(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3832854号

(P3832854)

(45)発行日　平成18年10月11日(2006.10.11)　(24)登録日　平成18年7月28日(2006.7.28)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D	5/00
B05B 15/12	(2006.01)	B05B	15/12
C09D 167/02	(2006.01)	C09D	167/02
C09D 175/04	(2006.01)	C09D	175/04
C09D 201/00	(2006.01)	C09D	201/00

請求項の数 36　(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平8-501468
(86)(22)出願日	平成7年6月19日(1995.6.19)
(65)公表番号	特表平9-503548
(43)公表日	平成9年4月8日(1997.4.8)
(86)国際出願番号	PCT/DE1995/000767
(87)国際公開番号	WO1995/035350
(87)国際公開日	平成7年12月28日(1995.12.28)
審査請求日	平成14年1月8日(2002.1.8)
(31)優先権主張番号	P 44 21 172.4
(32)優先日	平成6年6月20日(1994.6.20)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)
(31)優先権主張番号	195 04 947.0
(32)優先日	平成7年2月15日(1995.2.15)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者
ボリッヒ　ウント　ケンパー　カーゲー
ドイツ，デイ―５０８２７　ケルン，ヴィタリス　シュトラーセ　１４
(74)代理人
弁理士　風早　信昭
(72)発明者　ヒレ，ハンス－ディーター
ドイツ，デイ―５１４６７　ベルギッシュ　グラドバッハ，イン　デル　シュラーデ　２４

審査官　守安　智

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水稀釈性ストーン衝撃保護ペイント及び補償ペイント、それらの用途及びそれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水溶性ベースコートのオーバースプレー及び付加的なバインダー、顔料、有機溶媒及び添加剤を含む水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。

【請求項２】

水溶性ベースコートの非凝集オーバースプレーを有するブース廃水を含む請求の範囲第１項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。

【請求項３】

付加的なバインダー、顔料、有機溶媒及び添加剤とともに１０～３５重量％の固形分まで増加させたブース廃水を含む請求の範囲第１項又は第２項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。

【請求項４】

異なる色合いの水溶性ベースコートの非凝集オーバースプレーを含有する請求の範囲第１項～第３項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。

【請求項５】

付加的なバインダーが水混和性ブロックトイソシアネート、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂又はメラミン樹脂である請求の範囲第１項～第４項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。

【請求項６】

加えられた溶媒が水と部分的に又は完全に混和性である請求の範囲第１項～第５項のいず

れか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項７】
電着被覆層からだけ又は予め決められた機械荷重時にそれ自身が引き離されないことを特徴とする請求の範囲第１項～第６項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項８】
高い弾性反発レジリエンスを有することを特徴とする請求の範囲第１項～第７項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項９】
バインダーが焼付け後エラストマー特性を有する請求の範囲第１項～第８項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１０】
２０～６０重量％のバインダー及び２～１０重量％の顔料を含む請求の範囲第１項～第９項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１１】
バインダー対顔料の比が５：１～１２：１である請求の範囲第１０項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１２】
前記顔料が効果顔料である請求の範囲第１項～第１１項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１３】
前記バインダーが水相溶性ブロックトイソシアネート、ポリウレタン、ポリエステル、メラミン樹脂及びこれらの混合物からなる群から選択される請求の範囲第１項～第１２項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１４】
前記ポリエステル樹脂が５０００～１００００の平均分子量を有し；塩基で中和後、充分な水稀釈特性をポリエステル樹脂に与える充分なカルボキシル基を示し；及びポリエステル樹脂を架橋性にさせる官能基、特にヒドロキシル基を含有する請求の範囲第１３項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１５】
前記ポリエステル樹脂が２０～８０のＯＨ価及び１０～５０の酸価を有する請求の範囲第１３項又は第１４項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１６】
前記ポリエステル樹脂が－２０～＋３０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有する請求の範囲第１３項～第１５項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１７】
ポリエステルが２以上の官能基を含有する成分の存在下でのジオールとジカルボン酸の重縮合生成物である請求の範囲第１３項～第１６項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１８】
ジオールが１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－ジメチロールシクロヘキサン、ヒドロキシピバリックネオペンチルグリコールエステル（ＨＰＮ）、過水素化ビスフェノールＡ、トリメチロールプロパン及びトリメチロールプロパンモノアリルエーテルからなる群から選択される請求の範囲第１７項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項１９】
ジカルボン酸がアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸又はそれらの無水物からなる群から選択される請求の範囲第１７項又は第１８項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２０】

２以上の官能基を含有する成分がトリオール、トリカルボン酸、モノヒドロキシジカルボン酸である請求の範囲第１７項～第１９項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２１】
前記２以上の官能基を含有する成分がトリメリット酸、トリメチロールプロパンである請求の範囲第２０項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２２】
有機溶媒及び添加剤をさらに含む請求の範囲第１項～第２１項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２３】
オーバースプレーに加えられる成分が補償ペイントの形で完全に又は一部加えられる請求の範囲第１項～第２２項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２４】
補償ペイントが４０～８０重量％のバインダーを含む請求の範囲第２３項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２５】
補償ペイントが２０重量％以下の顔料をさらに含む請求の範囲第２３項又は第２４項記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２６】
バインダー対顔料の比率が１０：１～１５：１である請求の範囲第２３項～第２５項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイント。
【請求項２７】
スプレー塗装技術による被覆の適用から生じる水溶性ベースコートのオーバースプレーが使用される請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイントの製造方法。
【請求項２８】
水溶性ベースコートの非凝集オーバースプレーが使用される請求の範囲第２７項記載の方法。
【請求項２９】
水溶性ベースコートの非凝集オーバースプレーを含み、水の除去によって１０～３５重量％の固形分に濃縮した、スプレーブース廃水が使用される請求の範囲第２７項又は第２８項記載の方法。
【請求項３０】
異なる色合いを有する水溶性ベースコートのオーバースプレーが使用される請求の範囲第２７項～第２９項のいずれか記載の方法。
【請求項３１】
２０～８０重量％の固形分を有する補償ペイントの形で必要な成分を加えることを含む請求の範囲第２７項～第３０項のいずれか記載の方法。
【請求項３２】
必要な成分がバインダー、顔料、有機溶媒及び添加剤であることを特徴とする請求の範囲第３１項記載の方法。
【請求項３３】
電気浸漬プライマーコート、第２のいわゆるプライマーサーフェーサー層及び水溶性ベースコート及びクリアコート層を含む第３層を有する自動車の車体にラッカーを塗るための請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイントの使用方法において、サーフェーサー層が１０～２０μｍの厚さを有する、請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載のストーンチップ保護ペイントのストーンチップ保護層に置換されていることを特徴とする使用方法。
【請求項３４】
電気浸漬プライマーコート、１０～２０μｍの厚さの請求の範囲第１項～第２６項のいず

れか記載のストーンチップ保護ペイントからなるストーンチップ保護層及びクリアコート層を有する自動車の車体にラッカーを塗るための請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイントの使用方法。

【請求項３５】

電気浸漬プライマーコート、第２のいわゆるプライマーサーフェーサー層、水溶性ベースコート及びクリアコート層を含む第３の層を有する自動車の車体のストーンチップ保護層を製造するための請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイントの使用方法において、サーフェーサー層が請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載のストーンチップ保護ペイントのストーンチップ保護層によって置換され、前記保護層が１０～２０μｍの厚さを有することを特徴とする使用方法。

【請求項３６】

電気浸漬プライマーコート（ＫＴＬ）を適用し、前記電気浸漬プライマーコートを焼付け、請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載のストーンチップ保護ペイントを適用し、５０～９０℃の温度で前記ストーンチップ保護ペイントを乾燥し、ベースコートを適用し、５０～１００℃で前記ベースコートを乾燥し、クリアコートを適用し、前記３層を１３０～１６０℃の温度で同時にベークすることによる自動車の車体のストーンチップ保護層を製造するための請求の範囲第１項～第２６項のいずれか記載の水稀釈性ストーンチップ保護ペイントの使用方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は特に自動車産業における、水稀釈性ストーンチップ保護ペイント（water-dilutable stone chip protection paint）及び補償ペイント（compensation paint）、それらの用途及びそれらの製造方法に関する。

特に自動車の車体の表面にラッカーを塗布するときの基本的な問題は、全体のラッカー被覆の耐ストーンチップ性である。従来のペイントの耐ストーンチップ性は約３０～４０μｍの厚さを有し、電着被覆層上に設けられたプライマーサーフェーサー層に実質的に左右されている。それは一方では未加工の小さな表面不均一の粗い表面を均一にし、被覆ラッカーでの連続被覆を可能にして機械的衝撃に対して保護された自動車の車体を主に提供する（ストーンチップ保護機能）。

いわゆる“ベースコート／クリアコート法”による従来の自動車ラッカー被覆は例えば全部で四つの層から構成される。これらの四つの層は別々のラッカー塗布装置で次々に適用される。車の薄板金（sheet metal）に直接設けられる第１層は腐蝕に対する保護のために電気浸漬被覆－主に陰極浸漬被覆（ＣＤＣ）－によって適用される電着被覆層である。電気浸漬被覆の特徴はオーバースプレー（overspray）の形成を防止する。

約３０～４０μｍの厚さを有し、電着被覆上に設けられる第２層はいわゆるプライマーサーフェーサー層である。それは一方では被覆ラッカーで連続被覆するために未加工の自動車の車体の粗い表面を均一にし、小さな表面不均一を平らにし、機械的衝撃に対する保護を主に提供する（ストーンチップ保護機能）。この層は例えば静電高回転ベル（electrostatic high rotation bell）で焼付けエナメルに静電適用し、次いで１６０℃以上の温度で焼付けることによって実質的に製造される。

プライマーサーフェーサー層上に設けられる第３層はベースコート層である。それは適当な顔料によって所望の色を自動車の車体に付与する。水溶性ベースコートは従来のスプレー法によって適用される。

ベースコート層上に設けられる第４の最上層はクリアコート層である。それはベースコート層と同様に従来のスプレー法によって適用され、一方では所望の光沢を与え、他方では環境的要因（ＵＶ線、塩水など）に対してベースコートを保護する。

本発明の目的は自動車産業によって規定された試験の条件に適合し、しかも同時に従来のプライマーサーフェーサーの機能又は従来のベースコート層の機能を引き継ぐストーンチップ保護ペイントを提供することである。

この問題は２０～６０重量％のバインダー及び２～１０重量％の顔料を含有する水稀釈性ストーンチップ保護ペイント及び４０～８０重量％のバインダーを含有する水稀釈性補償

ペイントを与える本発明によって解決される。補償ペイントは２０重量％以下の顔料をさらに含んでもよい。
本発明によって規定される顔料には例えば“Glasurit-Handbuch Lacke and Farben”、第１１版、Curt R. Vincentz出版、Hannover１９８４、９７－１０８頁に記載のようにそれらが適用される媒体に事実上不溶性である無機又は有機の多色又は無彩着色剤、即ちカーボンブラック二酸化チタン、アルミニウム青銅、マイカ顔料のような効果顔料（effect pigments）などが含まれる。
以下に規定されるバインダーには同じか又は異なる種類の物質を一緒に結合する物質、特に顔料及び充填剤を含まないが、可塑剤、乾燥剤、不揮発性添加剤を含むラッカーの不揮発性成分を一緒に結合する物質、好ましくは例えば“Glasurit-Handbuch Lacke and Farben”, loc. cit. １９－９６頁又はH. Wagner, H. F. Sarx“Lackkunstharze”, Carl Hanser Verlag Munich１９７２に記載のようなポリエステル、ポリウレタン及びアクリル樹脂などの水相溶性フィルム形成樹脂が含まれる。
さらに本発明の例では、水稀釈性ストーンチップ保護ペイントにおいてバインダー対顔料の比は５：１～１２：１であり、水稀釈性補償ペイントにおいて１０：１～１５：１である。水稀釈性ストーンチップ保護ペイント又は補償ペイントは顔料を含有するので、後者は効果顔料、特にアルミニウム青銅であることができる。
本発明の好ましい例では、ストーンチップ保護ペイント又は補償ペイントのバインダーは水相溶性ブロックトイソシアネート、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂及び／又はメラミン樹脂である。
さらに本発明の例では、このポリエステル樹脂は５０００～１００００の平均分子量を有し、塩基で中和後ポリエステル樹脂に充分な水稀釈性を与える相当数のカルボキシル基を示し、そして官能基、特にヒドロキシル基を含有しそれによってポリエステル樹脂を架橋させる。
ポリエステル樹脂は２０～８０、特に３０～６０のＯＨ価及び１０～５０、特に１５～３５の酸価を有する。そのガラス転移温度（Ｔｇ）は－２０～＋３０℃であることができる。
さらに本発明の例では、ポリエステルは特に２以上の官能基を含有する成分の存在下におけるジオールとジカルボン酸の重縮合生成物である。
ジオールは１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－ジメチロールシクロヘキサン、ヒドロキシピバリック酸ネオペンチルグリコールエステル（ＨＰＮ）、過水素化ビスフェノールＡ、トリメチロールプロパン及びトリメチロールプロパンモノアリルエーテルからなる群から選択される。
ジカルボン酸はアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸又はこれらの無水物からなる群から、特にダイマー脂肪酸の群から選択される。
２以上の官能基を含有する成分はトリオール、トリカルボン酸、モノヒドロキシジカルボン酸、特にジヒドロキシモノカルボン酸、好ましくはトリメリット酸、トリメチロールプロパン及びジメチロールプロピオン酸であることができる。
最適な特性は焼付け後エラストマー特性を示すバインダーで達成することができる。これらはセグメント構造のためにソフト及びハードセグメントの特定の配列が観察される特定のポリウレタンであることができる。好適なバインダーはダイマー脂肪酸とポリアルコール、好ましくはジオールの重縮合によって得られる高いヒドロキシ官能価及び高分子量を有する柔軟なポリエステル樹脂であり、それらの架橋部位は三官能（ヒドロキシ）カルボン酸によって生成される。これらのポリエステル樹脂は架橋剤としてブロックトポリイソシアネート又はメラミン樹脂とともに使用される。
さらに、水稀釈性ストーン衝撃保護ペイント又は補償ペイントはさらに有機溶媒及び添加剤を含有することができる。
以下に使用される溶媒という言葉は物理的な方法で他の物質を溶解することができる有機物質を含み、例えば低級アルコール、グリコールエーテル、低級ケトンであり、特に水と

実質的に混和性である有機溶媒、例えばブタノール、イソプロパノール、メチルエチルケトン及び多くの他のものであり、例えば“Glasurit-Handbuch Lacke and Farben”, loc. cit. １１７－１３８頁に記載されているようなものである。
添加剤は所望の方法で性質を変化させたり又は処理を容易にするために他の物質、特に液体物質に少量加える物質として規定される。添加剤としては、例えば“Glasurit-Handbuch Lacke and Farben”, loc. cit. １１３－１１７頁に記載のような光沢生成物、湿潤剤、乾燥剤、沈降防止剤、浮遊防止剤、フィルム抑制剤、均染剤、剥離剤、滑剤、ＵＶ吸収剤、殺生物剤、可塑剤、帯電防止剤、安定化剤、酸化防止剤、オゾン亀裂防止剤、充填剤、粘度制御剤、老化防止剤、洗剤、分散剤、脱泡剤、硬化促進剤、凝固抑制剤又は乾燥剤が挙げられる。
また本発明は電気浸漬プライマーコート、第２のいわゆるプライマーサーフェーサー層、水溶性ベースコートを含む第３層及びクリアコートの被覆層を有する自動車の車体を被覆するための水稀釈性ストーンチップ保護ペイントの使用に関し、プライマーサーフェーサー層が１０～２０μmの厚さを有し、ストーンチップ保護ペイントからなるストーンチップ保護層によって置換されているものである。
さらに本発明の例では、水稀釈性ストーンチップ保護ペイントは電気浸漬プライマーコート、１０～２０μmの厚さを有するストーンチップ保護ペイントからなるストーンチップ保護層及びクリアコートの被覆層を有する自動車の車体を被覆するために使用される。
本発明の水稀釈性補償ペイントは電気浸漬プライマーコート、第２のいわゆるプライマーサーフェーサー層、水溶性ベースコートからなる第３層及びクリアコートの被覆層を有する自動車の車体を被覆するための工業用ベースコートと混合して使用され、プライマーサーフェーサー層は水稀釈性補償ペイント及び１０～２０μmの厚さを有する工業用ベースコートの混合物によって置換されている。
本発明の別の例によれば、水稀釈性補償ペイントは電気浸漬プライマーコート、１０～２０μmの厚さを有する工業用ベースコート及び水稀釈性補償ペイントの混合物を含む層及びクリアコートの被覆層を有する自動車の車体を被覆するための工業用ベースコートと混合して使用される。
かくして、補償ペイントはベースコートを状態調節するために作用する。即ち、それは従来のベースコートにストーンチップ保護及びプライマーサーフェーサー特性を与え、その結果ベースコートはプライマーサーフェーサー層だけを（４層構造）又はプライマーサーフェーサー層及びベースコート層を同時に（３層構造）置換する。この状態調節（conditioning）は特にストーンチップ保護層の接着に次の方法で適応する。即ち、もし外部の原因からの強い機械的荷重が全体のラッカー塗布に作用し、それが本発明の層のない３層被覆（即ち、プライマーサーフェーサー層なし）を使用するときに電着被覆層の削れ（chipping off）に導くとしても、電着被覆層に対する接着は一方ではストーンチップ保護層が電着被覆層から離れるが、自動車の薄板金から後者を剥離しないものであり、他方では削れはできるだけ小さいものになるように制御される。後者はストーンチップ保護ペイントの弾性反発レジリエンスを特に増加する添加剤によって達成することができる。ここで使用される弾性反発とは機械的衝撃（ストーン衝撃）が弾性変形によってつりあわせられることによる特性を意味する。それによって材料の損傷が抑制される。
関連層（pertinent layer）の、即ち前記ストーン衝撃保護ペイントの又は前記補償ペイントによって状態調節されたベースコートの予定された安定性を試験するには様々な方法がある。前記方法は特定の用途分野に適応されているが、それらの全ては機械的作用をできるだけ正確に再現することを目的としている。例えば、自動車産業において弾丸（a shot）の衝撃によってストーン衝撃をシミュレートすることを試みた試験（弾丸直径２～４mm、弾丸スピード５０～３００ｋｍ／ｈ及び－２０～＋５０℃における弾丸試験装置でのMercedes-Benz AGラッカー試験装置）又は正確に規定された温度（室温及び－２０℃）及びさらに正確に規定されたパラメーターで完成したラッカー表面におけるのみ状（chisel-like）試験装置（BMW-AGの試験VDA621-428）がある。
本発明の特に好ましい例では、水稀釈性ストーン衝撃保護ペイントは水稀釈性ベースコー

トからの、特にスプレーブース廃水からのオーバースプレーを含有する。
オーバースプレーはスプレーペイント技術によるラッカーの適用中、ラッカー被覆される物体にあたらず標的からはずれたラッカーの過剰量であり、例えば洗浄工程でオーバースプレーに存在するラッカー成分を洗浄するためのスプレーブースの洗浄水（ブース廃水として後述する）に移すためにラッカー塗布領域から排気とともに放出される。
ラッカー塗布法に一般に遭遇する大きな問題は廃棄材料、特に塗料スラッジである。塗料スラッジは実質的に水不溶性ラッカー成分が塗料スラッジの沈降又は分離後ブース廃水を環境保護の理由のためにリサイクルするために凝固によってブース廃水から除去されるときに通常生成される。
廃棄物処理の高いコストのため、ラッカー製造及びラッカー処理産業はこの種の廃棄物を避けるための新規な方法を適用することに関心が増している。この目的のためには基本的に二つの可能性がある。一つは特別のさらに洗練されたラッカー塗布法を適用することによって初めからオーバースプレーの形成を阻止することである。塗布法にはフローコーティング、キャスティング、浸漬コーティング、ロールコーティング、コイルコーティング、電気浸漬コーティングなどを含む。一方、もう一つは例えばスプレーペイント技術を使用するときに必ず形成されるオーバースプレーを再循環しようとするものである。現在、このスプレー法（エア、エアレス又はエア混合噴霧など）の被覆効率は２０～８０％である。即ち、スプレーされたラッカーの２０～８０％だけがラッカー塗布される物品の表面にあたり、残りはオーバースプレーとして生じる。
従来の水稀釈性ベースコートは５～１５重量％の顔料、１０～２０重量％のバインダー、０～２０重量％の有機溶媒、０～５重量％の添加剤、４０～８５重量％の水から通常構成される。
特に深刻な問題はベースコートオーバースプレーのリサイクルである。工場における自動車の車体は異なる色で連続スプレーされるのではなく（即ち、月曜日に黒だけ、火曜日に白だけ及び水曜日に赤色だけの車体など）、１時間で幾つかの色相をスプレーするので、様々な量のブース廃水の異なる色の水溶性ベースコートオーバースプレーを常に得る。それゆえブース廃水はスラッジの茶色から汚れた灰色までのきたない色を有する。これはＤＥ－ＯＳ４２１３６７１に提案されたように、この成分を被覆されるベースコートに戻すことを排除する。
現在まで、全ての自動車の車体のラッカー塗布プラントでは、ブース廃水を含有するオーバースプレーは凝固剤によってラッカースラッジに変換されている。従来では、このラッカースラッジは廃棄場に輸送されていたが、今日それは法律によって禁止されている。それゆえ、今日では約５０重量％の水をなお含有する、この凝固物又は塗料スラッジは多量の水を除去した後、回転チューブラキルンで乾燥し、粒子又は粉末を形成するために粉砕して再処理され、他の目的のために再利用される。これは粒子の場合にはそれらがいわゆる“熱回収（thermal recovery）”、即ち特定廃棄物の焼成によって処理されることを意味する。それによって回収されたエネルギーは材料の損失及び方法及び資本の支出のいずれも補わない。
スプレー法にリサイクルする意味でのブース廃水オーバースプレーの回収（即ちより高いレベルでの回収）は水に稀釈可能なラッカーの処理においてのみ可能である。水に稀釈可能なラッカーは従来のラッカー成分に加えて、水分散性バインダーを含有し、主溶媒として水を有する系である。スプレー被覆技術において水に稀釈可能なラッカーを使用する場合、凝結が起こらない方法でブース廃水中でオーバースプレーを沈殿させる可能性を有する。かくして、ブース廃水は好適な方法によって過剰水を激減できかつラッカーとして再利用できる極めて稀釈された薄いラッカーになる。ＤＥ－ＯＳ４２１３６７１は濃縮ブース廃水（濃縮水）を３５重量％以下の固形分に濃縮させるウルトラフィルトレーションによって水滴スプレーブース内でのスプレー被覆中に水性被覆組成物からオーバースプレーを回収するための方法を記載する。ＤＥ－ＯＳ４２０７４２５はウルトラフィルトレーション及び続いての電気泳動によってスプレー被覆中に水性ラッカーのラッカーオーバースプレーを回収するための方法を記載する。さらに水に稀釈可能なラッカーオーバースプレ

ーを回収するための方法がＤＥ－ＯＳ３４２８３００，ＣＨ－ＯＳ１６５６／５９，ＤＥ－ＯＳ４１３３１３０及びＤＥ－ＯＳ４２０２５３９に記載されている。
稀釈性ラッカーとして直接使用できる水稀釈性ラッカー濃度が前記ブース内で得られるまでブース廃水を再循環することも考えられている。ＪＰ－ＰＳ４９５１３２４はラッカー含有沈殿物がカラースプレーペイントのために再利用できるような範囲で全体のブース廃水から水を除去することによってこの沈殿物のラッカー濃度を増加することを教示する。しかしながら、実際の試験では２重量％以上の固形分にブース廃水中の稀釈可能なラッカーを濃縮することによってオーバースプレーはもはや完全に洗浄されず、放出される排気が法律（空気品質管理についての技術指令）によって規定されているものよりも多くオーバースプレーを含有することを示す。固形分は全ラッカー成分の合計含有量に基づいた、重量％として表わされる、顔料、バインダー、添加剤などのような不揮発性ラッカー成分の全体の量に関するものである。
ＤＥ－ＯＳ４２１３６７１及び４１３３１３０はスプレーブース内でスプレー被覆中に水性被覆組成物のオーバースプレーを回収する方法を教示するが、それによればウルトラフィルトレーションサイクルで循環する液体の一部がスプレー被覆のための水性被覆組成物として使用される。この循環液はいつも同じスプレー組成に加えられ、そのオーバースプレーからそれが得られる。
５０～９０℃で乾燥するストーン衝撃保護層を製造するための水性ベースラッカーを含むオーバースプレーは電着被覆層とベースラッカー層との間で本発明に従って使用される。
本発明の目的のために、オーバースプレーはいずれの従来の方法によっても回収することができる。その蓄積は例えばI-Lack 61（１９９３）、４２５－４２８頁（洗浄装置、回収壁、回収ベルト、Relas lamella－回収システム）に記載のラッカー回収法に従って行うことができる。オーバースプレーは先行技術の湿式洗浄法によって本発明に従って使用できる条件で回収することが好ましい。この湿式洗浄はブース廃水中にオーバースプレーの蓄積を生じる。
個々のラッカー成分の組成に関して、ブース廃水中のオーバースプレーは例えば揮発性有機溶媒の蒸発が速く、それゆえスプレーブースからの排気とともに大気に流出するのでベースコートとは異なる組成を有する。
ブース廃水は０．１～１．５重量％の顔料、０．１～２．０重量％のバインダー、０～２．０重量％の有機溶媒、０～０．５重量％の添加剤及び９４～９９．８重量％の水から通常構成される。
異なる色の水溶性ベースコートからなるオーバースプレーを含有するブース廃水は本発明の目的のために好ましく使用される。
ブース廃水は本発明に照らすと水を激減して品質を向上させた形で使用されることが好ましい。この水激減（water depletion）による品質向上は蒸発による濃縮、減圧沸騰による濃縮、凝固、遠心分離又は凍結乾燥のような当業者に良く知られた分離方法のいずれによっても実施することができる。ブース廃水の品質向上はウルトラフィルトレーションによって又はウルトラフィルトレーション及び電気泳動の組合せによって通常行われる（ＤＥ－ＯＳ４２９７４２５）。
この品質向上したブース廃水は１０～３５重量％の固形分を有する。水に吸収されたオーバースプレーの品質向上では濃縮物の組成に関して変化する。なぜならば、例えば顔料及びバインダーのような水不溶性の高分子量成分は好ましくはウルトラフィルトレーションによって保持され、溶媒、メラミン樹脂及び中和剤のような水溶性の低分子量成分は好ましくは透過されることが好ましいからである。水激減は色相及びレオロジーのような塗料成分の特性の変化を生じる。
品質向上したブース廃水は２～１２重量％の顔料、４～１８重量％のバインダー、０～５重量％の有機溶媒、０～０．８重量％の添加剤、６４～９４重量％の水から通常構成される。
従って、本発明のストーンチップ保護ペイントの製造によって、“ベースコート／クリアコート”によるスプレー被覆技術の大きな問題は解決される。なぜならばブース廃水中の

ベースコート層のスプレー被覆で生じるオーバースプレーの全てが利用できるからである。これはもはやブース廃水を凝固する必要がなく、結果として塗料スラッジはベースコート層が適用されたときには得られないことを意味する。
さらに、これはベースコートオーバースプレーとそれから回収したストーンチップ保護ペイントのオーバースプレーの両方が一つのブース廃水で結合できることを意味する。
ストーンチップ保護ペイントを製造するためのブース廃水を使用することの基本的な利点はブース廃水が異なる色相の水溶性ベースコートを含有することができ、それにもかかわらず、価値ある材料として再利用できることである。
さらに本発明のストーンチップ保護層によって従来の充填層を置換することの利点はプライマーサーフェーサー層の焼付けを省略できることにある。本発明のストーンチップ保護層は５０～９０℃の温度で乾燥し、結果として例えば赤外線での乾燥又は予備乾燥のみを要する。これはエネルギーと時間のかなりの節約を意味する。さらにプライマーサーフェーサー層と同じ層厚さで本発明のストーンチップ保護層を適用する必要はない。もし前記ストーンチップ保護層が１０～２０μｍの厚さを有し、従来のプライマーサーフェーサー層と同じ機械特性を持つなら充分である。これも材料のかなりの節約を意味する。
さらに先行技術を越えた利点は三つの代わりに二つのブース廃水サイクルを設けなければならないことである。例えばウルトラフィルトレーションによるクリアコートのリサイクルは塗料スラッジが完全にない自動車の標準ラッカー塗布を最初に行うことを可能にする。水性（water borne）クリアコートが使用される場合、オーバースプレーの生成量が本発明のストーンチップ保護ペイントの要求量を越えないような好適な方法によって水性クリアコートの適用の被覆効率が最適化されるなら１回のブース廃水サイクルで処理を行うことさえできる。さらにストーンチップ保護ペイントの要求量は層厚さを変化すること（特に増すこと）によって制御することができる。
濃縮されたブース廃水から本発明に従って製造されたストーンチップ保護ペイントが外側から全体のラッカー塗布に作用する機械的荷重に対して所望の保護特性を示さない場合には、本発明に特定されたように状態調節することができる。
この状態調節はストーンチップ保護層の所望特性のために必要な成分を加えることによって行われる。効果顔料を一部又は完全に除去することも有利である。
この状態調節の目的はもし外側から全体のラッカー塗布に強い機械的荷重が作用するとしても（それは本発明のストーンチップ保護ペイントの３層ラッカー塗布（即ちプライマーサーフェーサー層なし）でないので電着被覆の削れを伴うだろう）、電着被覆層に対する接着は、一方では、ストーンチップ保護層が電着被覆層から離れるが、後者は自動車の車体からそれとともに引き離されないものであり、他方では、削れができるだけ少ないものになるような方法で適応されるようにストーン衝撃保護層の接着力を特に調整することである。後者は予め決められた程度にストーンチップ保護ペイントの弾性反発レジリエンスを増加する添加剤によって達成することができる。弾性反発レジリエンスという言葉は機械的衝撃（ストーン衝撃）が弾性変形によって補償されることによる特性を表わす。材料の損傷はかくして阻止される。
外側から全体のラッカー塗布に作用する上記の機械的荷重はあらゆる種類の機械的作用を含んでもよく、例えば自動車のラッカー塗布へのストーン衝撃、ラッカー塗布された物品又はラッカー塗布表面のあらゆる種類の物体間の摩擦接触又は衝撃接触を含んでもよい。
本発明のストーンチップ保護ペイントの機械的特性を状態調節するためには、水相溶性ブロックトイソシアネート、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂又はポリエステル樹脂のようなバインダー、有機溶媒、顔料又は添加剤を好適な成分として使用することができる。
これらの成分はストーンチップ保護ペイント単独に又はいずれかの組合せに又は２０～８０重量％の固形分を有する補償ペイントとしても加えることができる。
この補償ペイントはストーン衝撃保護層の所望の機械的特性を状態調節するために必要な成分の一部又は全てを含有する。
従って、ストーンチップ保護層サイクルは本発明に従って形成され、それにベースコートスプレー及び補償ペイントが周期的に加えられる。

品質向上させたブース廃水の状態調節後、前記サイクル内で一定時間後、平衡が確立される。それは補償ペイントの適切量によって維持され、それは当業者によって容易に決定することができる。
補償ペイントの使用における特別な利点は全ての成分が関連するベースコート系に適応したストーンチップ保護ペイントに、対応するオーバースプレーに又はブース廃水に加えることができ、前記混合法ではスプレー被覆プラントに又はその近くに直接加えることができることにある。それゆえ、濃縮したブース廃水（９０％まで水を含有できる）はラッカー処理プラントからストーンチップ保護層のために要求される特性に関して試験される別の場所に輸送してはならず、もし望むなら、本発明の方法によって状態調節することができるが、これらの方法の全てはラッカー塗布が行われる同じ場所で行うことができる。
補償ペイントの濃度が高ければ高いほど、ブース廃水から除去される水は少なくなければならない。
自動車のラッカー塗布の方法は電気浸漬被覆プライマー（ＣＤＣ）を適用し、それを焼付け、本発明のストーンチップ保護ペイントを適用し、５０－９０℃でそれを乾燥し、ベースラッカーを適用し、５０－１００℃でそれを乾燥し、クリアコートを適用し、続いて１３０－１６０℃で三つのラッカー層を結合焼付けすることを含む。
本発明のストーンチップ保護ペイントは上記の特定された“ベースコート／クリアコート法”に従って被覆され全体のラッカーに外側から作用する機械的荷重に対して保護されることになる全ての硬い平面又は非平面の滑らかな又は不均一な金属表面をラッカー塗布するために使用することができ、前記保護ペイントは電着被覆層とベースコート層の間に設けられる。特に自動車（車、トラック、バイクなど）における窓、装置、プラントのラッカー塗布で生じるような滑らかな金属表面が主に含まれる。
下記実施例は本発明を説明するだろう。
実施例
ポリエステル樹脂の製造例Ａ
攪拌器、凝縮器及びヒーターと充填カラムを設けた反応器において、１１８７ｇの１，６－ヘキサンジオールと１４７３ｇのダイマー脂肪酸（UNICHEMA社のPripol 1009）を秤量し、カラムのヘッド温度が１００℃を越えないようにして加熱する。最大エステル化温度は２２０℃に達する。酸価が５以下のとき、１５０℃への冷却が行われ、１４９９ｇのアドメルジン酸（admerginic acid）（無水マレイン酸及びアマニ油脂肪酸の付加生成物、HARBURGER FETTCHEMIEの工業製品）を秤量する。カラムのヘッド温度が１００℃を越えないような方法で再び加熱を行う。最大エステル化温度は２２０℃に達する。３８の酸価で冷却を行い、次いで１６５８ｇのブチルグリコールで稀釈する。７０％の固形分と５７のヒドロキシル価を有するポリエステルが回収される。
ポリエステル樹脂の製造例Ｂ
攪拌器、凝縮器及びヒーターと充填カラムを設けた反応器において、５９８ｇのジメチロールシクロヘキサン、３０９８ｇのダイマー脂肪酸（UNICHEMA社のPripol 1009）及び３７１ｇのジメチロールプロピオン酸を秤量し、カラムのヘッド温度が１００℃を越えないようにして加熱する。最大エステル化温度は２２０℃に達する。３０の酸価で冷却を行い、次いで１６５１ｇのブチルグリコールで稀釈する。７０％の固形分と３０のヒドロキシル価を有するポリエステルが得られる。
実施例１（補償ペイント）
３３７部の製造例Ａのポリエステル樹脂を攪拌しながら２２７部の完全に脱塩した水と１２部のジメチルエタノールアミンのブレンドと混合する。３９部の工業用メラミン樹脂Luwipal LR 8852をさらに攪拌しながらそれに加える。ｐＨ値は９．０６である。粘度を完全な脱塩水によって１３０秒に調整する（ドイツ工業規格４（ドイツ標準）カップで測定）。
実施例２（補償ペイント）
４０４部の製造例Ｂのポリエステル樹脂を攪拌しながら４５７部の全体的に脱塩した水と１０部のジメチルエタノールアミンのブレンドと混合する。４７部の工業用メラミン樹脂

Luwipal LR 8852をさらに攪拌しながらそれに加える。ｐＨ値は９．０６である。粘度を完全な脱塩水によって１３０秒に調整する（ドイツ工業規格４カップで測定）。

実施例３（補償ペイント）

２０６部の製造例Ｂのポリエステル樹脂を攪拌しながら２８９部の全体的に脱塩した水と７．５部のジメチルエタノールアミンのブレンドと混合する。２９８部のブロックトイソシアネート、Bayer AG company LeverkusenのBayhydrol LS 2050をさらに攪拌しながらそれに加える。ｐＨ値は１０％－ジメチルエタノールアミン水溶液で８．５に調整する。粘度を完全な脱塩水によって１３０秒に調整する（ドイツ工業規格４カップで測定）。

実施例４（オーバースプレーの再処理）

２５０リットルの水容量を有する実験用スプレーブースを完全な脱塩水で充填した。ヨーロッパ特許第５０２９３４号に記載のように製造した五つの異なる水ベースコート－色相をフロービーカースプレーガンでスプレーした。ブースリサイクル水の固形分が１％に増加するまで各色相の約２～３ｋｇを消費した。そうして得られたブース水をウルトラフィルトレーションによって１８％の固形分まで上昇させた。

実施例５（ストーンチップ保護ペイント）

２部の工業用メラミン樹脂Cymel 327を攪拌しながら３９０部の上記の再処理の濃縮水に加える。２６８部の実施例１の補償ペイントをこのブレンドに加え、粘度を完全な脱塩水によって３５秒に調整する。

実施例６（ストーンチップ保護ペイント）

（実施例４に記載したような）オーバースプレーをシミュレートするために使用される同じ五つの水ベースラッカー色相のそれぞれ７８部を攪拌しながら混合する。２６８部の実施例１の補償ペイントを同様に攪拌しながらそれに加える。９．０～９．１にｐＨ値を調整後、粘度を完全な脱塩水によって３５秒に調整する。

ストーンチップ保護ペイントを従来の方法に従って工業用電気浸漬被覆で被覆された燐酸シート鋼にスプレーした。３分間蒸発分離後、三つの異なる温度で乾燥した。シートの第１部を１００℃で１０分間、第２部を１３０℃で１０分間、そして第３部を１０５℃で１０分間乾燥した。乾燥層厚さは１４～１９μｍであった。その後、全てのシートを工業用水ベースコート及び主にイソシアネートを含む２成分クリアコートを用いて従来の方法でオーバーペイントした。

実施例７（統合したストーン衝撃保護ペイントでのベースコート）

ヨーロッパ特許第５０２９３４号に記載のように製造された、銀色相を有する金属ベースコート１００部を、攪拌しながら、実施例３の補償ペイント１３５部とブレンドし、４５秒の粘度（ドイツ工業規格４カップ）に調整した。

そうして変性されたベースコートを工業用電気浸漬被覆で被覆した燐酸シート鋼にスプレーし、５分間の蒸発分離後クリアコートでオーバーペイントした。第１の変性ベースコート層の層厚さは９μｍであり、第２の変性されていない層のそれは７μｍであった。

全てのシートは従来の基準に匹敵する良好な外観を示した。シートをMercedes Benz AGで知られているストーン衝撃試験に供した。この目的のため、試験シートをまず－２０℃に冷却し、２５０ｋｍ／ｈのスピードで３ｍｍの直径を有する鋼球で打撃した。それによってシートまで透過することはなく、削れも８mm^2以下であった。全ての試験シートはこの試験を合格した。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０６－００７７１８（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９２／０１３６４４（WO，Ａ１）
国際公開第９２／０１９６８６（WO，Ａ１）
欧州特許出願公開第００５８３７２８（ＥＰ，Ａ１）
特開昭６０－１０１１６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２４７１７０（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第００５９０４８４（ＥＰ，Ａ１）
特開平０５－１２３６２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２１４２９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２２８４２２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 1/00 - 201/10