [DE]) 6 May 1998 (1998-05-06) page 10, line 50 - page 11, line 55	1-18
A	DE 40 09 858 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 2 October 1991 (1991-10-02) cited in the application column 16, line 37 - line 59	1,18
	----- -/-- -----	

☒ 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2015

Date of mailing of the international search report

18/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stembrouck, Igor

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/074912

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 48 004 B4 (BASF COATINGS AG [DE]) 11 May 2006 (2006-05-11) cited in the application paragraphs [0240], [0241], [0242] -----	1,18
A	W0 91/15528 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 17 October 1991 (1991-10-17) cited in the application page 23, line 29 - page 24, line 25 page 25, line 23 - page 26, line 14 -----	1,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/074912

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9001041	A1	08-02-1990	AT 111925 T 15-10-1994
			AU 626156 B2 23-07-1992
			AU 4041989 A 19-02-1990
			CA 1339966 C 21-07-1998
			DE 3825278 A1 01-02-1990
			EP 0355433 A2 28-02-1990
			EP 0397806 A1 22-11-1990
			ES 2064489 T3 01-02-1995
			US 5370910 A 06-12-1994
			US 5512322 A 30-04-1996
			WO 9001041 A1 08-02-1990
			ZA 8904823 A 27-06-1990
EP 0839885	A1	06-05-1998	AU 4358497 A 07-05-1998
			CA 2219607 A1 30-04-1998
			DE 19643802 A1 07-05-1998
			EP 0839885 A1 06-05-1998
			JP H10130573 A 19-05-1998
			US 5854337 A 29-12-1998
DE 4009858	A1	02-10-1991	AT 152936 T 15-05-1997
			BR 9106277 A 13-04-1993
			DE 4009858 A1 02-10-1991
			DE 59108706 D1 19-06-1997
			DK 0593454 T3 01-12-1997
			EP 0593454 A1 27-04-1994
			ES 2103805 T3 01-10-1997
			JP H05501123 A 04-03-1993
			JP H07110926 B2 29-11-1995
			WO 9114514 A1 03-10-1991
DE 19948004	B4	11-05-2006	AT 321800 T 15-04-2006
			AU 7914900 A 10-05-2001
			BR 0014603 A 11-06-2002
			CA 2388518 A1 12-04-2001
			DE 19948004 A1 12-07-2001
			EP 1218434 A1 03-07-2002
			ES 2261246 T3 16-11-2006
			JP 5294524 B2 18-09-2013
			JP 2003511498 A 25-03-2003
			MX PA02003475 A 20-08-2002
			US 6632915 B1 14-10-2003
			WO 0125307 A1 12-04-2001
WO 9115528	A1	17-10-1991	AT 110749 T 15-09-1994
			BR 9106292 A 13-04-1993
			DE 4010176 A1 02-10-1991
			DE 59102754 D1 06-10-1994
			DK 0521928 T3 09-01-1995
			EP 0521928 A1 13-01-1993
			ES 2064096 T3 16-01-1995
			JP H0733490 B2 12-04-1995
			JP H05501124 A 04-03-1993
			US 5334420 A 02-08-1994
			WO 9115528 A1 17-10-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/074912

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B05D7/00

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B05D

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.
Y	WO 90/01041 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 8. Februar 1990 (1990-02-08) Beispiele 1,2 Seite 24, Zeile 28 - Seite 25, Zeile 26 Anspruch 1 -----	1-18
Y	EP 0 839 885 A1 (HERBERTS & CO GMBH [DE]) 6. Mai 1998 (1998-05-06) Seite 10, Zeile 50 - Seite 11, Zeile 55 -----	1-18
A	DE 40 09 858 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 2. Oktober 1991 (1991-10-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 16, Zeile 37 - Zeile 59 ----- -/--	1,18

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" 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

11. Februar 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2015

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

Slembrouck, Igor

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/074912

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 48 004 B4 (BASF COATINGS AG [DE]) 11. Mai 2006 (2006-05-11) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0240], [0241], [0242] -----	1,18
A	W0 91/15528 A1 (BASF LACKE & FARBEN [DE]) 17. Oktober 1991 (1991-10-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 23, Zeile 29 - Seite 24, Zeile 25 Seite 25, Zeile 23 - Seite 26, Zeile 14 -----	1,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/074912

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9001041	A1	08-02-1990	AT 111925 T 15-10-1994
		AU 626156 B2 23-07-1992	
		AU 4041989 A 19-02-1990	
		CA 1339966 C 21-07-1998	
		DE 3825278 A1 01-02-1990	
		EP 0355433 A2 28-02-1990	
		EP 0397806 A1 22-11-1990	
		ES 2064489 T3 01-02-1995	
		US 5370910 A 06-12-1994	
		US 5512322 A 30-04-1996	
		WO 9001041 A1 08-02-1990	
		ZA 8904823 A 27-06-1990	
EP 0839885	A1	06-05-1998	AU 4358497 A 07-05-1998
		CA 2219607 A1 30-04-1998	
		DE 19643802 A1 07-05-1998	
		EP 0839885 A1 06-05-1998	
		JP H10130573 A 19-05-1998	
		US 5854337 A 29-12-1998	
DE 4009858	A1	02-10-1991	AT 152936 T 15-05-1997
		BR 9106277 A 13-04-1993	
		DE 4009858 A1 02-10-1991	
		DE 59108706 D1 19-06-1997	
		DK 0593454 T3 01-12-1997	
		EP 0593454 A1 27-04-1994	
		ES 2103805 T3 01-10-1997	
		JP H05501123 A 04-03-1993	
		JP H07110926 B2 29-11-1995	
		WO 9114514 A1 03-10-1991	
DE 19948004	B4	11-05-2006	AT 321800 T 15-04-2006
		AU 7914900 A 10-05-2001	
		BR 0014603 A 11-06-2002	
		CA 2388518 A1 12-04-2001	
		DE 19948004 A1 12-07-2001	
		EP 1218434 A1 03-07-2002	
		ES 2261246 T3 16-11-2006	
		JP 5294524 B2 18-09-2013	
		JP 2003511498 A 25-03-2003	
		MX PA02003475 A 20-08-2002	
		US 6632915 B1 14-10-2003	
		WO 0125307 A1 12-04-2001	
WO 9115528	A1	17-10-1991	AT 110749 T 15-09-1994
		BR 9106292 A 13-04-1993	
		DE 4010176 A1 02-10-1991	
		DE 59102754 D1 06-10-1994	
		DK 0521928 T3 09-01-1995	
		EP 0521928 A1 13-01-1993	
		ES 2064096 T3 16-01-1995	
		JP H0733490 B2 12-04-1995	
		JP H05501124 A 04-03-1993	
		US 5334420 A 02-08-1994	
		WO 9115528 A1 17-10-1991	

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 9 D 167/00 (2006.01)	C 0 9 D 133/00	
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 167/00	
C 2 5 D 13/00 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	
B 3 2 B 15/095 (2006.01)	C 2 5 D 13/00	3 0 8 C
	B 3 2 B 15/095	

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US

- (72)発明者 クルム, ホルガー
ドイツ、4 7 8 0 7 クレフェルド、フランツ・ヒッツェーシュトラーセ 5 2
- (72)発明者 ゴー, シュテファニー パイ イー
ドイツ、4 8 1 4 5 ミュンスター、シュテルンシュトラーセ 3
- (72)発明者 ホフマン, ペーター
ドイツ、4 8 3 0 8 ゼンデン、エルレングルント 2 1 5
- (72)発明者 ロイター, ハルディ
ドイツ、4 8 1 6 7 ミュンスター、アン デア フォーゲルルーテ 2 8
- (72)発明者 ヤンコヴスキー, ペギー
ドイツ、9 7 2 6 1 ギュンタースレーベン、モーツァルトシュトラーセ 1
- (72)発明者 ルーマン, ナディア
ドイツ、9 7 7 5 3 カールシュタット・シュテッテン、アム ベルク 1 4

Fターム(参考) 4D075 AA02 AA09 AE03 AE10 AE12 BB26Z BB89X BB93Z CB13 DB01
DC12 EA06 EA19 EB22 EB32 EB35 EB37 EB38 EB52 EB56
EC10 EC11 EC23 EC37
4F100 AB01A AK01B AK03C AK51C BA04 BA10A BA10D CC00C CC00D EH46C
EH46D EH71B GB32 JB09C JM02B JN01D
4J038 CG001 CP111 DA162 DD001 DG001 GA03 HA066 KA03 KA08 MA08
MA10 NA09 NA27 PC02 PC08

【要約の続き】

0 mg KOH/g 未満の酸価を有する、少なくとも 1 種の直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物 (R) であって、その製造には、2 個の官能基 (v. 1)、および前記官能基の間に配置され、1 2 ~ 7 0 個の炭素原子を有する脂肪族または芳香脂肪族ヒドロカルビル基 (v. 2) を含有する少なくとも 1 種の化合物 (v) を用いることが関与する、直鎖状ヒドロキシ官能性反応生成物 (R) を含む、方法に関する。