

(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2008-524422

(P2008-524422A)

(43) 公表日 平成20年7月10日(2008.7.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 175/04 (2006.01)	CO9D 175/04	4J002
CO8G 18/40 (2006.01)	CO8G 18/40	4J034
CO8G 18/80 (2006.01)	CO8G 18/80	4J038
CO8L 75/00 (2006.01)	CO8L 75/00	
CO8L 61/00 (2006.01)	CO8L 61/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 39 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-547567 (P2007-547567)	(71) 出願人	390023135 ロディア・シミ
(86) (22) 出願日	平成17年12月20日 (2005.12.20)		フランス国 オーベルピリエール 933 00 リュー ド ラ アイ コク 40
(85) 翻訳文提出日	平成19年8月17日 (2007.8.17)	(74) 代理人	110000394 特許業務法人岡田国際特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/FR2005/003197	(72) 発明者	ベルナル、ジャン-マリー フランス国 F-69440 サン ロー ラン ダグニ、ルート デュ ラルジュ 320、リュディ レ ミュール
(87) 国際公開番号	W02006/067326	(72) 発明者	デュベ、マチア フランス国 F-69007 リヨン、ア ベニュー ジャン ジョーレ 239
(87) 国際公開日	平成18年6月29日 (2006.6.29)	Fターム(参考)	4J002 CC182 CC192 CC212 CK021 FD313 FD316 GH00
(31) 優先権主張番号	0413669		最終頁に続く
(32) 優先日	平成16年12月21日 (2004.12.21)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

(54) 【発明の名称】 改良された耐衝撃性を有するポリイソシアネート組成物

(57) 【要約】

発明は被覆、特に車体用の塗料又はワニス生成用の添加物を含有するポリイソシアネート組成物の使用に関連し、前記組成物は優れた耐衝撃性、特に耐チップング性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶液状態の組成物の使用であって、組成物が、加熱処理での架橋により被覆を調製するために、

- a) 少なくとも一つの(ポリ)イソシアネート組成物と、
- b) 少なくとも一つの界面活性剤と、
- c) 少なくとも一つの可動性水素基を支持する少なくとも一つの化合物と、
- d) 少なくとも一つの有機溶媒と

を有し、可動性水素基が一級又は二級水酸基、フェノール基、一級及び/又は二級アミン基、カルボキシル基及びSH基から選択される使用。

10

【請求項 2】

前記組成物が、水/[(ポリ)イソシアネート+界面活性剤]の重量比が0から10%、好ましくは0から5%、有益には0から1%になるような量の水を有する請求項1に記載の使用。

【請求項 3】

前記組成物が、水/[(ポリ)イソシアネート+界面活性剤]の重量比が0から0.5%、好ましくは0以上0.1%以下になるような量の水を含む請求項1又は請求項2のいずれかに記載の使用。

【請求項 4】

加熱処理による架橋が、60 から300、好ましくは80 より高く300 より低い、有益には100 から200 の温度で数秒から数時間に渡って行われることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の使用。

20

【請求項 5】

前記組成物が、

- e) 特にメラミン-ホルムアルデヒドであるメラミン-アルデヒド、及び/又は特にウレア-ホルムアルデヒドであるウレア-アルデヒド、又はベンゾグアナミン型、及び/又はそれらのアルコキシアルキル誘導体である少なくとも一つのアミノプラスチック樹脂(「アミノプラスチック」)

を更に有する請求項1から請求項4のいずれかに記載の使用。

【請求項 6】

前記組成物が、

- f) 化合物a)及びc)間の反応用の少なくとも一つの触媒、及び/又は少なくとも一つの強酸型化合物又は潜在的な形態の前記強酸を触媒として更に有し、強酸型化合物又は潜在的な形態の強酸は、メラミン及び/又はウレア化合物若しくはそれらの誘導体と、真正のウレタン又はカルバメート基との間の反応用触媒である請求項1から請求項5のいずれかに記載の使用。

30

【請求項 7】

前記組成物を被覆のプライミングレイヤ用の硬化剤として用いる請求項1から請求項6のいずれかに記載の使用。

【請求項 8】

前記組成物を取引先ブランド製造の被覆の調製用に用いる請求項1から請求項7のいずれかに記載の使用。

40

【請求項 9】

改修作業用の請求項1から請求項7のいずれかに記載の使用。

【請求項 10】

溶液状態の組成物であって、

- a) 少なくとも一つの(ポリ)イソシアネート組成物と、
- b) 少なくとも一つの界面活性剤と、
- c) 少なくとも一つの可動性水素基を支持する少なくとも一つの化合物と、
- d) 少なくとも一つの有機溶媒と

50

を有し、可動性水素基が一級又は二級水酸基、フェノール基、一級及び／又は二級アミン基、カルボキシル基及びS H基から選択される組成物。

【請求項 1 1】

水 / [(ポリ) イソシアネート + 界面活性剤] の重量比が 0 から 1 0 %、好ましくは 0 から 5 %、有益には 0 から 1 % になるような量の水を含む請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 1 2】

水 / [(ポリ) イソシアネート + 界面活性剤] の重量比が 0 から 0 . 5 %、好ましくは 0 以上 0 . 1 % 以下になるような量の水を含む請求項 1 0 又は請求項 1 1 に記載の組成物。

【請求項 1 3】

- 溶媒を含まない組成物の全重量に対して (乾燥状態における%)、重量で 5 % から 2 0 % の少なくとも一つの (ポリ) イソシアネート組成物及び少なくとも一つの界面活性剤と

- 溶媒を含まない組成物の全重量に対して (乾燥状態における%)、重量で 5 5 % から 8 0 % の少なくとも一つの化合物と、

- 組成物の全重量に対して、重量で 3 5 % から 5 5 %、有益には約 4 5 % の少なくとも一つの有機溶媒と

を有し、化合物が少なくとも一つの可動性水素基を有し、可動性水素基が一級又は二級水酸基、フェノール基、一級及び／又は二級アミン基、カルボキシル基及びS H基から選択される請求項 1 0 から請求項 1 2 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 4】

e) 少なくとも一つのアミノプラスチック樹脂 (「アミノプラスト」) であって、特にメラミン - ホルムアルデヒドであるメラミン - アルデヒド、及び／又は特にウレア - ホルムアルデヒドであるウレア - アルデヒド、又はベンゾグアナミン型、及び／又はそれらのアルコキシアルキル誘導体であるアミノプラスチック樹脂を更に有する請求項 1 0 から請求項 1 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 5】

アミノプラスト樹脂の量が、溶媒を含まない組成物の全重量に対して (乾燥状態における%)、重量で 1 5 % から 2 5 % の間である請求項 1 4 に記載の組成物。

【請求項 1 6】

f) 化合物 a) 及び化合物 c) 間の反应用の少なくとも一つの触媒及び／又は少なくとも一つの強酸型化合物又は潜在的な形態の前記強酸を触媒として更に有し、強酸型化合物又は潜在的な形態の強酸は、メラミン及び／又はウレア化合物若しくはそれらの誘導体と、真正のウレタン又はカルバメート基との間の反应用の触媒である請求項 1 0 から請求項 1 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 7】

触媒の量が、溶媒を含まない組成物の全重量に対して (乾燥状態における%)、重量で 0 % から 0 . 5 % である請求項 1 6 に記載の組成物。

【請求項 1 8】

界面活性剤が非イオン性又はアニオン界面活性剤であり、少なくとも一つ、有益には少なくとも 5 つ、好ましくは少なくとも 7 つのオキシエチレニル及び／又はオキシプロピレニルユニットのポリエチレングリコール及び／又はプロピレングリコール鎖断片を任意に有することを特徴とする請求項 1 0 から請求項 1 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 9】

化学結合によって (ポリ) イソシアネートに結合されている界面活性剤が、質量で 5 0 % より少ない、有益には 2 0 % より少ない、好ましくは 1 0 % より少ないことを特徴とする請求項 1 0 から請求項 1 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 2 0】

界面活性剤がアニオン性の薬剤であり、硫酸又はリン酸アリール及び／又はアルキル、及びホスホン酸、ホスフィン酸及びスルホン酸アリール又はアルキルから選択される少な

10

20

30

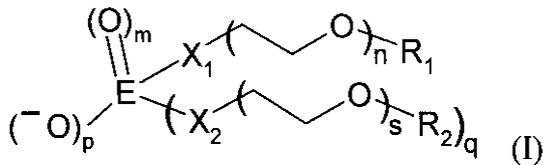
40

50

くとも一つの官能基を有することを特徴とする請求項 10 から請求項 19 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 21】

アニオン界面活性剤が以下の式 (I) に相当し、



10

ここで、

- E はリン、炭素、硫黄から選択される元素を表し、
- R₁ 及び R₂ は同一又は相違であり、相互に独立して炭化水素基を表し、炭化水素基は任意に置換された C₆ - C₃₀ のアリール基及び C₁ - C₂₀ のアルキル基、有益には任意に置換された C₁₀ - C₂₀ のアルキル基から選択されることが有益であり、
- X₁ は、結合又は - Y₁ -、- A₁ -、- A₁ - Y₁ -、- Y₁ - A₁ -、- Y₁ - A₁ - Y₁ - 及び [E (O)_m (O⁻)_p] - から選択される二価の官能基を表し、
- X₂ は、結合又は - Y₂ -、- A₂ -、- A₂ - Y₂ -、- Y₂ - A₂ - 及び - Y₂ - A₂ - Y₂ - から選択される二価の官能基を表し、
- A₁ 及び A₂ は同一又は相違であり、相互に独立して任意に官能化を含む置換されたエチレン又はメチレンを例とする二価のアルキレン基を表し、
- Y₁、Y₁'、Y₂ 及び Y₂' は同一又は相違であり、カルコゲンから選択され、有益には最も軽いカルコゲン、すなわち硫黄及び特に酸素であり、元素分類の周期表の VB 欄に属し、リンの原子ランクにほぼ等しい原子ランクの半金属元素から選択され、アミン又は三級ホスフィン誘導体の形状であり、官能基が最大で 4 つの炭素原子、好ましくは最大で 2 つの炭素原子を有益に含む三級の特徴を提供し、
- m は 0 又は、1 若しくは 2 の整数を表し、
- n は 0 又は、1 から 30、有益には 5 から 25、好ましくは 9 から 20 (閉じた範囲、すなわち限界値を含む) から選択される整数であり、
- p は 1、2 又は 3 の整数を表し、
- q は 0 又は 1 を表し、
- s は 0 又は、1 から 30、有益には 5 から 25、好ましくは 9 から 20 (閉じた範囲、すなわち限界値を含む) の整数を表し、

20

30

E が炭素原子であり、q が 0 である場合、m が 1 であり、X₁ が結合又は - A₁ -、- Y₁ -、- A₁ - Y₁ -、- O - C (= O) - O - 及び - [C (O)_m (O⁻)_p] - から選択される二価の官能基を表すものと理解されることを特徴とする請求項 10 から請求項 20 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 22】

界面活性剤中の全炭素数が、有利には最大で約 100、好ましくは最大で 60、有益には最大で 50 であることを特徴とする請求項 10 から請求項 21 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 23】

界面活性剤が中性状態のアニオン界面活性剤であることを特徴とする請求項 10 から請求項 22 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 24】

(ポリ)イソシアネートが、特に「ビウレット」型及び「トリマ」型の生成物を含むアルキレンジイソシアネートのホモ凝集体又はヘテロ凝集体生成物、又は特にウレア、ウレタン、アロファネート、エステル、アミド、アシルウレア、イソシアヌレート、オキサジアジネトリオン、イミノ-ダイマ、イミノ-トリマ、(イミノトリアザジオン)、(非対称性トリマとしても知られる)イミノ-オキサジアジンジオン、(ダイマとしても知られ

50

る)ジアゼチジンジオン基を有する「プレポリマ」、及び同一物を含む混合物から選択される(ポリ)イソシアネートであることを特徴とする請求項10から請求項23のいずれかに記載の組成物。

【請求項25】

(ポリ)イソシアネートが、以下のモノマ親油性イソシアネート、親油性(シクロ又はアリール)イソシアネート:

- 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート
- 1, 12 - ドデカンジイソシアネート
- シクロブタン - 1, 3 - ジイソシアネート
- シクロヘキサン - 1, 3 及び / 又は 1, 4 - ジイソシアネート
- 1 - イソシアネート - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - ジイソシアネートメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)
- イソシアネートメチルオクチレンジイソシアネート(TTI)
- 2, 4 及び / 又は 2, 6 - ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート(H₆TDI)
- ヘキサヒドロ - 1, 3 及び / 又は 1, 4 - フェニレンジイソシアネート
- ペルヒドロ - 2, 4' 及び / 又は 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)、及び一般に芳香族アミン前駆体又は過水素化カルバメート、
- ビス - イソシアネートメチルシクロヘキサン(特に1, 3 及び 1, 4)(BIC)
- ビス - イソシアネートメチルノルボルナン(NBDI)
- 2 - メチルペンタメチレンジイソシアネート(MPDI)
- テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMxDI)
- リンジイソシアネート及び、リジンジイソシアネート又はリジントリイソシアネート(LDI又はLTI)のエステル
- 2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - トルイレンジイソシアネート
- ジフェニルメタン - 2, 4' 及び / 又は 4, 4' - ジイソシアネート(MDI)
- 1, 3 - 及び / 又は 1, 4 - フェニレンジイソシアネート
- トリフェニルメタン - 4, 4' 4'' - トリイソシアネート
- MDI 又は TDI のオリゴマ

のホモ凝集体又はヘテロ凝集体由来の(ポリ)イソシアネートであることを特徴とする請求項10から請求項24のいずれかに記載の組成物。

【請求項26】

(ポリ)イソシアネートが、イソシアネート基中に少なくとも2であり最大で10、好ましくは2.5より大きくて最大で8、有益には2.8から6.5の間である平均官能性を有する(ポリ)イソシアネートであることを特徴とする請求項10から請求項25のいずれかに記載の組成物。

【請求項27】

(ポリ)イソシアネート化合物が、100%の乾燥抽出において25 で10mPa・sより大きい、好ましくは100%の乾燥抽出において25 で100mPa・sより大きい粘度を有し、100%の乾燥抽出において固体になることができることを特徴とする請求項10から請求項26のいずれかに記載の組成物。

【請求項28】

(ポリ)イソシアネート化合物が一時的及び / 又は永続的にマスクされていることを特徴とする請求項10から請求項27のいずれかに記載の組成物。

【請求項29】

(ポリ)イソシアネート化合物が、不安定な水素を支持する少なくとも一つの官能基を有する化合物によって一時的及び / 又は永続的にマスクされていることを特徴とする請求項10から請求項28のいずれかに記載の組成物。

【請求項30】

(ポリ)イソシアネートのマスキング剤が、一時的なマスキング剤としてヒドロキシシクシンイミドを例とするヒドロキシルアミン及びメチルエチルケトオキシムを例とするオ

10

20

30

40

50

キシムの誘導体、ピラゾールを例とするヒドラジンの誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フェノール誘導体など、イミド及びラクタムを例とするアミド誘導体、N-イソプロピル-N-ベンジルアミンを例とするヒンダードアミン、またマロネート又はケトエステル及びヒドロキサメートから、及び永続的なマスク剤として知られるヒドロキシル又はスルヒドリル基を有する好ましくは一官能性の化合物、シクロヘキサノール及び、プロパン酸、ピバル酸及び安息香酸を例とするカルボン酸基を有する化合物から選択されることを特徴とする請求項10から請求項29のいずれかに記載の組成物。

【請求項31】

反応性（又は可動性）水素化合物が、加熱処理の間に（ポリ）イソシアネートと反応し、二つ以上のヒドロキシル（アルコール又はフェノール）基及び/又はチオール基及び/又は一級若しくは二級アミン基及び/又は、適切な求核剤と反応することによって水酸基を放出するエポキシ又はカルボネート含有型前駆体基を含むポリマであることを特徴とする請求項10から請求項30のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項32】

反応性（又は可動性）水素化合物がアクリルポリマ又はポリエステルポリマ又はポリウレタンポリマから選択されるポリオールであることを特徴とする請求項31に記載の組成物。

【請求項33】

ポリオールが少なくとも2、一般に3から20の官能性を有することを特徴とする請求項32に記載の組成物。

20

【請求項34】

ポリオールが、500から10000、好ましくは600から4000の平均分子量数を有するポリエステルポリオールであることを特徴とする請求項32に記載の組成物。

【請求項35】

ポリオールが、134から50000、好ましくは500から25000、有益には1000から15000の平均分子量数を有するアクリルポリオールであることを特徴とする請求項32に記載の組成物。

【請求項36】

アミノプラスチック又はアミノプラスト型の樹脂が、メラミンホルモル及び/又はウレアホルモル及び/又はベンゾグアナミンホルモル型の樹脂であることを特徴とする請求項10から請求項35のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項37】

以下の条件：

- a) [任意に一時的及び/又は永続的にマスクされたポリイソシアネート] / [一組の樹脂（ポリエステル、アミノプラスト及びマスクされたポリイソシアネート）]の重量比が、重量で5から80%、好ましくは10から60%、有益には15から40%であること、
- b) 界面活性剤/一時的及び/又は永続的にマスクされたポリイソシアネートの重量比が、0.1から20%、好ましくは0.25から10%、有益には0.50から8%の間であること、
- c) イオン性界面活性剤を用いた時に、イオン性界面活性剤の中性化レベルが半分の中性化から完全な中性化の間であること、
- の一つ、二つ又は三つを有する請求項10から請求項36のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項38】

（ポリ）イソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートベースの親油性構造を有する（ポリ）イソシアネート化合物から選択され、親油性構造が2.5%より大きい、特に3.5%より大きいイソシアネート官能性を有することを特徴とする請求項10から請求項37のいずれかに記載の組成物。

【請求項39】

請求項10から請求項38のいずれかに記載の少なくとも一つの（ポリ）イソシアネー

50

ト組成物によって被覆されている基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーティング、特に車のボディ部品用の塗料又はワニスを製造するための、添加物を含む（ポリ）イソシアネート組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

被覆が用いられる用途の分野は、非常に広範であり、被覆の用途及び最終産物の性質の両方に関して優れた品質を有する高度に洗練された被覆組成物への要望が高まっている。

10

【0003】

改良された性質、特に短時間での乾燥、より強い耐衝撃性、全ての種類（有機、微生物又は大気）の化学侵襲に対する改良された性質を有する被覆に対する恒常的な需要があり、また、特にプラスチック素材から作られた物の場合においては、高圧洗浄に対する改良された耐性に対する需要もある。

【0004】

自動車業界においては、例えば、特に耐チップング性である優れた耐衝撃性を有する被覆組成物に対する高い需要がある。それは詳しくは、取引先ブランド製造（original equipment manufacture）用、すなわちプライミングボディ被覆、ベース被覆、又はトップコートとしての被覆組成物に対してである。

20

【0005】

コイル被覆又は缶被覆用にブロック化されたポリイソシアネートを基にした、例えばOEM（取引先ブランド製造）用の一成分（1K）被覆配合が知られている。ブロック化されたポリイソシアネートは、適用の手段が問題となっている分野においては異なっていると、一般に高度に満足できる物理化学的性質をこのように被覆された物質に与え、通常は外観及び性質についての製造者の要求を満たす。

【0006】

同様に、ポリイソシアネートをベースにした水性被覆の配合が知られている。しかしながらこのタイプの水性配合は、特に自動車の分野において現在用いられている産業的な被覆手段にほとんど適していない。

30

【0007】

これら既知の配合による被覆は、問題となっている使用に必要な満足できる「硬さ」の性質か、良い耐チップング性に必須な「可撓性」の性質のいずれかを一般に有する。「硬さ」及び「可撓性」を組合せることが出来る被覆の配合に対する要望が残存しており、それは特に高性能で、耐久性があり、特に摩擦型の耐衝撃性の被覆が必要とされる自動車又は航空分野においてである。

【0008】

従って本発明の第一の目的は、業界において既知の被覆組成物より、より優れた硬さと弾性を有する被覆組成物を提供することである。

【0009】

本発明の更なる目的は、取引先ブランド製造者の被覆を例とする改良された硬さと弾性を有する被覆組成物を提供することである。

40

【0010】

本発明の更なる目的は、取引先ブランド製造者の被覆を例とする改良された硬さと弾性を有する非水性被覆組成物を提供することである。

【0011】

発明の更なる目的は、自動車、航空及び鉄道分野において用いることが可能な取引先ブランド製造者の被覆を例とする改良された硬さと弾性を有する非水性被覆組成物を提供することである。

【0012】

50

その上更なる目的は、発明の以下の開示から明らかになるであろう。

【特許文献 1】国際出願公開第 W O 01/05861 号明細書

【非特許文献 1】Bulletin de la Societe Chimique de France, January 1996, No. 1

【非特許文献 2】The determination of ionization constants, a laboratory manual, A. Albert of E.P. Serjeant; Chapman and Hall Ltd, London

【非特許文献 3】Prog. Org. Chem., 1975, 3, 73, Z. wicks

【非特許文献 4】Prog. Org. Chem., 1989, 9, 7 Z. wicks

【非特許文献 5】Justus Liebigs, Annalen der Chemie 562, 205, (1949), Petersen

10

【非特許文献 6】Materiaux polymers, structure, proprietes et applications, Gottfried W. Ehrenstein, Fabienne Montagne, Hermes Science 2000

【非特許文献 7】Handbook of Polyurethanes, Michael Szycher, CRC Press 1999

【非特許文献 8】Resins for Coatings, Chemistry, Properties and Applications, D. Stoye, W. Freitag, Hanser 1996

【非特許文献 9】Speciality Resins, Creating the Solution Together, AKZO NOBEL RESINS, February 2001

【非特許文献 10】High Solids Hydroxy Acrylics and Tightly Controlled Molecular Weight, Ben van Leeuwen, Eurocoat 1997 conference series

20

【発明の開示】

【0013】

従って、本発明は第一に、

a) 少なくとも一つの(ポリ)イソシアネート組成物と、

b) 少なくとも一つの界面活性剤と、

c) 少なくとも一つの可動性水素基を支持する少なくとも一つの化合物であって、水素基が一級又は二級水酸基、フェノール基、一級及び/又は二級アミン基又はカルボキシル基及び S H 基から選択される化合物と、

d) 少なくとも一つの有機溶媒と

を含む溶液の状態の組成物を、熱処理による架橋によって被覆の調製のために用いること

30

【0014】

前記組成物の架橋は、一般に 60 から 300 の間、好ましくは 80 より高く 300 より低く、有益には 100 から 200 の間の温度で、数秒から数時間の間行われる。

【0015】

本発明の使用についての特に有益な実施形態によると、溶液状態である組成物は更に、

e) 特にメラミン - ホルムアルデヒドであるメラミン - アルデヒド、及び/又は特にウレア - ホルムアルデヒドであるウレア - アルデヒド、又はベンゾグアナミン型、及び/又はそれらのアルコキシアルキル誘導体の少なくとも一つのアミノプラスチック樹脂(「アミノプラスト」)を

40

有するであろう。

【0016】

上述の使用のために、組成物は

f) 化合物 a) 及び化合物 c) 間の反应用の少なくとも一つの触媒、及び/又はメラミン及び/又はウレア化合物又はそれらの誘導体と真正のウレタン若しくはカルバメート基との間の反应用触媒として、少なくとも一つの強酸型の化合物、若しくは三級アミン塩を例とする潜在的な形態の前記強酸も有する。

【0017】

これ以前に定義された被覆組成物は、更に色素と、配合の使用又は被覆の形成を促進す

50

る広範な添加物、すなわちレオロジ及び展着などのための添加剤とを有するであろう。

【0018】

これ以前に定義された組成物を用いて得られる被覆は、魅力的な外観と、良い機械的性質と、硬度、耐チップング性及び様々な化学及び/又は生物学的侵食に対する良い耐性に関して特に向上した強度とを有する。

【0019】

本発明は更に、可撓性と硬度との間に優れた折衷、自動車又は航空分野において特に求められる折衷を提供する。

【0020】

これらの改良された性質は、特に組成物が被覆の「プライミング」レイヤ(「プライマ」)用の硬化剤として用いられる時に得られる。「プライミングレイヤ」の用語は、金属基材、特に自動車の部品の場合に、電気泳動レイヤに直接適用されるレイヤを指し、それは、例えば加熱炉の中で一般に上昇した温度、すなわち60より高い、特に80より高い、又は100さえも上回る温度での熱処理によって架橋される。

10

【0021】

架橋は、一般に被覆された基材の熱処理によって得られる。他の処理は考えられるものの、熱処理が好まれる。「熱処理」の用語は、加熱炉に被覆された物質を通す又は入れることを指し、それは上昇した温度、すなわち60よりも高い、特に80よりも高い、有益には100よりも高い温度で、被覆形成の架橋がなされるのに十分な期間に及ぶ。

【0022】

他の加熱手段も考えられ、例えば基材の一部のみの加熱が可能な加熱ガン又は赤外線照射による他の加熱を例とする。

20

【0023】

60より低い架橋温度も考えられ、この場合の架橋はより長い時間がかかる。一方で、約300の温度で行われる架橋は、数十秒、又は実に数秒のみかかるであろう。これは「フラッシュストーピング」として知られている。

【0024】

その後は通常、「ウェット-オン-ウェット(wet-on-wet)」法を用いてベースレイヤとして知られる物が「プライミング」レイヤ上に重ねられ、そしてクリアコートとして知られる最後のワニスレイヤが重ねられる。

30

【0025】

本開示中で用いられる場合、「被覆」の用語は一つ以上の様々な上述のレイヤ、一般に少なくとも三つのレイヤを含み、その少なくとも一つ、好ましくはプライミングレイヤが発明による組成物であることが理解されるであろう。しかしながら本発明は、プライミングレイヤを生成するための被覆配合の使用に限定されない。

【0026】

それ故に、得られる性質は様々なレイヤから成る全ての被覆に関係する。特に、耐チップング性は全体として単一又は複数のレイヤ被覆にわたって測定される。

【0027】

本発明の要旨の一つを形成する用途は、取引先ブランド製造者(OEM)のポリウレタンベースの産業塗装の分野において特によく適しており、それは得られる被覆がとりわけ改良された硬度及び耐チップング性を有するためである。

40

【0028】

発明内に想定される組成物のいくつかは、汚れを除去するために被覆を改修する作業の間に、耐チップング性のこの後者の性質を維持し、又は改良さえ出来るようにすることが見出されたのは驚くべきことであった。

【0029】

この改修は不具合のある被覆を磨くことであり、その後にはベース及びワニスの第二の適用と、再加熱したことによる架橋とが続くことを特徴とする。一般にこの改修作業は、最後の被覆の抗チップング性質を付与する。本発明に用いられる組成物は、この問題が特に

50

克服できるようにする。

【0030】

車用塗料の製造者には、改修作業間にこの耐チップング性を維持する特別な必要性がある。

【0031】

「高度の耐チップング性」又は「抗チップング性質」の用語は、硬い物体、特に小さく大体丸い物体によって生じる複数の及び頻繁に起きる衝撃に抵抗する被覆の性質を指し、その小さい物体は、大体高速で被覆された基材の表面を打つことによって、前記表面に広範な角度を形成し、路面の砂利による車体の衝撃の状態を再現する。

【0032】

本発明に関する被覆として用いられる組成物は、例えば溶媒を例とする化学的原因、及び/又は動物の排泄物、特に鳥の糞を例とする生物的原因の様々な侵襲に対する特に適した耐性をもたらす。

【0033】

被覆、詳しくは特に車体部品用の塗装型の被覆に対して所望される性質は、高い硬度、基材に対する良い付着性、化学侵襲に対する高い耐性、優れたUV耐性、高い明度、良い色持ち、高い耐衝撃性、及び特にプラスチック材料の基材に対する良い付着性を含む。

【0034】

優れた「抗チップング」性質は、繰り返し衝撃にさらされる基材、特に車体部品及び詳しくは車両の前面に位置する部品に対して特に望まれる。

【0035】

現在では驚くべきことに、これらの性質が(ポリ)イソシアネートを変更することによって顕著に改良できることが見出されており、架橋によって(ポリ)イソシアネートと反応する化合物は、通常はポリオール、又は塗料配合に存在する他の化合物である。

【0036】

水相のポリウレタンをベースにした塗料配合が知られており、それは、マスクされたポリイソシアネート、ポリオール及び界面活性剤で構成され、向上した機械的性質、特に耐衝撃性、詳しくはポリウレタン被覆の耐チップング性を有する。

【0037】

この性質の改良は、ポリイソシアネート粒子のサイズに対する界面活性剤の影響(特許出願W001/05861参照)と、ポリオールの分散との改良された適合性によって説明された。

【0038】

本発明の場合、(ポリ)イソシアネート化合物の使用が、非水性一成分(1K)配合、又は溶媒を含む配合型の二成分(2K)配合の形態を有するポリウレタン被覆の調製を可能にし、二成分配合においては、(ポリ)イソシアネート及びポリオールが粒子のサイズを調節するための界面活性剤を添加する必要無く完全に溶解し、混和する。

【0039】

しかしながら驚くべきことに、ポリウレタン塗装用のこの溶媒含有非水性配合への界面活性剤の添加は、耐衝撃性を完全に予期しなかったように改善し、硬度/可撓性の折衷、特に耐チップング性の最適化を可能にすることが見出された。

【0040】

この利点は、この性質が(メラミンホルモル、ウレアホルモル又はベンゾグアナミンホルモル型の)「アミノプラスト」樹脂とも呼ばれるアミノプラスチック樹脂の存在下において得られるという事実を考慮すると非常に素晴らしい。アミノプラスト樹脂は、しばしば良い抗チップング性質と不適合な硬い又は脆くさえある被覆をもたらす。

【0041】

組成物中に界面活性剤が存在することで、ポリウレタン/メラミンの被覆を改修作業に供することができ、それによって既にもたらされた価値有る耐チップング性を保持しつつ、欠点を除去出来ることが強調すべき特に有益な点である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

実際、この種類の界面活性添加物を含まない組成物から得られるこのタイプの矯正後のフィルムはより脆くなり、結果として抗チップング性質の欠損及び硬度/可撓性の折衷の減少ももたらすことが従来技術の被覆組成物においてしばしば見出されている。

【 0 0 4 3 】

本発明はそれ故に、これ以前に定義された溶液状態であり、

- a) 少なくとも一つの(ポリ)イソシアネート組成物と、
 - b) 少なくとも一つの界面活性剤と、
 - c) 少なくとも一つの可動性水素基を支持する少なくとも一つの化合物であって、可動性水酸基が一級又は二級水酸基、フェノール基、一級及び/又は二級アミン基、カルボキシル基及びSH基から選択される化合物と、
 - d) 少なくとも一つの有機溶媒と
- を含む組成物にも関する。

10

【 0 0 4 4 】

特に有益な実施形態によると、溶液状態の組成物は

- e) 特にメラミン-ホルムアルデヒドであるメラミン-アルデヒド、及び/又は特にウレア-ホルムアルデヒドであるウレア-アルデヒド、またはベンゾグアナミン型、及び/又はそれらのアルコキシアルキル誘導体の少なくとも一つのアミノプラスチック樹脂(「アミノプラスチック」)
- も含むであろう。

20

【 0 0 4 5 】

更に、本発明による組成物はまた、

- f) 化合物a)及び化合物c)間の反応用の少なくとも一つの触媒、及び/又はメラミン及び/又はウレア化合物若しくはそれらの誘導体と、真正のウレタン若しくはカルバメート基との間の反応用の触媒として、少なくとも一つの強酸型の化合物、若しくは三級アミン塩を例とする潜在的形態の前記強酸
- を有するであろう。

【 0 0 4 6 】

これ以前に説明された組成物は、通常

- 溶媒を含まない組成物の全重量に基づき(乾燥重量に対する%)重量で5%から20%の少なくとも一つの(ポリ)イソシアネート及び少なくとも一つの界面活性剤と、
 - 溶媒を含まない組成物の全重量に基づき(乾燥重量に対する%)重量で55%から80%の少なくとも一つの化合物であって、一級又は二級水酸基、フェノール基、一級及び/又は二級アミン基、カルボキシル基、及びSH基から選択される少なくとも一つの可動性水素基を支持する化合物と、
 - 組成物の全重量に対して重量で35%から55%、有益には約45%の少なくとも一つの有機溶媒と
- を含む。

30

【 0 0 4 7 】

発明に基づく組成物が少なくとも一つのアミノプラスチック樹脂を含む場合、前記樹脂は一般に、溶媒を含まない組成物の全重量に対して(乾燥重量に対する%において)重量で15%から25%の割合で存在する。

40

【 0 0 4 8 】

本発明の組成物中に存在する反応触媒の量は、通常溶媒を含まない組成物の全重量に対して(乾燥重量に対する%において)重量で0%から0.5%の間である。

【 0 0 4 9 】

「界面活性剤」の用語は本発明の文脈中において、疎水性及び親水性の化合物を相互に混和性にする性質を有する化合物を基本的に指す。従って、本発明において用いられる場合、「界面活性剤」の用語はあらゆる所望のサスペンション若しくはあらゆる所望のエマルジョンを形成するような化合物を決して意味しないことが理解されるであろう。

50

- C_{20} のアルキル基、有益には任意に置換された $C_{10} - C_{20}$ のアルキル基から選択された炭化水素基を相互に独立して表すことが有益である。

- X_1 は、結合又は $-Y_1-$ 、 $-A_1-$ 、 $-A_1-Y_1-$ 、 $-Y_1-A_1-$ 、 $-Y_1-A_1-Y'_1$ 及び $[E(O)_m(O^-)_p]$ から選択される二価の官能基を表す。

- X_2 は、結合又は $-Y_2-$ 、 $-A_2-$ 、 $-A_2-Y_2-$ 、 $-Y_2-A_2-$ 及び $-Y_2-A_2-Y'_2$ から選択される二価の官能基を表す。

- A_1 及び A_2 は同一又は相違であり、任意に置換された、官能基化も含む二価のアルキレン基及び例えばエチレン又はメチレンを相互に独立して表す。

- Y_1 、 Y'_1 、 Y_2 及び Y'_2 は同一又は相違であり、カルコゲンから選択され、有益には最も軽いカルコゲン、すなわち硫黄、特に酸素から選択される。半金属元素の原子は、リンの元素及び元素分類の周期表の VB 欄の元素とほぼ同じ場所に位置し、アミン又は三級ホスフィン誘導体の形態で、官能基は最大で 4 個の炭素原子、好ましくは最大で 2 個の炭素原子を有益に含む三級の性質をもたらす。

- m は 0 又は、1 若しくは 2 に等しい整数を表す。

- n は 0 又は、1 から 30 の間、有益には 5 から 25 の間、好ましくは 9 から 20 の間の（閉じた範囲、すなわち限界値を含む）整数である。

- p は 1、2 又は 3 に等しい整数を表す。

- q は 0 又は 1 を表す。

- s は 0 又は、1 から 30 の間、有益には 5 から 25 の間、好ましくは 9 から 20 の間の（閉じた範囲、すなわち限界値を含む）整数を表す。

E が炭素原子を表し、 q が 0 である場合、 m が 1 であり、 X_1 が結合又は、 $-A_1-$ 、 $-Y_1-$ 、 $-A_1-Y_1-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 及び $-[C(O)_m(O^-)_p]$ から選択される二価の官能基を表すことが理解される。

【0060】

好適な化合物の部分では無いものの、 E がリンであれば s 及び n 又は n が 0 であろう事と、 s 及び n が 0 である場合、 R_1 及び n 又は R_2 が有益には分岐した $C_8 - C_{16}$ のアルキル、 $C_{12} - C_{16}$ のアラルキル又は $C_{10} - C_{14}$ のアルキルアリアルをそれぞれ表すことが理解されるべきである。

【0061】

E がリン原子を表し、 X_1 が $-[E(O)_m(O^-)_p]$ - 基を表す時、式 (I) の化合物は、ピロリン酸の対称性又は非対称性のジエステルを例とするピロ酸類に属する。

【0062】

本発明によって示される式 (I) の界面活性剤中の全炭素数は、最大で 100、好ましくは最大で 60、有益には最大で 50 であることが有益である。

【0063】

二価の官能基 X_1 及び任意である二価の官能基 X_2 は、以下の二価の官能基から選択されることが有益であろう（式の左部分は E に結合されている）。

・ E がリン原子を表す時、 X_1 又は X_2 の一つは $-O-P(=O)(O^-)-X''-$ 及び $-O-(R_{10}-O)P(=O)-X''$ から選択され、 R_{10} は一つ以上のオキシエチレニル又はオキシプロピレニルユニット、有益には 5 つ以上、好ましくは 7 つ以上のオキシエチレニル又はオキシプロピレニルユニットを有する C_2 から C_{30} の炭化水素基を表し、 X' は酸素原子又は一重結合を表すであろう。

・ E と前記ポリエチレングリコール（又はポリプロピレングリコール）鎖断片の第一の二価エチレン基との間の直接の結合、

・ この場合有益には部分的に機能化された任意に置換された二価メチレン基、

・ X_1 の場合は $-Y_1-$ 、 $-A_1-$ 、 $-A_1-Y_1-$ 、 $-Y_1-A_1-$ 、 $-Y_1-A_1-Y'_1$ 及び $-[E(O)_m(O^-)_p]$ から、及び X_2 の場合は $-Y_2-$ 、 $-A_2-$ 、 $-A_2-Y_2-$ 、 $-Y_2-A_2-$ 及び $-Y_2-A_2-Y'_2$ から選択される二価の官能基である。ここで、 Y_1 、 Y'_1 、 Y_2 及び Y'_2 は上述した通りであり、 A_1 及び A_2 は同一又は相違であり、機能化を含む任意に置換されたアルキレン基を相互に独立して表し

10

20

30

40

50

鎖のアルキル基を相互に独立して表し、

- R₅ は 6 から 12 個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。

【0067】

構造 (I I₁) の化合物は特に好適であり、R₃ 及び R₄ は 13 個の炭素原子を有するアルキル基、例えば n - C₁₃H₂₇ 基をそれぞれ表す。

【0068】

同様に好適なものは、構造 (I I₂) の化合物であり、R₅ は 9 個の炭素原子を有するアルキル基、例えば n - C₉H₁₉ を表す。

【0069】

前記の式においては、オキシエチレン基がオキシプロピレン基に部分的に置換できるであろう。しかしながらこの場合は、主にオキシエチレン基を有することが化合物にとって望ましい。

10

【0070】

本出願に用いられている元素の周期分類は 1996 年 1 月のピュルタ ドラ ソシエテ シミク ド フランス (Bulletin de la Societe Chimique de France) 1 巻の補完の分類である。

【0071】

アルキレン、特にメチレン (X₁、X₁'、X₂ 及び X₂') の任意の機能化は、親水性基 (三級アミン及び、- [E(O)_m(O⁻)_p]- の形態である前述の官能基を含む他のアニオン性官能基) によって起こる。

20

【0072】

対カチオンは、一価であることが有益であり、四級又は三級型の非求核、無機カチオン及び有機カチオン、特にホスホニウム、アンモニウムを例とする元素の周期分類の欄 V、又はスルホニウムなどを例とする前記分類の欄 VI 及びそれらの混合物由来の「オニウム」から選択されることが有益である。好適なものは、有益には三級であるアミン由来の反アンモニウム型の対カチオンである。好適には、有機カチオンモイソシアネート基と反応する水素原子を有さない。

【0073】

これらの三級アミンは、「ハルス (Hals) アミン」として知られるアミンを例とする紫外線 (UV) 照射保護性質を任意で有することができ、これらの例には N, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチルピペリジン (N,2,2,6,6-pentamethylpiperidine) が含まれる。

30

【0074】

無機カチオンは、クラウンエーテルを例とする相関移動試薬によって捕捉されるであろう。

【0075】

有機又は無機カチオンの pK_a は 8 から 12 の間であることが有益である。

【0076】

カチオン及び特にアンモニウムに相当するアミンは、界面活性の性質を有さないことが有益であるが、それらに対して、優れた可溶性を有することと、あらゆる場合において使用濃度でアニオン基及び、有益には水相のポリエチレングリコール鎖断片を含む前記化合物の界面活性の性質を十分に提供することが望ましい。

40

【0077】

最大で 12 個の炭素原子、有益には最大で 10 個の炭素原子、好ましくは最大で 8 個の炭素原子を「オニウム」基ごとに有する三級アミンが好ましい (分子毎に丁度一つのオニウム基があることが好ましいと理解されるであろう)。アミンは他の官能基、特にアミノ酸の官能基及び、N - メチルモルフォリン (N-methylmorpholine) を例とする環状エーテル基又は非環状基に相当する官能基を有するであろう。これら他の官能基が、イソシアネート基と反応せず、有機相における溶解度を顕著に変化させない形態であることが有益である。

【0078】

50

発明に基づく組成物がアニオン性の形態の界面活性剤を含む時、前記界面活性剤はイソシアネート基と反応することができる。従って、本発明による中性化形態のアニオン界面活性剤を用いることによって、溶解又は水との接触中に誘導されるpHが少なくとも3、有益には4、好ましくは5であり、最大でも12、有益には11、好ましくは10であることが有益であろう。しかしながらこの中性化は、(ポリ)イソシアネート組成物のほとんどのイソシアネート基がこれ以降で述べられるようにマスクされる場合、必要でない。

【0079】

Eがリンを表す場合、モル比が1/10から10の間、有益には1/4から4の間のモノエステル及びジエステルの混合物を用いることが望ましい。そのような混合物は、更に質量で1%から約20%、しかし好ましくは10%以下のリン酸及び、0から5%のピロリン酸エステルを含むであろう。有益には、リン酸は少なくとも部分的に加塩されることによって、推奨されるpHの範囲に収まる。

10

【0080】

モノエステル及びジエステルにおいては、オキシエチレン基の一部がオキシプロピレン基によって置換されるであろう。しかしながら、官能基の大部分がオキシエチレン基であることが好ましい。

【0081】

トリエステル化合物が存在することは、これらの化合物が軽すぎなければ可能である。一般に、三つのエステル基の内少なくとも一つが5より大きい、好ましくは6より大きい炭素数を有さなければならないか、三つのエステル基の内少なくとも二つが2より大きな炭素数を有さなければならない。

20

【0082】

上述の式(I)の界面活性剤は、それらがイソシアネート基のマスク反応の後にポリイソシアネート配合へと導入される場合、それらの酸性の形態(この場合は電荷O⁻がOH基によって置換された状態)で保たれるであろう。

【0083】

第二の実施形態によると、界面活性剤は非イオン性界面活性剤である。

【0084】

一般に、非イオン性界面活性剤が用いられる場合、それは例えばオキシエチレン基を例とする親水性基を通常約10より大きい十分な数だけ有する。この界面活性剤も、疎水性の部分をも有し、それは脂肪族鎖を支持する芳香族基、又は単に8から50の炭素原子数を有する脂肪族鎖から選択されるであろう。シリコン又はフッ化ユニットを例とする他の疎水性ユニットも特定の用途に用いられるであろう。

30

【0085】

非限定的な実施例として、脂肪酸のポリオキシアルキレンエステルの誘導體、エトキシ化アルキルフェノール、(例えばポリエトキシ及び/又はプロポキシエチレングリコールを例とする)ポリアルキロキシアルキレングリコール鎖を有するリン酸エステル、及びポリエチレンオキシド鎖を有するトリスチリルフェノールが引用されるであろう。

【0086】

特に好適なものは、アルコール、ポリオール、アルキルフェノール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド及び脂肪族アミン、及び糖、特に糖エステルを伴うポリエチレンオキシド及び/又はポリ(プロピレンオキシド)の凝集物の一つから選択される界面活性剤である。

40

【0087】

本発明によると、(中性化された又は中性化されていない)アニオン界面活性剤及び/又は非イオン性界面活性剤の混合物も用いられるであろう。

【0088】

これ以前に示したように、発明に基づく組成物中の界面活性剤の存在が、耐衝撃性を改善し、硬度/可撓性の折衷を最適化することが出来る。従って本発明においては、界面活性剤の目的はエマルジョンを得ることではなく、まして安定なエマルジョンを得ることではない。

50

【 0 0 8 9 】

それ故に、界面活性剤又は界面活性剤の混合物の量は、(ポリ)イソシアネートの組成物に対して比較的少なくなければならない。この量は(ポリ)イソシアネートの組成物に対して重量で20%より少ない、好ましくは重量で15%より少ない、より好ましくは10%より少ない、例えば重量で8%より少ない、又は重量で実に6%より少ないことが有益である。

【 0 0 9 0 】

前記量は重量で少なくとも0.1%であり、好ましくは少なくとも0.25%であり、より詳細には(ポリ)イソシアネートの組成物の重量に対して少なくとも0.5%である。

10

【 0 0 9 1 】

界面活性剤が上述の式(I)、(II)、(II')又は(III)の一つに相当する場合、発明に基づく組成物中に存在する前記界面活性剤の量が、溶液1リットル当たり 10^{-2} から1、有益には 5×10^{-2} から0.5のEの原子の値に相当することも望まれる。

【 0 0 9 2 】

それ故に、(ポリ)イソシアネートの組成物と前記界面活性剤との間の質量比は少なくとも1%、好ましくは2%、有益には4%、及び最大でも30%、好ましくは20%、有益には10%であることが有益である。従ってこの質量比は、1%から30%、好ましくは2%から20%、有益には4%から10%であることが有益である。

20

【 0 0 9 3 】

発明に基づく組成物に含まれる(ポリ)イソシアネート組成物は、単独又は一つ以上のイソシアネート及び/又はポリイソシアネートと混合されているあらゆるイソシアネート及びポリイソシアネートによって構成される。「(ポリ)イソシアネート」の用語は、本文脈中において「イソシアネート」及び「ポリイソシアネート」の用語を包含するものとして理解されなければならない。

【 0 0 9 4 】

好適な(ポリ)イソシアネートは、特に「ビウレット」型及び「トリマ」型の生成物又はイソシアネート基を有する「プレポリマ」でさえ含むアルキレンジイソシアネートのホモ凝集体又はヘテロ凝集体及び、同一物を含む混合物から選択され、イソシアネート基は、詳しくはウレア、ウレタン、アロファネート(allophanate)、エステル、アミド、アシルウレア、イソシアヌレート(isocyanurate)、オキシジアジントリオン(oxadiazine trione)、イミノダイマ、イミノトリマ、(イミノトリアザジオン(iminotriazadione))、(対称性トリマとしても知られる)イミノ-オキサジアジンジオン(imino-oxadiazinedione)、(ダイマとしても知られる)ジアゼチジンジオン(diazetidinedione)基を含む。

30

【 0 0 9 5 】

ポリイソシアネート化合物は真正のカルバメート基($R-O-C(=O)-NH_2$)、又は好ましくは環状エポキシ基若しくはカーボネート基も有するであろう。

【 0 0 9 6 】

化合物は、例えば「トロネート(登録商標)(Tolonate(R))」の名前でロディア(Rhodia)から販売されているポリイソシアネートであろう。

40

【 0 0 9 7 】

一般に、好適な(ポリ)イソシアネートは以下の親油性、脂環若しくは親油性アリの(arylaliphatic)イソシアネートモノマである

- 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート
- 1, 12 - ドデカンジイソシアネート
- シクロブタン - 1, 3 - ジイソシアネート
- シクロヘキサン - 1, 3 - 及び/又は 1, 4 - ジイソシアネート
- 1 - イソシアネート - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - ジイソシアネートメチルシクロヘ

50

キサンの(イソフォロンジイソシアネート(isophorone diisocyanate)、IPDI)
 - イソシアナートメチルオクチレンジイソシアネート(TTI)、特に4-イソシアナートメチル-1,8-オクチレンジイソシアネート
 - 2,4及び/又は2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート(H₆TDI)
 - ヘキサヒドロ1,3及び/又は1,4-フェニレンジイソシアネート
 - ペルヒドロ-2,4'及び/又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)、及び一般には芳香族アミン前駆体又は過水素化カルバメート
 - ビスイソシアナートメチルシクロヘキサン(特に1,3及び1,4)(BIC)
 - ビスイソシアナートメチルノルボルナン(bis-isocyanatomethyl norbornanes)(NBDI)
 - 2-メチルペンタメチレンジイソシアネート(MPDI)
 - テトラメチルキシリレンジイソシアネート(tetramethylxylylene diisocyanates)(TMXDI)、及び
 - リジンジイソシアネート及びリジンジイソシアネート若しくはトリイソシアネート(LDI若しくはLTI)のエステル
 のホモ凝集体又はヘテロ凝集体の生成物である。

10

【0098】

ホモ凝集体の生成物は、上に挙げられたイソシアネートモノマの一つとそれ自身の凝集体由来の生成物である。ヘテロ凝集体の生成物は、二つ以上の上に挙げられたモノマの相互、及び/又は任意に例えばアルコール、ジオール及び他の類似化合物を例とする一つの可動性水素化合物との凝集体由来の生成物である。

20

【0099】

本発明の組成物中に含まれるポリイソシアネートも、単独又は親油性化合物と混合して用いられる芳香族イソシアネート由来のポリイソシアネート誘導体であろう。

【0100】

しかしながらこれらの芳香族誘導体の使用は、量に関しては限定され、又はそれが変色するであろう被覆を一般にもたすために、好まれすらない。それは古くなるにつれて、特に被覆が太陽のUV照射を例とするUV照射に著しくさらされる場合に、一般に黄色に変色する。

30

【0101】

以下のもの、

- 2,4-及び/又は2,6-トルイレンジイソシアネート、
- ジフェニルメタン-2,4'及び/又は4,4'-ジイソシアネート(MDI)、
- 1,3-及び/又は1,4-フェニレンジイソシアネート、
- トリフェニルメタン4,4',4"-トリイソシアネート、及び
- MDI又はTDIのオリゴマ

は、芳香族イソシアネートの非限定的な例として引用されるであろう。

【0102】

これらの脂環及び/又は芳香族ポリイソシアネートの混合物も用いられるであろう。

【0103】

発明に基づく被覆用の(ポリ)イソシアネート組成物を調製するために用いられるポリイソシアネートは、イソシアネート基中に少なくとも2及び多くても10、好ましくは2.5より大きく最大でも8、有益には2.8から6.5の間の平均官能性を有する。

40

【0104】

発明に用いることが可能なマスクされていないポリイソシアネート化合物の粘度は、含まれるであろうポリイソシアネート化合物の構造に応じて非常に広い粘度の範囲内である。粘度は一般に、100%の乾燥抽出において25で10mPa・sより大きく、好ましくは100%の乾燥抽出において25で100mPa・sより大きい。

【0105】

例には、ロディアからの製品の粘度も含まれる。それは、25で約600mPa・s

50

± 150 mPa・s の粘度を有するトロネート（登録商標）HDT-LV2、又は25で2400 mPa・s ± 400 mPa・s の粘度を有するトロネート（登録商標）HDT、又は25で9000 mPa・s ± 2000 mPa・s の粘度を有するトロネート（登録商標）HDB、又は100%の乾燥抽出において25で約20,000 mPa・s、又はn-酢酸ブチル中における90%の乾燥抽出において25で2,000 mPa・s の粘度を有するトロネート（登録商標）HDT HRである。

【0106】

特定のポリイソシアネート化合物は100%の乾燥抽出において固体である。これは、例えばIPDIのイソシアヌレートトリマ又はIPDIのダイマの場合である。例には、有機溶液中におけるいくつかのこれら化合物の粘度が含まれる。従って、トロネート（登録商標）IDT70S（IPDIのイソシアヌレートトリマ）は、ソルベッソ（登録商標）（Solvesso(R)）100中で70%の乾燥抽出を有する配合の場合は25で約1700 mPa・s ± 600 mPa・s の粘度を有し、トロネート（登録商標）IDT70B（IPDIのイソシアヌレートトリマ）は、n-酢酸ブチル中で70%の乾燥抽出を有する配合の場合は25で約600 mPa・s ± 300 mPa・s の粘度を有する。

10

【0107】

高い耐チップング性を被覆に付与するそれらの能力を考慮すると、特に非環状である親油性イソシアネートモノマ、好ましくはHDIのホモ凝集体及び/又はヘテロ凝集体生成物が好まれる。

【0108】

更に、ポリイソシアネートのイソシアネート基中の平均官能性が増加する時に、被覆の耐チップング性及び硬度が向上し、この現象が特に改修作業中にみられることが見出されている。

20

【0109】

本発明、実施例及び特許請求の範囲において、イソシアネート基における平均官能性*f*(iNCO)は以下の式によって定義される。

$$f(iNCO) = \frac{M_n \times [iNCO]}{42 \times 100}$$

30

ここで、*M_n*はゲル浸透によって得られる平均分子量数を表し、

[iNCO]は100グラムあたりのグラムとしてイソシアネート基の濃度を表す。

【0110】

発明に基づく組成物中に存在する（ポリ）イソシアネートは、マスクされた形態、すなわちイソシアネート基は自由でないばかりか、これ以降で定義されるようなマスクング剤又はマスクング剤の混合物を用いてマスクされているであろう。特に好ましいものは、一成分型被覆配合（1K配合）の調製用にマスクされたポリイソシアネートの組成物である。

【0111】

本開示中において「マスクされた（ポリ）イソシアネート」の用語は、少なくとも50%、好ましくは80%、有益には90%、より好ましくは全てのイソシアネート基がマスクされている（ポリ）イソシアネートを指す。

40

【0112】

一時的又は永続的にさえもイソシアネート基を保護するマスクング剤又はマスクング剤の混合物は、不安定な水素を支持する少なくとも一つの官能基、通常は不安定な水素を支持する官能基、好ましくは不安定な水素を支持する単一の官能基を有する複合物であり、それはイソシアネート基に対して反応性に富む。不安定な水素を支持するこの基に関連して、酸のイオン化[-O]基の水素原子を含む（本記載において、「オール(-O)(s)」の語句はフェノール及びアルコールを指す）又は（一般には窒素である）塩基に関連する酸のいずれかに対応する*pK_a*の値が存在するであろう。

50

【0113】

より詳細には、本発明の結果を最適化するために、一つ以上の不安定な水素を支持する官能基の前記 pK_a (又は、いくつか規定できる場合はその中の一つ) は少なくとも4、有益には5、好ましくは6であり、且つ最大で14、有益には13、好ましくは12、より好ましくは10である。しかしながら、一つの例外がラクタムであり、その pK_a はこれらの値よりも大きく、(好適ではないものの) 発明のマスキング剤を構成することができる。

【0114】

マスキング剤は、イソシアネート基がマスキング剤によって一時的に保護され、配合されたシステムの保存用の条件下においては可動性水素原子化合物、特にポリオールの水酸基と反応しないが、その後の加熱炉における架橋反応の間に解放される場合、一時的と言われる。

10

【0115】

その後、解放されたイソシアネート基がポリオールの可動性又は反応性の水素基と反応することによって、ウレタン結合をもたらすと共に、被覆の一部を形成するポリウレタンネットワークを導く。一時的なマスキング剤は、揮発性有機化合物として大部分の配合溶媒と共に除去されるか、配合がいくらか含む場合は、フィルム中に残り、若しくはアミノプラスチック樹脂と反応する。

【0116】

発明に基づく一時的なマスキング剤の非限定的な実施例には、水酸化スクシンイミド (hydroxysuccinimide) を例とするヒドロキシルアミン及びメチルエチルケトオキシムを例とするオキシム、ピラゾールを例とするヒドラジン誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、又はフェノールの誘導体など、イミド及びラクタムを例とするアミド誘導体、N-イソプロピル-N-ベンジルアミンを例とするヒンダードアミン、及びマロネート又はケトエステル及びヒドロキサメートも含まれる。これらの化合物は置換基、特にアルキル鎖を任意に有するであろう。

20

【0117】

これ以前に定義された pK_a の値を決定するために、アルバート (A. Albert) 著の「普遍的なイオン化の決定、研究室マニュアル」("The determination of ionization constants, a laboratory manual", A. Albert of E.P. Serjeant; Chapman and Hall Ltd, London) が参照されるであろう。

30

【0118】

マスキング剤のリストのために、ウィックス (Z. Wicks) (Prog. Org. Chem., 1975, 3, 73 and Prog. Org. Chem., 1989, 9, 7) 及びピーターセン (Petersen) (Justus Liebigs, Annalen der Chemie 562, 205, (1949)) の文献が参照されるであろう。

【0119】

好適な一時的なマスキング剤は、MEKOとしても知られるメチルエチルケトオキシム、DMPとしても知られる3,5-ジメチルピラゾール、2又は4アルキルイミダゾール、ジアルキルマロネート、環状-ケト-エステル、アミン、ヒンダードアミン及びカプロラクタムを含む。

40

【0120】

本発明は一時的なマスキング剤のみに限定することではなく、永続的なマスキング剤として知られるものも含むであろう。前記永続的なマスキング剤は、イソシアネート基がマスキング剤によって保護されていること及び、配合化されたシステムの保存用条件下及び加熱炉における架橋反応においても特にポリオールである可動性水素化合物の水酸基と反応しないことによって特徴付けられる。

【0121】

従ってイソシアネート基は、加熱炉での加熱による架橋反応の時に復元されることなく、マスクされた状態で残る。前記マスクされた基は、その後加熱炉における架橋用の

50

条件下において、好ましくはスルホン酸の酸性触媒又は、スルホン酸の三級アミン塩であるこの触媒の潜在的な前駆体の存在下において、(- N - C H ₂ - O H)メチロール又はアミノプラスチック樹脂(メラミン、ベンゾグアナミンなど)の - (N - C H ₂ - O - アルキル)アルコキシアルキル基と反応するであろう。

【 0 1 2 2 】

特定の場合においては、発明に基づく被覆組成物中に存在する界面活性剤が触媒として機能するであろう。それは特に触媒がアニオン型であり、リン原子を有する場合である。

【 0 1 2 3 】

一般に、イソシアネート基を永続的に保護するために用いられるマスキング剤は、好ましくはメタノール、ブタノール、シクロヘキサノール、2 - エチルヘキサノールを例とするヒドロキシル(シクロ)アルカンのような一官能性のヒドロキシル又はスルヒドリル化合物又は、プロパン酸、ピバル酸、安息香酸を例とするカルボン酸基を有する化合物である。これらの化合物は任意に一つ以上の置換基を支持するであろう。

10

【 0 1 2 4 】

これらの「永続的な」マスキング剤もUV照射によってポリマ化できる少なくとも一つの架橋可能な官能基を有する化合物によってマスクされたイソシアネート基であろう。「永続的な」マスキング剤の例には、ヒドロキシル - アルキル - アクリレート又はメタクリレートが含まれる。

【 0 1 2 5 】

特定の場合、通常は限定された量で、一時的及び/又は永続的にマスクされたイソシアネート基を提供することが出来る官能基を有する一過性の二機能又は多機能マスキング剤も使用されるであろう。しかしながらこれは、特にイソシアネート基(N C O)における官能性が高い場合に、マスクされたポリイソシアネート化合物はすぐに高い粘度を示すため、好まれない。

20

【 0 1 2 6 】

反応性(又は可動性)の水素原子を有し、熱処理の間に(ポリ)イソシアネートと反応する化合物は、分子毎に少なくとも2個の可動性水素原子、最大で約20個の可動性水素原子を有することが好ましい。通常これらの可動性水素化合物は、二つ以上の(アルコール又はフェノールの)水酸基及び/又はチオール基及び/又は一級又は二級アミン基を含む、及び/又は例えばエポキシ若しくはカルボネート基を例とする前駆体基を含み、適切な求核試薬(例えばアミン又は水)と反応することによって水酸基を解放するポリマである。

30

【 0 1 2 7 】

好ましくは、化合物は単独又は混合して用いることができるポリオールから選択される。

【 0 1 2 8 】

発明の配合に用いられるポリオールは、アクリルの又はポリエステル又はポリウレタンの又はポリエーテルのポリマから選択されることが有益である。

【 0 1 2 9 】

被覆、特に「プライミング」レイヤの可撓性のために、ポリエステルポリオール又はウレタンポリエステルが好んで用いられる。一般に二つのポリエステル樹脂又はウレタンポリエステルの混合物が用いられ、一つが「硬い」性質である特徴を有し、もう一方が「柔らかい」又は「可撓性の」性質である特徴を有する。ポリエステルの硬い又は可撓性の性質は、それらの合成中に用いられるモノマの性質によって付与される。

40

【 0 1 3 0 】

従って「硬い」ポリエステルは、酸性のモノマ、又は芳香族及び/又は脂環及び/又は高度に分岐したアルコールから選択されるであろう。この種類のモノマの例には、無水フタル酸又はシクロヘキサンジオール又は2, 2, 4 - トリメチルペンタンジオールが含まれる。

【 0 1 3 1 】

50

「可撓性の」ポリエステルは、アジピン酸又は1,4-ブタンジオール又は1,6-ヘキサジオールを例とする直鎖、ほとんど分岐していない親油性モノマ、又はジエチレン若しくはポリエチレングリコールを例とするそれらの構造中にヘテロ原子を有する物から選択される。しかしながらそのようなモノマは、これらの化合物がUV照射に対して低い安定性しか有さない場合には、望まれない。

【0132】

ポリエステルポリオールは産業に用いられており、それらの合成は詳細に説明されると共に当業者にとって周知である。従って、それらは本開示中において説明されない。より詳細には、以下の著書：2000年にエルメスサイエンス(Hermes Science)から出版されたゴットフリート ダブリュ エーレンシュタイン(Gottfried W. Ehrenstein)及びファビエンヌ モンターニュ(Fabienne Montagne)による「ポリマの材料、構造、性質及び用途(Materiaux polymers, structure, proprietes et applications)」; 1999年にCRCプレスから出版されたミハエル スジシエル(Michael Szycher)による「ポリウレタンのハンドブック(Handbook of Polyurethanes)」; 1996年にハンサー(Hanser)から出版されたディー ストイ(D. Stoye)及びダブリュ フレイトグ(W. Freitag)による「樹脂の被覆、化学、性質及び用途(Resins for Coatings, Chemistry, Properties and Applications)」、及び上記のユーロコート97の文献が参照されるであろう。参照はポリオール販売者の販売カタログ、特に2001年2月に発行されたアクゾ ノーベル レジン(AKZO NOBEL RESINS)の「溶液を共に作る特別な樹脂(Speciality Resins, Creating the Solution Together)」について

【0133】

ポリオールポリマの水酸基における平均官能性は、少なくとも2であり、一般には3から20の間である。通常は目的の用途のためには、過剰に高い官能性は過剰に「硬い」化合物をもたらすであろうし、15より小さい、好ましくは10より小さい比較的低い官能性を有するポリエステルポリオールが好ましく用いられる。

【0134】

ポリマ鎖あたりの水酸基における平均官能性の定義は、例えばユーロコート1997カンファレンスシリーズ(ページ505-515)の507ページにあるベンバンレイバン(Ben Van Leeuwen)による「高硬度水酸化アクリル樹脂及び厳密に制御された分子量(High Solids Hydroxy Acrylics and Tightly Controlled Molecular Weight)」という文献中に提示されている。

【0135】

この平均官能性F(OH)は以下の方程式

$$F(OH) = \frac{OH \text{ 数} * Mn}{56100}$$

を用いて算出される。ここで、

- F(OH)は水酸基中の平均官能性を表し、
- OH数はポリマ1グラム当たりのKOH(水酸化カリウム)のmgで表した水酸基の値を表し、
- Mnはポリマの平均分子量数を表し、それはゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって測定された標準ポリスチレンと比較することで決定される。

【0136】

発明の組成物中で用いられるポリエステルポリオールの平均分子量数は、一般に500から10000の間、好ましくは600から4000の間である。

【0137】

特殊な場合は、被覆に高度の硬さを付与するポリオール又はポリアクリルポリオールの混合物も用いられるであろう。これらのポリオールは、「硬い」又は「可撓性」であり、それはこの「硬い」性質のために芳香族の及び/又は脂環性の及び/又は高度に分岐した

特徴をそれぞれ有するモノマが用いられるか、及び「可撓性の」性質のためにほぼ親油性の性質を有するモノマが用いられるかによる。

【0138】

アクリルポリオール合成も当業者にとって周知であり、その合成に関する更なる情報が上記の文献から収集されるであろう。

【0139】

アクリルポリオールの平均分子量数は、一般に134から50000の間、好ましくは500から25000の間、有益には1000から15000の間である。

【0140】

水酸基含有量は、一般にポリマ1グラム当たり10から750mgのKOH、好ましくはポリマ1グラム当たり15から500mgのKOHである。

【0141】

アクリルポリオールの例については上記のロドコート97 (RHODOCOAT97) の文献の515ページが参照され、それはわずかなアクリルポリオールの特徴を記載しているが、これらの例はいかなる限定も伴わない。

【0142】

一般に直鎖ポリオールよりも高い官能性を特徴とする多分岐したポリオールも、これらの生成物はその高い粘度を考慮すると好適でないにもかかわらず、用いられるであろう。

【0143】

構造化された又はブロック化されたポリオールも、性質の区分化効果が望まれる場合は用いられるであろう。しかしながら、一般により高価なこれらの生成物は、単に特別な性質を提供するために用いられる。これらの化合物の例には、レオロジ剤又は色素の分散を補助する薬剤が含まれる。

【0144】

一般に本発明の目的のためには、イソシアネート基/可動性水素基の比率が1.5から0.5の間、好ましくは1.2から0.8の間である。特に、可動性水素化合物がポリオールである場合、イソシアネート基/水酸基の比率が1.5から0.5の間、好ましくは1.2から0.8の間である。

【0145】

本発明に基づく組成物は、メラミンホルモル及び/又はウレアホルモル及び/又はベンゾグアナミンホルモル型のアミノプラスチック若しくはアミノプラスト型樹脂も含む。これらのポリマは周知であり、その合成に関する詳細は上記の文献、特にストイ及びフレイターグによる著書のチャプタ6.2、ページ102に示されている。

【0146】

これらのアミノプラスト樹脂は、特に100から180の温度でポリウレタンネットワークのウレタン基と反応し、それは事前に加熱炉内において解放されたイソシアネート基がポリオールの水酸基、又はポリオール若しくはポリイソシアネートによって任意に支持される真正のカルバメート基 ($R-O-C(=O)-NH_2$) と反応することによる架橋反応の間に生成又は形成される。

【0147】

これらメラミンと真正のウレタン又はカルバメート基 ($R-O-C(=O)-NH_2$) との架橋反応は既知の反応であり、それはパラ-トルエンスルホン酸又はナフタレンスルホン酸を例とする強酸、又は潜在的形態のこれらの酸性触媒、すなわちこれらの強酸の三級アミン塩によって通常は触媒される。これらアミノプラスト樹脂及びそれらの合成に関するより詳細な情報のために、上記の文献が参照されるであろう。

【0148】

本発明に基づく被覆組成物中に一つ以上のアミノプラスト樹脂が存在することが、ベスコートの形成に特に有益であり、これは発明の範囲から除外されないにも関わらず、トップコートには通常は必要ない。

【0149】

10

20

30

40

50

これ以前に示されたように、発明に基づく組成物は、それらが適用される基材に硬度及び耐チップング性の特筆すべき性質を付与し、それは特にプライミングレイヤ用に硬化剤として金属の基材、例えばアルミニウム及び特にステンレス鋼、又はプラスチック素材の基材に適用される場合である。発明に基づく被覆組成物の更なる利点は、基材が欠点となる他の性質を伴わずにこれ以前に開示された注目すべき性質を有することである。

【0150】

従って得られた被覆は、特に化学及び/又は生物学的侵襲に対して抵抗性であり、それらがそうであるべきような時は、動物の排泄物、特に鳥の糞に対して特に抵抗性である。

【0151】

これらの改良された被覆性質を得るために、以下の条件、

- a) [任意に一時的及び/又は永続的にマスクされた(ポリ)イソシアネート]/[一組の樹脂(ポリエステル、アミノプラスト及びマスクされた(ポリ)イソシアネート)]の重量比が、重量で5から80%、好ましくは重量で10から60%、有益には重量で15から40%であり、
- b) 界面活性剤/任意に一時的及び/又は永続的にマスクされたポリイソシアネートの重量比が、0.1から20%、好ましくは0.25から10%、有益には0.50から8%であり、
- c) イオン性界面活性剤が用いられる時、イオン性界面活性剤の中性化の度合いが、半中性化から完全な中性化の間である、
- の一つ、二つ又は三つが好ましく遵守される。

【0152】

特に改修の用途において、界面活性剤添加物とポリイソシアネートとの相乗効果による抗チップング性質における改善が見られ、前記ポリイソシアネートは高いイソシアネート官能性、一般に2.5%より大きい、特に3.5%より大きい、を有するヘキサメチレンジイソシアネートをベースとした親油性構造を有する(ポリ)イソシアネート化合物から好ましく選択される。

【0153】

発明はこれ以前に定義された多層被覆の調製用プロセスにも関連しており、それはこれ以前に開示され、改良された硬度及び耐チップング性を有する少なくとも一つの(ポリ)イソシアネート化合物を有する。

【0154】

プロセスはこの分野において周知の従来式の方法を用いて被覆の様々な成分を混合する段階を含み、様々な成分の粘度及び所望される被覆のタイプに応じて例えばミキサ、ニーダ、グラインダを例とする従来式のミキサを用いて行われるであろう。しかしながら、混合は被覆の適用の直前、又は使用準備の配合の状態(一成分配合又は1K配合)で行われるであろうことが理解されるであろう。

【0155】

更に、被覆配合の二つ又は三つの成分のみの分離したプレミックスを行うことは、使用の直前に二つ又は三つのプレミックス(2K又は3K配合)を行うことよりも有益であろう。

【0156】

本発明の場合、1K型の配合、すなわち被覆配合の前述した全ての成分を含み、使用する準備ができている配合が好まれる。

【0157】

しかしながら、界面活性剤又は界面活性剤の混合物は、マスク剤によるイソシアネート基のマスク反応の好ましくは前、間又は後に(ポリ)イソシアネート組成物へと導入されることが認識されるべきである。

【0158】

しかしながら、界面活性剤又は界面活性剤の混合物はポリウレタンの塗料組成物へ直接導入されるか、塗料の他の成分の一つ、すなわちポリオール、アミノプラスト樹脂、それ

10

20

30

40

50

が塗料の場合は一つの色素又は複数の色素、又は添加剤若しくは最終ポリウレタン組成物の他の成分と共に提供されるであろう。

【0159】

例えば、前記界面活性剤は任意に触媒と共にポリイソシアネート硬化剤へと導入されるであろう。配合の専門家である当業者は、界面活性剤を発明に基づく溶液状態の組成物を得るために導入する方法を決定することが出来るであろう。

【0160】

本発明はこれ以前に定義された組成物によって被覆された基材にも関する。その基材はあらゆる種類のものであり、通常はアルミニウム又は鉄鋼、特にステンレス鋼を例とする金属基材である。その基材は同様にプラスチック素材の基材、すなわち熱可塑性又は熱硬化性ポリマであり、任意に例えばガラスファイバ及びカーボンファイバなどを例とする補強充填材である充填剤を含むであろう。

10

【0161】

上述した被覆によって付与される性質のおかげで、被覆された基材は任意に折り曲げられ、形成され、プレスされるであろう。それ故に被覆された基材は優れた耐チップング性を有し、特にプラスチック素材の物質の場合は圧力、さらに高圧での洗浄にも優れた耐性を有する。

【0162】

発明を説明する実施例が以下の実験パートに示されているが、本発明をいかようにも限定するものではない。

20

【0163】

実験パート

主原料は市販の産業用化合物であるが、別途調製される界面活性剤の添加物を含むマスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合物は除かれる。

【0164】

マスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合物の合成に用いられるであろう開始剤は

- ・メチルエチルケトオキシム (MEKO)、
- ・ロダファック (登録商標) (RHODAFAC(R)) RE 610 界面活性剤、ロディアから販売されており、界面活性剤の性質を有し、リン酸モノエステルとポリオキシエチル化ノニルフェノール (polyoxyethylated nonylphenol) のジエステルによって構成されている製品、
- ・ロダファック (登録商標) RS 610 LN 界面活性剤、ロディアから販売されている製品であり、界面活性剤の性質を有し、リン酸モノエステルとポリオキシエチル化脂肪族アルコール (polyoxyethylated fatty alcohols) のジエステルから構成されている製品
- ・非イオン性化合物であり、2000の質量を有するポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル (POEG Me)、
- ・アルドリッチ (Aldrich) から販売されている三級アミンであるN, Nジメチルシクロヘキシルアミン (DMCHA)、
- ・トロネート (登録商標) (TOLONATE(R)) HD T HR 90 B、ロディアから販売されているn-酢酸ブチル中で90%の乾燥抽出 (D.E.) であるHDIベースのポリイソシアネート化合物であって、100グラムあたり0.413モルのNCO基であるNCO成分を有し、25、90% D.E. で約2000 mPa・sの粘度を有する化合物、
- ・トロネート (登録商標) HD T LV 2、ロディアから販売されている100%の乾燥抽出 (D.E.) であるHDIベースのポリイソシアネート化合物であって、100グラムあたり0.547モルのNCO基であるNCO成分を有し、25 で約600 mPa・sの粘度を有する化合物、
- ・トロネート (登録商標) D 2、ロディアから購入可能な製品であり、ソルベッソ (登録商標) 100 中において75%の乾燥抽出でマスクされたシクロ-イソシアヌレートME

30

40

50

K Oを有するH D Iベースのポリイソシアネート配合物である。潜在的なN C O成分は11.2%である。粘度は25 で約3250 m P a · sである。

【0165】

ポリイソシアネート硬化剤の合成

マスクされたポリイソシアネート硬化剤配合物の合成は以下の実施例において説明されている。様々なマスクされたポリイソシアネート硬化剤配合物の特徴が表1に示されている。

【0166】

実施例1：中性化された界面活性硬化剤溶液（トロネート（登録商標）D2を伴う硬化剤1）

98gのロダファック（登録商標）RE610が、機械式の攪拌機、クーラ及び測定用バイアルを備える四つの入口と二重のケーシングを有する反応器へと導入された。混合物は45に移行され、その後17グラムのN,N-ジメチルシクロヘキシルアミンが添加された。反応媒体は45で2時間攪拌され、その後室温まで冷却するために放置された。

【0167】

実施例2：マスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合物の合成（硬化剤2）

3045gのトロネート（登録商標）HDT HR90B、974.2gのソルベツソ（登録商標）100及び1095.6gのMEKOが、機械式の攪拌機、クーラ及び測定用バイアルを備えた二重のケーシングと三つのネックを有する反応器へと連続的に導入された。反応は発熱反応であり、温度は徐々に95まで上昇した。その後反応媒体は、80で2時間攪拌された。こうしてマスクされた生成物の粘度は25で6650 m P a · sであった。潜在的なN C Oの含有率は10.33%であった（潜在的な含有率は、約150まで加熱することによって還元可能なN C O基のモル数を表す）。

【0168】

そして、反応器に入れられたこの配合物1009gを取り、53.1gの実施例1の配合物（7.85gのDMCHAによって中性化された45.25gのロダファック（登録商標）RE610）及び17.7gのソルベツソ（登録商標）100が添加されることで、添加剤を含有するマスクされたポリイソシアネート硬化剤の約75%の乾燥抽出を有する配合物を得ることが出来た。

【0169】

実施例3及び4：マスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合（硬化剤3及び4）

手順は、実施例3用に（ロダファック（登録商標）RE610界面活性剤添加物/乾燥したマスクされたポリイソシアネートの）比率（1.45%）が変わっていること、及び実施例4用にロダファック（登録商標）RS610LN界面活性剤が3%の（ロダファック（登録商標）RE610界面活性剤添加物/乾燥したマスクされたポリイソシアネートの）比率で用いられたことを除いて実施例2のとおりであった。生成物の電荷及び特徴を明記している以下の表1が参照されるであろう。

【0170】

実施例5：マスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合物の合成（硬化剤5）

手順は、用いられるポリイソシアネート開始剤が購入可能なトロネート（登録商標）HDT LV2であり、（100%の乾燥抽出において界面活性剤/マスクされたポリイソシアネートの）比率が5.98であったことを除いて実施例2のとおりであった。

【0171】

2616gのトロネート（登録商標）HDT LV2、1289.2gのソルベツソ（登録商標）100及び1251.8gのMEKOが、機械式の攪拌機、クーラ及び測定用バイアルを備える二重のケーシング及び三つのネックを有する反応器へと連続的に導入された。反応は発熱反応であり、温度は徐々に90まで上昇した。その後、反応媒体は80で2時間攪拌された。このようにマスクされた生成物の粘度は25で6650 m P a · sであった。潜在的なイソシアネート基の含有率は11.72%であった（潜在的

10

20

30

40

50

な含有率は、約 150 まで加熱されることによって復元可能であるイソシアネート基のモル数を表す)。

【0172】

その後、反応器に導入されたこの配合物から 1009 g が取られ、53.1 g の実施例 1 の配合物 (7.85 g の DMCHA によって中性化された 45.25 g のロダファック (登録商標) RE 610) 及び 17.7 g のソルベッソ (登録商標) 100 が添加されることによって、添加剤を含有するマスクされたポリイソシアネート硬化剤の約 75% の乾燥抽出を有する配合を得ることが出来た。

【0173】

実施例 6 : マスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合 (硬化剤 6)

手順は実施例 5 のとおりだが、より小さい界面活性剤 / マスクされたポリイソシアネートの比率を用いた (表 1 参照)。

【0174】

実施例 7 : マスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合 (硬化剤 7)

手順は実施例 2 のとおりだが、イオン性界面活性剤が非イオン性界面活性剤である P O E G Me に置き換わった。

表 1

界面活性剤存在下におけるマスクされたポリイソシアネート硬化剤の配合

配合	1	2	3	4	5	6	7
100%乾燥抽出における界面活性剤/マスクされたポリイソシアネートの比率 %	6	5.98	1.45	3	5.98	3.42	3.5
成分 (gでの量)							
トロネート (登録商標) HDT HR 90 B		600.7	595.3	595.3			595.3
トロネート (登録商標) HDT LV 2					511.8	520.5	
MEKO		216.1	214.2	214.2	244.9	249	214.2
トロネート (登録商標) D2 (75% D.E.)	1009						
ロダファック (登録商標) RE 610	45.25	45.25	10.82		45.25	22.41	
ロダファック (登録商標) RS 610 LN (DV 6175)				22.5			
POEG Me							26.3
DMCHA	7.85	7.85	1.88	3.8	7.85	3.89	
ソルベッソ (登録商標) 100	17.7	192.1 + 17.7	190.5 + 4.1g	190.5 + 4.1g	252.2 + 17.7	256.5 + 8.7	190.5 + 8.7

配合の記述

ポリオール : UCB・サーフェス・スペシャリティーズ (UCB Surface Specialities) から販売されているバイアルキド (登録商標) (Vialkyd(R)) AN 927 / 70 X 及びバ

イアルキド（登録商標）VAN 6138 / 80X

アミノプラスチック樹脂：UCB・サーフェス・スペシャリティーズから販売されている

マプリナル（登録商標）(Maprenal(R)) MF 980 / 62B

表 2

抗チッピングOEMプライマ用配合 1

ベース配合 の成分	量	グループ	販売元
パート 1			
バイアルキド (登録商標) AN 927/70X	22.45	硬質 ポリエステル樹脂	UCB・サーフェス ・スペシャルティーズ
クロノス (登録商標) 2310	13.55	色素 (TiO ₂)	クロノス
ブランク・フィクス ・マイクロ	18.50	充填材	ザハトーレンベン ・ケミー
スペシャル・ ブラック SP 4	0.05	黒色色素	デグサ
アエロジル (登録商標) R 972	0.30	レオロジ添加物 (焼成シリカ)	デグサ
イルコジェル (登録商標) 905	0.20	(カルシウムベースの) レオロジ添加物	ザ・ルブリゾール・ コーポレーション
ブチルジグリコール	2.10	溶媒	
BYK (登録商標) -358 N	0.60	展着剤	ビックケミー
アディトール (登録商標) VXL 6212	0.20	湿潤及び分散剤	UCB・サーフェス ・スペシャルティーズ
メトキシプロピル アセテート	0.20	溶媒	

10

20

30

混合物はボールミルを用いて、織度 9（ノース（NORTH）ゲージ）が達成されるまで粉碎され、その後にはパート 2 が添加される。

40

パート 2			
ソルベッソ (登録商標) 100	10.50 g	溶媒(アルキル ベンゼン画分)	エクソンモービル・ ケミカル
エクサル (登録商標) 13	2.50 g	抗ピンホール剤 (イソトリデカノール)	エクソンモービル・ ケミカル
バイアルキド (登録商標) AN 903/70 EPAC	9.60 g	可撓性 ポリエステル樹脂	UCB・サーフェス ・スペシャルティーズ
マプリナル (登録商標) MF 980/62 B	5.55 g	ベンゾグアナミン	UCB・サーフェス ・スペシャルティーズ

10

試験に供される 発明のマスクされた ポリイソシアネート 硬化剤配合物	13.50 g	マスクされブロック化 された添加剤包含 ポリイソシアネート	ロディア PPMC
アディトール (登録商標) XL 480	0.20 g	展着剤	UCB・サーフェス ・スペシャルティーズ
	100.00 g		

20

配合物の特徴

乾燥抽出物	約 68%
用いた樹脂の重量比	ポリエステル/ベンゾグアナミン/ブロック 化ポリイソシアネート:62.3/9.6/28.1
結合剤に対する色素の比率	90 / 100 = 0.90
適用粘度	28秒FF4, 23°C
希釈	70秒FF4, ソルベッソ(登録商標)100を用いて 28秒FF4, キシレン/酢酸ブチル(40/60)を用いて

30

40

* F F 4 : フォード画分 (Ford Fraction) 4

【 0 1 7 5 】

試験される抗チップング O E M プライマの調製

反応器に添加される物はパート 1 のすべての成分であり、それらは織度 9 (ノースゲージ) が得られるまでボールミルを用いて粉碎された。パート 2 の成分がその後に添加され、全ての成分が混合された。

【 0 1 7 6 】

その後に配合物は保存サポートに適用された。

【 0 1 7 7 】

被覆の生成

50

被覆は、取引先ブランド製造（OEM）の被覆の調製のために標準的な条件下において生成され、配合物は空圧式ガンを用いて適用された。

【0178】

適用のための条件がこれ以降で説明される。

【0179】

用いられるサポートは、前処理された標準的な「オフレディ（Offredy）」タイプのプレート用被覆の形態であり、そのプレートはプレートの参照EC090190DB PP1を有するPP1電気泳動処理によって覆われていた。

【0180】

試験されるプライマの配合が、空圧式ガンを用いてこのプレートに適用された。適用の後に、急速な（瞬間的な）蒸発が室温で10分間行われ、その後に加熱炉での加熱が150で30分間行われた。プライマの厚みは30から35マイクロメートル（ μm ）であった。

10

【0181】

加熱及び冷却の後に、購入可能な灰色のアルミニウムPSA溶媒ベース（PE/MEL/CAB）、PPG参照、が空圧式ガンを用いて適用された。適用の厚みは約15 μm であった。瞬間的な蒸発がその後に室温で10分間行われ、その後に標準的なカーワニス、PSA用のバーニッシュ（Varnish）（ASRY/MEL/Crosslinker）HTR3000PPG参照、がウェット-オン-ウェットで適用された。適用の厚みは約40 μm であった。

20

【0182】

室温での10分間の瞬間蒸発の後に、加熱炉での加熱が140で30分間行われた。

【0183】

その後に、被覆が室温で一日放置された後に、被覆の性質が測定された。

【0184】

物理化学的性質

様々なシステムを用いて得られる被覆の性質を特徴付ける物理化学的な測定は以下の通りである。

- ペルソー（Persoz）硬度：振子硬度測定が試験されるポリマ化フィルムに対して行われた。

30

- キシレンによる柔軟化：測定が試験されるポリマ化フィルムに対して行われた。

- 耐チップング性：PSA法第D24 1312を用いた。

- 耐衝撃性測定：エリクセン延伸法及び標準的なASTM ISO6212を用いた。

【0185】

基材上のフィルムの厚さは系統的に観測された。

【0186】

結果：

発明の配合が、比較コントロールとして知られる、界面活性剤添加物を含まない既に最適化された標準配合と比較された。

【0187】

様々な試験の結果が以下の表3に纏められている。

40

配合	プライマ の厚さ (μm)	ペルソー 硬度 (s)	キシレン 軟化	エリクセン 延伸法 (mm)	衝撃耐性 ISO 6212 (cm, kg)	OEM グリッティング D24 1312 目標比率:<2	改修 グリッティング D24 1312 目標比率:<3
比較 コントロール トロネート D2	32	138	0	7.8	6	2	2
CMI 1630A 配合 1	33	157	1	7.4	6	1-2	1-2
CMI 1628A 配合 2	34	168	0	7.8	10	1	2
CMI 1628C 配合 3	33	169	0	7.0	4	2	1
CMI 1628E 配合 4	33	157	1	6.8	6	1-2	3
CMI 1629A 配合 5	33	129	0	7.2	4	1	3
CMI 1629B 配合 6	33	148	1	7.3	6	1	3

10

20

* 0 : 全く軟化しない、1 : 軟化、2 : フィルムの崩壊

【0188】

得られた結果に関する結論

1、コントロールと比較すると、界面活性剤添加物のマスクされたポリイソシアネート硬化剤配合、従って1K塗装配合への添加は、ペルソー硬度において20秒より平均的に大きい増加を可能にする(配合1、2、3、4、6及び比較用配合)。

30

2、用いられたポリイソシアネートの性質に関わらず、マスクされたポリイソシアネート硬化剤配合、従って1K塗装配合への界面活性剤添加物の添加は、取引先ブランド製造者の耐チップング性を改善できる。実際に、発明の全ての被覆は、コントロールの被覆より優れていることが見出された。

3、界面活性剤ロダファック(登録商標)RE610は、同じブロック化されたポリイソシアネート開始剤として界面活性剤ロダファック(登録商標)RS610LNより僅かに優れている(配合3及び4の比較)ことが見出された。

4、改修している間に、特定のシステムが最適化された比較のコントロールより抗チップング性質に関して少なくとも同等、又は優れてさえいることが見出された(配合1、2、3)。取引先ブランド製造者の抗チップング性質に関して既に優れているこれらの配合は優れたレベルの性能を有するシステムを構成する。

40

【0189】

界面活性剤添加物及びマスクされたポリイソシアネートの特に有益な相乗効果が、これらのシステムから理解されるであろう。

【0190】

この効果は、OEMでの適用における塗装、特にコイル及び缶の被覆に用いられる。

【手続補正書】

【提出日】平成20年2月28日(2008.2.28)

【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 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 1 1】

水 / [(ポリ)イソシアネート + 界面活性剤]の重量比が 0 から 1 0 %、好ましくは 0 から 5 %、有益には 0 から 1 % になるような量の水を含む請求項 1 0 に記載の組成物

。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/FR2005/003197
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D175/04 C08G18/54 C08G18/80 C08K5/521		
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) C09D C08G		
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.
X	EP 1 074 590 A (WOLFF WALSRODE AG) 7 February 2001 (2001-02-07) paragraph [0008] - paragraph [0019] examples 1,2 paragraph [0029] - paragraph [0032]	1,7,10, 18, 24-26, 31,37-39
X	DE 197 25 507 A1 (ECKARD ZUELCH GMBH + CO. LACKFARBENFABRIK, 37520 OSTERODE, DE; ECKARD) 24 December 1998 (1998-12-24) page 2, line 3 - page 3, line 14 example 1 ----- -/--	1,7,10, 31-33,39
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 April 2006		Date of mailing of the international search report 26/04/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/FR2005/003197

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/05861 A (RHODIA CHIMIE; GRANIER, VINCENT; CHARRIERE, EUGENIE) 25 January 2001 (2001-01-25) cited in the application page 1, line 1 - page 10, line 14 page 22, line 1 - page 23, line 10; examples 1,2 page 15, line 11 - page 20, line 2 -----	1,4, 6-10, 18-34, 37-39
A	US 2001/018537 A1 (BERNARD JEAN-MARIE ET AL) 30 August 2001 (2001-08-30) paragraph [0001] - paragraph [0115] claims 1,19,23; example 1 -----	1-39
A	FR 2 243 983 A (VEBA CHEMIE AG,DT; VEBA CHEMIE AG) 11 April 1975 (1975-04-11) page 2, line 11 - line 38 page 5, line 13 - page 6, line 4 example 1 -----	1-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2005/003197

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1074590	A	07-02-2001	AT 266066 T	15-05-2004
			BR 0003356 A	13-03-2001
			CA 2314687 A1	04-02-2001
			DE 19936634 A1	15-02-2001
			DK 1074590 T3	30-08-2004
			ES 2220298 T3	16-12-2004
			JP 2001049163 A	20-02-2001
			TR 200002274 A2	21-03-2001
			TW 546356 B	11-08-2003
			US 6509396 B1	21-01-2003
DE 19725507	A1	24-12-1998	NONE	
WO 0105861	A	25-01-2001	AU 6578100 A	05-02-2001
			FR 2797204 A1	09-02-2001
US 2001018537	A1	30-08-2001	NONE	
FR 2243983	A	11-04-1975	CA 1043489 A1	28-11-1978
			DE 2346818 A1	17-04-1975
			GB 1487563 A	05-10-1977
			IT 1021433 B	30-01-1978
			JP 50076135 A	21-06-1975
			JP 58004068 B	24-01-1983
			NL 7412297 A	20-03-1975

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		Demande internationale n° PCT/FR2005/003197
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D175/04 C08G18/54 C08G18/80 C08K5/521		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 074 590 A (WOLFF WALSRODE AG) 7 février 2001 (2001-02-07) alinéa [0008] - alinéa [0019] exemples 1,2 alinéa [0029] - alinéa [0032]	1,7,10, 18, 24-26, 31,37-39
X	DE 197 25 507 A1 (ECKARD ZUELCH GMBH + CO. LACKFARBENFABRIK, 37520 OSTERODE, DE; ECKARD) 24 décembre 1998 (1998-12-24) page 2, ligne 3 - page 3, ligne 14 exemple 1 ----- -/-	1,7,10, 31-33,39
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 11 avril 2006		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/04/2006
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Neugebauer, U

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2005/003197

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01/05861 A (RHODIA CHIMIE; GRANIER, VINCENT; CHARRIERE, EUGENIE) 25 janvier 2001 (2001-01-25) cité dans la demande page 1, ligne 1 - page 10, ligne 14 page 22, ligne 1 - page 23, ligne 10; exemples 1,2 page 15, ligne 11 - page 20, ligne 2 -----	1,4, 6-10, 18-34, 37-39
A	US 2001/018537 A1 (BERNARD JEAN-MARIE ET AL) 30 août 2001 (2001-08-30) alinéa [0001] - alinéa [0115] revendications 1,19,23; exemple 1 -----	1-39
A	FR 2 243 983 A (VEBA CHEMIE AG,DT; VEBA CHEMIE AG) 11 avril 1975 (1975-04-11) page 2, ligne 11 - ligne 38 page 5, ligne 13 - page 6, ligne 4 exemple 1 -----	1-39

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2005/003197

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1074590	A	07-02-2001	AT 266066 T	15-05-2004
			BR 0003356 A	13-03-2001
			CA 2314687 A1	04-02-2001
			DE 19936634 A1	15-02-2001
			DK 1074590 T3	30-08-2004
			ES 2220298 T3	16-12-2004
			JP 2001049163 A	20-02-2001
			TR 200002274 A2	21-03-2001
			TW 546356 B	11-08-2003
			US 6509396 B1	21-01-2003
DE 19725507	A1	24-12-1998	AUCUN	
WO 0105861	A	25-01-2001	AU 6578100 A	05-02-2001
			FR 2797204 A1	09-02-2001
US 2001018537	A1	30-08-2001	AUCUN	
FR 2243983	A	11-04-1975	CA 1043489 A1	28-11-1978
			DE 2346818 A1	17-04-1975
			GB 1487563 A	05-10-1977
			IT 1021433 B	30-01-1978
			JP 50076135 A	21-06-1975
			JP 58004068 B	24-01-1983
NL 7412297 A	20-03-1975			

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 8 K	5/00	(2006.01)	C 0 8 K	5/00	
C 0 9 D	161/28	(2006.01)	C 0 9 D	161/28	
C 0 9 D	161/32	(2006.01)	C 0 9 D	161/32	
C 0 9 D	5/00	(2006.01)	C 0 9 D	5/00	D
C 0 9 D	161/24	(2006.01)	C 0 9 D	161/24	
C 0 9 D	161/30	(2006.01)	C 0 9 D	161/30	
C 0 9 D	161/20	(2006.01)	C 0 9 D	161/20	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, 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, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J034 BA03 BA07 DA01 DA05 DA07 DA08 DC50 DF01 DP18 HA06
 HA07 HB06 HB07 HB08 HB09 HC03 HC12 HC17 HC22 HC44
 HC46 HC61 HC64 HC67 HC71 HD03 HD04 HD05 HD07 HD12
 JA03 JA15 MA24 QC01 RA07
 4J038 DA162 DA172 DA192 DG041 DG071 DG081 DG091 DG261 JC13 JC20
 KA03 KA04 KA09 MA15 NA11 PA07 PA19 PB07 PC02 PC08