

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5797559号
(P5797559)

(45) 発行日 平成27年10月21日(2015.10.21)

(24) 登録日 平成27年8月28日(2015.8.28)

(51) Int.Cl.	F I
C09D 175/04 (2006.01)	C09D 175/04
C09D 5/08 (2006.01)	C09D 5/08
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00 D
C09D 5/02 (2006.01)	C09D 5/02
B05D 5/00 (2006.01)	B05D 5/00 Z
請求項の数 12 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2011-548566 (P2011-548566)
 (86) (22) 出願日 平成22年1月14日 (2010.1.14)
 (65) 公表番号 特表2012-516918 (P2012-516918A)
 (43) 公表日 平成24年7月26日 (2012.7.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/000149
 (87) 国際公開番号 W02010/089018
 (87) 国際公開日 平成22年8月12日 (2010.8.12)
 審査請求日 平成25年1月11日 (2013.1.11)
 (31) 優先権主張番号 102009007624.7
 (32) 優先日 平成21年2月5日 (2009.2.5)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

前置審査

(73) 特許権者 390008981
 ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼル
 ルシャフト ミット ベシュレンクテル
 ハフツング
 BASF Coatings GmbH
 ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズ
 ーリトシュトラッセ 1
 Glasuritstrasse 1,
 D-48165 Muenster, Ge
 rmany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐腐食性塗膜の被覆剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性ベースコートである被覆剤であって、

(a.1) ヒドロキシル基である官能基 (Gr) を有する少なくとも1種のバインダー、

(a.2) 少なくとも1種の顔料、及び

(a.3) 少なくとも1種の防蝕性成分であって、

・基体 (GK) と、

・ (GK) に共有結合する少なくとも1つの官能基 (Gr') (この官能基は、多層塗膜の熱硬化の際に、バインダー (a.1) の官能基 (Gr) と反応する) と、前記官能基 (Gr') は、イソシアネート基であり、

・ 少なくとも1つの、官能基 (Gr') とは異なる、(GK) に共有結合する単座及び/又は多座の潜在陰イオン性配位子 (L) (この配位子は、多層塗膜の熱硬化の際にキレート化剤としてのその特性を失わない) と

を有する防蝕性成分

を含有し、

前記成分 (a.3) の配位子 (L) は、

成分 (a.3) 中に、官能基 (Gr') と配位子化剤 (LB) との反応によって導入され、この際、(LB) は、

・ 官能化チオール化合物、

・ 官能化キノリン化合物、コリン化合物及び/又はベンズイミダゾール化合物、

・官能化ジアミノ化合物及び/又はポリアミノ化合物、及び
 ・官能化アセチレン化合物

の群から選択され、

前記基体（G K）は、ウレットジオン基及び/又はイソシアヌレート基及び/又はアロファネート基を有することを特徴とする、前記被覆剤。

【請求項 2】

バインダー（a . 1）として、水で希釈可能なポリエステル樹脂（a . 1 . 1）、水で希釈可能なポリウレタン樹脂（a . 1 . 2）及び/又は水で希釈可能なポリアクリレート樹脂（a . 1 . 3）から選択される少なくとも2種の成分からの組合せを使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の被覆剤。

10

【請求項 3】

多層塗膜であって、
 （1）請求項 1 又は 2 に記載の被覆剤からの、少なくとも1つの第一ベースコート塗膜（A）と、
 （3）クリヤコート（C）からの、少なくとも1つの透明塗膜とを包含する前記多層塗膜。

【請求項 4】

さらに、（2）ベースコート（B）からの、少なくとも1つの色を与える及び/又は効果を与える第二ベースコート塗膜を包含する、請求項 3 に記載の多層塗膜。

20

【請求項 5】

多層塗膜を製造する方法であって、
 （1）請求項 1 又は 2 に記載の被覆剤からの、少なくとも1つの第一ベースコート塗膜（A）、及び
 （3）クリヤコート（C）からの、少なくとも1つの透明塗膜を、
 （i）下塗りされていない基材上に、又は
 （i i）少なくとも1つの硬化されていない又は部分的にだけ硬化されたプライマー（G）で被覆された基材上に、又は
 （i i i）少なくとも1つの完全に硬化されたプライマー（G）で被覆された基材上に順次塗布することを包含する多層塗膜の製法。

30

【請求項 6】

さらに、（2）ベースコート（B）からの、少なくとも1つの色を与える及び/又は効果を与える第二ベースコート塗膜を塗布することを包含する、請求項 5 に記載の製法。

【請求項 7】

ベースコート（A）、ベースコート（B）及びクリヤコート（C）からの、及び場合により、硬化されていない又は部分的にだけ硬化されたプライマー（G）からの、得られた湿潤層の一緒に硬化が行なわれることを特徴とする、請求項 5 又は 6 に記載の方法。

【請求項 8】

ベースコート（B）は成分（a . 3）を含有することを特徴とする、請求項 5 から 7 までのいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項 9】

プライマー（G）は、電着塗膜から成ることを特徴とする、請求項 5 から 8 までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

前記プライマー（G）は、硬化された電着塗膜から成ることを特徴とする、請求項 5 から 9 までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

ベースコート（A）及びベースコート（B）は、硬化後に、全体的で10～50 μmのベースコート（A）及びベースコート（B）の一緒に乾燥層厚が生じるような湿潤層厚で塗布されることを特徴とする、請求項 5 から 10 までのいずれか1項に記載の方法。

50

【請求項 1 2】

ベースコート(A)を、硬化後に、6～25 μmのベースコート(A)の乾燥層厚が生じるような湿潤層厚で塗布することを特徴とする、請求項5から11までのいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐腐食性塗膜の、殊に色を与える及び/又は効果を与える多層塗膜の被覆剤に関する。

【0002】

公知技術水準

現代の自動車は、通常、色を与える及び/又は効果を与える多層塗膜を有する。この多層塗膜は、通例、電着塗膜、サーフェイサー塗膜、石衝撃耐性プライマー又は機能層、色を与える及び/又は効果を与えるベースコート塗膜及びクリヤコート塗膜を包含する。多層塗膜は、いわゆるウエット・オン・ウエット法によって製造することが有利であり、この方法では、乾燥した硬化されていないベースコート塗膜上にクリヤコート層を塗布し、その後、少なくともベースコート層及びクリヤコート層を共通して熱硬化させる。この方法には、電着塗膜及びサーフェイサー塗膜、石衝撃耐性プライマー又は機能層の製造も包含され得る。

【0003】

この際、サーフェイサー塗膜、石衝撃耐性プライマー又は機能層は、そのように実際の技術的特性、例えば、衝撃強度及び全塗膜の光沢及び流展を決定する。従って、サーフェイサー塗膜、石衝撃耐性プライマー又は機能層の品質に、特に高い要求が設定される。また、これらは簡単に卓越的に再現可能な方法で製造可能でなければならない。

【0004】

その際、更に、自動車工業は、原料コスト及びエネルギーコストを下げるために、多層塗膜の適用技術的特性プロフィールの劣化、殊にUV安定性の劣化に陥ることなく、サーフェイサー塗膜、石衝撃耐性プライマー又は機能層の乾燥層厚を減少させようと努力している。

【0005】

これらの問題を解決するために、特許出願DE 4 4 3 8 5 0 4 A 1、WO 2 0 0 5 / 0 2 1 1 6 8 A 1及びWO 2 0 0 6 / 0 6 2 6 6 6 A 1から公知の方法が重要な貢献を果たしている。その方法では、基材を電着塗料で被覆する。得られる電着塗料層を焼付ける。電着塗料層を第一の物理的又は熱的に硬化可能な水性ベースコートで被覆する。得られる第一ベースコート層を、それを前以て完全には硬化させることなく、第二の熱硬化可能な水性ベースコートで被覆する。得られる第二ベースコート層を、それを前以て完全に硬化させることなく、クリヤコートで被覆し、それによってクリヤコート層が得られる。引き続いて、第一及び第二ベースコート層及びクリヤコート層を共通して焼付ける。第一の物理的又は熱的に硬化可能な水性ベースコートは、バインダーとして、少なくとも1種の水で希釈可能なポリウレタン樹脂、殊にアクリル化ポリウレタンを含有する。第一ベースコートは、特に、顔料として二酸化チタンを、充填剤として滑石を、及びUV吸収剤を含有することができる。第一ベースコートは、多層塗膜の実際的な技術的特性を減損させることなく、乾燥層厚<35 μm、好ましくは約15 μmで、慣例的なサーフェイサー塗膜、石衝撃耐性プライマー又は機能層に代わることができる第一ベースコート塗膜又は機能層を生じさせる。更に、UV吸収剤、殊にUV吸収顔料の使用は、例えば、WO 2 0 0 5 / 0 2 1 1 6 8 A 1及びWO 2 0 0 6 / 0 6 2 6 6 6 A 1に記載されているように、当該多層塗膜のUV安定性が保証されることを保証する。

【0006】

前記の多層塗膜が石衝撃による負荷に曝される場合には、その高い石衝撃耐性にもかかわらず全複合層の破砕が生じ、その場合には、剥き出しの金属基材が露出し、かつ腐食に

10

20

30

40

50

よる攻撃に曝される。この腐食は、石衝撃により露出される面が拡大進行することによって随伴される、ふくれ、即ち、多層塗膜の泡状隆起の形成で現われ、これは、剥き出しの金属基材での腐食から発する多層塗膜の腐食的下方浸透によって条件付けられる。

【0007】

従って、衝撃負荷によって露出される剥き出しの金属基材を、既に複合層中に存在している腐食防止剤によって保護する、多層塗膜の被覆剤を開発するという要求がある。この際、被覆保護剤は、一方で、露出される金属基材に達するために十分に高い易動性を有し、他方で、浸透圧による湿度周期での不必要なブリードを阻止するために、複合層中で良好に結合されているべきである。電着塗料層中で常用の腐食防止剤は、顔料の形であり、かつ顔料ペースト状物として添加される。低分子腐食防止剤は、それが陽電荷を有する場合のみ、分離過程で基材と塗料との間の界面に達し、そうして分離され得るが、この際、そのような腐食防止剤は、全塗料容器(Lack-Becken)及び従って塗膜の特性を大抵は損なう。顔料の形の腐食防止剤は、通例、その粒度に基づき、易動性を全く有しないか、又は極めてほんの僅か有する。

10

【0008】

DE10300751A1に、被覆剤に対して5質量%まで水及び/又は溶剤を含有し得る被覆剤が記載されていて、これは、発明により金属の直接被覆用に、殊に金属带状物用に決められているが、電着塗料層上に塗布されることも可能である。被覆剤は、化学線で硬化され、低分子有機腐食防止剤及び好ましくは他の無機腐食防止顔料を含有する。腐食防止剤及び/又は腐食防止顔料のほかに、更に着色顔料が被覆剤中に存在し得る。冒頭に述べたような自動車系列塗膜においては、多層塗膜は記載されていない。

20

【0009】

電着塗料層の被覆のために、殊に、自動車系列塗膜での電着塗料層に関して、化学線で硬化される被覆剤を使用する場合には、電着塗料層は光崩壊によって感光的に障害され、こうしたことにより、電着塗料層の明らかに減少された接着性が引き起こされ、それに伴って、剥き出しの金属基材に隣接する層の高められた腐食的下方浸透が生じることになり、この際、これは本発明によって正に回避されるべきである。更に、DE10300751A1に記載された被覆剤の適用特性は、殊に、自動車系列塗膜における前記の多層塗膜に必要であるような流動学に関して、適用条件への高い経費でもってでしか使用することはできない。

30

【0010】

本発明の課題

本発明の課題は、もはや公知技術水準の欠点のない、

- (1) ベースコート(A)を含む少なくとも1つの第一ベースコート塗膜、
- (2) ベースコート(B)を含む好ましくは少なくとも1つの第二ベースコート塗膜及び
- (3) クリヤコート(C)を含む少なくとも1つの透明な塗膜

をこの順序で相互に重なり合せて包含し、特に、少なくとも1つの熱硬化可能な、好ましくは水性ベースコート(A)、好ましくは少なくとも1つの熱硬化可能な、好ましくは水性のベースコート(B)及び少なくとも1つのクリヤコート(C)を、下塗りされていない基材上に、又は好ましくは少なくとも1つの硬化されていない又は部分的にだけ硬化されたプライマー(G)で又は特に有利的に少なくとも1つの完全に硬化されたプライマー(G)で少なくとも部分的に被覆された基材上に連続して塗布することによって製造可能な、腐食耐性被覆の、殊に、好ましくは金属基材上の色を与える及び/又は効果を与える多層塗膜の被覆剤を製造することであった。殊に、本発明による多層塗膜は、隣接塗料層への良好な接着性及び特に、露出された剥き出しの金属基材から発する多層複合体の腐食的下方浸透により引き起こされる衝撃負荷後の明らかに減少された腐食を有するべきである。更に、腐食耐性の改善は、殊に、ベースコート(A)中で良好に加入混合可能な成分で達成されるべきである。更に、物理的又は熱的に硬化可能な好ましくは水性のベースコート(A)は、簡単な方法で、商慣習の、好ましくは水性のベースコート(A)をベースとして製造されることができ、かつ約15µmの層厚ですら、多層塗膜の適用技術的特性、殊に

40

50

石衝撃耐性及び長時間露出後もUV耐性が否定的に影響されることなく、慣例のサーフェイサー塗膜、石衝撃耐性下塗又は効果付与層に全範囲で代わることができる第一ベースコート塗膜を生じさせるべきである。この際、この新規の方法は、このために改造を必要とせず、すでに存在する静電的射出塗布及び空気圧塗布によるベースコート塗布用の装置中で実施され得る。

本発明による解決

従って、極めて良好な防蝕性特性を有する、

(a.1) 官能基(G_r)を有する少なくとも1種のバインダー、
 (a.2) 場合により少なくとも1種の顔料及び
 (a.3) 1種の基体(G_K)、
 (G_K)に共有結合する少なくとも1つの官能基(G_r') (この官能基は、多層塗膜の熱硬化の際に、バインダー(a.1)の官能基(G_r)と、及び好ましくは隣接する被覆(B)の少なくとも1つの成分の官能基(G_r")と反応する)、及び
 少なくとも1つの、官能基(G_r')とは異なる、(G_K)に共有結合する単座及び/又は多座の潜在陰イオン性配位子(L) (この配位子は、多層塗膜の熱硬化の際に、キレート化剤としてのその特性を失わない)を有する少なくとも1種の防蝕性成分を含有する多層塗膜の被覆剤が判明した。

【0011】

更に、本発明による被覆剤は、

(1) ベースコート(A)として本発明による被覆剤を含む少なくとも1つの第一ベースコート塗膜、
 (2) ベースコート(B)を含む好ましくは少なくとも1つの第二着色及び/又は硬化付与ベースコート塗膜及び
 (3) クリヤコート(C)を含む少なくとも1つの透明な塗膜
 をこの順序で相互に重なり合せて包含し、ベースコート(A)として本発明による被覆剤、好ましくは少なくとも1つの熱硬化可能な、好ましくは水性のベースコート(B)及び少なくとも1つのクリヤコート(C)を、下塗りされていない基材上に及び/又は少なくとも1つの硬化されていない又は部分的にだけ硬化されたプライマー(G)で被覆された基材上に又は特に好ましくは少なくとも1つの完全に硬化されたプライマー(G)で少なくとも部分的に被覆された基材上に連続して塗布することによって製造可能な、基材上の多層塗膜のベースコート(A)として好適であることが判明し、この際、ベースコート(A)及び好ましくは(B)から得られる湿潤層及びクリヤコート(C)の、又はベースコート(A)及び好ましくは(B)から得られる湿潤層及びクリヤコート(C)及び場合により硬化されていない又は部分的にだけ硬化されたプライマー(G)の一緒の硬化が有利である。

【0012】

公知技術水準に関しては、本発明による被覆剤中への成分(a.3)の同時に良好な加入混合可能性における衝撃負荷後の腐食の軽減という本発明の基礎にある課題が、本発明による多層塗膜によって解明され得ることは当業者には予知され得なかった。本発明による被覆剤により、約15µmの層厚ですら、多層塗膜の適用技術的特性、例えば、殊に、隣接塗料層への良好な接着及び石衝撃耐性及び長時間露光後のUV耐性をも不利に影響することなく、慣例的なサーフェイサー塗膜、石衝撃耐性プライマー又は機能層に全範囲で代わることができるベースコート塗膜(A)が得られた。この際、本発明による被覆剤は、このために改造を必要とせず、すでに存在する静電的射出塗布及び空気圧塗布によるベースコートの塗布装置中で実施されることができた。

【0013】

本発明による被覆剤及び多層塗膜の詳細な説明

バインダー(a.1)

好ましくは熱硬化可能であり、かつ後記の多層塗膜の水性ベースコート(A)として特に好ましくは使用される本発明による被覆剤は、基本成分として、好ましくは成分(a.

10

20

30

40

50

3)の官能基(Gr')と共有結合の形成下に反応する官能基(Gr)を有する少なくとも1種のバインダー(a.1)を含有する。有利な官能基(Gr)は、ヒドロキシル基、カルバメート基、エポキシ基、アミノ基及び/又はイソシアネート基であり、この際、官能基(Gr)としてヒドロキシル基が特に有利である。この際、有機及び/又は水性のベースコート中での使用に公知である、そのような特徴を有する全ての熱硬化可能なバインダーが原則的に使用され得る。

【0014】

本発明による被覆剤中で使用するための好適なバインダー(a.1)は、例えば、特許出願DE4438504A1、EP0593454B1、DE19948004A1、EP0787159B1及びWO2005/021168A1に記載されている。EP0593454B1、EP0787159B1、DE19948004A1及び/又はWO2005/021168A1に記載されているバインダーが好ましくは使用され、この際、これらのバインダーのほかに、更に他のバインダーを使用することができる。

10

【0015】

バインダー(a.1)は、好ましくは水で希釈可能なポリエステル樹脂(a.1.1)、好ましくは水で希釈可能なポリウレタン樹脂(a.1.2)及び/又は好ましくは水で希釈可能なポリアクリレート樹脂(a.1.3)の群から選択される、少なくとも2種の成分を含む組合せを好ましくは含有する。

【0016】

成分(a.1.1)として、EP0593454B1、8頁3行~9頁42行に記載された水で希釈可能なポリエステル樹脂が特に好ましくは使用される。そのようなポリエステル樹脂(a.1.1)は、

20

(a.1.1.1)ポリオール又はポリオールの混合物及び

(a.1.1.2)ポリカルボン酸又はポリカルボン酸無水物又はポリカルボン酸及び/又はポリカルボン酸無水物を含む混合物を反応させて、DIN EN ISO 3682による酸価KOH20~70、好ましくは25~55mg/非揮発性成分g及びDIN EN ISO 4629によるヒドロキシル数KOH30~200、好ましくは45~100mg/非揮発性成分gを有するポリエステル樹脂にすることによって得られる。

【0017】

水で希釈可能なポリエステル樹脂(a.1.1)の製造のために好ましくは使用される成分(a.1.1.1)は、EP0593454B1、8頁26~51行に、好ましくは使用される成分(a.1.1.2)は、EP0593454B1、8頁52~9頁32行に記載されている。ポリエステル樹脂(a.1.1)の製造及びその中和は、EP0593454B1、9頁33~42行に記載されている。

30

【0018】

成分(a.1.2)として、EP0593454B1、5頁42行~8頁2行に記載されている水で希釈可能なポリウレタン樹脂が特に好ましくは使用される。そのようなポリウレタン樹脂(a.1.2)は、

(a.1.2.1)ポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオール又はそのようなポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオールを含む混合物、

40

(a.1.2.2)ポリイソシアネート又はポリイソシアネートを含む混合物、

(a.1.2.3)イソシアネート基に対して反応性の少なくとも1つの基及び陰イオン形成能力を有する少なくとも1つの基を分子中に有する1種の化合物又はそのような化合物を含む混合物、

(a.1.2.4)場合により、質量平均分子量Mw40~600ダルトン(規格DIN 55672-1~-3によるゲル透過クロマトグラフィーにより測定可能)を有する少なくとも1つのヒドロキシル基及び/又はアミノ基を含有する有機化合物又はそのような化合物を含む混合物及び

(a.1.2.5)場合により、イソシアネート基に対して反応性の少なくとも1つの基及び少なくとも1つのポリオキシアルキレン基を分子中に有する1種の化合物又はそのよ

50

うな化合物を含む混合物

を相互に反応させ、かつ生じた反応生成物を少なくとも部分的に中和させることによって得られる。そのような方法で製造されたポリウレタン樹脂は、好ましくは、D I N E N I S O 3 6 8 2 による酸価 K O H 1 0 ~ 6 0 m g / 非揮発性成分 g 及び D I N E N I S O 4 6 2 9 によるヒドロキシル数 K O H 5 ~ 2 0 0、好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 m g / 非揮発性成分 g を有する。

【 0 0 1 9 】

水で希釈可能なポリウレタン樹脂 (a . 1 . 2) の製造のために好ましくは使用される成分 (a . 1 . 2 . 1) は、E P 0 5 9 3 4 5 4 B 1、6 頁 6 ~ 4 2 行に、好ましくは使用される成分 (a . 1 . 2 . 2) は、E P 0 5 9 3 4 5 4 B 1、6 頁 4 3 ~ 7 頁 1 3 行に記載されている、この際、極めて特に好ましくはイソホロンジイソシアネート及びテトラメチルキシロールジイソシアネートをベースとするポリイソシアネートが使用され、好ましくは使用される成分 (a . 1 . 2 . 3) は、E P 0 5 9 3 4 5 4 B 1、7 頁 1 4 ~ 3 0 行に、好ましくは使用される成分 (a . 1 . 2 . 4) は、E P 0 5 9 3 4 5 4 B 1、7 頁 3 1 ~ 5 3 行に、及び好ましくは使用される成分 (a . 1 . 2 . 5) は、E P 0 5 9 3 4 5 4 B 1、7 頁 5 4 ~ 5 8 行に記載されている。ポリウレタン樹脂 (a . 1 . 1) の製造及びその中和は、E P 0 5 9 3 4 5 4 B 1、7 頁 5 9 行 ~ 8 頁 2 行に記載されている。

10

【 0 0 2 0 】

成分 (a . 1 . 3) として、例えば、E P 0 5 9 3 4 5 4 B 1 に記載されているような水で希釈可能なポリアクリレート樹脂を使用することができる。成分 (a . 1 . 3) として、場合により重合可能な二重結合を有する単位を有するポリウレタンプレポリマー (a . 1 . 3 . 1) が存在して製造される、水で希釈可能なポリアクリレート樹脂が有利である。

20

【 0 0 2 1 】

本発明の有利な 1 実施態様で、E P 0 7 8 7 1 5 9 B 1 により、水で希釈可能なポリウレタン変性化ポリアクリレート (a . 1 . 3) が使用される。

【 0 0 2 2 】

そのような水で希釈可能なポリウレタン変性化ポリアクリレート (a . 1 . 3) は、第一段階で、好ましくは重合可能な二重結合を持たないポリウレタンプレポリマー (a . 1 . 3 . 1) の溶液が存在して、

30

(a . 1 . 3 . a . 1) 実際にカルボキシル基不含の (メタ) アクリル酸エステルを含む混合物又は (メタ) アクリル酸エステルを含む混合物、

(a . 1 . 3 . a . 2) 1 分子当たり少なくとも 1 個のヒドロキシル基を有し、かつ実際にカルボキシル基不含であるエチレン系不飽和モノマー又はそのようなモノマーを含む混合物及び

(a . 1 . 3 . a . 3) 実際にカルボキシル基不含の、(a . 1 . 3 . a . 1) 及び (a . 1 . 3 . a . 2) とは異なるモノマー又はそのようなモノマーを含む混合物

を含む混合物を重合させ (この際、ポリウレタンプレポリマー (a . 1 . 3 . 1) は、架橋結合ポリウレタン樹脂ではない)、

この際、引き続き、第二段階で、第一段階で添加したモノマーの少なくとも 8 0 質量 % が反応した後に、

40

(a . 1 . 3 . b . 1) 1 分子当たり少なくとも 1 個のカルボキシル基を有するエチレン系不飽和モノマー又はそのようなモノマーを含む混合物及び

(a . 1 . 3 . b . 2) 実際にカルボキシル基不含のエチレン系不飽和モノマー又はそのようなモノマーを含む混合物

を含む混合物を添加して継続重合させ、かつ

最終段階で、重合の終了後に、ポリウレタン変性化ポリアクリレート (a . 1 . 3) を中和させ、かつ続いて水中に分散させることによって得られる。

【 0 0 2 3 】

モノマー成分 (a . 1 . 3 . a . 1)、(a . 1 . 3 . a . 2)、(a . 1 . 3 . a .

50

3)、(a.1.3.b.1)及び(a.1.3.b.2)は、種類及び量において、前記の成分から得られるポリアクリレート樹脂が、DIN EN ISO 3682による酸価KOH20~100mg/非揮発性成分g及びDIN EN ISO 4629によるヒドロキシル数KOH5~200、好ましくは10~150mg/非揮発性成分gを有するように選択される。前記の成分の有利な質量割合は、EP0787159B1、3頁4~6行に記載されている。

【0024】

水で希釈可能なポリウレタン変性化ポリアクリレート樹脂(a.1.3)の製造のために好ましくは使用される成分(a.1.3.1)は、EP0787159B1、3頁38行~6頁13行に、好ましくは使用される成分(a.1.3.a.1)は、EP0787159B1、3頁13~20行に、好ましくは使用される成分(a.1.3.a.2)は、EP0787159B1、3頁21~33行に、好ましくは使用される成分(a.1.3.a.3)は、EP0787159B1、3頁34~37行に、好ましくは使用される成分(a.1.3.b.1)は、EP0787159B1、6頁33~39行に、及び好ましくは使用される成分(a.1.3.b.2)は、EP0787159B1、6頁40~42行に記載されている。

【0025】

本発明のもう1つの実施態様で、重合可能な二重結合を有する単位を含有するポリウレタンプレポリマー(a.1.3.1)が存在して製造される、水で希釈可能なポリウレタン変性化ポリアクリレート(a.1.3)が使用される。そのようなグラフト共重合体及びその製造は、例えば、EP0608021A1、DE19645761A1、DE19722862A1、WO98/54266A1、EP0522419A1、EP0522420A2及びDE10039262A1から公知である。この際、グラフト共重合体をベースとする水で希釈可能なポリウレタン変性化ポリアクリレート(a.1.3)として、例えば、DE19948004A1に記載されているそのものが好ましくは使用される。この際、ポリウレタンプレポリマー成分(a.1.3.1)は、

(1)少なくとも1個の遊離イソシアネート基を含有する少なくとも1種のポリウレタンプレポリマーと、
 (2)少なくとも1種のエテニルアリーレンモノイソシアネート及び少なくとも2個のイソシアネート反応性官能基を有する少なくとも1種の化合物とを反応させることによって得られる少なくとも1種の付加体とを、
 少なくとも1個のイソシアネート反応性官能基が付加体中に残留するように互いに反応させることによって製造される。

【0026】

前記の段階(1)で好ましくは使用されるポリウレタンプレポリマーは、DE19948004A1、4頁19行~8頁4行に記載されている。前記の段階(2)で好ましくは使用される付加体は、DE19948004A1、8頁5行~9頁40行に記載されている。例えば、DE19948004A1、12頁62行~13頁48行に記載されているグラフト共重合は、DE19948004A1、11頁30行~12頁60行に記載されているモノマーを用いて好ましくは実施される。本発明により使用すべき水性ベースコート(A)中で使用するために、グラフト共重合体(a.1.3)を、部分的又は完全に中和させ、それによって潜在陰イオン基、すなわち酸残基の一部又は全部が陰イオン基に変換される。好適な中和剤は、DE4437535A1、6頁7~16行又はDE19948004A1、7頁4~8行から公知である。

【0027】

本発明による被覆剤中のバインダー(a.1)の含量は極めて広範に変化し得て、個々の場合の要求に応じる。本発明による被覆剤(a.1)の含量は、本発明による被覆剤の固体に対して、好ましくは10~90質量%、殊に15~85質量%である。

【0028】

顔料(a.2)

本発明による被覆剤は、好ましくは少なくとも1種の顔料(a.2)を含有する。この顔料(a.)は、有機又は無機、着色、視覚的效果付与、着色及び視覚的效果付与、蛍光及び燐光性の顔料を含む群から、殊に有機及び無機、着色、視覚的效果付与、着色及び視覚的效果付与性の顔料を含む群から好ましくは選択され得る。顔料(a.2)は、UV吸収成分を有することが極めて特に有利である。

【0029】

着色性であってもよい好適な効果顔料の例は、金属薄板顔料、例えば、商慣習のアルミニウムブロンズ、DE3636183A1による彩色アルミニウムブロンズ、及び商慣習の精鋼ブロンズ、及び非金属性効果顔料、例えば、パール光沢顔料又は干渉顔料、淡紅色～赤褐色の色調を有する酸化鉄をベースとする薄板形成効果顔料又は液晶性効果顔料である。10
補足的に、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, 176頁, >Effektpigmente< 及び380頁及び381頁 >Metalloxid-Glimmerpigmente< ~ > Metallpigmente<, 及び特許出願及び特許DE3636156A1、DE3718446A1、DE3719804A1、DE3930601A1、EP0068311A1、EP0264843A1、EP0265820A1、EP0283852A1、EP0293746A1、EP0417567A1、US4828826A又はUS5244649Aが参照される。

【0030】

好適な無機着色顔料の例は、白色顔料、例えば、亜鉛白、硫化亜鉛又はリトポン；黒色顔料、例えば、カーボンブラック、フェロマンガブラック又はスピネルブラック；カラー顔料、例えば、酸化クロム、ビリジアン、コバルトグリーン又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又はマンガンブルー、ウルトラマリバイオレット又はコバルトバイオレット及びマンガンバイオレット、酸化鉄レッド、カドミウムスルホセレン、モリブデンレッド又はウルトラマリレッド；酸化鉄ブラウン、混在茶色(Mischbraun)、スピネル相及びコランダム相又はクロムオレンジ；又は酸化鉄イエロー、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、硫化亜鉛カドミウム、クロムイエロー又はバナジン酸ピスマスである。20

【0031】

好適な有機着色顔料の例は、モノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ジオキサジン顔料、インダンスロン顔料、イソインドリン顔料、イソインドリノン顔料、アゾメチン顔料、チオインジゴ顔料、金属錯体顔料、ペリノン顔料、ペリレン顔料、フタロシアニン顔料又はアニリンブラックである。30

【0032】

補足的に、Roempp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, 180及び181頁, >Eisenblau-Pigmente< ~ > Eisenoxidschwarz<, 451~453頁 >Pigmente< ~ > Pigmentvolumenkonzentration<, 563頁 >Thioindigo-Pigmente<, 567頁 >Titandioxid-Pigmente<, 400及び467頁, >Natuerlich vorkommende Pigmente<, 459頁 >Polycyclische Pigmente<, 52頁, >Azomethin-Pigmente<, >Azopigmente<, 及び379頁, >Metallkomplex-Pigmente<が参照される。40

【0033】

蛍光及び燐光顔料(昼光顔料)の例は、ビス(アゾメチン)顔料である。

【0034】

本発明による被覆剤中の顔料(a.2)の含量は、極めて広範に変えることができ、第一に調整されるべき効果強度、殊に、視覚的效果、及び/又は色調に応じる。50

【 0 0 3 5 】

顔料 (a . 2) は、本発明による被覆剤中で、本発明による被覆剤の固体に対して、0 . 0 5 ~ 6 0、好ましくは0 . 1 ~ 5 0、特に好ましくは0 . 5 ~ 4 5 質量%の量で含有されている。

【 0 0 3 6 】

顔料 (a . 2) は、被覆剤への加入混合を容易にするために、バインダー (a . 1) の少なくとも1種の前記の成分と共に好ましくは研磨される。特に好ましくは、バインダー (a . 1) の前記の成分 (a . 1 . 2) が研磨に使用される。

【 0 0 3 7 】

本発明による被覆剤は、特に好ましくは、UV線を吸収する顔料 (a . 2 . 1) を含有する。UV線を吸収する顔料 (a . 2 . 1) は、二酸化チタン顔料及びカーボンブラック顔料を含む群から好ましくは選択される。

10

【 0 0 3 8 】

本発明による被覆剤中の二酸化チタン顔料及び/又はカーボンブラック顔料 (a . 2 . 1) の含量は変えることができ、個々の要求、殊に、本発明による被覆剤中及び/又は本発明による多層塗膜の他の層中における他の顔料によって引き起こされるUV線の透過の度合いに応じる。本発明による被覆剤中の二酸化チタン顔料 (a . 2 . 1) の含量は、本発明による被覆剤の固体に対して、好ましくは0 . 1 ~ 4 5 質量%、殊に0 . 5 ~ 4 0 質量%である。本発明による被覆剤中のカーボンブラック顔料 (a . 2 . 1) の含量は、本発明による被覆剤の固体に対して、好ましくは0 . 0 0 5 ~ 7 . 5 質量%、殊に0 . 0 1 ~ 6 質量%である。

20

【 0 0 3 9 】

防蝕性成分 (a . 3)

防蝕性成分 (a . 3) は、基体 (G K)、(G K) に共有結合する少なくとも1個の官能基 (G r ') (この官能基は、多層塗膜の熱硬化の際に、好ましくは、バインダー (a . 1) の官能基 (G r) と、及び/又は特に好ましくは、隣接被覆の少なくとも1成分、殊にプライマー (G) 及び/又はベースコート (B) と反応する)、及び官能基 (G r ') とは異なる、(G K) に共有結合する少なくとも1種の単座及び/又は多座の潜在陰イオン性の、電子ドナー特性を有する配位子 (L) を有し、この配位子は、金属基材上に良好に接着可能であり、基材の腐食の際に遊離される金属イオンとキレートを形成することができ ("キレート"についてはRoempp Online, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005, Kapitel "Chelate"参照) かつ多層塗膜の熱硬化の際に、キレート化剤としてのその特性を失わず、かつ基体 (G K) から、配位子 (L) の全体に対して、ほんの僅かな割合で、殊に25モル%以下の割合で離脱する。

30

【 0 0 4 0 】

配位子 (L) は、金属表面の錯体化及び/又は被覆化によって、腐食に無抵抗な金属表面の割合を減少させることにより腐食を阻止し及び/又は金属表面に形成される半電池の電気化学的ポテンシャルの移動を惹起させる。更に、成分 (a . 3) は、付加的に緩衝剤作用によって、腐食に必要な、金属に対する界面での水性媒体のpH値の移動を抑制し得る。

40

【 0 0 4 1 】

配位子 (L) は、次の群から好ましくは選択される：

有機リン化合物、例えば、殊にオルガノホスホネート、好ましくは有機置換基でヒドロキシアミノ官能化又はアミド官能化されたホスホネート、

有機硫黄化合物、例えば、殊に官能化チオ化合物、例えば、チオール化合物、ポリチオール化合物、チオカルボン酸化合物、チオアルデヒド化合物、チオケトン化合物、ジチオカルバメート化合物、スルホンアミド化合物及び/又はチオアミド化合物、好ましくは少なくとも2個のチオール基、好ましくは少なくとも3個のチオール基を有するポリチオール、特に好ましくは少なくとも3個のチオール基を有するポリエステルポリチオール、

50

アシル化尿素及びチオ尿素、例えば、殊にベンゾイル尿素化合物及び/又はベンゾイルチオ尿素化合物、

ジアミン及び/又はポリアミン、例えば、殊にエチレンジアミン四酢酸(EDTA)又は好ましくは高級官能性アミン、例えば、Jeffcat(登録商標)型(Huntzman社)、例えば、殊にトリアルキルアミン、好ましくはジアミノアルキルヒドロキシアルキルアミン、例えば、極めて特に好ましくはN,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン(Jeffcat(登録商標)ZR50)、

キノリン、コリン及び/又はベンズイミダゾール、例えば、殊にアミノキノリン化合物及び/又はメルカプトベンズイミダゾール化合物、

殊に立体的に有利な位置に、好ましくは1,3-位に、他のカルボニル基、カルボン酸基、チオカルボニル基及び/又はイミノ基を有するヒドロキシ化合物、

殊に立体的に有利な位置に、好ましくは1,3-位に、他のカルボニル基、カルボン酸基、チオカルボニル基及び/又はイミノ基を有するカルボニル化合物、特に好ましくはアセチルアセトネート化合物、

カルベン及び/又は

アセチレン化合物、例えば、殊にプロパルギル化合物。

【0042】

配位子(L)は、特に好ましくは基体(GK)の官能基(Gr')と配位子化剤(LB)との反応によって製造され、この配位子化剤は、単座及び/又は多座の潜在陰イオン性配位子(L)を成分(a.3)に導入させるために用いられ、この際、そのようにして導入された配位子(L)は、多層塗膜の熱硬化の際に、そのキレート化剤としての特性を失わない。配位子(L)及び成分(a.3)の基体(GK)の官能基(Gr')と反応する他の官能基を有する配位子化剤(LB)として、電子ドナー特性を有する単座及び/又は多座の潜在陰イオン性配位子(L)を有する全ての化合物が好適であり、この配位子は、金属基材への良好な接着を可能とし、基材の腐食の際に遊離される金属イオンとキレートを形成することができ、多層塗膜の熱硬化の際に、キレート化剤としてのその特性は失わない。

【0043】

極めて特に有利な配位子化剤(LB)は、次の化合物である：

官能化有機リン化合物、例えば、殊にオルガノホスホネート、好ましくは有機置換基でヒドロシアミノ官能化又はアミド官能化されたホスホネート、

官能化有機硫黄化合物、例えば、殊に官能化チオ化合物、例えば、チオール化合物、ポリチオール化合物、チオカルボン酸化合物、チオアルデヒド化合物、チオケトン化合物、ジチオカルバメート化合物、スルホンアミド化合物及び/又はチオアミド化合物、好ましくは少なくとも2個のチオール基、好ましくは少なくとも3個のチオール基を有するポリチオール、特に好ましくは少なくとも3個のチオール基を有するポリエステルポリチオール、

アシル化尿素化合物及び/又はチオ尿素化合物、例えば、殊にベンゾイル尿素化合物及び/又はベンゾイルチオ尿素化合物、

官能化ジアミノ化合物及び/又はポリアミノ化合物、例えば、殊にエチレンジアミン四酢酸(EDTA)又は好ましくは高級官能性アミン、例えば、Jeffcat(登録商標)型(Huntzman社)、例えば、殊にトリアルキルアミン、好ましくはジアミノアルキルヒドロキシアルキルアミン、例えば、極めて特に好ましくはN,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン(Jeffcat(登録商標)ZR50)、

官能化キノリン化合物、コリン化合物及び/又はベンズイミダゾール化合物、例えば、殊にアミノキノリン化合物及び/又はメルカプトベンズイミダゾール化合物、

殊に立体的に有利な位置に、好ましくは1,3-位に、他のカルボニル基、カルボン酸基、チオカルボニル基及び/又はイミノ基を有する官能化ヒドロキシ化合物、

殊に立体的に有利な位置に、好ましくは1,3-位に、他のカルボニル基、カルボン酸基

10

20

30

40

50

、チオカルボニル基及び／又はイミノ基を有する官能化カルボニル化合物、特に好ましくはアセチルアセトネート化合物、
官能化カルベン化合物、
官能化アセチレン化合物、例えば、殊にプロパルギル化合物、好ましくはプロパルギルアルコール。

【 0 0 4 4 】

成分 (a . 3) の好適な基体 (G K) の例は、アミノプラスチック樹脂、例えば、殊にメラミン樹脂、グアナミン樹脂及び／又は尿素樹脂、アンヒドリド基含有の化合物又は樹脂、例えば、ポリ琥珀酸無水物、エポキシ基含有の化合物又は樹脂、例えば、殊に脂肪族及び／又は環状脂肪族ポリエポキシド、トリス (アルコキシカルボニルアミノ) トリアジン、
例えば、殊に U S - A - 4 9 3 9 2 1 3、U S - A - 5 0 8 4 5 4 1 又は E P - A - 0 6 2 4 5 7 7 に記載されているそれ、カルボネート基含有の化合物又は樹脂、ベータ - ヒドロキシアシルアミド及び本発明の特に有利な実施態様で、好ましくは部分的ブロック化されているポリイソシアネートである。

10

【 0 0 4 5 】

有利な官能基 (G r ') は、ヒドロキシル基、カルバメート基、エポキシ基、酸残基、酸無水物基、アミノ基及び／又はイソシアネート基であり、この際、官能基 (G r ') として、イソシアネート基が極めて特に有利である。

【 0 0 4 6 】

成分 (a . 3) の水溶性又は水分散可能性が未だ十分ではない場合には、基体 (G K) を公知の方法で親水性に変性させ得る。本発明の意において、成分 (a . 3) が水相で一定の濃度まで、 < 5 0 0、好ましくは < 1 0 0 n m 及び特に好ましくは < 5 0 n m の平均粒度を有する安定した凝集体を形成するということが、水分散可能と意味される。このために、殊にイオン性及び／又は非イオン性の置換基を基体 (G K) 中に導入させる。殊に、これは、陰イオン性置換基の場合には、フェノレート基、カルボキシレート基、スルホネート基及び／又はスルフェート基であり、陽イオン性置換基の場合には、アンモニウム基、スルホニウム基及び／又はホスホニウム基であり、かつ非イオン性基の場合には、オリゴアルコキシル化又はポリアルコキシル化、特に好ましくはエトキシル化の置換基である。

20

【 0 0 4 7 】

成分 (a . 3) は、特に好ましくは、少なくとも 1 個のジイソシアネート及び／又はポリイソシアネートを含有し、この際、イソシアネート基の一部分は、多層塗膜の熱硬化で離脱するブロック化剤と反応していて、かつイソシアネート基の残りの部分は、単座及び／又は多座の潜在陰イオン配位子 (L) を成分 (a . 3) に導入させるために用いられる前記の配位子化剤 (L B) と反応していて、この際、そのようにして導入された配位子 (L) は、多層塗膜の熱硬化の際に、キレート化剤としてのその特性を失わない。

30

【 0 0 4 8 】

W O - A - 0 2 / 0 2 6 6 5 に、被覆剤のためのポリイソシアネートが記載されていて、その場合、イソシアネート基を部分的に又は完全にプロパルギル基と反応させ、この際、残りのイソシアネート基を慣用のブロック化剤と反応させることができる。ポリイソシアネートは、被覆剤の硬化の際に、プロパルギル基とバインダー成分の官能基との反応に触媒作用をする触媒と共通して使用される。そのようにして反応させたプロパルギル基は、もはや本発明の意におけるキレート化剤として作用しない。

40

【 0 0 4 9 】

有利なポリイソシアネートの例は、イソシアヌレート - 、ピウレット - 、アロファネート - 、イミノオキサジアジンジオン - 、ウレタン尿素 - 及び／又はウレットジオンを有するポリイソシアネートである。好ましくは、脂肪族又は環状脂肪族ポリイソシアネート、殊にヘキサメチレンジイソシアネート、二量体化又は三量体化のヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 2 , 4 ' - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート、二量体脂肪酸から誘

50

導されるジイソシアネート、又は前記のポリイソシアネートの混合物が使用される。

【0050】

殊に、ジイソシアネート、特に好ましくはヘキサメチレンジイソシアネートの三量体、四量体、五量体及び/又は六量体をベースとする、ウレットジオン基及び/又はイソシアヌレート基及び/又はアロファネート基を基体(GK)中に有するポリイソシアネートが極めて特に好ましくは使用される。

【0051】

成分(a.3)の有利なイソシアネート基(Gr')のためのブロック化剤として、好ましくは、DE19948004A1、15頁、5~36行に記載されている化合物が使用される。ブロック化剤として、ジメチルピラゾール及び/又はマロン酸エステルが特に有利である。

10

【0052】

化合物(a.3)として、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとする、ウレットジオン基及び/又はイソシアヌレート基及び/又はアロファネート基を有するポリイソシアネートが極めて特に有利であり、この際、遊離イソシアネート基の全数に対して、イソシアネート基の10~90モル%、好ましくは25~75モル%及び殊に35~65モル%が、殊にジメチルピラゾール及び/又はマロン酸エステルでブロック化されていて、かつこの際、遊離イソシアネート基の全数に対して、10~90モル%、好ましくは25~75モル%及び殊に35~65モル%が、前記の有利な配位子化剤(LB)、特に好ましくは、ジアミン又はポリアミン、例えば、殊にEDTA又はJeffcat型、例えば、好ましくはトリアルキルアミン、好ましくはジアミノアルキルヒドロキシルアルキルアミン、例えば、極めて特に好ましくはJeffcat(登録商標)ZR50、アミノキノリン及び/又はベンズイミダゾール、少なくとも2個のチオール基、好ましくは少なくとも3個のチオール基を有するポリチオール、例えば、極めて特に好ましくは少なくとも3個のチオール基を有するポリエステルチオール、及び/又は官能化アセチレン、例えば、極めて特に好ましくはプロパルギルアルコールの群から選択される配位子化剤(LB)、及び/又はそのような配位子化剤(LB)を含む混合物と反応している。

20

【0053】

成分(a.3)は、本発明による被覆剤中で、各々本発明による被覆剤の全質量に対して、0.1~20、好ましくは0.2~10、特に好ましくは0.5~5質量%の量で好ましくは含有される。

30

【0054】

本発明による被覆剤のその他の成分及び製造

本発明のもう1つの実施態様で、本発明による被覆剤は、少なくとも1種の滑石成分(a.4)を含有する。滑石(a.4)の含量は、極めて広範に変わり得て、個々の要求に応じる。(a.4)の含量は、本発明による被覆剤の固体に対して、0.1~5質量%、殊に0.5~2質量%であることが有利である。

【0055】

更に、本発明による被覆剤は、少なくとも1種の慣用の公知添加剤(a.5)を有効量で含有することができる。1種以上の添加剤(a.5)は、成分(a.3)とは異なる架橋バインダーから、バインダー(a.1)とは異なるオリゴマー及びポリマーのバインダーから、成分(a.2)~(a.4)とは異なる有機及び無機、着色、透明、不透明、有機及び無機性の顔料、充填剤及びナノ粒子、有機溶剤、乾燥剤、抗沈降剤、UV吸収剤、光保護剤、ラジカル受容剤、排気剤、スリップ剤、重合抑制剤、消泡剤、乳化剤、湿潤剤、付着助剤、流展剤、膜化助剤、及び流動調整剤及び防炎剤から成る群から好ましくは選択される。好適な添加剤(a.5)の例は、ドイツ国特許出願DE19948004A1、14頁32行~17頁5行に記載されている。

40

【0056】

例えば、DE19948004A1、16頁6~14行に記載されているアミノプラスチック樹脂は、好ましくは、成分(a.3)とは異なる大多数の又は単独の架橋バインダーと

50

して、本発明による被覆剤中に、各々本発明による被覆剤の固体に対して、0.1~40、好ましくは0.3~30、特に好ましくは0.5~25質量%の量で含有される。

【0057】

本発明による被覆剤の製造は、方法的に特別なことはなく、好ましくは、前記の成分の混合及び得られる混合物の慣用の公知混合法及び装置、例えば、殊に攪拌釜、攪拌ミル、ウルトラツラックス(Ultraturax)、インライン溶解機(In-line Dissolver)、スタテックミキサー、スプロケット分散機、減圧ノズル及び/又はマイクロフルイダイザーによる均一化によって行なわれる。

【0058】

本発明による被覆剤の塗布

10

本発明による被覆剤は、確かに、液状被覆物質の塗布のために全ての慣用の公知方法で使用され得る。しかし、多層塗膜の本発明による製法については、本発明による被覆剤を、好ましくは高速回転ペルを有する静電噴射塗布(ESTA)により塗布する場合が有利である。本発明による被覆剤は、本発明による被覆剤から得られる塗料層の硬化後に、6~25 μm 、好ましくは7~20 μm 、特に好ましくは8~18 μm の乾燥層厚が生じるような湿潤層厚で塗布されることが有利である。

【0059】

多層塗膜の有利な製法で、本発明による被覆剤を含むベースコート塗膜(A)に、熱硬化可能な、好ましくは水性のベースコート(B)を直ちに被覆させる。本発明による被覆剤を含むベースコート塗膜(A)を先ず曝気させ、又は乾燥させることが特に有利であるが、この際、硬化させず又は部分的にだけ硬化させ、かつ引き続いて熱硬化可能な、好ましくは水性のベースコート(B)で被覆させる。

20

【0060】

熱硬化可能な水性ベースコート(B)とは、好ましくは、例えば、特許出願WO2005/021168、24頁11~28行から公知である、慣用で公知の水性ベースコートのことである。本発明の有利な1実施態様で、ベースコート(B)は、成分(a.3)の官能基(Gr')と反応することができる官能基(Gr")を有する少なくとも1種の成分、特に好ましくはバインダーを含有する。有利な官能基(Gr")は、ヒドロキシル基、カルバメート基、エポキシ基、アミノ基及び/又はイソシアネート基であり、この際、官能基(Gr")として、ヒドロキシル基が極めて特に有利である。

30

【0061】

本発明の特に有利な1実施態様で、水性ベースコート(B)、例えば、本発明による被覆剤は、成分(a.3)を、各々ベースコート(B)の全質量に対して、0.1~20、好ましくは0.2~10、特に好ましくは0.5~5質量%の量で含有する。

【0062】

ベースコート(B)は、確かに、液状被覆物質の塗布のために全ての慣用の公知方法により塗布することができるが、本発明による方法には、ESTA高回転で塗布する場合が有利である。得られるベースコート層(B)の硬化後に、4~25 μm 、好ましくは5~15 μm 、特に好ましくは6~10 μm の乾燥層厚が生じるような湿潤層厚で塗布することが有利である。本発明による被覆剤を含むベースコート塗膜(A)及びベースコート(B)を、硬化後に、本発明による被覆剤及びベースコート(B)の全乾燥層厚が全体で10~50 μm 、好ましくは12~35 μm 、特に好ましくは14~28 μm となるような湿潤層厚で塗布することが有利である。

40

【0063】

有利な本発明による多層塗膜は、本発明による被覆剤を含むベースコート塗膜(A)、好ましくは少なくとも1つの熱硬化可能な、好ましくは水性のベースコート(B)及び少なくとも1つのクリヤコート(C)を、

(i) 下塗りされていない基材に

(ii) 好ましくは、少なくとも硬化されていない又は部分的にだけ硬化されたプライマー(G)で被覆された基材に又は

50

(i i i) 特に好ましくは、少なくとも1つの完全に硬化されたプライマー (G) で被覆された基材に順次塗布し、

かつ

(a) 本発明による被覆剤、ベースコート (B) 及びクリヤコート (C) から得られる湿潤層又は

(b) 本発明による被覆剤、ベースコート (B) 及びクリヤコート (C) から及び場合により硬化されていない又は部分的にだけ硬化されたプライマー (G) から得られる湿潤層を共通して硬化させることによって製造される。

【 0 0 6 4 】

このような方法は、例えば、ドイツ国特許出願 D E 4 4 3 8 5 0 4 A 1、4 頁 6 2 行 ~ 5 頁 2 0 行及び 5 頁 5 9 行 ~ 6 頁 9 行から、及びドイツ国特許出願 D E 1 9 9 4 8 0 0 4 A 1、1 7 頁 5 9 行 ~ 1 9 頁 2 2 行及び 2 2 頁 1 3 ~ 3 1 行と組み合わせて表 1、2 1 頁から公知である。

10

【 0 0 6 5 】

有利な本発明による方法で、本発明による被覆剤又は好ましくはベースコート (B) を含むベースコート塗膜 (A) に、直ちにクリヤコート (C) を被覆させる。又はこのベースコート塗膜を先ず曝気させ又は乾燥させるが、この際、硬化されていない又は部分的にだけ硬化させ、かつ引き続いてクリヤコート (C) を被覆させる。

【 0 0 6 6 】

クリヤコート (C) とは、透明な、殊に視覚的に透明な、熱的に及び / 又は化学線で硬化可能な被覆物質のことである。クリヤコート (C) として、全ての慣用で公知の単成分 (1 K) クリヤコート、2 成分 (2 K) クリヤコート又は多成分 (3 K、4 K) クリヤコート、パウダークリヤコート、パウダースラリークリヤコート又は UV 硬化可能なクリヤコートがこれに該当する。本発明による方法のために選択されるクリヤコート (C) は、クリヤコートの凝集体状態 (液状又は粉末状) に適合している慣用の公知塗布法によって塗布される。好適なクリヤコート及びその塗布法は、例えば、特許出願 W O 2 0 0 5 / 0 2 1 1 6 8、2 5 頁 2 7 行 ~ 2 8 頁 2 3 行から公知である。本発明の有利な 1 実施態様で、クリヤコート (C) は、成分 (a . 3) の官能基 (G r ') と反応することができる官能基 (G r ") を有する少なくとも 1 種の成分、特に好ましくは 1 種のバインダーを有する。有利な官能基 (G r ") は、ヒドロキシル基、カルバメート基、エポキシ基、アミノ基及び / 又はイソシアネート基であり、この際、官能基 (G r ") として、ヒドロキシル基が極めて特に有利である。

20

30

【 0 0 6 7 】

基材は、様々な材料及び材料の組合せから構成されていてよい。基材は、好ましくは少なくとも部分的に金属を含み、この際、空間的に金属性基材のほかに、プラスチック基材が配置されていてよく、例えば、これは、金属車体と組み合わせられるプラスチック付属部材における場合であってよい。

【 0 0 6 8 】

基材は、極めて特に好ましくは、金属、殊に鋼から構成されている。

【 0 0 6 9 】

基材は、極めて様々な使用目的を有することができる。基材とは、好ましくは、自動車両、殊に P K W、オートバイ、貨物車両及びバスの車体、及びその部材、工業的小部材、コイル、コンテナ及び日用品のことであってよい。基材とは、殊に P K W の車体及びその部材である。

40

【 0 0 7 0 】

プライマー (G) として、殊に金属又はプラスチックのための、自体公知の全ての無機及び / 又は有機プライマーを使用することができる。プライマー (G) として、慣用の公知電着塗膜を使用することが有利である。電着塗膜 (G) は、慣用の公知方法で、電気泳動、殊に陰極で析出可能な電着塗料から製造される。得られる電着塗料層 (G) は、好ましくは、本発明による被覆剤の塗布の前に熱硬化される。しかし、この電着塗料層は乾燥

50

されるだけでもよく、かつこの際、硬化されない又は部分的にしか硬化されず、その後、本発明による被覆剤を含む残りの層、好ましくはベースコート（B）及びクリヤコート（C）と共通して硬化される。

【0071】

プライマー（G）は、成分（a.3）の官能基（Gr'）と反応することができる官能基（Gr"）を有する、好ましくは少なくとも1種の成分、特に好ましくは1種のバインダーを有する。有利な官能基（Gr"）は、ヒドロキシル基、カルバメート基、エポキシ基、アミノ基及び/又はイソシアネート基であり、この際、官能基（Gr"）として、ヒドロキシル基が極めて特に有利である。

【0072】

有利な本発明による方法では、本発明による被覆剤、ベースコート（B）及びクリヤコート（C）を含む塗布層を共通して熱硬化させる。クリヤコート（C）が更に化学線でも硬化可能である場合には、更に化学線の照射による後硬化が行なわれる。プライマー（G）が未だ硬化されていない場合には、これをこの方法段階と一緒に硬化させる。熱硬化は、配位子（L）が基体（GK）から、好ましくはほんの僅かな割合で、殊に配位子（L）の全体に対して25モル%以下の割合で分離し、かつその配位子がキレート化剤としてのその特性を失わないように実施される。

【0073】

硬化は、曝気とも称される一定の休止時間後に、場合によりプライマー、本発明による被覆剤、ベースコート（B）及び最終的にクリヤコート（C）の塗布の間に及びその後に行なわれる。休止時間は、30秒間～2時間、好ましくは1分間～1時間及び殊に1～45分間を有することができる。休止時間は、例えば、塗料層の流展のために、及び脱ガスのために、又は揮発性成分の蒸発のために用いられる。休止時間は、その際、塗料層の損傷又は変化、例えば、早期の完全な架橋結合が生じない限り、90℃までの高められた温度の使用によって及び/又は水<10g/空気kg、殊に<5g/空気kgの減少された湿度によって支持される及び/又は短縮される。

【0074】

熱硬化は、特別な方法を用いずに、慣用の公知方法、例えば、空気循環炉中での加熱又はIRランプでの照射によって行なわれる。この際、熱硬化は段階的に行なうこともできる。もう1つの有利な硬化法は、近赤外線（NIR線）での硬化である。成分水が速やかに湿潤層から除去される方法が特に好ましくは使用される。このような好適な方法は、例えば、Roger Talbert in Industrial Paint & Powder, 04/01, 30～33頁, >Curing in Seconds with NIR< 又はGalvanotechnik, Band 90 (11), 3098～3100頁, >Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken<に記載されている。熱硬化は、配位子（L）が基体（GK）から、ほんの僅かな割合で、殊に配位子（L）の全体に対して25モル%以下の割合で分離し、かつ配位子がキレート化剤としてのその特性を失わないように実施される。

【0075】

熱硬化は、好ましくは50～170℃、特に好ましくは60～165℃及び殊に80～150℃の温度で、1分間～2時間、特に好ましくは2分間～1時間及び殊に3～45分間行なわれる。

【0076】

得られる塗膜は、卓越した自動車品質を有する。この塗膜は、卓越した石衝撃強度のほかに、プライマー（G）上への及び後続の塗料層に対する優れた接着性及び特に、殊に石衝撃によって発生されるような剥き出し部位に隣接する多層複合体の腐食性下方浸透及びそれから生じるふくれ状腐食に対する卓越した耐性を有する。

【0077】

例

10

20

30

40

50

製造例 1 : ポリエステル樹脂水性分散液 (a . 1 . 1)

ネオペンチルグリコール 898 質量部、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール 946 質量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物 570 質量部、オリゴマー脂肪酸 (Pri pol (登録商標) 1012 , Firma Uniqema , 二量体含量少なくとも 97 質量%、三量体含量高々 1 質量%、単量体含量高々痕跡量) 2107 質量部及び無水トリメリット酸 946 質量部から、慣用の溶剤中で、DIN EN ISO 3682 による酸価 KOH 32 mg / 非揮発性成分 g 及び DIN EN ISO 4629 によるヒドロキシル数 KOH 72 mg / 非揮発性成分 g を有するポリエステル (a . 1 . 1) を製造し、脱イオン水中に入れ、かつジメチルエタノールアミンで pH 値 7 . 6 に、かつ更なる脱イオン水で非揮発性成分 60 . 0 質量%の割合に調整した。

10

【 0078 】

製造例 2 . 1 : 第一ポリウレタン水性分散液 (a . 1 . 2 . 1)

ヘキサン - 1 , 6 - ジオール 2017 質量部、イソフタル酸 1074 質量部及びオリゴマー脂肪酸 (Pri pol (登録商標) 1012 , Firma Uniqema , 二量体含量少なくとも 97 質量%、三量体含量高々 1 質量%、単量体含量高々痕跡量) 3627 質量部から、慣用の溶剤中で、DIN EN ISO 3682 による酸価 KOH 3 mg / 非揮発性成分 g 及び DIN EN ISO 4629 によるヒドロキシル数 KOH 73 mg / 非揮発性成分 g を有するポリエステル前駆生成物を製造し、かつ非揮発性成分 73 . 0 質量%に調整した。ポリエステル前駆生成物 1891 質量部を、慣用の溶剤中で、ジメチロールプロピオン酸 113 質量部、ネオペンチルグリコール 18 質量部及びイソホロンジイソシアネート 517 質量部と共に加熱し、全秤量に対して、イソシアネート含量 0 . 8 質量%になるまで反応を実施した。その後、トリメチロールプロパン 50 質量部を添加し、遊離イソシアネート基がもはや検出されなくなるまで攪拌した。DIN EN ISO 3682 による酸価 KOH 25 mg / 非揮発性成分 g を有するポリウレタンを脱イオン水中に入れ、溶剤を除去し、かつ更なる脱イオン水で及びジメチルエタノールアミンで pH 値 7 . 2 に、かつ非揮発性成分 27 . 0 質量%に調整した。

20

【 0079 】

製造例 2 . 2 : 第二ポリウレタン水性分散液 (a . 1 . 2 . 2)

ネオペンチルグリコール 1173 質量部、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール 1329 質量部、イソフタル酸 2469 質量部及びオリゴマー脂肪酸 (Pri pol (登録商標) 1012 , Firma Uniqema , 二量体含量少なくとも 97 質量%、三量体含量高々 1 質量%、単量体含量高々痕跡量) 1909 質量部から、慣用の溶剤中で、DIN EN ISO 3682 による酸価 KOH 3 mg / 非揮発性成分 g 及び DIN EN ISO 4629 によるヒドロキシル数 KOH 75 mg / 非揮発性成分 g を有するポリエステル前駆生成物を製造し、かつ非揮発性成分 74 . 0 質量%に調整した。ポリエステル前駆生成物 2179 質量部を、慣用の溶剤中で、ジメチロールプロピオン酸 137 質量部、ネオペンチルグリコール 24 質量部及び m - テトラメチルキシレンジイソシアネート (m - TMXDI ; TMXDI (登録商標) (Meta) , Firma Cytec Ind .) 694 質量部と共に加熱し、全秤量に対して、イソシアネート含量 1 . 35 質量%になるまで反応を実施した。その後、トリメチロールプロパン 111 質量部を添加し、遊離イソシアネート基がもはや検出されなくなるまで攪拌した。DIN EN ISO 3682 による酸価 KOH 25 mg / 非揮発性成分 g を有するポリウレタンを脱イオン水中に入れ、溶剤を除去し、かつ更なる脱イオン水及びジメチルエタノールアミンで pH 値 7 . 4 に、かつ非揮発性成分 31 . 5 質量%に調整した。

30

40

【 0080 】

製造例 3 : ポリウレタン変性化ポリアクリレート的水性分散液 (a . 1 . 3)

ネオペンチルグリコール 922 質量部、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール 1076 質量部、イソフタル酸 1325 質量部及びオリゴマー脂肪酸 (Pri pol (登録商標) 1012 , Firma Uniqema , 二量体含量少なくとも 97 質量%、三量体含量高々 1 質量%、単量体含量高々痕跡量) 3277 質量部から、慣用の溶剤中で、DIN EN IS

50

O 3682による酸価KOH 3 mg / 非揮発性成分 g 及びDIN EN ISO 4629によるヒドロキシル数KOH 78 mg / 非揮発性成分 g を有するポリエステル前駆生成物を製造し、かつ非揮発性成分73.0質量%に調整した。ポリエステル前駆生成物4085質量部を、慣用の溶剤中で、ネオペンチルグリコール186質量部及びm-テトラメチルキシレンジイソシアネート(m-TMXDI; TMXDI(登録商標)(Meta), Firma Cytec Ind.)1203質量部と共に加熱し、全秤量に対して、イソシアネート含量1.65質量%になるまで反応を実施した。その後、ジエタノールアミン(2,2'-イミノビスエタノール)214質量部を添加し、遊離イソシアネート基がもはや検出されなくなるまで攪拌した。DIN EN ISO 3682による酸価KOH 0.1 mg / 非揮発性成分 g を有するポリウレタン前駆生成物を、慣用の溶剤で非揮発性成分59.5質量%に調整した。ポリウレタン前駆生成物1017質量部が存在して、第一段階で、慣用の溶剤中で、n-ブチルアクリレート1369質量部、ヒドロキシエチルアクリレート919質量部、シクロヘキシルメタクリレート581質量部及びスチロール509質量部を含む混合物を、ラジカル重合のための慣用の重合開始剤を使用して重合させた。その後、第二段階で、n-ブチルアクリレート273質量部、ヒドロキシエチルアクリレート184質量部、シクロヘキシルメタクリレート116質量部、アクリル酸225質量部及びスチロール102質量部を含む混合物を、ラジカル重合のための慣用の重合開始剤を使用して重合させた。DIN EN ISO 3682による酸価KOH 33.5 mg / 非揮発性成分 g を有するポリウレタン変性化ポリアクリレートを脱イオン水中に入れ、ジメチルエタノールアミンでpH値7.4に、及び非揮発性成分35.5質量%に調整した。

10

20

【0081】

製造例4：防蝕性成分(a.3)

製造例4.1：配位子(L1)を有するブロック化ポリイソシアネート(a.3.1)~(a.3.3)

配位子化剤(LB1)(成分(a.3.1):テトラメチロールメタンのテトラメルカプトプロピオン酸エステル(Bruno Bock社のPET-3-MP)、(a.3.2):N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン(Huntzman社のJeffcat ZR(登録商標)50)及び(a.3.3):プロパルギルアルコールのための)0.07モルを、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネートをベースとする分枝鎖の、かつジメチルピラゾールで50%までブロックされたポリイソシアネートの81%のブチルアセテート溶液(Bayer AG社のBayhydur VP LS 2319)50g(NCO含量5.81%)と一緒に、80℃で4時間反応させた。溶液が得られ、これを更なる精製を行わずに使用した。

30

【0082】

製造例4.2：2個の配位子(L1)及び(L2)を有するブロック化ポリイソシアネート(a.3.4)~(a.3.6)：

各々配位子化剤(LB1)(成分(a.3.4):メルカプトベンズイミダゾール、(a.3.5):8-アミノコリン、(a.3.6):プロパルギルアルコールのための)0.035モルを、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネートをベースとする分枝鎖の、かつジメチルピラゾールで50%までブロックされたポリイソシアネートの81%のブチルアセテート溶液(Bayer AG社のBayhydur VP LS 2319)50g(NCO含量5.81%)と一緒に、80℃で2時間反応させた。引き続き、配位子化剤(LB2)として、N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン(Huntzman社のJeffcat ZR(登録商標)50)8.58g(0.035モル)を添加し、かつ新規に80℃で2時間反応させた。溶液が得られ、これを更なる精製を行わずに使用した。

40

【0083】

製造例5：本発明による被覆剤の製造

Firma Laporteの層構造を有する合成の珪酸アルミニウムナトリウムのペ

50

ーラスト状物（水中3%の）15.0質量部を、製造例2.1によるポリウレタンの水性分散液（a.1.2.1）25.0質量部、製造例1によるポリエステル樹脂の水溶液（a.1.1）3.0質量部、ブチルグリコール3.3質量部、商慣習のメラミン樹脂（Cyttec社のCymel 327）4.8質量部、中和液（ジメチルエタノールアミン、水中10%の）0.3質量部、製造例3によるポリウレタン変性化ポリアクリレートの分散液（a.1.3）4.0質量部、イソプロパノール2.7質量部、エチルヘキサノール2.4質量部、触媒Nacure 2500（パラ-トルオールスルホン酸、イソプロパノール中25%）0.6質量部、カーボンブラックペースト（製造例2.2によるポリウレタンの水性分散液（a.1.2.2）中の10%火炎カーボンブラックの研磨物）14質量部、脱イオン水5.4質量部、ポリウレタン粘稠剤（Henkel社のNopco D S X 1550）とブチルグリコールとの1:1混合物1.2質量部、脱イオン水6.3質量部及び製造例4.1による防蝕性剤（a.3.1）～（a.3.3）及び製造例4.2による（a.3.4）～（a.3.6）2.0質量部と混合させた。

10

【0084】

引き続き、被覆剤を、商慣習の流動計で射出粘度90～100mPas / 1000s⁻¹に調整する。

【0085】

例1～6：本発明による多層塗膜の製造及びその試験

例1～6については、製造例4.1による防蝕性物質（a.3.1）～（a.3.3）及び製造例4.2による防蝕性物質（a.3.4）～（a.3.6）、官能基（Gr"）としてヒドロキシル基を有する少なくとも1種のバインダーを含有し、同様に、ベースコート（B）に対して2質量%の割合で各成分（a.3）を含有する水性ベースコート（B）（BASF Coatings AG社のMetallic-Wasserbasislack Black Sapphire）及び官能基（Gr"）としてヒドロキシル基を有する少なくとも1種のバインダーを含有する商慣習の一成分クリヤコート（C）（Dupont社のProtect 2）を含有する、製造例5による本発明による被覆剤を使用した。

20

【0086】

比較例V1については、製造例5による被覆剤及び前記のベースコート（B）（BASF Coatings AG社のMetallic-Wasserbasislack Black Sapphire）を、各々成分（a.3）を用いずに使用した。

30

【0087】

基材として、官能基（Gr"）としてヒドロキシル基を有する少なくとも1種のバインダーを含有するプライマー（G）として慣用の公知電着塗膜を、乾燥層厚20μmで被覆させた、寸法20×20cmの亜鉛メッキ鋼製の試験板を使用した。

【0088】

例1～6及び比較例V1では、先ず、製造例5による本発明による被覆剤を含むベースコート塗膜（A）を、静電射出塗布（ESTA）によって、硬化後に乾燥層厚15μmが生じるような湿潤層厚で塗布した。本発明による被覆剤を含む生成層を、4分間曝気させ、かつ引き続き、水性ベースコート（B）を、硬化後に乾燥層厚7μmが生じるような湿潤層厚で、空気射出塗布によって被覆した。ベースコート塗膜（A）及びベースコート（B）を含む塗料層を、80℃で10分間乾燥させた。その後、硬化後に乾燥層厚40μmが生じるような湿潤層厚でクリヤコート（C）を塗布した。クリヤコート層（C）を5分間曝気させた。引き続き、本発明による被覆剤、ベースコート（B）及びクリヤコート（C）を含む層を、空気循環炉中130℃で30分間硬化させた。

40

【0089】

ベースコート塗膜（A）を含む層の、その下層のプライマー（G）に対する及びベースコート（B）を含む層に対する接着は優れている。

【0090】

試験板の損傷（石衝撃シミュレーション）を次の方法により行なった：

50

新規に塗料塗布した試験板を、最終の塗料塗布過程後に、室温で少なくとも48時間休止させ、その後これに衝撃を与えた。

【0091】

塗料塗布した試験板の衝撃を、DIN 55996-1により、石衝撃試験機Erichsen社のタイプ508で行なった。衝撃を、限られた円形の面上に限定的に照準させるために、石衝撃試験機の通過管上に、アルミニウム管（内径3.4cm、上に26.3cm及び下に27.8cmの長さ及び試験体に対する距離2.0~2.3cm（管区分の長さは各々石衝撃試験機に適合されるべきである）を設定した。Eisenwerk Wuerth GmbH社Bad Friedrichshallのチル鑄鋼剤ダイヤモンド（Hartgussstrahlmittel Diamant）4~5mm50gを用いて2パールの圧力で衝撃した。衝撃時間を約10秒間に延長するために、衝撃剤を移動石衝撃機に相応に徐々に加えた。

10

【0092】

石衝撃シミュレーションにおける負荷後に、試料にVDA-Pruefblatt 621-415（Februar 1982）による気候変動試験KWTを施し、この際、試料を15週間周期で通過させ、かつこの際、1週間周期は次のように構成されていた：
月曜日：

DIN ISO 9227による塩噴霧試験
火曜日~金曜日

DIN ISO 6270-2KKによる40 での一定気候
土曜日及び日曜日

23 及び相対湿度50%での再生

最初に石衝撃によって損傷された面の腐食条件付増大率を、画像分析で調査した。9週間後に、週間平均増大率を算出した。

20

【0093】

表1に、結果が総括されている。本発明による成分（a.3）の使用で、石衝撃シミュレーションで負荷された試料における衝撃面の腐食条件付増大の明らかな減少となることが明らかである。

【0094】

表1：気候変動試験（KWT）の結果

30

【表 1】

成分 (a.3)	配位子化剤 (LB1)	配位子化剤 (LB2)	KWT: 1週間当たりの損傷面 の増大率 (%)
(a.3.1)	PET-3-MP	-	1.507
(a.3.2)	Jeffcat ZR50	-	1.443
(a.3.3)	プロパルギル アルコール	-	1.300
(a.3.4)	メルカプトベンズ イミダゾール	Jeffcat ZR50	1.900
(a.3.5)	8-アミノキノリン	Jeffcat ZR50	1.523
(a.3.6)	プロパルギル アルコール	Jeffcat ZR50	1.227
比較例V1	-	-	2.300

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 5 D 1/36 (2006.01) B 0 5 D 1/36 B

(74)代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(72)発明者 ミハエル リヒャート

ドイツ連邦共和国 エムステッテン ディームスホフ 1 0 5

(72)発明者 ヴォルフガング ドゥシェク

ドイツ連邦共和国 ミュンスター ボックホアストシュトラッセ 8 8

(72)発明者 ミハエル ドアンブッシュ

ドイツ連邦共和国 リューデンシャイト ヘベルヴェーク 4

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 国際公開第2008/058587(WO, A1)

特開平04-258603(JP, A)

国際公開第2007/126107(WO, A1)

特表平10-507791(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 7 5 / 0 4

B 0 5 D 1 / 3 6

B 0 5 D 5 / 0 0

C 0 9 D 5 / 0 0

C 0 9 D 5 / 0 2

C 0 9 D 5 / 0 8