

(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2006-509865  
(P2006-509865A)

(43) 公表日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int.C1.

C09K 3/00 (2006.01)

F 1

C09K 3/00

テーマコード(参考)

R

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2004-559670 (P2004-559670)  
 (86) (22) 出願日 平成15年10月18日 (2003.10.18)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年7月13日 (2005.7.13)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/011544  
 (87) 國際公開番号 WO2004/055128  
 (87) 國際公開日 平成16年7月1日 (2004.7.1)  
 (31) 優先権主張番号 10259240.3  
 (32) 優先日 平成14年12月17日 (2002.12.17)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 390009128  
 レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュ  
 レンクテル ハフツング ウント コンパ  
 ニー コマンディートゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット キ  
 ルシェンアレー (番地なし)  
 Kirschallee, D-642  
 93 Darmstadt, German  
 y  
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水拡散性プラスチック体及び該プラスチック体の製造法

## (57) 【要約】

本発明は、プラスチック基材、少なくとも1種の水拡散性無機被覆(a)及びプラスチック基材と無機被覆との間に存在する付着促進性中間層(b)を有する水拡散性プラスチック体において、中間層(b)を、20以下の蒸発指數を有する化合物を含む混合物から施与し、その際、無機被覆(a)の層厚と中間層(b)の層厚との合計は最高で700nmであることを特徴とする、水拡散性プラスチック体に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

プラスチック基材、少なくとも 1 種の水拡散性無機被覆 (a)、及び前記プラスチック基材と無機被覆との間に存在する付着促進性中間層 (b) を有する変形可能な水拡散性プラスチック体において、中間層 (b) を、20 以下の蒸発指数を有する溶剤を含む混合物から施与することにより得ることができ、その際、無機被覆 (a) の層厚と中間層 (b) の層厚との合計が最高で 700 nm であることを特徴とする、変形可能な水拡散性プラスチック体。

**【請求項 2】**

溶剤が 15 以下の蒸発指数を有する、請求項 1 記載のプラスチック体。

10

**【請求項 3】**

中間層を施与する混合物が、20 以下の蒸発指数を有する溶剤少なくとも 70 質量 % を含む、請求項 1 又は 2 記載のプラスチック体。

**【請求項 4】**

20 以下の蒸発指数を有する化合物が、60 分間の作用時間及び 10 回の摩耗車輪回転後に少なくとも 6 % のデルタヘイズを有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 5】**

溶剤がカルボン酸エステルである、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

20

**【請求項 6】**

プラスチック基材がシクロオレフィンコポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及び / 又はポリ (メタ) アクリレートを含む、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 7】**

プラスチック基材がポリメチルメタクリレートから成る、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 8】**

プラスチック基材が ISO 179/1 による少なくとも 10 kJ / m<sup>2</sup> の衝撃強さを有する、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

30

**【請求項 9】**

プラスチック基材が 1 mm ~ 200 mm の範囲内の厚さを有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 10】**

付着促進性中間層 (b) 中の厚さが 50 ~ 400 nm の範囲内である、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 11】**

付着促進性被覆が極性基で変性されたビニルポリマーを含む、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 12】**

無機被覆 (a) の炭素含分が、被覆 (a) の質量に対して最高で 17 質量 % である、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

40

**【請求項 13】**

無機被覆 (a) を、無機及び / 又は金属有機化合物のコロイド溶液の硬化により得ることができる、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 14】**

無機被覆 (a) を、縮合性シランの含分に対して少なくとも 80 質量 % のアルキルトリアルコキシシラン及び / 又はテトラアルコキシシランを含む組成物の縮合により得ることができる、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

**【請求項 15】**

50

被覆 (a) 及び (b) の層厚が 100 ~ 500 nm の範囲内である、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

【請求項 16】

DIN 53778 によるプラスチック体の摩耗抵抗が少なくとも 10000 サイクルである、請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

【請求項 17】

プラスチック体が、ISO 527-2 による少なくとも 1500 MPa の E-モジュラスを有する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

【請求項 18】

プラスチック体が DIN 53387 による少なくとも 5000 時間の耐候性を有する、10 請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

【請求項 19】

プラスチック体が DIN 5033 による少なくとも 70 % の透明度を有する、請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項記載のプラスチック体。

【請求項 20】

請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の水拡散性プラスチック体の製造法において、  
、プラスチック基材上に、

a ) 付着促進性中間層 (b) を、20 以下の蒸発指数を有する溶剤を含む化合物を含む混合物から施与し、硬化し、引き続き、

b ) 水拡散性無機被覆 (a) を施与し、硬化させることを特徴とする、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の水拡散性プラスチック体の製造法。20

【請求項 21】

被覆 b ) を流し塗りにより施与する、請求項 20 記載の方法。

【請求項 22】

被覆 (a) を流し塗りにより施与する、請求項 20 又は 21 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック基材、水拡散性無機被覆及びプラスチック基材と無機被覆との間に存在する付着促進性中間層を有する熱変形可能な水拡散性プラスチック体に関する。30

【0002】

水拡散性プラスチックは、その表面上に到達した水がそこで寄せ集まって互いに離れた液滴となるのではなく、液滴が拡散し、接触した際に一緒に流れて凝集層となるという特性を有する。それにより、水で湿潤された表面上での改善された光反射及び - 透明プラスチックの場合に - 改善された光透過性が達成され、プラスチック体の下面から水が滴下しにくくなる。

【0003】

架橋された親水性ポリマーから成る耐衝撃性被覆を撥水性プラスチック表面上に生じさせる試みが多数行われた。

【0004】

DE-OS 2161645 によれば、このような被覆は、架橋剤としての、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル及び 4 級アミノアルキルエステル及びメタクリルアミドのメチロールエーテルから成る混合ポリマーから製造される。これはまず膨潤下に水を吸収し、この場合徐々に水拡散状態に移行する。しかしながら、膨潤のために被覆は軟らかく、機械的損傷に対して敏感である。40

【0005】

更に、水拡散性物体は EP-A-0149182 から公知である。このプラスチック体は  $\text{SiO}_2$  をベースとする無機被覆を有する。

【0006】

しかしながら、EP-A-0149182 に開示された水拡散性プラスチック体の欠点

は、そのようなプラスチック体が熱変形の際にその水拡散性特性を完全に失い、その際、変形した物体上の被覆は乳白色に混濁し、かつ外観が損なわれることである。

【0007】

しかしながら、水拡散性層を備えたシートの後変形は様々な理由から望ましい。例えば、殊に平面シートの輸送費用は、比較的良好な段積み適性に基づき、変形された物体の輸送費用よりもわずかである。

【0008】

更に、被覆されたシートの製造及び例えば建築部材としての該シートの使用は種々の企業により行われていることを考慮しなければならない。それに応じて、被覆された変形可能な建築部材は、1人の顧客のために特別に製造された予備変形されたシートよりもはるかに幅広い購買層のために仕上げることができる。

【0009】

更に、多くの殊に有利な被覆法、例えばローラー法又はロール法は、変形された部材の場合には実施できないか、又は実施が極めて困難である。

【0010】

従って、ここで記載及び議論された公知技術に鑑み、本発明の課題は、水拡散性特性が熱変形によりマイナスの影響を受けることなく、又は混濁が生じることなく、熱的に変形し得る水拡散性プラスチック体を示すことであった。

【0011】

従って更に、本発明の課題は、水拡散性被覆がプラスチック基材上で殊に高い付着性を有する水拡散性プラスチック体を提供することであった。この特性は湿分によって妨げられないのが有利である。

【0012】

本発明の他の課題は、プラスチック体が高い耐久性、殊にUV照射に対する高い安定性又は耐候性を有するようにすることであった。

【0013】

更に本発明は、殊に容易に製造することができる水拡散性プラスチック体を提供するという課題に基づいていた。プラスチック体の製造のために、殊に、押出成形、射出成形により、並びに注型成形により得ることができる基材を使用することができる。

【0014】

本発明の他の課題は、卓越した機械的特性を示す水拡散性プラスチック体を示すことであった。この特性は殊に、プラスチック体が衝撃作用に対して高い安定性を有するのが有利である適用のために重要である。

【0015】

更に、プラスチック体は殊に良好な光学的特性を有するのが有利である。

【0016】

本発明のもう1つの目的は、容易にサイズ及び形状を要求に適合させることのできるプラスチック体を提供することであった。

【0017】

上記課題、並びに、他の、特に表記されていないがここで議論される文脈から当然導き出しができるか又はそこから必然的に生じる課題は、請求項1に記載されたプラスチック体により解決される。有利に、本発明によるプラスチック体の変化形は、請求項1に係る従属請求項において保護される。

【0018】

製造法に関して、請求項20は基礎をなす課題の解決をもたらす。

【0019】

プラスチック基材と水拡散性無機被覆(a)との間に存在する付着促進性中間層(b)を、20以下の蒸発指數を有する溶剤を含む溶液から施与し、その際、無機被覆(a)の層厚と中間層(b)の層厚との合計が最高で700nmであることにより、水拡散性特性が熱変形によりマイナスの影響を受けることなく、又は混濁が生じることなく、熱的に変

10

20

30

40

50

形し得る水拡散性プラスチック体を提供することに成功する。

【0020】

本発明による方法により、特に以下の利点が達成される：

- 本発明によるプラスチック体の水拡散性被覆はプラスチック基材上で殊に高い付着性を有し、その際、この特性は湿分の作用下においても妨げられない。
- 本発明によるプラスチック体はUV照射に対する高い安定性を示す。
- 本発明によるプラスチック体は廉価で製造することができる。
- 本発明のプラスチック体は、所定の要求に適合し得る。殊に、プラスチック体のサイズ及び形状を、これらが変化することにより変形可能性を妨げることなく、広範囲で変化させることができる。更に、本発明は卓越した光学的特性を有するプラスチック体をも提供する。
- 本発明のプラスチック体は良好な機械的特性を有する。

【0021】

本発明によるプラスチック体はプラスチック基材の被覆により得ることができる。本発明の目的のために適当なプラスチック基材は自体公知である。このような基材には、殊に、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、例えばグリコールで変性されていてもよいポリエチレンテレフタレート(PET)、及びポリブチレンテレフタレート(PBT)、シクロオレフィン性ポリマー(COC)及び/又はポリ(メタ)アクリレートが含まれる。この場合、ポリカーボネート、シクロオレフィン性ポリマー及びポリ(メタ)アクリレートは有利であり、その際、ポリ(メタ)アクリレートは殊に有利である。

【0022】

ポリカーボネートは当業者に公知である。ポリカーボネートとは、形式的には、炭酸と脂肪族又は芳香族ジヒドロキシ化合物からのポリエステルであると見なすことができる。これは、重縮合反応もしくはエステル交換反応におけるジグリコール又はビスフェノールとホスゲンないし炭酸ジエステルとの反応により容易に入手可能である。

【0023】

この場合、ビスフェノールから誘導されるポリカーボネートは有利である。このビスフェノールには、殊に2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタン(ビスフェノールB)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールC)、2,2'-メチレンジフェノール、(ビスフェノールF)、2,2-ビス(3,5-ジプロム-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(テトラプロムビスフェノールA)及び2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(テトラメチルビスフェノールA)が含まれる。

【0024】

通常、このような芳香族ポリカーボネートは界面重縮合又はエステル交換反応により製造され、その際、詳細はEncycl. Polym. Sci. Engng. 11, 648-718に記載されている。

【0025】

界面重縮合の場合、ビスフェノールはアルカリ水溶液として不活性有機溶剤、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン又はテトラヒドロフラン中で乳化され、逐次反応においてホスゲンと反応される。触媒としてアミンが使用され、立体的に阻害されたビスフェノールの場合には相間移動触媒も使用される。生成されるポリマーは使用される有機溶剤中で可溶性である。

【0026】

ビスフェノールの選択により、ポリマーの特性を広範囲に変化させることができる。種々のビスフェノールを併用する場合、多段重縮合においてブロックポリマーを合成することもできる。

【0027】

シクロオレフィン性ポリマーは、環式オレフィン、殊に多環式オレフィンの使用下に得ることができるポリマーである。

10

20

30

40

50

## 【0028】

環式オレフィンには、例えば単環式オレフィン、例えばシクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン並びに1～3個の炭素原子を有する前記単環式オレフィンのアルキル誘導体、例えばメチル、エチル又はプロピル、例えばメチルシクロヘキセン又はジメチルシクロヘキセン、並びに前記単環式化合物のアクリレート誘導体及び/又はメタクリレート誘導体が含まれる。更に、オレフィン性側鎖を有するシクロアルカン、例えばシクロペンチルメタクリレートも環式オレフィンとして使用することができる。

## 【0029】

架橋された多環式オレフィン化合物は有利である。この多環式オレフィン化合物は、二重結合を環中に有する（これは架橋された多環式シクロアルケンである）のみならず側鎖中にも有してよい。これは、多環式シクロアルカン化合物のビニル誘導体、アリルオキシカルボキシ誘導体及び（メタ）アクリルオキシ誘導体である。これらの化合物は更にアルキル-、アリール-又はアラルキル置換基を有してよい。

## 【0030】

例示的な多環式化合物は、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン（ノルボルネン）、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン（2,5-ノルボルナジエン）、エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン（エチルノルボルネン）、エチリデンビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン（エチリデン-2-ノルボルネン）、フェニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、ビシクロ[4.3.0]ノナ-3,8-ジエン、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]-3-デセン、トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]-3,8-デセン-（3,8-ジヒドロジシクロペンタジエン）、トリシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>.5,1<sup>7</sup>.1<sup>0</sup>]-3-ドデセン、エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>.5.1<sup>7</sup>.1<sup>0</sup>]-3-ドデセン、メチルオキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>.5.1<sup>7</sup>.1<sup>0</sup>]-3-ドデセン、エチリデン-9-エチルテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>.5.1<sup>7</sup>.1<sup>0</sup>]-3-ドデセン、ペンタシクロ[4.7.0.1<sup>2</sup>.5,0,0<sup>3</sup>.1<sup>3</sup>.1<sup>9</sup>]-3-ペンタデセン、ペンタシクロ[6.1.1<sup>3</sup>.6.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.1<sup>3</sup>]-4-ペンタデセン、ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>1</sup>0.1<sup>3</sup>.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.1<sup>4</sup>]-4-ヘプタデセン、ジメチルヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>1</sup>0.1<sup>3</sup>.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.1<sup>4</sup>]-4-ヘプタデセン、ビス（アリルオキシカルボキシ）トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]-デカン、ビス（メタクリルオキシ）トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]-デカン、ビス（アクリルオキシ）トリシクロ[4.3.0.1<sup>2</sup>.5]-デカンであるが、これに限定されるべきではない。

## 【0031】

シクロオレフィン性ポリマーは、前記のシクロオレフィン性化合物、殊に多環式炭化水素化合物の少なくとも1種の使用下に製造される。

## 【0032】

更に、シクロオレフィン性ポリマーを製造する際に、上記のシクロオレフィン性モノマーと共に重合可能な他のオレフィンを使用することができる。これには特に、エチレン、ブロピレン、イソブレン、ブタジエン、メチルペンテン、スチレン及びビニルトルエンが含まれる。

## 【0033】

前記のオレフィンの大部分、殊にシクロオレフィン及びポリシクロオレフィンも市販されている。更に、多数の環式及び多環式オレフィンをディールス-アルダー付加反応により得ることができる。

## 【0034】

シクロオレフィン性ポリマーの製造は公知の方法で行うことができ、これは特に日本国特許明細書第11818/1972号、第43412/1983号、第1442/1986号及び第19761/1987号及び日本国特許公開公報第75700/1975号、

10

20

30

40

50

第129434 / 1980号、第127728 / 1983号、第168708 / 1985号、第271308 / 1986号、第221118 / 1988号及び第180976 / 1990号及び欧州特許出願EP-A-06610851、EP-A-06485893、EP-A-06407870及びEP-A-06688801に記載されている。

## 【0035】

シクロオレフィン性ポリマーは、例えば、触媒としてのアルミニウム化合物、バナジウム化合物、タンゲステン化合物又はホウ素化合物の使用下に溶剤中で重合させることができる。

## 【0036】

重合を、条件、殊に使用される触媒に応じて、開環下又は二重結合の開裂下に行うことができる。 10

## 【0037】

更に、シクロオレフィン性ポリマーをラジカル重合により得ることが可能であり、その際、光又は開始剤をラジカル形成剤として使用する。これは殊にシクロオレフィン及び/又はシクロアルカンのアクリロイル誘導体に當てはまる。この重合法は溶液中でも塊状物中でも実施することができる。

## 【0038】

他の有利なプラスチック基材には、ポリ(メタ)アクリレートが含まれる。このポリマーは一般に、(メタ)アクリレートを含有する混合物のラジカル重合により得られる。(メタ)アクリレートという表現には、メタクリレート及びアクリレート並びに双方からなる混合物が含まれる。 20

## 【0039】

前記モノマーは十分に公知である。前記モノマーには、特に飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t e r t . -ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート及び2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート；

不飽和アルコールから誘導される(メタ)アクリレート、例えばオレイル(メタ)アクリレート、2-プロピニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレート； 30

アリール(メタ)アクリレート、例えばベンジル(メタ)アクリレート又はフェニル(メタ)アクリレート、その際、アリール基はその都度非置換であるか又は4回まで置換されていてよい；

シクロアルキル(メタ)アクリレート、例えば3-ビニルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート；

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、例えば3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3,4-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート；

グリコールジ(メタ)アクリレート、例えば1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、エーテルアルコールの(メタ)アクリレート、例えばテトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ビニルオキシエトキシエチル(メタ)アクリレート； 40

(メタ)アクリル酸のアミド及びニトリル、例えばN-(3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(ジエチルホスホノ)(メタ)アクリルアミド、1-メタクリロイルアミド-2-メチル-2-プロパノール；

硫黄含有メタクリレート、例えば

エチルスルフィニルエチル(メタ)アクリレート、

4-チオシアナトブチル(メタ)アクリレート、

エチルスルホニルエチル(メタ)アクリレート、

チオシアナトメチル(メタ)アクリレート、

メチルスルフィニルメチル(メタ)アクリレート、 50

ビス( (メタ) アクリロイルオキシエチル) スルフィド；  
 多価(メタ) アクリレート、例えば  
 トリメチロイルプロパントリ(メタ) アクリレート、ペンタエリトリットテトラ(メタ)  
 アクリレート及びペンタエリトリットトリ(メタ) アクリレート。

## 【0040】

本発明の有利な観点によれば、前記混合物は、モノマーの質量に対して、少なくとも40質量%、有利に少なくとも60質量%、殊に有利に少なくとも80質量%のメチルメタクリレートを含有する。

## 【0041】

前記の(メタ)アクリレートの他に、重合すべき組成物は、メチルメタクリレート及び上記の(メタ)アクリレートと共に重合可能な他の不飽和モノマーを有してもよい。

## 【0042】

これには特に、1-アルケン、例えばヘキセン-1、ヘプテン-1；分枝鎖アルケン、例えばビニルシクロヘキサン、3,3-ジメチル-1-プロパン、3-メチル-1-ジイソブチレン、4-メチルペンテン-1；

アクリロニトリル；ビニルエステル、例えばビニルアセテート；

スチレン、側鎖にアルキル置換基を有する置換されたスチレン、例えば-メチルスチレン及び-エチルスチレン、環上にアルキル置換基を有する置換されたスチレン、例えばビニルトルエン及びp-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、例えばモノクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリブロモスチレン及びテトラブロモスチレン；

複素環式ビニル化合物、例えば2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、3-エチル-4-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、ビニルピリミジン、ビニルピペリジン、9-ビニルカルバゾール、3-ビニルカルバゾール、4-ビニルカルバゾール、1-ビニルイミダゾール、2-メチル-1-ビニルイミダゾール、N-ビニルピロリドン、2-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリジン、3-ビニルピロリジン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルブチロラクタム、ビニルオキソラン、ビニルフラン、ビニルチオフェン、ビニルチオラン、ビニルチアゾール及び水素化ビニルチアゾール、ビニルオキサゾール及び水素化ビニルオキサゾール；

ビニルエーテル及びイソプレニルエーテル；

マレイン酸誘導体、例えば無水マレイン酸、メチルマレイン酸無水物、マレインイミド、メチルマレインイミド；及び

ジエン、例えばジビニルベンゼンが含まれる。

## 【0043】

一般に、上記コモノマーはモノマーの質量に対して0～60質量%、有利に0～40質量%、殊に有利に0～20質量%の量で使用され、その際、化合物は単独か又は混合物として使用することができる。

## 【0044】

重合は一般に公知のラジカル開始剤を用いて開始される。有利な開始剤には、特に当業者に広く公知であるアゾ開始剤、例えばAIBN及び1,1-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、並びにペルオキシ化合物、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、tert-ブチルペル-2-エチルヘキサノエート、ケトンペルオキシド、メチルイソブチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンノンペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ビス(2-エチルヘキサノイル-ペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、ジクミルペルオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、クミルヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネ

10

20

30

40

50

ート、前記化合物の相互の2種以上の混合物、並びに、同様にラジカルを形成することができる、前記化合物と記載されていない化合物との混合物が含まれる。

【0045】

前記化合物はしばしばモノマーの質量に対して0.01~3質量%、有利に0.05~1質量%の量で使用される。

【0046】

上記のポリマーは単独か又は混合物として使用することができる。この場合、例えば分子量又はモノマー組成物の点で異なる、種々のポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート又はシクロオレフィン性ポリマーを使用することもできる。

【0047】

本発明によるプラスチック基材は、例えば前記のポリマーの成形体から製造することができる。この場合、一般に熱可塑性成形法、例えば押出成形法又は射出成形法が使用される。

【0048】

プラスチック基材を製造するための成形材料として本発明により使用することができるホモポリマー及び/又はコポリマーの分子量の重量平均 $M_w$ は広範囲で変動してよく、その際、分子量は通常成形材料の用途及び加工法に適合される。しかしながら前記分子量は、一般に20000~1000000g/モル、有利に50000~500000g/モル、殊に有利に80000~300000g/モルの範囲内であるが、これに限定されるべきではない。この大きさは例えばゲル浸透クロマトグラフィーを用いて測定することができる。

【0049】

更に、プラスチック基材は流し込みチャンバ法(Gusskammerverfahren)により製造することができる。この場合、例えば適当な(メタ)アクリル混合物を型に入れて重合させる。このような(メタ)アクリル混合物は一般に前記の(メタ)アクリレート、殊にメチルメタクリレートを有する。更に、(メタ)アクリル混合物は前記のコポリマーを含有してよく、かつ殊に粘度の調節のためにポリマー、殊にポリ(メタ)アクリレートを含有してよい。

【0050】

流し込みチャンバ法により製造されるポリマーの分子量の重量平均 $M_w$ は、一般に成形材料中で使用されるポリマーの分子量よりも高い。これにより、一連の公知の利点が生じる。一般に、流し込みチャンバ法により製造されるポリマーの分子量の重量平均は、50000~1000000g/モルの範囲内であるが、これに限定されるべきではない。

【0051】

流し込みチャンバ法により製造された有利なプラスチック基材は、Roehm GmbH & Co. KGから<sup>(R)</sup> Plexiglas GSの商品名で市販されている。

【0052】

更に、プラスチック基材の製造のために使用することができる成形材料並びにアクリル樹脂は、あらゆる種類の慣用の添加剤を含有してよい。これには、特に帯電防止剤、酸化防止剤、離型剤、難燃剤、滑剤、着色剤、流動改善剤、充填剤、光安定剤及び有機リン化合物、例えばリン酸エステル、リン酸ジエステル及びリン酸モノエステル、ホスファイト、ホスホリナン、ホスホラン又はホスホネート、顔料、耐候安定剤及び可塑剤が含まれる。しかしながら、添加剤の量は用途に制限される。

【0053】

ポリ(メタ)アクリレートを含む殊に有利な成形材料は、特にAcrylite<sup>(R)</sup>の商品名で米国在のCyro Inc.社から市販されている。シクロオレフィン性ポリマーを含む有利な成形材料は、<sup>(R)</sup> Topasの商品名でTiconaから、及び<sup>(R)</sup> Zeonexの商品名でNippon Zeonから市販されている。ポリカーボネート成形材料は例えば<sup>(R)</sup> Makrolonの商品名でBayerから、又は<sup>(R)</sup> Lexanの商品名でGeneral Electricから入手することができる。

10

20

30

40

50

## 【0054】

殊に有利に、プラスチック基材は、基材の全質量に対して少なくとも80質量%、殊に少なくとも90質量%のポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート及び/又はシクロオレフィン性ポリマーを含む。殊に有利に、プラスチック基材はポリメチルメタクリレートから成り、その際、ポリメチルメタクリレートは慣用の添加剤を含有してよい。

## 【0055】

有利な実施態様によれば、プラスチック基材はISO179/1による少なくとも10kJ/m<sup>2</sup>、有利に少なくとも15kJ/m<sup>2</sup>の衝撃強さを有してよい。

## 【0056】

プラスチック基材の形状並びに大きさは本発明にとって本質的ではない。一般に、しばしば、1mm~200mm、殊に5~30mmの範囲内の厚さを有するシート状又はパネル状の基材が使用される。

## 【0057】

プラスチック基材に被覆を施す前に、この被覆を適當な方法により活性化させ、付着性を改善させることができる。このために、例えばプラスチック基材を化学的及び/又は物理的方法で処理し、その際、それぞれの方法はプラスチック基材に依存する。

## 【0058】

本発明のプラスチック体に、まずプラスチック基材と無機被覆との間に存在する付着促進性中間層(b)を施与する。

## 【0059】

付着促進性層の本質的な特性は、付着促進性層が、プラスチック表面への付着強度よりも大きな付着強度をプラスチック表面に対しても水拡散性層に対しても有することにある。撥水性プラスチック表面に良好に付着する多数の有機ポリマー材料が存在する一方で、水拡散性層に対する十分な付着性には所定の特性が求められる。

## 【0060】

上記特性は、付着促進性層中に存在する極性基を有するポリマーに基づくものであり、その際、ポリマーは水中で低い溶解性及び低い膨潤性を示す。一般に、中間層のポリマーの溶解度は1g/1未満である。

## 【0061】

この極性は一般に、主鎖及び/又は側鎖の成分であってよい極性基により達成され得る。

## 【0062】

ポリマーは重付加又は重縮合反応により得ることができる。これには、例えばポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、エポキシ樹脂及びポリアミドが含まれる。

## 【0063】

ポリマーとして適當な化合物のもう1つの群は、ポリビニル化合物である。これには、例えばポリオレフィン、例えばポリプロピレン、ポリエチレン；ポリアリール化合物、例えばポリスチレン；ポリ(メタ)アクリレート及びポリビニルアセテートが含まれる。前記ポリマーの製造のために適當なビニル化合物は前記の通りである。

## 【0064】

前記ポリマーが前記の付着促進作用を有するために、前記ポリマーは極性基を含んでよい。前記基は例えば適當なコポリマーの選択によりポリマー中に組み込まれてよい。更に、前記基はグラフト共重合によりポリマーにグラフトされてもよい。

## 【0065】

極性基として、殊にヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホニル基、カルボン酸アミド基、ニトリル基及びシラノール基を挙げることができる、これらは有利に、同時に非極性基、例えばアルキル基、アルキレン基、アリール基又はアリーレン基を含む高分子化合物の成分である。

## 【0066】

10

20

30

40

50

ポリマーの極性基と非極性基との割合は、付着性が撥水性、即ち非極性プラスチック表面のみならず水拡散性、即ち親水性層に対しても達成されるように選択されねばならない。極性は、付着促進性層の材料自体が水溶性となるか又は水膨潤性となるほど大きなものであってはならない。20での水での飽和の際の膨潤は10体積%を上回らず、有利に2体積%を上回らない。しかしながらまたポリマーの極性は、材料が完全に非極性溶剤、例えばベンジン中で可溶性となるほど低いべきではない。極めて適当な材料は、限定的に極性である有機溶剤中で可溶性であり、例えば塩素化炭化水素、エステル、ケトン、アルコール又はエーテル又は前記化合物と芳香族化合物との混合物である。

#### 【0067】

2つの隣り合う層に対して必要とされる親和性のバランスは、一般に、付着促進性層の材料がポリマー材料100gに対して0.4~100ミリ当量の極性基を含む場合に達成される。

#### 【0068】

極性基はその分極作用で区別される。分極作用はニトリル、ヒドロキシル、1級カルボン酸アミド、カルボキシル、スルホニル、シラノールの順に増加する。分極作用が強い程、ポリマー材料中で必要とされる含分は低くなる。弱極性基の場合ポリマー材料100g当たり4~100ミリ当量の極性基が使用されるのに対して、0.4~20ミリ当量/強極性基100gで十分である。極性基の含分があまりにも低く選択された場合、水拡散性層に対する十分な付着性は達成されない。それに対して、極性基の含分が高すぎる場合、水膨潤性が過度に上昇してしまい、これによりまたもや付着性が低下してしまう。

#### 【0069】

重縮合又は重付加により得られる、ヒドロキシ基を含むポリマーの極性を、特に、ケイ素原子1つ当たり少なくとも2つの加水分解性基、例えばハロゲン原子、アルコキシ基及び/又はアリールオキシ基を有するシランとの反応により高めることができる。

#### 【0070】

前記化合物には、特にテトラアルコキシシラン、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン；トリアルコキシシラン、例えばメチル-トリメトキシシラン、メチル-トリエトキシシラン、エチル-トリメトキシシラン、n-プロピル-トリメトキシシラン、n-プロピル-トリエトキシシラン、i-プロピル-トリエトキシシラン；ジアルコキシシラン、例えばジメチルジメトキシシラン、ジメチル-ジエトキシシラン、ジエチル-ジメトキシシラン、ジエチル-ジエトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピル-ジメトキシシラン、ジ-i-プロピル-ジエトキシシランが含まれる。

#### 【0071】

重縮合又は重付加により得ることができるポリマーに相応して、例えばビニル化合物のラジカル重合により得ることができるポリマーを変性することもできる。

#### 【0072】

前記ポリビニル化合物の変性のために、殊に、加水分解不可能なビニル基を含むシランを使用することができる。特に適当なビニル系シラン化合物には、特に $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} \text{ i} (\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} \text{ i} (\text{OCH}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} \text{ i} \text{ C} \text{ l}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} \text{ i} (\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \text{ O}_2 - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{S} \text{ i} (\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_3) - \text{C} \text{ O}_2 - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{S} \text{ i} (\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_3) - \text{C} \text{ O}_2 - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{S} \text{ i} (\text{OCH}_2\text{H}_5)_3$ 及び $\text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_3) - \text{C} \text{ O}_2 - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{S} \text{ i} \text{ C} \text{l}_3$ が含まれる。

#### 【0073】

更に、中間層(b)の形成の際及び/又は後に架橋を生じる基を有するポリマーは有利である。このために、殊に3つの加水分解性基とビニル系基とを有するシランが適当であり、その際、前記シランのための例はすでに記載されている。

#### 【0074】

10

20

30

40

50

極性ポリマーは単独か又は混合物として付着促進性中間層( b )中に存在してよい。

【 0 0 7 5 】

更に、中間層( b )は慣用の添加剤及び混和物を含有してよい。これには殊に界面活性剤をも含む流展助剤が含まれる。

【 0 0 7 6 】

前記中間層が、20以下、有利に15以下の蒸発指数を有する溶剤を含む溶液からの施与により得ることができることは本質的である。蒸発指数( V D )は、試験すべき液体のために測定された蒸発時間と、比較液体としてのジエチルエーテル( C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )のための蒸発時間とからの割合であり、その際、測定条件は D I N 5 3 1 7 0 に記載 10 されている。

【 0 0 7 7 】

このような化合物は一般に公知であり、市販されている。有利にカルボン酸エステルが使用され、その際、殊にエチルアセテート、プロピルアセテート及びブチルアセテートが特に有利である。

【 0 0 7 8 】

本発明の特別な観点によれば、中間層( b )を、20以下の蒸発指数を有する1種以上の溶剤を少なくとも70質量%、有利に少なくとも90質量%含む溶液から施与する。

【 0 0 7 9 】

本発明の特別な観点によれば、プラスチック基材と20以下の蒸発指数を有する化合物とが接触する際に基材の軟化が生じる。20以下の蒸発指数を有する化合物のこの可塑化作を、10回の回転後のテーバー( Taber )試験( D I N 5 2 3 4 7 )による曇り価( Haze-Wert )の増加により測定することができる。D I N 5 2 3 4 7 による試験を5.4Nの施与圧で実施し、その際、Teledyne Taber社の摩耗車輪" C S 1 0 F "を使用する。曇り価を第5.3.1章試験法Aにより測定する。このために、プラスチック基材を相応する溶剤中に60分間浸漬させる。20以下の蒸発指数を有する有利な化合物は、摩耗車輪の10回の回転後の引き続くテーバー試験において、少なくとも4%、有利に少なくとも6%、殊に有利に6.8%のデルタヘイズを示す。有利な基材はこの場合殊にP M M Aである。 20

【 0 0 8 0 】

しかしながら、他の有利な実施態様によれば、プラスチック基材は中間層の施与の際に混濁しない。それに応じて、20以下の蒸発指数を有する化合物は出来る限り高い最大作用時間有するのが有利であり、その際、最大作用時間は、20以下の蒸発指数を有する化合物の接触によりプラスチック基材の混濁が生じない期間によりもたらされる。この作用時間の限度は簡単な予備試験により測定することができ、その際、20以下の蒸発指数を有する化合物の作用によりプラスチック基材の目視可能な混濁が生じるまでの時間が測定される。20以下の蒸発指数を有する化合物の接触により生じる混濁は、20%の曇り価の増加により測定することができ、その際、混濁の測定のための方法は、D I N 5 2 3 4 7 、殊に第5.3.1章試験法Aに記載されている。有利に、この作用時間は少なくとも60分、有利に少なくとも240分である。 40

【 0 0 8 1 】

前記の被覆混合物を、全ての公知の方法を用いてプラスチック基材上に施与することができる。これには、特に浸漬法、噴霧法、ブレード塗布法、流し塗り法及びローラー塗り法又はロール塗り法が含まれる。これらの中で流し塗り法は殊に有利である。

【 0 0 8 2 】

流し被覆法は当業者に公知である。一般に、液体を材料の上方で流し込む。この場合、圧力は一般に低いため、基材に衝突する液体が小液滴を生じない。過剰の被覆剤を壁部で捕捉し、場合によりフィルターを通して再度施与する。一般に、施与をノズルを介して行うが、しかしながら圧力は比較的低く選択される。このノズルは機械装置を介してシートの上方か又はシートの縁部に沿って導かれるため、極めて低い圧力で施与された液体はフ 50

ローカーテンを生じ、これにより基材が均一に被覆される。液体量、並びに、噴射を基材の上方に導く際の供給量は、被覆が均一に施与されるように選択される。これに関する詳細な記載は、Brock/Groteklaes/Mischke "Lehrbuch der Lacktechnologie"、第2版、1998、Vincentz Verlagに記載されている。

## 【0083】

流し塗り法のために使用される被覆剤は、低い層厚を達成するために一般に0.01~5質量%の範囲内、有利に0.1~3質量%の固体含分を含む。

## 【0084】

そのように施与された被覆を、一般に比較的短時間で、例えば1分~1時間以内で、通常は約3分~30分間以内で、有利に約5分間~20分間以内で、比較的低温で、例えば70~110、有利に約80で硬化又は乾燥させることができる。

## 【0085】

中間層の層厚は特に厳密ではないが、しかしながらその際、無機被覆(a)の層厚と中間層(b)の層厚との合計は最高で700nmであってよい。経済的な理由から、この層厚は出来る限り相対的に低く選択され、その際、下限は全体的な被覆(a)及び(b)の安定性からもたらされる。しかしながら一般には、付着促進性中間層の厚さは硬化の後に50nm~400nm、有利に100nm~200nmの範囲内であるが、これに限定されるべきではない。被覆(a)及び/又は(b)の層厚は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定することができ、その際、一般に層面積の積分により平均値を測定する。

## 【0086】

付着促進性中間層(b)の乾燥後、この上に水拡散性無機被覆(a)が施与される。

## 【0087】

水拡散性、という概念は、表面上の水滴が最高で20°、有利に最高で10°の接触角を形成することを意味する。大きさは20でハンブルグ在のKruess社の接触角測定系G40を用いて測定される。

## 【0088】

本発明の範囲内では、無機という概念は、無機被覆の炭素分が、無機被覆(a)の質量に対して最大で25質量%、有利に最大で17質量%、極めて殊に有利に最大で10質量%であることを意味する。大きさを元素分析を用いて測定することができる。

## 【0089】

無機被覆として、殊にポリシロキサン、シラン共縮合物及びシリカゾルを施与することができ、その際、その炭素分は前記の範囲に限定されている。

## 【0090】

被覆(a)の製造のために利用することのできるシラン共縮合物は自体公知であり、ポリマーのガラス化材料の仕上げのために使用される。これはその無機特性に基づき、UV照射に対する良好な安定性及び耐候性が顕著である。

## 【0091】

前記のシラン共縮合物は特に一般式(I)



[式中、

$R^1$ は1~20個の炭素原子を有する基であり、

$X$ は1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基であるか又はハロゲンであり、

$n$ は0~3の整数であり、有利に0又は1であり、

ここで、種々の基 $X$ 又は $R^1$ はそれぞれ同じか又は異なっていてよい]

の有機ケイ素化合物の縮合又は加水分解により得ることができる。

## 【0092】

「1~20個の炭素原子を有する基」という表現は、1~20個の炭素原子を有する有機化合物の基を表す。これには、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、アルケニル基及びアルキニル基、並びに複素脂肪族基及び複素芳香族基が含まれ、これらは炭素原子及び水素原子の他に殊に酸素原子、窒素原子、硫黄原子及

10

20

30

40

50

びリン原子を有する。この場合、上記の基は分枝鎖又は非分枝鎖であってよく、その際、基 R<sup>1</sup> は置換又は非置換であってよい。置換基には、殊にハロゲン、1~20個の炭素原子を有する基、ニトロ基、スルホン酸基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、スルホン酸エステル基、スルフィン酸基、スルフィン酸エステル基、チオール基、シアニド基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基、アミノ基及びヒドロキシ基が含まれる。本発明の範囲内では、「ハロゲン」という表現は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

## 【0093】

有利なアルキル基には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、2-メチルプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基及び2-メチルブチル基が含まれる。

10

## 【0094】

有利なシクロアルキル基には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が含まれ、これらは分枝鎖又は非分枝鎖のアルキル基で置換されていてよい。

## 【0095】

有利なアルコキシ基には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、t-ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、2-メチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基又はドデシルオキシ基が含まれる。

20

## 【0096】

有利なシクロアルコキシ基には、炭化水素基が上記の有利なシクロアルキル基のうちの1つであるシクロアルコキシ基が含まれる。

## 【0097】

極めて殊に有利に、基 R<sup>1</sup> はメチル基又はエチル基である。

## 【0098】

1~20個の炭素原子を有するアルコキシ基並びにハロゲンに関する式(I)における基 X の定義に関して、上記の定義が指摘される。有利に、基 X はメトキシ基又はエトキシ基又は臭素原子又は塩素原子である。

20

## 【0099】

シラン共縮合物を製造するために、前記化合物を単独か又は混合物として使用することができる。

30

## 【0100】

有利に、縮合性シランの質量に対して少なくとも 80 質量%、殊に少なくとも 90 質量% の使用されるシラン化合物は、4 個のアルコキシ基又はハロゲン原子を有する。

## 【0101】

テトラアルコキシシランには、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン及びテトラ-n-ブトキシシランが含まれる。

## 【0102】

テトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランは殊に有利である。本発明の特別な観点によれば、前記の殊に有利なテトラアルコキシシランの割合は、使用されるシラン化合物の質量に対して少なくとも 80 質量%、殊に少なくとも 90 質量% である。

40

## 【0103】

本発明の他の観点によれば、コロイド状に溶解された SiO<sub>2</sub> 粒子を含有するシラン縮合物を使用することもできる。このような溶液はゾルゲル法により得ることができ、その際、殊にテトラアルコキシシラン及び/又はテトラハロゲンシランが縮合される。

## 【0104】

通常、ケイ素有機化合物を、加水分解のために十分な量の水、即ち加水分解のために予定される基、例えばアルコキシ基 1 モル当たり 0.5 モルを上回る水を用いて、有利に酸触媒下で加水分解することにより、前記のシラン化合物から含水被覆剤が製造される。酸

50

として、例えば無機酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸、硝酸等又は有機酸、例えばカルボン酸、有機スルホン酸等、又は酸性イオン交換体を添加することができ、その際、加水分解反応のpHは通常2～4.5、有利に3である。

【0105】

一般に、反応パートナーと一緒にした後に温度の上昇が明らかとなる。場合により、反応を開始するために、例えばバッチを40～50℃に加熱することにより外部から熱を供給することが必要である。一般に、反応温度が55℃を超えないように留意する。反応時間は通常比較的短く、通常1時間未満、例えば45分である。

【0106】

シラン化合物を縮合し、一般に100～20000、有利に200～10000、殊に有利に500～1500g/molの分子量の重量平均 $M_w$ を有するポリマーにすることができる。分子量は例えばNMR分光法により測定することができる。

【0107】

例えば0℃未満の温度に冷却するか、又は、適当な塩基、例えば有機塩基、例えばアミン、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物を用いてpH値を上昇させることにより縮合反応を中断させることができる。

【0108】

更なる処理のために、水・アルコール混合物の一部及び蒸発性酸を、例えば蒸留により反応混合物から分離することができる。

【0109】

本発明により使用可能なシラン共縮合物は、硬化触媒を、例えば亜鉛化合物及び/又は他の金属化合物、例えばコバルト化合物、銅化合物又はカルシウム化合物、殊にそのオクトエート又はナフテネートの形で含有することができる。硬化触媒の割合は、全シラン共縮合物に対して通常0.1～2.5質量%、殊に0.2～2質量%であるが、これに限定されるべきではない。殊に、例えばナフテン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛等が挙げられる。

【0110】

更に、酸化物層、殊に半金属及び金属酸化物を水拡散性被覆(a)として使用することもできる。適当な化合物には、殊に、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、亜鉛及び/又はクロムから誘導される酸化物及び水酸化物が含まれる。

【0111】

前記酸化物は、単独か又は混合物として、例えば混合酸化物として使用することができる。水中での前記酸化物及び/又は水酸化物の溶解度は出来る限り低いことが有利であり、例えば水中での溶解度は20℃で1000μg/1未満、有利に200μg/1未満であるのが有利である。

【0112】

前記酸化物は例えば、アルコキシ化合物の加水分解により取得されるコロイド溶液の形で施与されてよい。このようなコロイド溶液は例えばEP-A-0149182、EP-A-0826663、EP-A-0850203及びEP-1022318から公知である。

【0113】

前記酸化物粒子の粒径は厳密ではないが、しかしながらその際、透明度は粒径に依存する。有利に、粒子は最高で300nmのサイズを有し、その際、粒径は殊に1～200nm、有利に1～50nmの範囲内に存在する。

【0114】

本発明の特別な観点によれば、コロイド溶液を有利に7.5以上、殊に8以上、殊に有利に9以上のpH値で施与する。

【0115】

塩基性コロイド溶液は酸性溶液より廉価である。更に、酸化物粒子の塩基性コロイド溶液は殊に貯蔵が容易でありかつ長時間に亘って貯蔵が可能である。

10

20

30

40

50

## 【0116】

前記の被覆剤は、(R) Ludox (Grace, Worms社) ; (R) Levasil (Bayer, Leverkusen) ; (R) Klebosol (Clariant社) の商品名で市販されている。

## 【0117】

更に、無機被覆 (a) を製造するための被覆材料は慣用の添加剤及び加工助剤を含有してよい。これにはとりわけ、殊に界面活性剤をも含む流展助剤が含まれる。

## 【0118】

無機被覆 (a) を製造するための前記の被覆材料は、例示的に前記された全ての公知の方法を用いてプラスチック基材上に施与されてよい。

## 【0119】

殊に流し塗り法は有利であるが、しかしながら添加剤の選択は、水拡散性作用に対して本質的に不利な影響を及ぼさない物質に制限される。

## 【0120】

有利に、水との高い混和可能性を有する基を有するアニオン性流展助剤群が使用される。例えば、相形成、殊にミセル形成を生じることなく、水 1000 g 中に 20 で殊に少なくとも 10 g、有利に少なくとも 50 g、殊に有利に少なくとも 150 g が可溶である。

## 【0121】

流展助剤は、本発明の範囲内で、水の表面エネルギーを減少させる化合物である。本発明の特別な観点によれば、流展助剤 0.1 質量%を含む水性混合物は、20 で、純粋な水の表面張力を少なくとも 5 mN / m、有利に少なくとも 10 mN / m、殊に有利に少なくとも 15 mN / m 下回る表面張力を示す。表面張力は、Lecompte du Noueyによる Krueger Interfacial Tensiometer K8600E/Eを用いて DIN 53914 により測定することができる。

## 【0122】

アニオン性流展助剤は当業者に公知であり、その際、この流展助剤は一般にカルボキシ基、スルホネート基及び / 又はスルフェート基を有する。有利に、この流展助剤は少なくとも 1 つのスルホネート基を含む。これと、アニオン性基の他にカチオン性基をも含む両性流展助剤とは区別されねばならない。

## 【0123】

有利に、アニオン性流展助剤は 2 ~ 20 個、殊に有利に 2 ~ 10 個の炭素原子を含み、その際、有機基は脂肪族基のみならず芳香族基をも含んでよい。本発明の特別な観点によれば、2 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基又はシクロアルキル基を含むアニオン性流展助剤が使用される。

## 【0124】

アニオン性流展助剤は、更に極性基、例えばカルボキシ基、チオカルボキシ基又はイミノ基、カルボン酸エステル基、炭酸エステル基、チオカルボン酸エステル基、ジチオカルボン酸エステル基、チオ炭酸エステル基、ジチオ炭酸エステル基及び / 又はジチオ炭酸アミド基を有してよい。

## 【0125】

殊に有利に、式 (II)

## 【0126】

## 【化1】



[式中、

X は独立して酸素又は硫黄原子であり、Y は、式  $OR^2$ 、 $SR^2$  又は  $NR^2$  の基であり、ここで、 $R^2$  は無関係に 1 ~ 5 個、有利に 1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルキル基であり

10

20

30

40

50

、  $R^3$  は 1 ~ 10 個、 有利に 2 ~ 4 個の 炭素原子を有する アルキレン基であり、 M は カチオン、 殊に アルカリ金属イオン、 殊に カリウム又は ナトリウム又は アンモニウムイオンである ]

の 流展助剤 が 使用される。

【 0 1 2 7 】

アニオン性流展助剤の添加は、 水拡散性被覆に対して 本質的に 不利な作用を示さない量に 限定される。 一般に、 被覆組成物に、 被覆組成物の全質量に対して 0.01 ~ 1 質量% 、 殊に 0.03 ~ 0.1 質量% の 1 種以上の アニオン性流展助剤が 添加される。

【 0 1 2 8 】

このような化合物は 殊に Raschig により Raschig OPX 又は Raschig DPS の商品名で 得るこ 10 とができる。

【 0 1 2 9 】

アニオン性流展助剤の他に、 被覆組成物は 他の流展助剤、 殊に 非イオン性流展助剤を 含んでよい。 このうち 殊に エトキシレートは 有利であり、 その際、 殊に エステル並びに エトキシ基を有する アルコール及び フェノールを 使用する ことができる。 これには、 特に ノニルフェノールエトキシレートが 含まれる。

【 0 1 3 0 】

エトキシレートは 殊に 1 ~ 20 個、 殊に 2 ~ 8 個の エトキシ基を 含む。 エトキシル化アルコール及びエステルの 疎水性基は、 有利に 1 ~ 40 個、 有利に 4 ~ 22 個の 炭素原子を 含み、 その際、 直鎖のみならず 分枝鎖の アルコール基及び / 又は エステル基をも 使用する 20 ことができる。

【 0 1 3 1 】

このような製品は、 例えは ( <sup>®</sup> ) Genapol X80 の商品名で 市販されている。

【 0 1 3 2 】

非イオン性流展助剤の添加は、 水拡散性被覆に対して 本質的に 不利な作用を示さない量に 限定される。 一般に、 被覆組成物に、 被覆組成物の全質量に対して 0.01 ~ 2 質量% 、 殊に 0.1 ~ 1 質量% の 1 種以上の 非イオン性流展助剤が 添加される。

【 0 1 3 3 】

被覆組成物に、 無機被覆の 製造のために、 アニオン性流展助剤のみならず 非イオン性流展助剤をも 添加する 場合、 アニオン性流展助剤対 非イオン性流展助剤の 質量比は 有利に 0.01 : 1 ~ 1 : 1 の範囲内、 殊に 有利に 0.05 : 1 ~ 0.3 : 1 の範囲内である。 30

【 0 1 3 4 】

そのように 施与された 塗料は、 一般に 比較的 短時間で、 例えは 0.5 分 ~ 1 時間以内で、 通常約 1 分 ~ 30 分以内で、 有利に 3 分 ~ 20 分以内で、 比較的 低温で、 例えは 60 ~ 110 、 有利に 約 80 の 温度で 硬化され、 極めて 付着強度の高い 被覆となる ことができる。

【 0 1 3 5 】

無機被覆 ( a ) の 層厚は 比較的 厳密ではないが、 無機被覆 ( a ) の 層厚と 中間層 ( b ) の 層厚との 合計は 最高で 700 nm であってよい。 一般に、 この 大きさは 硬化後に 50 nm ~ 600 nm 、 有利に 100 nm ~ 400 nm 、 殊に 有利に 150 nm ~ 250 nm の 40 範囲内であるが、 これに 限定されるべき ではない。

【 0 1 3 6 】

無機被覆 ( a ) の 層厚と 中間層 ( b ) の 層厚との 合計は 最高で 700 nm であってよく、 その際、 この 値は 有利に 100 ~ 500 nm の 範囲内である。

【 0 1 3 7 】

本発明の プラスチック体 は、 熱変形により 水拡散性被覆が 損傷されることなく 優れた 熱変形が 可能である。 変形は 当業者に 公知である。 この 場合、 プラスチック体は 加熱され、 適当な型により 変形される。 変形が 生じる 温度は プラスチック体の 製造の 基礎となる 基材の 軟化 温度に 依存する。 他の パラメータ、 例えは 変形速度及び 変形力は 同様に プラスチックに 依存し、 その際、 これらの パラメータは 当業者に 公知である。 変形法の うち、 殊に 曲 50

げ変形法は有利である。このような方法は殊に流し込み透明板の加工の際に使用される。詳細な実施態様は、H. Kaufmannら著、Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW編、"Acryglas and Polycarbonat richtig Bearbeiten" 及びVDI-Richtlinie 2008シート1並びにDIN 8580/9に記載されている。

【0138】

本発明の水拡散性被覆を施されたプラスチック体は、高い摩耗抵抗を示す。有利に、DIN 53778による摩耗抵抗は3000サイクル以上、殊に5000サイクル以上、殊に有利に10000サイクル以上である。

【0139】

本発明の特別な観点によれば、プラスチック体は透明であり、その際、DIN 503 10による透明度  $D_{65/10}$  は少なくとも70%、有利に少なくとも75%である。

【0140】

有利に、プラスチック体は、ISO 527-2による少なくとも1000 MPa、殊に少なくとも1500 MPaのE-モジュラスを有するが、これに限定されるべきではない。

【0141】

本発明によるプラスチック体は、一般に風化に対して極めて安定である。例えば、DIN 53387(キセノン灯耐候試験)による耐候性は少なくとも5000時間である。

【0142】

5000時間を上回る長いUV照射の後であっても、有利なプラスチック体のDIN 6167による黄色度指数( $D_{65/10}$ )は8以下、有利に5以下であるが、これに限定されるべきではない。

【0143】

本発明のプラスチック体を、例えば建築分野において、殊に温室又は室内庭園を製造を製造するために、又は騒音防止壁として利用することができる。

【0144】

以下に本発明を実施例及び比較例により詳説するが、本発明はこの例に限定されるべきではない。

【実施例】

【0145】

実施例1  
付着促進性中間層の製造  
メチルメタクリレート87.6%とガンマ-メタクリロイルオキシ-プロピル-トリメトキシシラン12.4%とから成るコポリマーをブチルアセテート中に溶解させ(その際、固体含分は0.7質量%であった)、流し塗りによりPMMAシート上に長さ3mに亘って施与し、薄い層にした。ブチルアセテートの蒸発指数は11である。液の流去後、被覆したシートを80°で20分間炉中で乾燥させる。

【0146】

水拡散性層の製造  
アニオン性シリカゾル(固体含分30%；Bayer AG社から入手可能な<sup>(R)</sup>Levasil) 40  
25質量部を、(O-エチル-ジチオ炭酸-(3-スルホプロピル)-エステル、カリウム塩；Raschig AG社から入手可能な<sup>(R)</sup>Raschig OPX)0.1質量部及びエトキシリ化脂肪酸アルコール(<sup>(R)</sup>Genapol X80)0.4質量部と共に完全脱塩水を用いて100質量部に補完し、NaOHを用いてpH値を9.5に調節し、流し塗りによって、付着促進性層を備えたシートを被覆し、薄い層にした。流し塗り経路長は3m(シート長)であり、流し塗りノズルの供給速度は0.75m/分であった。

【0147】

空気乾燥後、付着促進性層と水拡散性層とを施したシートを80°で20分間循環空気乾燥炉中で乾燥させる。

【0148】

10

30

40

50

極度に薄い層の層厚の測定は、薄片を用いて透過型電子顕微鏡において行うことができる。中間層の厚さは流し塗り方向に依り 140 ~ 220 nm の範囲内であり、無機被覆の厚さは 170 ~ 270 nm である。

#### 【0149】

被覆の付着の測定を、DIN 53778 による湿潤摩耗試験により、Gardner社の湿潤摩耗試験装置 Model I M 105/A を用いて実施した。層厚が全部で 310 nm の場合には 10000 サイクルの値が測定された（被覆されたシートの上方範囲、流し塗り方向において認められたもの）。層厚が全部で 490 nm の場合には 17000 サイクルの値が測定された（シートの下方範囲）。

#### 【0150】

更に、プラスチック体を熱変形させた。熱変形を、被覆されたシートを循環空気乾燥炉中で 150 ~ 170 に加熱することにより行った。温度の選択は基材の熱形状安定性に依存する。注型 PMMA と比較して、可塑性コモノマー、例えばアクリレートが特徴的であり、かつより低い分子量を有する押出成形された PMMA の場合、比較的低温であっても十分である。百万 ~ 数百万を上回る分子量を有し、かつしばしば純粋な MMA オモポリマーから成り、かつ場合により弱架橋されている注型 PMMA の場合、比較的高温で使用される。シートが軟化した後、これを所定の曲げ半径を有する半円形の型により曲げ、冷却させ、その際、曲げ変形に関する詳細な実施態様は、H. Kaufmann ら著、Technologie-Transfer-Ring Handwerk NRW 編、"Acrylglas und Polycarbonat richtig Be- und Verarbeiten" に記載されている。実施例 1 により製造されたシートは、47.5 mm の曲げ半径での変形後、被覆中に混濁又は亀裂を有しておらず、低い接触角で水を良好に拡散させる。

#### 【0151】

水の拡散の評価を、曲げられた基材に関して視覚的にのみ行うことができ、それというのも、曲げられた試験体はゴニオメーターではもはや測定することができないためである。この場合、水の拡散は定性的に良好に評価された。

#### 【0152】

曲げられた試験体に関しては湿潤摩耗試験を行うこともできず、それというのも、この試験にも平坦な基材が必要であるためである。

#### 【0153】

比較例 1  
実施例 1 を本質的に繰り返したが、但し、付着促進性中間層を、コポリマーと MOP (1 - メトキシプロパノール - 2) の混合物から、流し塗りにより施与した。MOP の蒸発指数は 22 である。

#### 【0154】

被覆の層厚は実施例 1 の被覆の層厚と同じであった。水拡散は同様に良好であった。

#### 【0155】

摩耗抵抗は、流し塗りの際の溶液の流路長に依って同様に 10000 ~ 17000 サイクルであった。熱変形の際に強度の混濁が生じ、その際、目視により評価された水拡散は劣悪であった。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 11 月 5 日 (2004.11.5)

#### 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【請求項 1】

プラスチック基材、少なくとも 1 種の水拡散性無機被覆 (a)、及び前記プラスチック基材と無機被覆との間に存在する付着促進性中間層 (b) を有する変形可能な水拡散性ブ

10

20

30

40

ラスチック体において、中間層( b )を、20以下の揮発指数を有する溶剤を含む混合物から施与することにより得ることができ、その際、無機被覆( a )の層厚と中間層( b )の層厚との合計が最高で700nmであり、かつ1種以上の非イオン性流展助剤及び1種のアニオン性流展助剤を被覆組成物( a )に添加し、その際、アニオン性流展助剤対非イオン性流展助剤の質量比が0.01:1~1:1の範囲内であることを特徴とする、変形可能な水拡散性プラスチック体。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 03/11544
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K3/18		
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 C09K C08J		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 149 182 A (ROEHM GMBH) 24 July 1985 (1985-07-24) cited in the application page 13, lines 4-11 example 1 claims	1, 5, 7, 9-11, 13, 15, 20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search  24 May 2004	Date of mailing of the international search report  01/06/2004	
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Oudot, R	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11544

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0149182	A 24-07-1985	DE	3400079 A1	11-07-1985
		AT	57202 T	15-10-1990
		DE	3483361 D1	08-11-1990
		DK	617784 A	04-07-1985
		EP	0149182 A2	24-07-1985
		ES	8605841 A1	16-09-1986
		FI	845172 A ,B,	04-07-1985
		JP	1755807 C	23-04-1993
		JP	4042984 B	15-07-1992
		JP	60159053 A	20-08-1985
		NO	845003 A ,B,	04-07-1985
		US	4576864 A	18-03-1986

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/11544A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09K3/18

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09K C08J

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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 149 182 A (ROEHM GMBH) 24. Juli 1985 (1985-07-24) In der Anmeldung erwähnt Seite 13, Zeilen 4-11 Beispiel 1 Ansprüche	1, 6, 7, 9-11, 13, 15, 20

 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\* älteres Dokument, 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\* Später 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
24. Mai 2004	01/06/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, TX. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Oudot, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11544

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0149182	A 24-07-1985	DE 3400079 A1 AT 57202 T DE 3483361 D1 DK 617784 A EP 0149182 A2 ES 8605841 A1 FI 845172 A ,B, JP 1755807 C JP 4042984 B JP 60159053 A NO 845003 A ,B, US 4576864 A	11-07-1985 15-10-1990 08-11-1990 04-07-1985 24-07-1985 16-09-1986 04-07-1985 23-04-1993 15-07-1992 20-08-1985 04-07-1985 18-03-1986

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,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,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(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

(72)発明者 トーマス ハスカール

ドイツ連邦共和国 クローンベルク アルトケニッヒシュトラーセ 2

(72)発明者 パトリック ベッカー

ドイツ連邦共和国 ミュールタール イム ヴィーゼングルント 13

(72)発明者 ロルフ ネーピ

ドイツ連邦共和国 ブフングシュタット アン デア レーマーシュトラーセ 12

(72)発明者 ジルメイ セイヨム

ドイツ連邦共和国 エーゲルスバッハ ミュールシュトラーセ 2