

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-536612

(P2005-536612A)

(43) 公表日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 201/00
C09C 1/30
C09C 3/12
C09D 7/12

F I

C09D 201/00
C09C 1/30
C09C 3/12
C09D 7/12

テーマコード (参考)

4 J O 3 7
4 J O 3 8

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-531826 (P2004-531826)
(86) (22) 出願日 平成15年7月29日 (2003. 7. 29)
(85) 翻訳文提出日 平成17年4月25日 (2005. 4. 25)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2003/008330
(87) 国際公開番号 W02004/020536
(87) 国際公開日 平成16年3月11日 (2004. 3. 11)
(31) 優先権主張番号 10239425.3
(32) 優先日 平成14年8月28日 (2002. 8. 28)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 501073862
デグサ アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ
ニクゼンプラッツ 1
(74) 代理人 100061815
弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74) 代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
ンハルト
(74) 代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

ポリマー成分または2つ以上の物理的または化学的に架橋するポリマー成分の混合物の固体5～99.5質量%、(結合剤成分および硬化剤成分)、溶剤として作用する低分子量成分またはこのような低分子量成分の混合物0～80質量%、アルキルシリル基($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ 、但し、 n は、2～18であるものとする)および/またはジメチルシリル基および/またはモノメチルシリル基が表面に結合されている、シラン化され構造的に変性された熱分解法シリカ0.5～50質量%、商業的に入手可能な添加剤0～10質量%を含有する塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塗料組成物において、

- ・ ポリマー成分または2つ以上の物理的または化学的に架橋するポリマー成分の混合物の固体5～99.5質量%、
- ・ 溶剤として作用する低分子量成分またはこのような低分子量成分の混合物0～80質量%、
- ・ アルキルシリル基 ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ 、但し、 n は、2～18であるものとする) および／またはジメチルシリル基および／またはモノメチルシリル基が表面に結合されている、シラン化され構造的に変性された熱分解法シリカ0.5～50質量%、
- ・ 商業的に入手可能な添加剤0～10質量%を含有する塗料組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗料組成物に関する。

【0002】

塗料組成物は、表面の封止または塗布のために使用される。例えば、寄木張り床もしくは他の床の表面または自動車車体の表面のような特殊な表面の場合には、特殊な耐引掻性が望まれている。

【0003】

20

ドイツ連邦共和国特許出願公開第19811790号明細書A1には、透明塗料結合剤の耐引掻性を親水性の熱分解法シリカおよび／または疎水性の熱分解法シリカの使用によって改善することが記載されている。この場合、シリカは、特殊な方法により結合剤中に配合される。

【0004】

公知のシリカを用いた場合には、特殊な分散装置を使用するにも拘わらず、塗料系のレオロジーは、大規模に影響を及ぼされ、著しく欠陥のある塗装面が得られる（ミカン肌）。

【0005】

30

本発明は、

- ・ ポリマー成分または2つ以上の物理的または化学的に架橋するポリマー成分の混合物の固体5～99.5質量%、好ましくは20～80質量%、特に好ましくは35～70質量%（結合剤成分および硬化剤成分）、
- ・ 溶剤として作用する低分子量成分またはこのような低分子量成分の混合物0～80質量%、好ましくは20～70質量%、特に好ましくは30～55質量%、
- ・ アルキルシリル基 ($\text{SiC}_n\text{H}_{2n+1}$ 、但し、 n は、2～18であるものとする)、好ましくはオクチルシリル基および／またはヘキサデシルシリル基、またはジメチルシリル基および／またはモノメチルシリル基、好ましくはジメチルシリル基が表面に結合されている、シラン化され構造的に変性された熱分解法シリカ0.5～50質量%、好ましくは1～25質量%、特に好ましくは2～10質量%、
- ・ 塗料の性質、例えば塗料系のレオロジー挙動、充填剤および顔料の安定化および分散性、塗料表面の外観および流動性に対してプラスの効果を有する、商業的に入手可能な添加剤0～10質量%を含有する塗料組成物を提供する。

40

【0006】

結合剤としては、例えばLackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, 編者D. Stoye, w. Freitag, Hanser Verlag, Munich, Vienna 1996に記載されているような塗料工業および塗装工業において常用の樹脂を使用することができる。挙げることができる例は、なかんずく場合によっては他の官能基を有する（メタ）アクリル酸およびそのエステルのポリマーおよびコポリマー、さらにオレフィン系不飽和化合物、例えばスチレンとの前記のポリマーおよびコポリマー；また、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカ

50

ーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂およびエポキシ樹脂ならびに前記ポリマーの任意の望ましい混合物を含む。

【0007】

高分子量有機化合物として、好ましくは、ヒドロキシル基を有するポリマー、例えばポリアクリレート、ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリエーテル、ポリカーボネートおよびポリウレタンポリオールならびにヒドロキシ官能性エポキシ樹脂、ならびに前記ポリマーの任意の望ましい混合物が使用される。特に好ましい高分子量有機化合物としては、水性ポリアクリレートおよび水性ポリエステルポリオールまたは溶剤含有のポリアクリレートおよび溶剤含有のポリエステルポリオールまたは溶剤不含のポリアクリレートおよび溶剤不含のポリエステルポリオール、ならびにこれらの任意の望ましい混合物が使用される。適当なポリアクリレートポリオールは、ヒドロキシル基含有モノマーと他のオレフィン系不飽和モノマー、例えば（メタ）アクリル酸のエステル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルエステル、マレイン酸モノアルキルエステルおよびマレイン酸ジアルキルエステル、およびフマル酸モノアルキルエステルおよびフマル酸ジアルキルエステル、 α -オレフィンならびに他の不飽和オリゴマーおよび不飽和ポリマーとのコポリマーである。

10

【0008】

特に好適なポリアクリレートポリオールは、2000～10000 g／モル、好ましくは2500～50000 g／モル、特に好ましくは3100～40000 g／モルのゲル透過クロマトグラフィー（標準ポリスチレン）により測定することができる質量平均分子量、 -50°C ～ $+100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -40°C ～ $+90^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは -30°C （ $+80^{\circ}\text{C}$ まで）のガラス転移温度、KOH 30 mg 未満／g、好ましくはKOH 25 mg 未満／gの酸価および0.5～14.0質量%、好ましくは0.5～10.0質量%、特に好ましくは1.0～8.0質量%のヒドロキシル基含量を有し、

20

a) 少なくとも1つの不飽和芳香族モノマー、例えばスチレン、メチルスチレンまたはビニルトルエン0～70質量部、好ましくは5～70質量部、

b) （シクロ）アルキル基中に1～18個の炭素原子を有するアクリル酸および／またはメタクリル酸の少なくとも1つの（シクロ）脂肪族エステル0～70質量部、好ましくは5～70質量部、

c) ヒドロキシアルキル基中に2～4個の炭素原子を有するアクリル酸および／またはメタクリル酸の少なくとも1つのヒドロキシアルキルエステル、および／またはモノエポキシドとアクリル酸および／またはメタクリル酸との付加生成物4～95質量部、好ましくは10～60質量部、

30

d) 3～7個の炭素原子を有する少なくとも1つのモノオレフィン系不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸、および／またはアルコール基中に1～14個の炭素原子を有する少なくとも1つのマレイン酸半エステルまたはフマル酸半エステルおよび

e) さらに共重合可能なオレフィン系（また、ポリオレフィン系）不飽和低分子量化合物および／または高分子量化合物0～30質量部、好ましくは0～20質量部から構成されている。

【0009】

記載されたヒドロキシル官能性ポリオールは、一成分系塗料系および二成分系塗料系の双方の中で塗料工業および塗装工業において常用の硬化剤と一緒に使用されることができる。このための硬化剤としては、例えばLackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, 編者D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, Munich, Vienna 1996に記載されているように、ポリイソシアネートまたは開裂剤、例えばメチルエチルケトキシム、カプロラクタム、マロン酸エステル、トリアゾールまたは2, 5-ジメチルピラゾールで封鎖されたポリイソシアネート、または（部分的に）エーテル化されたメラミン-ホルムアルデヒド樹脂が考えられる。

40

【0010】

好ましくは、二成分系中には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシ

50

アネート、4, 4-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、テトラメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートおよび2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (THDI)、1, 4-ジイソシアナトシクロヘキサン、3-イソシアナトメチル-1-メチル-1-イソシアナトシクロヘキサン (IMCI)、a, a, a', a'-テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネートまたはa, a, a', a'-テトラメチル-p-キシリレンジイソシアネート (TMXDI)、1, 4-キシリレンジイソシアネートおよび1, 3-キシリレンジイソシアネート (XDI)、ヘキサヒドロキシリレンジイソシアネート (H6-XDI) および/またはこれらの混合物を基礎とするポリイソシアネートおよび場合によっては例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第4 1 3 6 6 1 8号明細書に記載されているような、水性結合剤のために親水性にする前記ポリイソシアネートの変形と一緒に使用される。

10

【0011】

しかし、特に好ましくは、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および4, 4-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンを基礎とするポリイソシアネートが記載される。

【0012】

このようなポリイソシアネートは、顕著な耐化学薬品性および高い光沢度を有する高品質のポリウレタン塗料中で硬化剤として使用される。

【0013】

常用の溶剤、例えば芳香族、脂肪族、芳香脂肪族または脂環式の炭化水素、部分的または完全にハロゲン化された芳香族、脂肪族、芳香脂肪族または脂環式の炭化水素、アルコール、例えばメタノール、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール、エステル、例えばエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、エーテルエステル、例えばメトキシプロピルアセテートまたはブチルグリコールアセテート、ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンまたはシクロヘキサノン、強力に極性の溶剤、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンは、本発明による塗料を配合するために適当である。

20

【0014】

更に、適当な溶剤は、水、液状の酸エステル、例えば燐酸ジブチルエステル、燐酸トリブチルエステル、スルホン酸エステル、シリカのホウ酸塩または誘導体、例えばテトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランである。

30

【0015】

前記溶剤が本発明によるシリカのために分散媒体として使用される場合には、使用される前記材料に他の物質が添加されてよい。好ましくは、その後の使用のために提供されるかまたは脱凝集または脱凝集された材料の性質、例えば安定性を改善する物質が記載される。

40

【0016】

特に好ましくは、低分子量有機化合物または高分子量有機化合物、例えば塗料工業および塗装工業において常用の上記の樹脂および結合剤が記載される。

【0017】

また、分散媒体中に多成分系で使用される量の樹脂組合せ物、例えば硬化剤として作用するアミン樹脂およびメラミン樹脂、ポリイソシアネート、芳香族または脂肪族ポリイソシアネートと所謂開裂剤とから構成されている、封鎖されたポリイソシアネートとも呼ばれる付加物、例えばメチルエチルケトキシム、カプロラクタム、マロン酸エステルまたはトリアゾールおよび2, 5-ジメチルピラゾールを使用してもよい。水が分散媒対の実質的な成分として使用されるような方法に適した添加剤は、殊に水中で可溶性であるかまた

50

は水と相容性である化合物、例えば部分的にかまたは完全に鹼化されたポリビニルアセテート、または親水性にされた上記種類の化合物の変形である。更に、適当であり、水性媒体中で有利に使用される添加剤は、例えばシリカゾルおよび元素アルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタルおよび錫の金属酸化物のゾルである。

【0018】

他の凝集に対して本発明による脱凝集されたシリカの安定化を達成させることができる低分子量の添加剤としては、原理的に他の手段、例えば上記の方法の1つによって製造されたナノ尺度の材料を安定化するために使用される全ての化合物が適当である。例えば、シラン基を有する加水分解可能な化合物、例えばアルコキシシランまたはクロロシランを挙げることができる。特殊な両親媒性化合物が使用されてもよい。分散媒体の製造に適している溶剤および添加剤は、所望されるように互いに混合されてよい。

【0019】

本発明による塗料用結合剤は、塗料を製造するために任意の常用の硬化剤（組合せ物）を混合されてよい。

【0020】

本発明による塗料組成物は、構造的に変性された熱分解法シリカを含有する透明塗料組成物であり、この場合本発明によるシリカは、塗料組成物のレオロジーに対して極めて小さな作用を有し、他方で、同時に引掻きに対する塗料表面の増大された耐性を示す。

【0021】

本発明による塗料組成物は、クリヤーラッカーの製造に特に好適である。それというのも、例えば耐引掻性の改善のような性質の重要な改善は、本発明による塗料組成物によって達成されることができ、他方で、透明度および高い光沢度は維持される。本発明による塗料組成物が特に顕著な利点を導くような典型的なクリヤーラッカーの用途は、例えば自動車の量産および修復ラッカー塗装ならびに寄木張り床もしくは他の床の耐磨耗性塗装である。

【0022】

付加的に、熱分解法シリカは、構造的な変性のために、減少されたダスト形成傾向を有し、塗料用結合剤中への配合は、簡易化される。

【0023】

次の2つの表は、製造の概観および比較シリカの物理化学的データならびに実施例中で使用される本発明によるシリカを含む。

【0024】

【表 1】

第 1 表： 比較シリカおよび本発明によるシリカの製造の概観

種別	表面に結合した基	構造的変性	構造的変性後の粉砕
比較シリカ 1	ヘキサデシルシリル	なし	-
比較シリカ 2	オクチルシリル	なし	-
比較シリカ 3	ジメチルシリル	なし	-
比較シリカ 4	ジメチルシリル	なし	-
シリカ 1	ヘキサデシルシリル	あり	あり
シリカ 2	ヘキサデシルシリル	あり	なし
シリカ 3	オクチルシリル	あり	あり
シリカ 4	オクチルシリル	あり	なし
シリカ 5	ジメチルシリル	あり	なし
シリカ 6	ジメチルシリル	あり	なし
シリカ 7	ジメチルシリル	あり	なし
シリカ 8	ジメチルシリル		

10

20

30

40

【表 2】

第2表 : 比較シリカおよび本発明によるシリカの物理化学的データ (実施例)

種別	突き固め 密度 [g/l]	乾燥時の損失 [%]	灼熱減量 [%]	pH 値	C 含量 [%]	DBP 吸着量 [%]	BET比表面積 [m ² /g]
比較シリカ1	57	0.5	1.8	4.6	1.2	302	195
比較シリカ2	51	0.6	6.8	5.3	5.4	236	175
比較シリカ3	64	0.1	0.5	4.0	0.8	243	113
比較シリカ4	67	0.5	0.6	4.8	1.0	256	165
シリカ1	123	0.7	2.6	6.0	1.4	208	197
シリカ2	146	1.1	2.3	5.8	1.4	192	195
シリカ3	240	0.8	6.7	4.8	5.3	87	169
シリカ4	322	0.3	6.9	6.0	5.3	測定不可能	172
シリカ5	236	0.1	0.6	4.0	0.8	227	115
シリカ6	204	0.1	0.6	3.9	0.8	137	116
シリカ7	223	0.3	0.7	4.2	1.0	160	169
シリカ8	186	0.3	0.7	4.2	1.1	152	171

10

20

30

40

【0026】

実施例1:

常用の二成分系ポリウレタン塗料を耐引掻性の改善を研究するために使用した。塗料の処方および適用を含めて塗料の製造は、下記に記載されている:

【0027】

【表 3】

処方 1 :

粉砕することができる材料	質量部
アクリレート樹脂、キシレン／エチルベンゼン 3 : 1 中で 50%	53.3
酢酸ブチル 98%	6.7
キシレン	6.7
シリカ	5.0
Σ	71.7
塗料中への装入物	
アクリレート樹脂、キシレン／エチルベンゼン 3 : 1 中で 50%	1.1
キシレン	12.2
エトキシプロピルアセテート	1.5
ブチルグリコールアセテート	1.5
ブチルアセテート 98%	-
脂肪族ポリイソシアネート、1-メトキシプロピルアセテート-2 / キシレン 1 : 1 中で約 75%	17.0
Σ	105.0

【0028】

結合剤の濃度 : 40 %、
 粉砕すべき材料に対して計算されたシリカ (FK) : 18.8 %、
 塗料に対して計算されたシリカ (全体量) : 5.0 %、
 塗料に対して計算されたシリカ (FK) : 12.5 %。

【0029】

塗料の製造および適用

結合剤を溶剤と混合する。次に、予備分散のために、シリカをディスソルバー（プレート $\phi 45\text{ mm}$ ）を用いて前記混合物中に配合し、2000 rpm で 5 分間予め分散させる。この混合物を実験室用ビーズミル中で 2500 rpm および 60 % のポンプ能力で 30 分間ガラス玉（ ϕ 約 1 mm）を用いて分散させる。分散された材料を DIN ISO 1524 によりグラインドメーター 0、25 μm 、を用いて検査する。この分散された材料は、10 μm 未満でなければならない。

【0030】

粉砕された材料を前記処方による塗料中に装入し、この場合これらの成分は、羽根型攪拌機を用いて 2000 rpm で混合される。硬化剤は、同じ方法で配合される。

【0031】

塗料をD I N 53411により噴霧粘度に調節した後に、この塗料を黒色ラッカー塗装された金属シート、例えばD T 36 (Q-パネル) (層厚約40~50 μm) に噴霧塗装により塗装する。噴霧後、金属シートを室温で24時間乾燥させ、次に乾燥炉中で70℃で2時間乾燥させる。

【0032】

引掻き試験：

耐磨耗性および耐洗浄性試験機 (Erichsen, 豚剛毛ブラシ) を用いて、金属シートを石英／水懸濁液 (水100 g + 0.25% Marlon A350、1 g + Sikron F500 5 g) ならびにC a C O₃／水混合物 (水100 g + 0.25% Marlon A350、1 g + Millicarb BG5 g) を使用して研磨する。研磨前の光沢と研磨してから10分後の光沢を反射率計 (照射角度20°) を用いて測定する。

10

【0033】

第3表：次頁

本発明による全てのシリカは、比較シリカと比較して実質的に低いレオロジー活性を有するので、塗装面の外観を損なうことなく高い濃度で使用されることができる。付加的に、本発明によるシリカは、塗装面の耐引掻性の実質的な改善を示す。

【0034】

【表 4】

第3a表：液体塗料および塗布されかつ乾燥された塗膜の当該塗料に関連した性質の総括

	比較 シリカ1	シリカ1	シリカ2	シリカなしの 参考例	比較シリカ2	シリカ3	シリカ4	シリカなしの 参考例
グラインドメーター値 [μm]	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	/
粘度(粉砕された材料) [mPas]								
6 rpm	409	210	220	/	5670	935	832	/
60 rpm	407	210	212	/	1260	409	407	/
粘度(塗料+硬化剤) [mPas]								
6 rpm	120	80	80	60	446	195	175	55
60 rpm	113	82	82	61	194	146	144	64
流動性	僅かな微細な 亀裂	良好	良好	良好	ミカン肌	良好	良好	良好
耐引掻性								
引掻き前の20°での反射率計値	81	89.5	89.1	91.3	38	85.5	85.3	91.7
引掻き前の曇り度	101	9	12	2	423	18	19	2
Sikron F500を用いて40ストローク 残留光沢 [%]	83.4	88.5	90.7	51.8	/	80.4	84.3	56.1

【表 5】

第 3 b 表 : 液体塗料および塗布されかつ乾燥された塗膜の当該塗料に関連した性質の総括

	比較 シリカ 3	シリカ 5	シリカ 6	シリカなしの 参考例	比較 シリカ 4	シリカ 7	シリカ 8	シリカなしの 参考例
グラインドメーター値 [μm]	< 10	< 10	< 10	/	< 10	< 10	< 10	/
粘度(粉砕された材料) [mPas]								
6 rpm	4710	421	772	571	4990	802	772	55
60 rpm	1120	210	264	225	1200	279	264	52
粘度(塗料+硬化剤) [mPas]								
6 rpm	882	105	210	135	857	235	105	70
60 rpm	239	75	92	79	242	100	26	37
流動性	ミカン肌	良好	良好	良好	ミカン肌	良好	良好	良好
耐引掻性								
引掻き前の 20° での反射率計値	39.0	83.4	83.5	88.8	67.2	84.2	82.6	89.3
引掻き前の曇り度	430	30	40	3	235	18	10	2
Sikron F 500を用いて40スト ローク 残留光沢 [%]	/	83.7	82.3	56.0	/	74.7	80.4	47.2

【0036】

実施例 2

本例において、構造的な変性の作用は、高度に固体の 2K PUR クリヤーラッカーに関連して研究された。塗料の処方および適用および試験を含めて塗料の製造は、下記に記載されている：

【0037】

10

20

30

40

【表 6】

処方 2 :

粉碎することができる材料	質量部
合成脂肪酸で変性された、アクリル酸コポリマー、n-ブチルアセテート中で70%	61.0
酢酸ブチル98%	7.3
メトキシプロピルアセテート	1.7
Solvesso 100	2.0
キシレン	2.0
Baysilon OL17、キシレン中で10%(シリコン油)	0.7
シリカ	5.0
Σ	79.7
塗料中への装入物	
脂肪族ポリイソシアネート、n-ブチルアセテート中で90%	22.3
酢酸ブチル98%	2.0
Solvesso 100	1.0
Σ	105.0

10

20

【0038】

結合剤の濃度： 62.8%、
 粉碎すべき材料に対して計算されたシリカ（FK）： 11.7%、
 塗料に対して計算されたシリカ（全体量）： 5.0%、
 塗料に対して計算されたシリカ（FK）： 8.0%。

【0039】

塗料の製造および適用

結合剤を溶剤と混合する。次に、予備分散のために、シリカをディスソルバー（プレートφ45mm）を用いて前記混合物中に配合し、2000rpmで5分間予め分散させる。この混合物を実験室用ビーズミル中で2500rpmおよび60%のポンプ能力で30分間ガラス玉（φ約1mm）を用いて分散させる。分散された材料をDIN ISO 1524によりグラインドメーター、25μm、を用いて検査する。この分散された材料は、10μm未満でなければならない。

30

【0040】

粉碎された材料を前記処方による塗料中に装入し、この場合これらの成分は、羽根型攪拌機を用いて2000rpmで混合される。硬化剤は、同じ方法で配合される。

【0041】

塗料をDIN 53411により噴霧粘度に調節した後に、この塗料を黒色ラッカー塗装された金属シート、例えばDT36（Q-パネル）（層厚約40～50μm）に噴霧塗装により塗装する。噴霧後、金属シートを室温で24時間乾燥させ、次に乾燥炉中で70℃で2時間乾燥させる。

40

【0042】

引掻き試験：

耐磨耗性および耐洗浄性試験機（Erichsen、豚剛毛ブラシ）を用いて、金属シートを石英／水懸濁液（水100g+0.25% Marlon A350、1g+Sikron F500 5g）を使用して研磨する。研磨前の光沢と研磨してから10分後の光沢を反射率計（照射角度20°）を用いて測定する。

【0043】

【表 7】

第4表：液体塗料および塗布されかつ乾燥された塗膜の当該塗料に関連した性質の総括

	比較 シリカ1	シリカ1	シリカ2	シリカなし の参考例	比較 シリカ4	シリカ7	シリカ8	シリカなしの 参考例
グラインドメーター値 [μm]	< 10	< 10	< 10	/	< 10	< 10	< 10	/
粘度(粉碎された材料) [mPas]								
6 rpm	767	376	376	205	6200	1500	541	140
60 rpm	717	359	361	205	2100	900	559	195
粘度(塗料+硬化剤) [mPas]								
6 rpm	459	279	281	120	3821	1041	497	167
60 rpm	399	272	274	120	1320	666	446	195
流動性	僅か(微細な "亀裂")	良好	良好	良好	顕著なミ カン肌	良好	良好	良好
耐引掻性								
引掻き前の20°での反射率計値	82.3	86.5	86.3	88.2	81.0	83.5	82.8	88.0
引掻き前の曇り度	3	4	4	2	25	5	6	2
Sikron F500を用いて40ストローク								
残留光沢 [%]	63.2	78.2	75.4	30.2		94.3	93.4	82.0

10

20

30

40

50

【0044】

本発明によるシリカ1+2および7+8は、比較シリカ1および4と比較して実質的に低いレオロジー活性を有するので、塗装面の外観を損なうことなく高い濃度で使用されることができる。付加的に、本発明によるシリカは、塗装面の耐引掻性の実質的な改善を示す。

【0045】

実施例3：

常用の二成分系ポリウレタン塗料を耐引掻性の改善を研究するために使用した。塗料の

処方および適用を含めて塗料の製造は、下記に記載されている：

【0046】

【表8】

処方3

粉碎することができる材料	質量部
合成脂肪酸で変性されたアクリル酸コポリマー、 60%の溶液	43.4
酢酸ブチル98%	17.8
キシレン	3.9
シリカ	5.0
Σ	70.7
塗料中への装入物	
キシレン	11.3
エトキシプロピルアセテート	3.4
ブチルグリコールアセテート	1.6
脂肪酸ポリイソシアネート、1-メトキシプロピルアセ テート-2/キシレン1：1中で約75%	18.6
Σ	105.0

10

20

【0047】

結合剤の濃度：

40%、

粉碎すべき材料に対して計算されたシリカ（FK）：

19.2%、

塗料に対して計算されたシリカ（全体量）：

5.0%、

塗料に対して計算されたシリカ（FK）：

12.5%。

【0048】

塗料の製造および適用

結合剤を溶剤と混合する。次に、予備分散のために、シリカをディスソルバー（プレートφ45mm）を用いて前記混合物中に配合し、2000rpmで5分間予め分散させる。この混合物を実験室用ビーズミル中で2500rpmおよび60%のポンプ能力で30分間ガラス玉（φ約1mm）を用いて分散させる。分散された材料をDIN ISO 1524によりグランドメーター、25μm、を用いて検査する。この分散された材料は、10μm未満でなければならない。

30

【0049】

粉碎された材料を前記処方による塗料中に装入し、この場合これらの成分は、羽根型攪拌機を用いて2000rpmで混合される。硬化剤は、同じ方法で攪拌混入される。

【0050】

塗料をDIN 53411により噴霧粘度に調節した後に、この塗料を黒色ラッカー塗装された金属シート、例えばDT36（Q-パネル）（層厚約40～50μm）に噴霧塗装により塗装する。噴霧後、金属シートを室温で24時間乾燥させ、次に乾燥炉中で70℃で2時間乾燥させる。

40

【0051】

引掻き試験：

耐磨耗性および耐洗浄性試験機（Erichsen, 豚剛毛ブラシ）を用いて、金属シートを石英／水懸濁液（水100g+0.25% Marlon A350、1g+Sikron F500 5g）を使用して研磨する。研磨前の光沢と研磨してから10分後の光沢を反射率計（照射角度20°）を用いて測定する。

50

【0052】

第5表：次頁

本発明によるシリカ1+2および3+4は、比較シリカ1および2と比較して実質的に低いレオロジー活性を有するので、塗装面の外観を損なうことなく高い濃度で使用されることができる。付加的に、本発明によるシリカは、塗装面の耐引掻性の実質的な改善を示す。

【0053】

【表9】

第5表：液体塗料および塗布されかつ乾燥された塗膜の当該塗料に関連した性質の総括

	比較 シリカ1	シリカ2	シリカ3	シリカなし の参考例	比較 シリカ2	シリカ3	シリカなし の参考例	シリカ4	シリカなしの 参考例
グラインドメーター値[μm]	< 10	< 10	< 10	/	< 10	< 10	/	< 10	/
粘度(粉碎された材料) [mPas] 6 rpm 60 rpm	409 407	210 210	220 212	/ /	5670 1260	935 409	/ /	832 407	/ /
粘度(塗料+硬化剤) [mPas] 6 rpm 60 rpm	120 113	80 82	80 82	60 61	446 194	195 146		175 144	55 64
流動性	僅かな微細な亀裂	良好	良好	良好	ミカン肌	良好		良好	良好
耐引掻性									
引掻き前の20°での反射率計値	81	89.5	89.1	91.3	38	85.5		85.3	91.7
引掻き前の曇り度	101	9	12	2	423	18		19	2
SikronF500を用いて40スト ローク 残留光沢	83.4	88.5	90.7	51.8	/	80.4		84.3	56.1

【0054】

例 4

本発明によるシリカとドイツ連邦共和国特許出願公開第19811790号明細書A1に記載の耐引掻性塗料との比較、この場合、AEROSIL R 972は、耐引掻性を改善するために使用される。

【0055】

【表10】

処方4

	従来技術 1)	本発明によるシリカ 2)
粉砕することができる材料		
Desmophen A 2009/1		190.2
メトキシプロピルアセテート : Solvesso 100 1:1		36.8
シリカ		23.0
Σ		250.0
塗料中への装入物		
Desmophen A YEP4-55A, AEROSIL R 972を含有する	96.0	-
粉砕された材料	-	48.9
Desmophen 2009/1	-	24.9
OL 17, MPA中で10%	-	-
Modaflow MPA中で1%	-	-
MPA : Solvesso 100 1:1	11.6	33.8
ブチルグリコールアセテート	10.5	10.5
Byketol OK	7.5	7.5
Byk 141	0.8	0.8
硬化剤の添加		
Desmodur N 3390	23.6	23.6
Σ	150.0	150.0

【0056】

塗料の製造および適用

1) 比較シリカ1をジェット分散装置を用いてドイツ連邦共和国特許出願公開第19811790号明細書A1の記載による結合中に配合する。

【0057】

2) 結合剤を溶剤と混合する。次に、予備分散のために、シリカをディスソルバー（プレートφ45mm）を用いて前記混合物中に配合し、2000rpmで5分間予め分散させる。この混合物を実験室用ビーズミル中で2500rpmおよび60%のポンプ能力で30分間ガラス玉（φ約1mm）を用いて分散させる。分散された材料をDIN ISO 1524によりグランドメーター、25μm、を用いて検査する。この分散された材料は、10μm未満でなければならない。

【0058】

粉砕された材料を前記処方による1)または2)に相応する塗料中に装入し、この場合これらの成分は、羽根型攪拌機を用いて2000rpmで混合される。硬化剤は、同じ方法で攪拌混入される。

【0059】

塗料をDIN 53411により噴霧粘度に調節した後に、この塗料を黒色ラッカー塗装された金属シート、例えばDT36（Q-パネル）（層厚約40～50μm）に噴霧塗

装により塗装する。噴霧後、金属シートを室温で24時間乾燥させ、次に乾燥炉中で70℃で2時間乾燥させる。

【0060】

引掻き試験：

耐摩耗性および耐洗浄性試験機（Erichsen, 豚剛毛ブラシ）を用いて、金属シートをCaCO₃/水懸濁液（水100g + 0.25% Marlon A350、1g + CaCO₃ Millicarb 5g）を使用して研磨する。研磨前の光沢と研磨してから10分後の光沢を反射率計（照射角度20°）を用いて測定する。

【0061】

【表11】

10

第6表：液体塗料および塗布されかつ乾燥された塗膜の当該塗料に関連した性質の総括

	従来技術	シリカ 1	シリカ 5	シリカ 8	シリカなしの 参考例
グランドメーター値 [μm]	< 10	< 10	< 10	< 10	/
粘度(粉碎された材料)					
6 rpm	58	30	30	26	30
60 rpm	48	43	43	33	40
表面	ミカン肌	良好	良好	良好	良好
引掻き前の20°での反射率 計値	88.0	86.5	90.2	89.6	98.5
Millicarbを用いての100ス トローク 残留光沢	88.3	96.3	95.4	97.1	59.6

20

30

【0062】

本発明によるシリカを使用することにより、公知技術水準の場合よりも塗装面の引掻後の残存光沢の実質的に著しい改善が達成されることが見出される。付加的に、本発明によるシリカは、低いレオロジー活性のためにミカン肌を生じない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/08330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 020 419 A (JONSCHKER GERHARD ET AL) 1 February 2000 (2000-02-01) claims 1-9; examples 1-5; table 2 & DE 198 11 790 A (BAYER AG) 23 September 1999 (1999-09-23) cited in the application -----	1
X	EP 0 798 349 A (NEUMANN BERND) 1 October 1997 (1997-10-01) page 9, line 1 - line 46 -----	1
X	US 5 833 967 A (RAMIN ROLAND) 10 November 1998 (1998-11-10) column 3, line 17-21; examples 1-5 -----	1
X	DE 37 40 139 A (HELMUT SALLINGER GMBH) 8 June 1989 (1989-06-08) claim -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2003

Date of mailing of the international search report

20/11/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Miao, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08330

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6020419	A	01-02-2000	DE	19811790 A1	23-09-1999
			BR	9901168 A	28-12-1999
			EP	0943664 A2	22-09-1999
			JP	11349868 A	21-12-1999
EP 0798349	A	01-10-1997	DE	19611690 A1	02-10-1997
			AT	221560 T	15-08-2002
			DE	59707827 D1	05-09-2002
			DK	798349 T3	18-11-2002
			EP	0798349 A2	01-10-1997
			ES	2180838 T3	16-02-2003
			PT	798349 T	31-12-2002
US 5833967	A	10-11-1998	FR	2734722 A1	06-12-1996
			FR	2734718 A1	06-12-1996
			FR	2734719 A1	06-12-1996
			DE	69600181 D1	16-04-1998
			DE	69600181 T2	02-07-1998
			EP	0745372 A1	04-12-1996
			ES	2116810 T3	16-07-1998
			JP	2898247 B2	31-05-1999
			JP	8333222 A	17-12-1996
DE 3740139	A	08-06-1989	DE	3740139 A1	08-06-1989

フロントページの続き

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

(72)発明者 シュテファニー フラーン

ドイツ連邦共和国 ゴルトバッハ ヴィンケルシュトラッセ 1 1 アー

(72)発明者 マンフレート エットリンガー

ドイツ連邦共和国 カールシュタイン ハーナウアー ラントシュトラッセ 7 2 アー

(72)発明者 ユルゲン マイヤー

ドイツ連邦共和国 シュトックシュタット グロースオストハイマー シュトラッセ 5 1

(72)発明者 トルステン ラトヴィッヒ

ドイツ連邦共和国 ハインブルク ハインシュテッター シュトラッセ 2 2

F ターム(参考) 4J037 AA18 CB23 EE02

4J038 CG011 CG141 DB001 DD001 DE001 DF001 DG001 HA446 KA06 KA08

KA15 NA11