

(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2004-517975  
(P2004-517975A)

(43) 公表日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C09D 5/00  
C09D 161/28  
C09D 175/04

F 1

C09D 5/00  
C09D 161/28  
C09D 175/04

テーマコード(参考)

Z 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2002-529187 (P2002-529187)	(71) 出願人	591063187 バイエル アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし) D-51368 Leverkusen, Germany
(86) (22) 出願日	平成13年9月12日 (2001.9.12)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 保
(85) 翻訳文提出日	平成15年3月25日 (2003.3.25)	(74) 代理人	100086405 弁理士 河宮 治
(86) 國際出願番号	PCT/EP2001/010516	(74) 代理人	100083356 弁理士 柴田 康夫
(87) 國際公開番号	WO2002/024779	(72) 発明者	ヨアヒム・ペツォルト ドイツ連邦共和国デー-40789モンハイム、イルティッシュトラーセ2番 最終頁に続く
(87) 國際公開日	平成14年3月28日 (2002.3.28)		
(31) 優先権主張番号	100 47 289.3		
(32) 優先日	平成12年9月25日 (2000.9.25)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】低温で乾燥する水性コーティング

## (57) 【要約】

本発明は、コーティング製造のために1成分に加工することができ、100℃未満の温度で、乾燥し、サンド仕上げでき、同時に耐候性およびストーンチップ耐性である水性バインディング剤配合物に関する。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

1成分系として加工することができ、100未満で硬化できる貯蔵安定性、水性、ストーンチップ耐性およびサンド仕上げ可能なコーティング用組成物であって、自動車用OEMサーフェーサーに一般的な顔料および添加剤、ならびにポリウレタン分散液AおよびBならび一般的な高反応性メラミン樹脂を含んでなるバインダーからなり、物理的な乾燥後のPU分散液Aが、DIN 53 157にしたがって90秒を超える振子型硬度を与える、物理的な乾燥後のPU分散液Bが、90秒未満の振子型硬度(DIN 53 157)を示すことを特徴とするコーティング用組成物。

**【請求項 2】**

ポリウレタン分散液が、樹脂固形分に基づいて0~1.0重量%、好ましくは0~0.5重量%のヒドロキシル基含量を有することを特徴とする請求項1に記載のコーティング用組成物。

**【請求項 3】**

コーティング用組成物のバインダー樹脂固形分率が、  
固形分に対して20~90重量%、好ましくは40~70重量%のPU分散液A、  
固形分に対して10~80重量%、好ましくは30~60重量%のPU分散液Bおよび  
0~30重量%、好ましくは5~20重量%の反応性アミノ樹脂架橋剤からなり、  
コーティング用配合物における3成分の割合は、合計して100重量%になる請求項1または2に記載のコーティング用組成物。

**【請求項 4】**

金属およびプラスチックからできた自動車部品のサンド仕上げ可能かつストーンチップ耐性のコーティングとしての請求項1~3のいずれかに記載のコーティング用組成物の使用。

**【請求項 5】**

自動車産業における一般的な基材の前処理の後の請求項4に記載の使用。

**【請求項 6】**

100以下、好ましくは60~100で20~40分の間、得られたコーティングの硬化を用いる請求項4または5に記載の使用。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****(技術分野)**

本発明は、100未満で乾燥するコーティングを製造するために1成分系として加工でき、サンド仕上げ可能であり、同時に、好ましくは自動車用OEM仕上げにおいて、ストーンチップ(stonechip)耐性および耐候性である水性バインダー配合物およびその製造ならびにその使用に関する。

**【0002】****(背景技術)**

複数の被膜のトップコート構造物は、自動車用OEM仕上げにおいて確立されており、水性コーティング用組成物を使用してますます、現実化されている。そのような現在のコーティングの場合、経済性も要求される。目的は、可能な限り数の少ない工程およびコスト面で効果的な個別の工程において、コーティングを適用することである。

**【0003】**

自動車用OEM仕上げにおける標準コーティング構造において、陰極的電気被膜によって下塗りした金属表面を、最初に、ストーンチップ防止コートおよびサーフェーサーコートによって、または2つの組み合わせ(ストーンチップ防止サーフェーサー)によって被覆する。これらの被膜の上に、ベースコート材料を塗布し、次いで、透明コート材料またはかわりに着色したトップコート材料で塗布する。

**【0004】**

ストーンチップ保護コートおよび/またはストーンチップ保護サーフェーサーコートは、

10

20

30

40

50

表面における非平坦性を償い、高い弾性および変形性の結果として、ストーンチッピングに対して良好な耐性を与える。この被膜のために、今まで、軟質ポリエステル - またはポリエーテル - ポリウレタンならびに、ポリイソシアネートまたはメラミン架橋剤を使用しなければならなかつた。ベースコートおよび透明コートまたはトップコート材料を塗布する前に、ストーンチップ保護サーフェーサーを焼き付ける。このことは、上層の塗料被膜を塗布する前に、トップコートの耐性を向上させ、サーフェーサーコートを減らすために必要である。透明コートおよび / またはトップコート材料を塗布した後に、再び、焼き付ける。この工程の欠点は、120 を超える温度での2つの高価な焼き付け操作を必要とすることである。より低い温度で乾燥するコーティング用材料、例えば、ポリアクリレートから配合されうるものは、不可欠なストーンチップ耐性を有さない。というのは、架橋して、脆いフィルムを形成するからである。 10

#### 【0005】

本発明は、1成分系として加工することができ、良好なストーンチップ耐性に加えて、良好なサンド仕上げ適性および表面硬度を確実にする貯蔵安定性コーティング配合物を見い出す目的に基づく。コーティングが、トップコートまたはベースコート材料を穏やかに隠す場合にさえ、または、着色したトップコートまたはベースコート材料が完全に省かれる地点において、耐候性コーティングを製造するために、耐光堅牢性であるべきである。さらに、本質的に必要なことは、コーティングが、種々の基材、例えば自動車構造物に通常使用されるプラスチック（前処理されたポリプロピレンまたはポリエチレン、前処理されたポリプロピレン / E P D M ブレンド、ポリウレタン R I M 、 A B S 、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド、 S M C 、 B M C など、ならびにそれらのプラスチックのブレンド）ならびに鉄金属および非鉄金属ならびに種々のバインダーに基づく硬化コーティングフィルムに付着することである。自動車構造物（上記参照）に通常使用される熱可塑材の低い加熱歪み耐性に注意して、100 未満の温度で、コーティングを硬化 / 架橋することが可能でなければならない。 20

#### 【0006】

水性バインダーに基づくストーンチップ耐性コーティングおよび / またはサーフェーサーコートに対する1つの提唱された解決策は、例えば E P - A 0 330 139 に記載されている。ポリアクリレートを、 O H - および C O O H - 官能ポリエステルに混合できることをクレームしている。しかしながら、その効果の例示的な態様は、存在しない。ポリアクリレートのポリエステルグラフトベースへのグラフト共重合の記載もない。酸官能ポリエステルのクレームされた分散液は、貯蔵安定性が乏しいことが既知であり、エステル結合の開裂による急速化学分解を受ける（例えば、 Jones, T. E. ; M c C a r t h y, J. M. ; J. Coatings Technol. 76 (844), p. 57 (1995) ）。 30

#### 【0007】

例えば、 E P - A 0 024 727 は、エポキシ樹脂リン酸エステル、水希釈可能なポリエステルおよび水溶性メラミン樹脂の組み合わせに基づく焼付けエナメルを記載している。 D E - A 4 000 748 は、実施例において、水希釈可能なヒドロキシ官能ポリエステルポリウレタン樹脂、必要に応じて存在するバインダーおよび水溶性アミノ樹脂に基づく水性自動車用サーフェーサーを記載している。 40

#### 【0008】

サーフェーサーコーティングに対して自動車産業によって特に課せられた厳しい要求は、これらのコーティングによって充分には満たされていない。1つの改良は、さらに開発したポリイソシアネート架橋サーフェーサーコーティングによって達成される（ M. B o c k, H. Casselmann, H. Blum " Progress in Development of Waterborne PUR-Primers for the Automotive Industry ", Proc. Waterborne, Higher Solids and Powder Coating Symp. New Orleans 1994 ）。しかしながら、挙げられた系の全ては、使用される水希釈可能な 50

ポリエステルまたはポリエステル-ポリウレタン樹脂が、より低い焼き付け温度で反応性アミノ樹脂および/またはポリイソシアネート樹脂によって架橋される場合に、限られた貯蔵安定性を有するという欠点を有する。

#### 【0009】

E P - A 0 980 880 は、ポリウレタン分散液と組み合わせたポリアクリレート分散液を使用して製造される、ストーンチップ耐性の物理的に乾燥するコーティングを記載している。しかしながら、このコーティングのサンド仕上げ適性は不充分である。

#### 【0010】

W O P C T / 0 0 / 0 1 2 0 5 は、ポリアクリレート分散液を使用して製造するストーンチップ耐性の物理的に乾燥するコーティングを記載している。しかしながら、この組合せは、0 未満の温度での、弱いストーンチップ耐性を示す。

#### 【0011】

(発明の開示)

本発明は、100 未満の焼き付け温度での向上したサンド仕上げ適性および良好なストーンチップ耐性を示す貯蔵安定性、水性、低補助溶媒かつ1成分の耐光堅牢性コーティング系を提供するという目的に基づく。さらに、コーティング系は、自動車構造物で使用される種々の基材に付着すべきである。

#### 【0012】

本発明の目的は、実質的に遊離OH基を有さない特定の硬質かつ高弾性の水性ポリウレタン分散液と高い反応性の水希釈可能なメラミン樹脂との組み合わせを使用することによって達成されることが、驚くべきことに見い出された。硬質分散液と軟質分散液の区別は、物理的な乾燥によって得られるフィルムの振子型硬度によって行うことができる。硬質PU分散液Aは、90秒を超えるKoenig 振子型硬度(DIN 53157)によって特徴づけられ、一方軟質PU分散液Bは、90秒未満の振子型硬度によって特徴づけられる。

#### 【0013】

コーティング配合物において、自動車用サーフェーサーに一般的な添加物および顔料を含んでなり、次いで、バインダーの割合は、以下のとおり組み合せられる：

20~90重量%、好ましくは40~70重量%の分散液Aが使用される。10~80重量%、好ましくは30~60重量%の分散液Bが添加される。さらに、架橋のために、反応性メラミン樹脂を、0~30重量%、好ましくは5~20重量%の割合で添加する。3つの樹脂成分の割合を、合計すると100%のバインダーの割合になる。

#### 【0014】

高弾性成分としてのW O P C T / 0 0 / 0 1 2 0 5 と類似のポリウレタン分散液と、E P - A 0 269 972 と類似のポリウレタン分散液が、そのような組合せに特に適している。引用した特許文献は、ポリウレタン分散液の製造方法、いわゆるアセトン法を記載している。いわゆる溶融分散法で製造された類似の分散液も、同様に本発明の適用に適している。分散液は、3級アミン、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、モルフォリンを使用して中和することが好ましい。これらのバインダーは、必要に応じて、焼き付け温度に適応する反応性を有する水希釈可能なアミノ樹脂と組み合わせられる(例えば、Cymel(登録商標)327, 328-Cytec Industries B.V., オランダ、ロッテルダム; Maprenal(登録商標)VMF 3921 W-Vianova Resins GmbH and Co. KG, ドイツ、フランクフルト)。

#### 【0015】

(実施例)

##### 例1

反応性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328(Cytec Industries B.V., Rotterdam, オランダ))と組み合わせた水希釈可能なOH含有脂肪酸変性ポリエステル-ポリウレタン分散液(Bayhydrol(登録商標)FT

10

20

30

40

50

145 (Bayer AG, Leverkusen, ドイツ)

【0016】

以下に記載の顔料粉碎ペースト35.8gを、45%脂肪酸変性ポリエステルポリウレタン分散液(Bayhydrol(登録商標)FT 145)50.8gおよび85%市販水性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328)3.0gと一緒に攪拌し、得られた系を、蒸留水10.4gで希釈し、約17s(秒)ISO cup 5mmの噴霧粘度にする。

【0017】

例2

EP-A 0 330 139に従う弾性ポリウレタン分散液と組み合わせた水希釈可能な低OH基の硬質ポリウレタン分散液(Bayhydrol(登録商標)PR 135、Bayer AG, Leverkusen, ドイツ)

【0018】

この弾性ポリウレタン分散液は、脂肪族ポリカーボネートジオール(Desmophen 2020(登録商標)、Bayer AG, Leverkusen, ドイツ、分子量2000)272g、アジピン酸、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールからなるポリエステルジオール(分子量1700)272gおよびジメチロールプロピオン酸26.8gからなり、窒素雰囲気下で秤量し、65に加熱する。その後、トリメチロールプロパン11.3g、アセトン250g、イソホロンジイソシアネート106.6g、ヘキサメチレンジイソシアネート75.9gおよびジブチル錫ジラウレート0.025%を添加し、NCO値が、理論値またはそれよりわずかに低いレベルに達するまで還流温度で加熱する。45に冷却後、トリエチルアミン17.2g(中和度85%)および蒸留水1150gを添加し、NCO基がもはや検出できなくなるまで、攪拌を40~50で続ける。その後、アセトンを蒸留によって除去する。得られた非常に微細な弾性ポリウレタン分散液は、約7.7のpHおよび約7800mPa·s/23の粘度を有しており、約40%の固形分を有している。

【0019】

例1に使用される顔料粉碎ペースト34.5gを、35%ポリウレタン分散液(Bayhydrol(登録商標)PR 135)34.9gおよびEP-A 0 330 139に従う上記の40%弾性ポリウレタン分散液30.6gと、攪拌機を使用して、混合する。

【0020】

例3

反応性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328)と組み合わせた水希釈可能な低OH基の硬質ポリウレタン分散液(Bayhydrol(登録商標)PR 135)

例1で使用した顔料粉碎ペースト34.4gを、35%ポリウレタン分散液(Bayhydrol(登録商標)PR 135)62.7gおよび85%市販水性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328)2.9gと一緒に攪拌する。

【0021】

例4

反応性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328)と組み合わせたEP-A 0 330 139に従う水希釈可能な低OH基の硬質ポリウレタン分散液

上記の顔料粉碎ペースト37.3gを、EP-A 0 330 139に従う40%ポリウレタン分散液59.5g(上記の例2参照)および85%市販水性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328)3.1gと一緒に攪拌する。

【0022】

例5

反応性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328)と組み合わせた1:1の比の水希釈可能な低OH基の硬質分散液(Bayhydrol(登録商標)PR 135)およびEP-A 0 330 139に従う弾性ポリウレタン分散液

10

20

30

40

50

例1で使用した顔料粉碎ペースト35.8gを、35%ポリウレタン分散液(Bayhydrol(登録商標)PR135)32.6g、EP-A0330139に従う40%弾性ポリウレタン分散液28.6gおよび85%市販水性メラミン樹脂(Cymel(登録商標)328))3.0gと、攪拌機を使用して充分に混合する。

【0023】

ペイント例1～5のための顔料粉碎ペースト

70%水希釈可能なポリエステル樹脂(Bayhydrol(登録商標)D270)10.8g、蒸留水21.1g、10%濃度のジメチルエタノールアミン水溶液1.5gおよび市販湿潤剤2.8g、二酸化チタン(Tronox(登録商標)R-FD-I, Kerr McGee Pigments GmbH and Co. KG, Krefeld 10、ドイツ)27.7g、ブラック酸化鉄(Bayferrox(登録商標)303, Bayfer AG, Leverkusen, ドイツ)0.3g、硫酸バリウム(Blanc fixe Micro, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, ドイツ)27.9g、タルク(MicroTalc IT Extra, Norwegian Talc, Frankfurt, ドイツ)6.8gおよび沈降防止剤(Aerosil(登録商標)R972, Degussa-Huels AG, Frankfurt, ドイツ)1.0gからなる予分散スラリーを、30分間冷却しながら、市販のビーズミル中で碎いてペーストにする。

【0024】

結果として、約1:1のバインダー顔料/充填剤の比および以下のバインダーの組合せ、重量部(pbw)の固形分および直後のISO5mmcupの流出時間および40で7日貯蔵後のISO5mmcupの流出時間有するペイント系が得られる。

【0025】

【表1】

ペイント例	1	2	3	4	5
<u>バインダー-樹脂固形分 (pbw)</u>					
OHポリエステル	90.0	-	-	-	-
PUD、硬質、低OH	-	50.0	90.0	-	45.0
PUD、弾性、低OH	-	50.0	-	90.0	45.0
メラミン	10.0	-	10.0	10.0	10.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
固形分	50.9%	49.1%	48.9%	53.1%	50.9%
流出時間(ISO 5mm)	17秒	12秒	15秒	13秒	12秒
流出時間(40°C7日後)	24秒	12秒	13秒	13秒	12秒

20

30

40

【0026】

これらのペイントを、ノズル直径1.5mmおよび5barの噴霧器圧を有する重力供給カップ型噴霧ガンを使用して、基材に塗布し、25～35μmの乾燥フィルムの厚さを得た。湿潤ペイントフィルムを23で5分間、フラッシュし、次いで、強制風オーブンで焼き付ける。基材は、振子型硬度および光沢試験の場合にガラス板であり、付着/クロスカット、エリクセンカッピングおよびサンド仕上げ適性の場合に脱脂スチール板であり、ストーンチップ試験の場合に自動車製造で使用される陰極的電気被膜スチール板である。

【0027】

得られた試験結果は、以下のとおりである：

50

【表2】

ペイント例	1	2	3	4	5
焼き付け条件 サーフェーサー：室温で10分、90°Cで30分					
振子型硬度	21秒	54秒	108秒	30秒	65秒
光沢 60°	93%	51%	51%	56%	53%
エリクセンカッピング	10mm	10mm	10mm	10mm	10mm
クロスカット (0-5)	0	1	0	0	0
サンド仕上げ適性、湿潤 (1-4)	3	2-3	1	2-3	1-2

10

## 【0028】

## ストーンチップ試験

系：陰極的電気被覆金属板、サーフェーサー（室温で10分および90で30分）、水性ベースコート「ブラック金属」（15 μm、80で10分）、2Kアクリル透明コート（40 μm、90で30分）

## 【0029】

A) V D A \* 衝撃、500g 2回：1.5 bar

【表3】

中間コート付着	2	2-3	2	1	1
電気被覆／サーフェーサー（1-3）					
中間コート付着 サーフェーサー／トップコート（1-3）	1	1	1	1	1
ストーンチップ結果（1-10）	1	2	2-3	1	1

20

[\* V D A は、ドイツ自動車製造車連合である。]

30

## 【0030】

B) BMWウェッジ（室温および-30）

【表4】

金属板からのフレーキング 室温／-30°C	0/1mm	0/0	0/2mm	0/0	0/0
--------------------------	-------	-----	-------	-----	-----

40

振子型硬度：Koenig 振幅テスト、DIN 53 157

光沢測定、60°：DIN EN ISO 2813に従う

エリクセンカッピング：DIN EN ISO 1520に従う

クロス - カット：DIN EN ISO 2409に従う

## 【0031】

サンド仕上げ適性：VW規格に従う、標準粒子寸法320～400を有する研磨紙を使用して湿潤にて手で行う。指数1-4（1=ウォータージェットで研磨紙からサンド仕上げした埃を完全に除去、4=サンド仕上げできない）

## 【0032】

ストーンチップ試験V D A：VW規格に従う。1.5 barの空気圧での500gのスチールショット2回の衝撃。指数1-10（1=貫通しない、10=金属板からの非常に大きなおよび非常に多数の剥離がある場合）

中間コート付着、指数1-3（1=良好、3=付着なし）

50

## 【 0 0 3 3 】

ストーンチップテスト：BMW規格に従う。試験圧3barでBykからのシングルチップングテスターESP10を用いる。スチール板から分離する面の測定（mm単位）。

## 【 0 0 3 4 】

結果は、予想通りに、例1において、OH基含有ポリエステル分散液および高反応性メラミン樹脂の存在は、十分な貯蔵安定性を確実にしないことを示す。低いOH基のポリウレタン分散液を使用した場合に、例3～5において、メラミン樹脂による安定性挙動がさらに有利である。ペイントフィルムの好ましい硬度は、配合物中の低いOH基の硬質分散液と軟質分散液の割合によって調節できる。安定性、サンド仕上げ適性および衝撃耐性に関する良好な結果が、本発明の例5によって示される。メラミン樹脂なしでも、同様に、これらの混合物は、安定であり、使用に適している。 10

## 【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. März 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/24779 A1**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>5</sup>: C08G 18/08. 18/66, C09D 175/04

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, 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, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SL, SL, TI, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 47 289.3 25. September 2000 (25.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PETZOLDT, Joachim [DE/DE]; Illstr. 2, 40789 Monheim (DE). MÜLLER, Heino [DE/DE]; Otto-Müller-Str.3, 51377 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

Bestimmungsstaaten (regional): mit internationalem Recherchenbericht

vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist. Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/24779 A1

(54) Title: AQUEOUS COATINGS, WHICH DRY AT LOW-TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: NIEDERTEMPEARTUR-TROCKNENDE WÄSSRIGE BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to combinations of aqueous binding agents, which can be processed into a single component for producing a coating, which dries at a temperature of below 100 °C, can be sanded and is at the same time weather-resistant and resistant to stone-chips.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft wässrige, einkomponentig verarbeitbare Bindemittelkombinationen zur Herstellung einer unter 100 °C - trocknenden, schleifbaren und gleichzeitig steinschlagfesten und bewitterungsstabilen Beschichtung.

Niedertemperatur-trocknende wässrige Beschichtungen

- Die Erfindung betrifft wässrige, einkomponentig verarbeitbare Bindemittelkombinationen zur Herstellung einer unter 100°C - trocknenden, schleifbaren und gleichzeitig steinschlagfesten und bewitterungsstabilen Beschichtung, vorzugsweise in der Automobilserienlackierung und deren Herstellung und Verwendung.
- In der Automobilserienlackierung hat sich ein mehrschichtiger Aufbau der Deckenschichten etabliert, der in zunehmendem Maße auch unter Verwendung wässriger Beschichtungsmittel realisiert wird. Dabei werden bei solchen modernen Beschichtungen auch Forderungen an die Wirtschaftlichkeit gestellt. Ziel ist, die Beschichtungen in möglichst wenigen und möglichst kostengünstigen Einzelschritten zu applizieren.
- Beim üblichen Lackaufbau in der Autoserienlackierung wird auf eine durch kathodische Elektrotauchlackierung (KTL) grundierte Metallocberfläche zunächst eine Steinschlagschutzschicht und eine Füllerschicht oder eine Kombination aus beiden („Steinschlagschutzfüller“) appliziert. Auf diese Schichten wird dann ein Basislack, anschließend ein Klarlack oder alternativ ein pigmentierter Decklack aufgetragen.
- Die Steinschlagschutz- und/oder -füllerschicht sorgt für einen Ausgleich von Unebenheiten der Oberfläche und bewirkt durch eine hohe Elastizität und Deformierbarkeit eine gute Beständigkeit gegen Steinschlag. Bislang werden für diese Schicht daher weiche Polyester- oder Polycether-Polyurethane sowie Polyisocyanat- oder Melaminvernetzer eingesetzt. Vor Applikation von Basislack und Klarlack bzw. Decklack wird der Steinschlagschutzfüller eingearbeitet. Dies ist notwendig, um den Decklackstand zu verbessern und die Füllerschicht vor Applikation der oberen Lackschichten anzuschleifen. Nach Aufbringen des Klarlacks bzw. Decklacks wird dann erneut eingearbeitet. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass zwei aufwendige Einbrennvorgänge mit Temperaturen > 120°C notwendig sind. Bei niedrigeren Temperaturen trocknende Lacke, wie sie zum Beispiel aus Polyacrylaten formuliert

werden können, weisen nicht die geforderte Steinschlagfestigkeit auf, da sie zu spröden Filmen vernetzen.

- Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine lagerstabile, einkomponentig-verarbeitbare Lackformulierung zu finden, die neben einer guten Steinschlagfestigkeit eine gute Schleifbarkeit und Oberflächenhärte gewährleistet. Daneben soll die Beschichtung lichtecht sein, um auch im Fall mäßiger deckender Deck- oder Basislacke oder an Stellen, an denen ganz auf einen pigmentierten Deck- oder Basislack verzichtet wird, eine bewitterungsstabile Beschichtung zu erzeugen. Daneben ist eine wesentliche Forderung die Haftung der Beschichtung auf verschiedenen Untergründen, wie die im Automobilbau häufig verwendeten Kunststoffe (vorbehandeltes Polypropylen oder Polyethylen, vorbehandelte Polypropylen/EPDM-Blends, Polyurethan-RIM, ABS, Polybutylenterephthalat, Polycarbonat, Polyamid, SMC, BMC und andere, sowie Blends der genannten Kunststoffe) sowie Eisen- und Nichteisenmetalle und ausgehärtete Lackschichten unterschiedlicher Bindemittelbasis. Mit Rücksicht auf die geringe Wärmesformbeständigkeit der im Automobilbau häufig verwendeten Thermoplasten (s.o.) muss eine Aushärtung/Vernetzung der Beschichtung bei Temperaturen unter 100°C möglich sein.
- 5 Ein Lösungsvorschlag für steinschlagfeste Überzüge und/oder Füllerschichten auf Basis wässriger Bindemittel wird z.B. in der EP-A 0 330 139 beschrieben. Es wird beansprucht, dass einem OH- und COOH-funktionellen Polyester ein Polyacrylat zugemischt werden kann. Entsprechende Ausführungsbeispiele sind jedoch nicht vorhanden. Eine Pfpfcpolymerisation des Polyacrylats auf einen Polyester als
- 10 Pfpfgrundlage wird ebenfalls nicht beschrieben. Die beanspruchten Dispersionen Säure-funktioneller Polyester sind bekanntermaßen schlecht lagerstabil, da sie einem raschen chemischen Abbau durch Spaltung von Esterbindungen unterliegen. (z.B. Jones, T.E.; McCarthy, J.M., J. Coatings Technol. 76 (844), S. 57 (1995)).
- 15 Ein Lösungsvorschlag für steinschlagfeste Überzüge und/oder Füllerschichten auf Basis wässriger Bindemittel wird z.B. in der EP-A 0 330 139 beschrieben. Es wird beansprucht, dass einem OH- und COOH-funktionellen Polyester ein Polyacrylat zugemischt werden kann. Entsprechende Ausführungsbeispiele sind jedoch nicht vorhanden. Eine Pfpfcpolymerisation des Polyacrylats auf einen Polyester als
- 20 Pfpfgrundlage wird ebenfalls nicht beschrieben. Die beanspruchten Dispersionen Säure-funktioneller Polyester sind bekanntermaßen schlecht lagerstabil, da sie einem raschen chemischen Abbau durch Spaltung von Esterbindungen unterliegen. (z.B. Jones, T.E.; McCarthy, J.M., J. Coatings Technol. 76 (844), S. 57 (1995)).
- 25 So beschreibt z.B. die EP-A 0 024 727 einen Einbrennlack auf Basis einer Kombination von Epoxidharz-Phosphorsäureester, eines wasserverdilbbaren Polyesters
- 30 So beschreibt z.B. die EP-A 0 024 727 einen Einbrennlack auf Basis einer Kombination von Epoxidharz-Phosphorsäureester, eines wasserverdilbbaren Polyesters

sowie wasserlöslicher Melaminharze. Die DE-A 4 000 748 beschreibt in Ausführungsbeispielen wässrige Automobilfüller auf Basis wasserverdünbarer hydroxifunktioneller Polyester-Polyurethanharze, gegebenenfalls weiterer Bindemittel und wasserlöslicher Aminoharze.

5

Die hohen Anforderungen, die insbesondere die Automobilindustrie an Füllerbeschichtungen stellt, werden von diesen Beschichtungen noch nicht vollständig erfüllt. Eine Verbesserung wurde durch weiterentwickelte, Polyisocyanat-vernetzte Füllerbeschichtungen erzielt (M. Bock, H. Casselmann, H. Blum „Progress in Development of Waterborne PUR-Primers for the Automotive Industry“, Proc. Waterborne, Higher Solids and Powder Coating Symp. New Orleans 1994). Alle genannten Systeme haben jedoch den Nachteil, dass die eingesetzten wasserverdünbbaren Polyester- oder Polyester-Polyurethanharze eine beschränkte Lagerstabilität aufweisen, wenn sie für niedrigere Einbrenntemperaturen mit reaktiven Amino- und/oder Polyisocyanatharzen vernetzt werden.

10

EP-A 0 980 880 beschreibt steinschlagfeste, physikalisch trocknende Überzüge hergestellt unter Verwendung von Polyacrylat-Dispersionen in Kombination mit Polyurethan-Dispersionen. Diese Überzüge weisen allerdings eine unzureichende Schleifbarkeit auf.

20

WO PCT/00/01205 beschreibt steinschlagfeste physikalisch trocknende Überzüge hergestellt unter Verwendung von Polyacrylat-Dispersionen. Diese Kombinationen weisen allerdings Schwächen in der Steinschlagfestigkeit bei Temperaturen unter 0°C auf.

25

Der vorliegenden Erfindung lag daher auch die Aufgabe zugrunde, lagerstabile wässrige, colöserame, einkomponentige, lichtechte Lacksysteme bereitzustellen, die eine verbesserte Schleifbarkeit und gute Steinschlagbeständigkeit bei Einbremstemperaturen < 100°C aufweisen. Daneben soll das Beschichtungssystem Haftung auf verschiedenen im Automobilbau verwendeten Untergründen bieten.

30

- Überraschend wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann durch Verwendung einer Kombination aus speziellen harten und hochelastischen wässrigen Polyurethan-Dispersionen, die nahezu keine freien OH-Gruppen aufweisen und 5 hochreaktiven wasserlöslichen Melaminharzen. Die Abgrenzung zwischen harten und weichen Dispersionen kann über die Pendelhärte der durch physikalische Trocknung gewonnenen Filme erfolgen. Die harte PUR-Dispersion A wird durch eine Pendelhärte nach König (DIN 53157) von > 90 s charakterisiert, während die weiche PUR-Dispersion B durch eine Pendelhärte von < 90 s charakterisiert wird.
- 10 In der Lackformulierung, die eine für Automobil-Füller übliche Pigmentierung und Additivierung enthält, werden nun die Bindemittelanteile wie folgt kombiniert:
- Von Dispersion A werden 20 – 90 Gew.%, vorzugsweise jedoch 40 – 70 Gew.% eingesetzt. Von Dispersion B werden 10 – 80 %, vorzugsweise 30 – 60 Gew.% hinzugesetzt. Darüber hinaus wird für die Vernetzung ein reaktives Melaminharz in einem 15 Anteil von 0 – 30 Gew.%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Gew.% hinzugefügt. Die Anteile der 3 Harzkomponenten ergänzen sich zu 100% Bindemittelanteil.
- 20 Besonders geeignet für solche Kombinationen sind Polyurethan-Dispersionen analog WO PCT/00/01205 als hochelastische Komponente und Polyurethan-Dispersionen analog EP-A 0 269 972 als harte Komponente. Die zitierte Patentliteratur beschreibt die Herstellung der Polyurethan-Dispersionen im sogenannten Acetonverfahren. Analog zusammengesetzte Dispersionen, die im sogenannten Schmelzdispersierverfahren 25 hergestellt werden, sind ebenfalls für die Anwendung geeignet. Vorzugsweise werden die Dispersionen mit tertiären Aminen wie z.B. Triethylamin, Di-isopropyl-ethyl-amin, Morpholin neutralisiert. Wahlweise werden diese Bindemittel mit wasserlöslichen Aminoharzen mit einer der Einbrenntemperatur angepassten Reaktivität kombiniert (z.B. Cymel® 327, 328 – Cytec Industries B.V., Rotterdam, 30 Niederlande, Maprenal® VMF 3921 W – Vianova Resins GmbH und Co. KG, Frankfurt, DE).

Beispiele**Beispiel 1**

- 5 Wasserverdünnbare OH-Gruppen-haltige, fettsäuremodifizierte Polyester-Polyurethan-Dispersion in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Bayhydro® FT 145 (Bayer AG, Leverkusen, DE)/ Cymel® 328 (Cytec Industries B.V., Rotterdam, Niederlande)
- 10 35,8 g einer nachstehend aufgeführten Pigment-Anreibepaste werden mit 50,8 g einer 45 %-igen fettsäuremodifizierten Polyester-Polyurethan-Dispersion (Bayhydro® FT 145) und 3,0 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt und mit 10,4 g dest. Wasser auf eine Spritzviskosität von ca. 17 s ISO-Cup 5 mm verdünnt.

15

**Beispiel 2**

- 20 Wasserverdünnbare, OH-Gruppen-arme harte Polyurethan-Dispersion (Bayhydro® PR 135, Bayer AG, Leverkusen, DE) in Kombination mit einer elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139.

25 Diese elastische Polyurethan-Dispersion besteht aus 272 g eines aliphatischen Polycarbonatdiols (Desmophen 2020®, Bayer AG, Leverkusen, DE, Molgewicht 2000), 272 g eines Polyesterdiols auf Basis Adipinsäure, Hexandiol, Neopentylglykol (Molgewicht 1700) und 26,8 g Dimethylolpropionsäure, die unter Stickstoffatmosphäre eingewogen und auf 65°C aufgeheizt werden. Anschließend werden 11,3 g Trimethylolpropan, 250 g Aceton, 106,6 g Isophorondiisocyanat, 75,9 g Hexamethylen-diisocyanat und 0,025 % Dibutylzinnlaurat zugegeben und solange auf Rückfluss-temperatur erhitzt bis der theoretische NCO-Wert erreicht bzw. leicht unterfahren wird. Nach Abkühlung auf 45°C werden 17,2 g Triethylamin (Neutralisationsgrad 85 %) und 1150 g destilliertes Wasser zugegeben und bei 40 bis 50°C solange ge-

30

führt bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind. Das Aceton wird daraufhin destillativ entfernt. Die resultierende sehr feinteilige elastische Polyurethandispersion hat einen Festkörpergehalt von ca. 40 % mit einem pH-Wert von ca. 7,7 und einer Viskosität von ca. 7800 mPa.s/23°C.

5

34,5 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 34,9 g einer 35 %-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und 30,6 g der 40 %-igen vorstehend beschriebenen elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 mittels Rührer vermischt.

10

**Beispiel 3**

Wasserverdünnbare OH-Gruppen- arme harte Polyurethan-Dispersion in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Bayhydrol® PR 135 / Cymel® 328)

15

34,4 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 62,7 g einer 35 %-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydrol® PR 135) und 2,9 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt.

20

**Beispiel 4**

Wasserverdünnbare OH-Gruppen-arme elastische Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Cymel® 328)

25

37,3 g der oben genannten Pigment-Anreibepaste werden mit 59,5 g der 40 %-igen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 (s. vorstehendes Beispiel 2) und 3,1 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel® 328) verrührt.

**Beispiel 5**

- 5 Wasserverdünnbare OH-Gruppen- arme harte Dispersion (Bayhydro<sup>®</sup> PR 135) und elastische Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 im Verhältnis 1:1 in Kombination mit reaktivem Melaminharz (Cymel<sup>®</sup> 328)
- 10 35,8 g der wie im Beispiel 1 verwendeten Pigment-Anreibepaste werden mit 32,6 g einer 35 %-igen Polyurethan-Dispersion (Bayhydro<sup>®</sup> PR 135), 28,6 g einer 40 %-igen elastischen Polyurethan-Dispersion gemäß EP-A 0 330 139 (s. vorstehendes Beispiel 2) und 3,0 g eines 85 %-igen handelsüblichen wässrigen Melaminharzes (Cymel<sup>®</sup> 328) mittels Rührer innig vermischt.

**Pigment-Anreibepaste für Lack-Beispiele 1-5**

- 15 Eine vordispergierte Aufschlämmung, bestehend aus 10,8 g 70 %-iges wasser-verdünnbares Polyester-Harz (Bayhydro<sup>®</sup> D 270), 21,1 g dest. Wasser, 1,5 g 10 %-iges Dimethylethanolamin in Wasser sowie 2,8 g handelsübliche Benetzungsmittel, 27,7 g Titandioxid (Tronox<sup>®</sup> R-FD-I, Kerr McGee Pigments GmbH und Co. KG, Krefeld, DE), 0,3 g Eisenoxidschwarz (Bayferrox<sup>®</sup> 303 T Bayer Ag, Leverkusen, DE), 27,9 g Bariumsulfat (Blanc fixe Micro, Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, DE), 6,8 g Talkum (Micro Talc IT Extra, Norwegian Talc, Frankfurt, DE) und 1,0 g Antiaabsetzmittel (Aerosil<sup>®</sup> R 972, Degussa-Hüls AG, Frankfurt, DE), wird 30 Minuten in einer handelsüblichen Perlmühle unter Kühlung zu einer Paste vermahlen.
- 20 25 Hieraus resultieren Lacksysteme mit einem Bindemittel-Pigment/Füllstoff-Verhältnis von ca. 1:1) und nachstehenden Bindemittel-Kombinationen, Festkörpergehaltenen in Gewichtsteilen (Gew. Tlc.) sowie Auslaufzeiten im ISO-5 mm Becher sofort und nach Lagerung von 7 d bei 40°C.

Lackbeispiel	1	2	3	4	5
Bindemittel – Festharze (Gew. Teile)					
OH-Polyester	90,0	-	-	-	-
PUD, hart, OH- arm	-	50,0	90,0	-	45,0
PUD, elast., OH- arm	-	50,0	-	90,0	45,0
Melamin	10,0	-	10,0	10,0	10,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Festkörpergehalt	50,9 %	49,1 %	48,9 %	53,1 %	50,9 %
Auslaufzeit ISO 5 mm	17 s	12 s	15 s	13 s	12 s
Auslaufzeit n. 7 d 40°C	24 s	12 s	13 s	13 s	12 s

5 Diese Lacke werden mittels Fließbecher-Spritzpistole mit einer Düse Durchmesser / 1,5 mm und einem Zerstäuberdruck von 5 Bar auf die nachstehenden Substrate in einer resultierenden Trockenfilmstärke von 25-35 µm aufgetragen. Die Nasslack-filme werden 5 Minuten bei 23°C abgelüftet und anschließend in einem Umluftofen eingearbeitet. Die Substrate sind im Fall der Prüfungen von Pendelhärte und Glanz Glasplatten, im Fall Haftung/Gitterschnitt, Erichsen-Tiefung und Schleifbarkeit entfettete Stahlbleche sowie bei den Steinschlagprüfungen KTL-beschichtete Stahl-bleche, die in der Automobil-Produktion verwendet werden.

10

Folgende Prüfergebnisse werden erzielt:

Lackbeispiel	1	2	3	4	5
--------------	---	---	---	---	---

Einbrennbedingung Füller : 10 min RT und 30 min 90°C

Pendelhärte	21 s	54 s	108 s	30 s	65 s
Glanz 60°	93 %	51 %	51 %	56 %	53 %
Erichsentiefung	10 mm				
Gitterschnitt (0-5)	0	1	0	0	0
Schleifbarkeit, nass (1-4)	3	2-3	1	2-3	1-2

Steinschlagteste

- 5 Aufbau: KTL-Blech, Füller (10 min RT und 30 min 90°C), Wasser-Base-Coat „schwarz metallic“ (15 µm, 10 min 80°C), 2K-Acryl-Klarlack (40 µm, 30 min 90°C)

A) VDA-Beschuss, 2mal 500 g; 1,5 Bar

Zwischenhaftung KTL / Füller (1-3)	2	2-3	2	1	1
Zwischenhaftung Füller/Decklack (1-3)	1	1	1	1	1
Steinschlagergebnis (1-10)	1	2	2-3	1	1

- 10 B) BMW-Keil bei RT und -30°C

Abplatzung v. Blech RT / -30°C	0 / 1 mm	0 / 0	0 / 2 mm	0 / 0	0 / 0
-----------------------------------	----------	-------	----------	-------	-------

Pendelhärte: Schwingungsversuch nach König DIN 53 157

Glanzmessung 60° nach DIN EN ISO 2813

Erichsentiefung nach DIN EN ISO 1520

- 15 Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409

Schleifbarkeit in Anlehnung an VW-Spezifikation, nass von Hand mit Schleifpapier mit genormter Korngröße 320 – 400, Index 1 – 4 ( 1= durch Wasserstrahl völliges Entfernen des Schleifstaubes aus dem Schleifpapier, 4= nicht schleifbar)

- 5 Steinschlagtest VDA in Anlehnung an VW-Spezifikation mit 2mal 500 g Stahlschrot bei 1,5 Bar Luftdruck beschossen. Index 1 - 10 (1 = keine Durchschlüsse, 10 = sehr große und viele Abplatzungen vom Blech)

Zwischenhaftung, Index 1-3 (1 = gut, 3 = keine Haftung)

- 10 Steinschlagtest in Anlehnung an BMW-Spezifikation mit Einzelschlagprüfgerät ESP 10 von Byk bei 3 Bar Prüfdruck. Bestimmung der Trennebene in mm vom Stahlblech.
- 15 Die Resultate stellen dar, dass im Beispiel 1 erwartungsgemäß keine ausreichende Lagerstabilität durch das Vorhandensein von OH-Gruppen-haltiger Polyester-Dispersion und hochreaktivem Melaminharz gewährleistet ist. Günstiger verhält sich die Stabilität mit Melaminharz in den Beispielen 3-5, wenn OH-Gruppen-arme Polyurethan-Dispersionen eingesetzt werden. Die gewünschte Härte des Lackfilms kann durch den Anteil der OH-gruppen-armen harten und weichen Dispersionen in der Formulierung eingestellt werden. Ein gutes Resultat hinsichtlich Stabilität, Schleifbarkeit und Schlagfestigkeit zeigt das erfindungsgemäße Beispiel 5. Ohne Melaminharz sind diese Mischungen ebenfalls stabil und verwendbar.
- 20

Patentansprüche

1. Lagerstabiles wässriges, einkomponentig verarbeitbares, unterhalb von 100°C härtbares, steinschlagresistentes und schleifbares Überzugsmittel bestehend aus einer für Automobil-Serienfüller üblichen Pigmentierung und Additivierung sowie Bindemitteln bestehend aus den Polyurethan-Dispersio-  
5 nen A und B, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die PUR-Disper-  
sion A nach physikalischer Trocknung eine Pendelhärte nach DIN 53 157 von  
> 90 s ergibt und die PUR-Dispersion B nach physikalischer Trocknung eine  
10 Pendelhärte (DIN 53 157) von < 90 s aufweist sowie einem handelstüblichen  
hochreaktiven Melaminharz.
2. Überzugsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Poly-  
urethan-Dispersio-  
15 nen einen Hydroxylgruppengehalt von 0 – 1,0 Gew.-%, vor-  
zugsweise 0 - 0,5 Gew.-% bezogen, auf Festharz aufweisen.
3. Überzugsmittel gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Bindemittel-Festharzanteile des Überzugsmittels zusammengesetzt sind aus  
20 PUR-Dispersion A  
20 – 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 – 70 Gew.-% Feststoffgehalt,  
PUR-Dispersion B  
10 – 80 Gew.-% vorzugsweise 30 – 60 Gew.% Feststoffgehalt  
25 sowie  
reaktivem Aminoharz-Vernetzer  
0 – 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 – 20 Gew.-%.  
30

wobei sich die Anteile der drei Komponenten in der Lackrezeptur zu 100 Gew.-% addieren.

4. Verwendung der Überzugsmittel gemäß Ansprüchen 1 bis 3 als schleifbare, steinschlagfeste Beschichtung von Kraftfahrzeugteilen aus Metallen und Kunststoffen.
5. Verwendung gemäß Anspruch 4 nach in der Automobil-Industrie üblichen Vorbehandlung des Untergrundes.
- 10 6. Verwendung gemäß Ansprüchen 4 und 5 unter Härtung des resultierenden Überzuges bei  $\leq 100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise während 20 – 40 Minuten bei 60  $100^{\circ}\text{C}$ .

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inter. Appl. Application No. PCT/EP 01/10516
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/08 C08G18/66 C09D175/04		
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 C08G 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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DF 198 58 818 A (BAYER AG) 29 June 2000 (2000-06-29) page 2, line 3 - line 58 page 5, line 6 - line 33 example A -----	1,3,4,6
A	US 5 569 707 A (BLUM HARALD ET AL) 29 October 1996 (1996-10-29) column 14 -column 15; example 2 claims 1,10,11 column 1, line 35 -column 2, line 39 -----	1,3
A	US 5 126 393 A (BURGDOERFER HANS-HERIBERT ET AL) 30 June 1992 (1992-06-30) column 2, line 16 -column 3, line 23 examples 1-3 -----	1,3-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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* document not published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document pertaining to an oral disclosure, use, exhibition or other measures *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  22 January 2002		Date of mailing of the international search report  01/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Neugebauer, U

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family membersInternational Application No.  
PCT/EP 01/10516

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19858818	A	29-06-2000	DE 19858818 A1 AU 1972800 A AU 1973000 A CZ 20012260 A3 CZ 20012272 A3 WO 0037519 A1 WO 0037523 A1 EP 1144472 A1 EP 1144474 A1	29-06-2000 12-07-2000 12-07-2000 12-09-2001 12-09-2001 29-06-2000 29-06-2000 17-10-2001 17-10-2001
US 5569707	A	29-10-1996	DE 4406159 A1 AT 174355 T CA 2143026 A1 DE 59504453 D1 EP 0669352 A1 ES 2124444 T3 JP 7247333 A	31-08-1995 15-12-1998 26-08-1995 21-01-1999 30-08-1995 01-02-1999 26-09-1995
US 5126393	A	30-06-1992	DE 3936288 A1 AT 93873 T CA 2026499 A1 DE 59002551 D1 EP 0427028 A1 ES 2059949 T3 JP 2888959 B2 JP 3162469 A KR 190781 B1	02-05-1991 15-09-1993 02-05-1991 07-10-1993 15-05-1991 16-11-1994 10-05-1999 12-07-1991 01-06-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Interg. <input checked="" type="checkbox"/> <small>plus Aktenzeichen</small> PC1/tP 01/10516
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/08 C08G18/66 C09D175/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestpräzisheit (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisheit gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 198 58 818 A (BAYER AG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 2, Zeile 3 – Zeile 58 Seite 5, Zeile 6 – Zeile 33 Beispiel A	1,3,4,6
A	US 5 569 707 A (BLUM HARALD ET AL) 29. Oktober 1996 (1996-10-29) Spalte 14 –Spalte 15; Beispiel 2 Ansprüche 1,10,11 Spalte 1, Zeile 35 –Spalte 2, Zeile 39	1,3
A	US 5 126 393 A (BURGDOERFER HANS-HERIBERT ET AL) 30. Juni 1992 (1992-06-30) Spalte 2, Zeile 16 –Spalte 3, Zeile 23 Beispiele 1-3	1,3-5
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht zum Mindestpräzisheit gehört *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Veröffentlichungsschutz erstmals zu erlangen, wenn die in dem internationalen Anmeldedatum genannte Veröffentlichung nicht vorliegt oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aus einer Veröffentlichung, die eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht) *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 beschriebenen Veröffentlichungstermin veröffentlicht worden ist		
*T* Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum, aber dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipa oder der ih zugrundeliegenden Theorie dient *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die baupraktische Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf dem Stand der Technik definiert werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die baupraktische Erfindung kann nicht als auf erfiederscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen zusammengebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts
22. Januar 2002		01/02/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 5616 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 390-2940, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 390-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Neugebauer, U

Formular PC1/SA/210 (Blatt 2) (Mai 1992)

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen  
PCT/EP 01/10516

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19858818	A	29-06-2000	DE 19858818 A1 AU 1972800 A AU 1973000 A CZ 20012260 A3 CZ 20012272 A3 WO 0037519 A1 WO 0037523 A1 EP 1144472 A1 EP 1144474 A1	29-06-2000 12-07-2000 12-07-2000 12-09-2001 12-09-2001 29-06-2000 29-06-2000 17-10-2001 17-10-2001
US 5569707	A	29-10-1996	DE 4406159 A1 AT 174355 T CA 2143026 A1 DE 59504453 D1 EP 0669352 A1 ES 2124444 T3 JP 7247333 A	31-08-1995 15-12-1998 26-08-1995 21-01-1999 30-08-1995 01-02-1999 26-09-1995
US 5126393	A	30-06-1992	DE 3936288 A1 AT 93873 T CA 2026499 A1 DE 59002551 D1 EP 0427028 A1 ES 2059949 T3 JP 2888959 B2 JP 3162469 A KR 190781 B1	02-05-1991 15-09-1993 02-05-1991 07-10-1993 15-05-1991 16-11-1994 10-05-1999 12-07-1991 01-06-1999

Formblatt PCT/ISA210 (Anhang Patentfamilie) (Jul 1992)

---

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,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,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,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ハイノ・ミューラー

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、オプラデナー・シュトラーセ 1 2 9 番

F ターム(参考) 4J038 DA161 DG051 DG121 DG271 KA08 MA08 MA10 PA19 PB07 PC02

PC08