

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5563195号
(P5563195)

(45) 発行日 平成26年7月30日 (2014. 7. 30)

(24) 登録日 平成26年6月20日 (2014. 6. 20)

(51) Int.Cl. F I
B05D 7/24 (2006.01) B05D 7/24 303Z

請求項の数 26 (全 100 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-551517 (P2007-551517) (86) (22) 出願日 平成18年1月20日 (2006. 1. 20) (65) 公表番号 特表2008-528247 (P2008-528247A) (43) 公表日 平成20年7月31日 (2008. 7. 31) (86) 国際出願番号 PCT/AU2006/000070 (87) 国際公開番号 W02006/086828 (87) 国際公開日 平成18年8月24日 (2006. 8. 24) 審査請求日 平成21年1月20日 (2009. 1. 20) (31) 優先権主張番号 60/646, 204 (32) 優先日 平成17年1月21日 (2005. 1. 21) (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(73) 特許権者 590003283 コモンウェルス サイエンティフィック アンドインダストリアル リサーチ オー ガナイゼーション オーストラリア オーストラリアン キャ ピタル テリトリー キャンベラ ライム ストーン アベニュー (番地なし) (73) 特許権者 507244921 ザ ボーイング カンパニー アメリカ合衆国, ワシントン 98108 , シアトル, イースト マージナル ウェ イ サウス 7755 (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質物質を用いる活性化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上の有機コーティングを活性化させて以後の有機コーティング及び/又は接着剤、シーラント、ピンホール充填剤、及び圧着デカール又はロゴから選択される他のものとの接着性を高める方法であって、前記有機コーティングに活性化処理剤を塗布することを含み、この活性化処理剤が、溶媒及び表面還元、表面交換、エステル交換、又は光に誘発される表面改質を容易にする改質物質、及び所望の添加剤からなり、前記表面還元を容易にする改質物質が水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、水素化ホウ素カルシウム、及びそれらのアルコキシ、アセトキシ、及び/又はアミノ誘導体；シアノ水素化ホウ素ナトリウム、ボラン及びボラン錯体；水素化リチウムアルミニウム；ジイソブチル水素化アルミニウム；水素化カルシウム；水素化ナトリウム；ナトリウムビス(2-メトキシエトキシ)水素化アルミニウム；及びセレクトライド類、から選択される還元剤であり、前記表面交換もしくはエステル交換を容易にする改質物質がアルキルチタネート、アルキルチタネートキレート、アルキルジルコネート、アルキルジルコネートキレート、又はそれらの組み合わせであり、前記光に誘発される表面改質を容易にする改質物質がフリーラジカル重合開始剤、又はフリーラジカル重合開始剤と第三級アミン及び/又はモノ又は多官能性不飽和分子種の組み合わせであり、前記添加剤がレオロジー改質剤、ジカルボン酸のエステルもしくはグリコールエーテルである成膜剤、湿潤剤、界面活性剤、分散剤、発泡防止剤、腐食防止剤、安定化剤、平滑化剤、顔料、色素、及びルイス酸から選択される、方法。

【請求項 2】

前記表面交換もしくはエステル交換を容易にする改質物質が、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラエチルチタネート、トリエタノールアミンチタネートキレート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、及びトリエタノールアミンジルコネートキレートから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記表面交換もしくはエステル交換を容易にする改質物質が、テトラ-n-プロピルチタネート又はテトラ-n-プロピルジルコネートである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記フリーラジカル重合開始剤は可視光で活性化される重合開始剤である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記可視光で活性化される重合開始剤が、カンファーキノンとその誘導体；ベンゾフェノンとその誘導体；ジエチルアミノベンゾフェノン；及びフェニルフォスフィンオキシド誘導体から選択される、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記第三級アミン物質が、N,N-ジメチルトルイジン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、メチルイミダゾール、N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、及びN,N,N',N'-テトラメチルフェニレンジアミンから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記多官能性不飽和分子種が、アクリレート、メタクリレート、及びアクリルアミドから選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記改質物質が、溶媒と改質物質を合わせた全重量を基準として0.001%を超える量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記改質物質が、溶媒と改質物質を合わせた全重量を基準として0.01%～20%という量で存在する、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記改質物質が、その構成成分からその場で調製される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記溶媒が有機溶媒及び水から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記溶媒が、アルコール、エーテル又はこれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記有機溶媒が、エステルをベースとする溶媒、ケトン類、アルコール類、エーテル類、アミド類、芳香族、及びハロゲン化溶媒から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 14】

前記溶媒が、酢酸エチル、酢酸エトキシエチル、酢酸イソプロピル、第三級酢酸ブチル、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルエチルケトン、エタノール、メタノール、エトキシエタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、第三級ブタノール、第二級ブタノール、エチレングリコール及びプロピレングリコール、及びそのC₁₋₆アルキルエーテル、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリジノン；及び水から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 15】

前記溶媒が、ジプロピレングリコールジメチルエーテル；第三級酢酸ブチル；ジプロピレングリコールジメチルエーテル；イソプロピルアルコール、メタノール、イソブタノール、第二級ブタノール、第三級ブタノール、エトキシエタノール及びノ又はエチルヘキサ

10

20

30

40

50

ノール；エチレングリコールモノメチルエーテル：エタノール、メタノール、エトキシエタノール及びノ又はイソプロパノール；ジプロピレングリコール - モノメチルエーテル、ジプロピレングリコール - モノブチルエーテル、及びノ又はジプロピレングリコール；組み合わせ、テトラヒドロフラン：トリグリム；テトラヒドロフラン：ジプロピレングリコールジメチルエーテル；メチルエチルケトン：エトキシエチルアセテート；メチルアミルケトン：エトキシエチルアセテート；N-メチルピロリジノン：酢酸エチル；酢酸エチル：ベンジルアルコール；ジプロピレングリコールジメチルエーテル：ポリエチレン；及びメチルプロピルケトン：メチルエチルケトンの組み合わせである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

10

前記溶媒がジプロピレングリコールジメチルエーテルとイソプロパノールの組み合わせである、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記溶媒が、溶媒と改質物質を合わせた全重量を基準として、99.999%未満の量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記溶媒が、溶媒と改質物質を合わせた全重量を基準として、80%～99.99%の量で存在する、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記添加剤が、溶媒、改質物質及び添加剤を合わせた全重量を基準として、10%未満の量で存在する、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 2 0】

前記溶媒、改質物質、及び存在する場合添加剤が、同時に、順次、又は別々に塗布される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記溶媒、改質物質、及び存在する場合添加剤が、活性化処理剤という形で同時に塗布される、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記溶媒、改質物質、及び存在する場合添加剤が、スプレー、ブラシ、ディップ、ナイフ、ブレード、ホース、ローラー、ワイパー、カーテン、フラッド、フロー、ミスト、ピペット、又はそれらの組み合わせによって塗布される、請求項 1 9 に記載の方法。

30

【請求項 2 3】

前記有機コーティングが、ポリウレタン、エポキシ、ポリエステル、ポリカーボネート、及びノ又はアクリルコーティングである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

過剰な溶媒及びノ又は改質物質が、溶媒又は水によるゆすぎ；ドライ、水又は溶媒によるワイピング；空気又はガスナイフ；真空作用；スキージー；及びノ又は自然又は強制対流蒸発によって除去される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

活性化されたコーティングを有し、以後のコーティング及びノ又は接着剤、シーラント、ピンホール充填剤、及び圧着デカル又はロゴから選択される他のものに対する該コーティングの接着性が、請求項 1 に記載の方法によって高められている基板。

40

【請求項 2 6】

前記基板が、金属、複合材料、プラスチック、エラストマー、又はガラス、ウッドもしくは布を含む材料である、請求項 2 5 に記載の基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機コーティングを活性化する方法、活性化されたコーティングを有する被膜基板、及び有機コーティング活性化処理剤に関する。特に、この活性化方法は、それ以

50

後のコーティング層及び/又は他のものへの有機コーティングの接着性を改善する。

【背景技術】

【0002】

有機コーティングは、一般に、材料表面を、偶発的な損傷、摩耗、化学的腐食、及び環境的な又は使用中の劣化から保護するために用いられる。有機コーティングはまた、物体又はコンポーネントの美観及び/又は光学的性質を高めるために用いられる。

【0003】

多くのコーティングの表面特性は、乾燥、硬化、及び/又は老化によって劇的に変化し、個別成分の化学のみに基づいて予測されるより不活性になる。この現象は、部分的にコーティングに化学的耐性、衝撃強度、耐摩耗性、及び耐久性を付与するが、新たなコーティング層を塗布する場合、特に予め定められた再塗布期限内に塗布されない場合、そのプロセスを面倒なものにする。同じ問題は、他のものを、例えばシーラント、ピンホール充填剤、サーフェーサー、感圧接着剤などで貼付されるデカールやロゴなど、をこのコーティングに塗布又は貼付する場合にも起こる。追加のコーティング層及び/又は他のものを塗布又は貼付する必要がある場合、再塗布又は貼付手順を実行する前に、一般にコーティングの機械的研磨又は剥離工程が必要である。

10

【0004】

航空機コーティングという特定の例では、周知のように、許容される再塗布期限よりも老化した層の上に新しいコーティングの層が塗布された場合、その接着性は必要な使用性能条件を満たさない。許容される期限は、周囲条件の下で数日というオーダーであったり、又は高温あるいは極端な湿度条件の下では数時間というオーダーであったりする。いったん再塗布期限を超えると、航空機に新たなコーティング層を塗布するための標準手順として老化したコーティングを機械的に研磨することが必要になる。

20

【0005】

化学的剥離も機械的研磨も限界がある。機械的研磨は労働集約的であり、再現性にばらつきがあり、作業がきわめて反復的かつ振動的な性質のものであるために人間工学的にコストが高くなる。したがって、それ以後のコーティング層又は他のもの、例えば接着剤、シーラント、充填剤、ステッカーなど、に対する老化した又は不活性な工業的有機コーティングの接着性を高めるための表面処理方法を開発することが切実に必要である。

【0006】

コーティング製造業者は、例えば、金属構造のプライマーコーティング及び化成皮膜を化学的ストリッピング剤から保護するバリア層及び中間コートを開発して皮膜ストリッピングの手順を改良する方法を開発している(US 6,217,945)。この手順によってインフラストラクチャーの作動停止時間の量は減るけれども、新しいコーティング層を許容される接着性で受け入れる表面を得るためには、やはりペイントの除去が必要である。

30

【0007】

Haack (Surface and Interface Anal., (2000), 29, p329) は、UVライトを用いてオゾンを発生して自動車のポリウレタンコーティングの相互作用を研究した。TiO₂を組み込んだペイント調合物をH₂O₂とUVライトにさらしたときに接着性の改善と水接触角の減少という点で期待もてる結果が生まれた。しかし、この戦略には明らかに実際面で問題があり、特に腐食されやすい区域での応用と大きな表面の処理に関して商業的に生き残るには問題がある。また、職業的な健康と安全の問題もあって、商業的な応用にはあまり適さない。

40

【0008】

生物学の分野で、Parkら(Biomaterials, (1998), 19, p51) は、表面ウレタンNH基を用いてポリウレタンゴムに化学分子種を移植し、Levyら(Biomaterials, (2001), 22, p2683) は、強い塩基を用いて表面ウレタンNHプロトンを除去して求核移植反応を加速させた。どちらの戦略も有機コーティングを活性化するには不適當である。第一の戦略の化学反応速度は遅すぎて実用的でない、特に、これらのコーティングの低い表面エネルギーと結合に対する活性の低さを考えると、ウレタンNH基は、空気-コーティング界面の方に

50

配向されない可能性がある。第二の戦略による非常に強い塩基の使用は、既存のペイント層を劣化させ、新しいコーティングが接着するのに機械的に弱い土台を生ずる可能性がある。さらに、後者の戦略はまた、腐食の問題や健康と安全の問題があって、大きな面積を活性化する場合には許容できない。

【0009】

生物学分野の他の戦略は、フリーラジカル法を用いて分子を生物医学的なポリウレタン表面に移植するものである (Matuda et al. J. Biomed. Res., (2002), 59, p386; Eaton et al., Biomaterials, (1996), 17, p1977)。商業的には生き残ることができるが、この戦略の主な難点は、基板の実際の移植の促進にある。

【0010】

Polymer Engineering & Science (1978), 18, p844及びJ. Applied Polymer Science (1994), 51, p675に記載されているような制御された解糖又はアミノ分解は、室温で反応速度が非常に遅く、したがって、実用的でない。ジメチルホスフォネートなどの反応試薬の使用 (Polymer Degradation and Stability, (2000), 67, p159) も、きわめて毒性が強く、室温では作用がきわめて遅いので不適當である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上で開示された戦略は、追加のコーティング及び/又は他のものに対する老化した又は不活性有機コーティングの接着性を高める表面処理を開発するの必要に十分に答えていない。商業的な生き残りの可能性、健康と安全の問題、十分な反応速度、小さな表面積と大きな表面積への応用可能性などの問題が残っており、それらを解決する必要がある。

【0012】

本明細書で生物学分野における以前の刊行物を参照する場合、そのような参照は工業及び建築のコーティング分野への応用が公知であることを認めたものではないということは言うまでもない。

【課題を解決するための手段】

【0013】

このたび我々は、穏やかな反応試薬と条件を用いて有機コーティングを活性化して、その後の同じ又は異なるタイプのコーティング層、及び/又は他のものへの接着性を、コーティングの完全性を損なうことなく改善できる方法を見出した。老化したコーティングが塗布期限を超えて層の上に新しいコーティング層を塗布したときに使用性能基準を満たさなくなった場合にそれを活性化するプロセスは、また、再活性化と呼ばれる。活性化と再活性化は交換できる形で用いられる。

【0014】

この文脈で「穏やかな」という用語は、極端に腐食性、酸性、塩基性、又は毒性であると知られていない化学物質であって高度に規制された産業環境での使用に応用できる化学物質を指す。そのような環境の一例は、商業的な航空機塗装格納庫である。さらに、好ましい塗装方法で用いられる穏やかな反応試薬はバルクの航空機のコーティング、又はその下のコーティング、例えばプライマーに、又は選択的にストリッピング可能なコーティング、又はその下の基板、例えばアルミニウムや複合物質、に有害な影響を及ぼさない。

【0015】

有利な点として、この方法では、有機コーティングに従来の方法による機械的研磨や化学的ストリッピングを施して新たなコーティング及び/又は他のものに対する接着性を高めることはもはや必要ない。

【0016】

第一の様態で、本発明は、有機コーティングを活性化して、その後のコーティング及び/又は他のものへのコーティングの接着性を強化する方法であって、溶媒及び表面化学及び/又は表面形状を変更する物質をその有機コーティングに塗布するステップを含む方法を提供する。

10

20

30

40

50

【0017】

別の様態では、本発明は活性化されたコーティングを有する皮膜された基板であって、その後のコーティング及び/又は他のものへの接着性が溶媒及び表面化学及び/又は表面形状を変更する物質をその有機コーティングに塗布することによって強化された基盤を提供する。

【0018】

それらの溶媒及び物質は同時に、順次、又は別々に塗布することができる。それらの溶媒及び物質は活性化処理剤という形で同時に有機コーティングに塗布することが有利である。

【0019】

この物質は溶媒と独立に作用しても、あるいはまた、コーティングの表面化学及び/又は表面形状に影響を及ぼすためにそれらの溶媒及び物質を組み合わせることが必要であってもよい。

【0020】

さらに別の様態では、本発明は、有機コーティングの活性化処理剤であって、溶媒及び表面化学及び/又は表面形状を変更する物質を含み、その後のコーティング及び/又は他のものへの接着性を強化する活性化処理剤を提供する。

【0021】

本発明はまた、上で規定されたような活性化処理剤を調製する方法であって、溶媒を表面化学及び/又は表面形状を変更する物質と混合するステップを含む方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本明細書では、文脈から明記された言語又は必要な含意によってそうでないことが要求される場合を除き、「含む」という語、又はその三人称単数形又は進行形などのバリエーション、は、包含的な意味で用いられる、すなわち、本発明のいろいろな実施形態における言明された特徴の存在を指示するがその他の特徴の存在又は追加を排除しないものとして用いられる。

【0023】

本明細書で用いられる場合、単数形は、文脈からそうでないことが明らかである場合を除き、複数への言及を含む。したがって、例えば、「溶媒」への言及は溶媒の混合物を含み、「物質」への言及は二つ以上のそのような物質の混合物を含む、等である。

【0024】

本発明の方法は、有機コーティングを活性化して、少なくともコーティングの表面の接着性をそれ以後のコーティング及び/又は他のものに、例えば接着剤、シーラント、ピンホール充填剤、感圧接着デカル又はロゴなどに対する接着性を高めるものである。「活性化する」という用語は、この文脈で、有機コーティングの接着性質を、この溶媒及び物質の塗布前のコーティングの接着性質に比べて改善することを意味するように用いられる。

【0025】

「コーティング」という用語は、本明細書でその最も広い意味において用いられ、装飾的なトップコート；アンダーコート；中間コーティング；プライマー；シーラー；ラッカー；色素を含む又は透明なコーティング；特定の目的に設計された、例えば腐食防止、耐熱性、又はカモフラージュのためのコーティング；高い光沢の、つや消し、肌理がある、又はなめらかな仕上げのコーティング；又は特殊な添加剤を含む、例えば金属フレークを含むコーティングなど、を表す。

【0026】

一般に、硬化紙、乾燥し、ある期限を超えて老化した有機コーティングは、他のものに対する強い接着結合を形成しにくくなる。その表面性質は、個別成分の化学だけに基づいて予測されるより活性が低くなる。理論によって束縛されたくはないが、この現象は、硬化時間/老化の関数として架橋密度が増加するのに伴ってコーティングの表面エネルギー

10

20

30

40

50

及び表面の反応性官能基の量が減少し、他のものとの化学的相互作用及び/又は強い接着結合の形成が困難になるために生ずると考えられる。

【0027】

活性化される有機コーティングは、完全に又は部分的に架橋した有機コーティングを含むが、それだけに限定されない。有機コーティングの例としては、ポリウレタン、エポキシ、ポリエステル、ポリカーボネート、及び/又はアクリルコーティングなどがあり、さらに好ましくはポリウレタン及びエポキシがあげられる。このような有機コーティングは、その優れた機械的性質、及び摩耗、化学的腐食、及び環境的劣化に対する耐性によって、航空宇宙、船舶、軍事、自動車、及び建設産業において基盤構造を保護するために広く用いられている。これらのコーティングの多くは、硬化及び/又は老化の時間と共に、他のもの、例えばそれ以後のコーティング層、接着剤、シーラント、感圧接着デカル又はロゴなどへの接着性に顕著な低下を示す。

10

【0028】

活性化方法は、この溶媒と改質物質を有機コーティングに塗布するステップを含む。この表面処理は、プライマーやタイコートなどの連続的な膜又は追加されるコーティング層ではなく、既存コーティングの表面を改質して新たなコーティング及び/又は他のものとの接着相互作用を形成しやすくするための化学的方法である。

【0029】

理論によって束縛されることは望まないが、改質物質及び/又は溶媒の組み合わせとコーティングの相互作用がコーティングの表面化学及び/又は表面形状を変えて、それだけに限定されないが追加のコーティング層など他のものに対してより受容的なものにする事ができると考えられる。そのような改質物質及び/又は溶媒は、そのコーティング及び下にあるコーティング及び基板構造のバルクの完全性が維持されるように選ばれる。

20

【0030】

適当な改質物質としては、コーティング表面の化学的及び/又は形状の改質を助けるようなもの、それだけに限定されないが表面還元、表面加水分解、表面酸化、表面交換、光に誘発される表面改質を容易にする、及び/又はコーティングの表面の化学的官能性を高めるもの、が含まれる。

【0031】

(a) 表面の還元に影響を及ぼすことができる改質物質の例は以下のようなものを含む

30

(i) 還元剤、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素亜鉛、水素化ホウ素カルシウム、及びそれらのアルコキシ、アセトキシ、及び/又はアミノ誘導体、例えばメトキシ水素化ホウ素ナトリウム、又はジメチルアミノ水素化ホウ素リチウムなど；シアン水素化ホウ素ナトリウム、ボラン及びボラン錯体；水素化アルミニウム類、例えば水素化リチウムアルミニウム、及びジイソブチル水素化アルミニウム；水素化カルシウム；水素化ナトリウム；Red Al (ナトリウムビス(2-メトキシエトキシ)水素化アルミニウム)；セレクトライド(Selectride)、例えばK-selectride (カリウムtri-sec-ブチルポロハイドライド)；ジヒドロ-ビス-(2-メトキシ)アルミン酸ナトリウム；水素化ホウ素ナトリウムとアルミニウムトリクロリドの混合物；トリエチル水素化ホウ素リチウム；及びトリ-tert-ブトキシ水素化アルミニウムなど。

40

【0032】

(b) 表面の加水分解を触媒できる改質物質の例は以下のようなものを含む：

(i) 酸、例えば有機酸、例えばギ酸、酢酸、安息香酸、プロパン酸、マロン酸、蔞酸、及びケンブ三酸(kemp's triacid)；及び無機酸、例えばリン酸。

【0033】

(c) 表面の酸化に影響を及ぼすことができる改質物質の例は以下のようなものを含む

(i) 酸化剤、例えばトリクロロイソシアヌル酸、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、クロム酸カリウム、過ヨウ素酸、及び四酢酸鉛。

50

【 0 0 3 4 】

(d) 表面交換すなわちエステル交換に影響を及ぼすことができる改質物質の例は以下のようなものを含む：

(i) チタン酸塩及びジルコニウム酸塩、例えば商品名Tyzorの下でDu Pontによって市販されているもの、すなわち、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラエチルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、トリエタノールアミンチタネートキレート、テトラ-n-プロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネート、及びトリエタノールアミンジルコネートキレート。

【 0 0 3 5 】

(e) 光によって誘発される表面改質に影響を及ぼすことができる改質物質の例は以下のようなものを含む：

(i) フリーラジカル重合開始剤、例えば光の存在によって活性化される重合開始剤、好ましくは可視光で誘発されるフリーラジカル重合開始剤、又はフリーラジカル重合開始剤と第四級アミン及び/又は単又は多官能性不飽和分子種の組み合わせ。

【 0 0 3 6 】

光で活性化される好適な重合開始剤としては、カンファークイノンとその誘導体；ベンゾフェノンとその誘導体、例えばジエチルアミノベンゾフェノン；及びフェニルフォスフィンオキシド誘導体、例えばIrgacure、などがある。

【 0 0 3 7 】

第四級アミン改質物質は、N,N-ジメチルトルイジン、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、メチルイミダゾール、NNN'N'テトラメチル-1,4-ブタンジアミン及びNNN'N'テトラメチルフェニレンジアミンなどの分子種を含む。

【 0 0 3 8 】

多官能性不飽和分子種は、アクリレート類、例えばヒドロキシルエチルアクリレート；メタクリレート類、例えばポリエチレングリコールモノメタクリレート、ヒドロキシルエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、及びメタンジオールジメタクリレート；及びアクリルアミド類、例えばヒドロキシルエチルアクリルアミド、及びビスアクリルアミドなど、から選択できる。

【 0 0 3 9 】

改質物質はまた、その構成成分からその場で(in situ)調製することもできることは理解されるであろう。例えば、LiBH₄はNaBH₄とLiClからその場で調製できるし、メトキシ水素化ホウ素ナトリウムハメタノールとNaBH₄からその場で調製できる。

【 0 0 4 0 】

改質物質は、一般に、活性化処理剤、すなわち溶剤、改質物質、及びその他のオプションとしての添加剤の組み合わせ、の全重量を基準として、約0.001%を超える量、好ましくは約0.01%を超える量、最も好ましくは約0.01%～約20%という量、で存在する。

【 0 0 4 1 】

溶媒及び/又は改質物質は有機コーティングの表面とだけ相互作用し、コーティングの完全性が損なわれないことが好ましい。

【 0 0 4 2 】

溶媒は単一溶媒であっても、二つ以上の溶媒の組み合わせであってもよい。好ましくは、溶媒は有機溶媒である。好適な溶媒又は溶媒の組み合わせは、用いる表面改質剤（例えば上の(a)から(d)まで）に依存し、以下のようなものがあるがそれだけに限定されない：

(a) エステルをベースとする溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、第四級酢酸ブチル、及びグリコールエーテルアセテート；

(b) ケトン類、例えばメチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケ

10

20

30

40

50

トン、メチルイソアミルケトン、メチルイソブチルケトン、及びアセトン；

(c) アルコール類、すなわち、芳香族アルコール、例えばベンジルアルコール；脂肪族アルコール、例えば第三級ブタノール、n-ブタノール、第二級ブタノール、イソプロピルアルコール、プロパノール、エタノール、メタノール、及びシクロヘキサノール；及びグリコールエーテル類、例えば商品名Dowanolの下でDowから市販されているもの、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及びポリプロピレングリコール、及びそれらのモノエーテル類、例えばモノC₁₋₆アルキルエーテル、例えば商品名Dowanol E-シリーズ及びP-シリーズグリコールエーテルの下でDowから市販されているものなどであるが、それだけに限定されない；

10

(d) エーテル類、すなわち、グリコールジエーテル類、例えばグリコールのジC₁₋₆アルキルエーテル、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、及びポリプロピレングリコールのジエーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、又はジエチレングリコールのメチルブチルエーテル、例えば商品名Dowanol E-シリーズ及びP-シリーズグリコールエーテルの下でDowから市販されているものなどであるが、それだけに限定されない；及びテトラヒドロフランなどの環式エーテル；

(e) アミド類、例えばN-メチルピロリジノン；

20

(f) 芳香族化合物、例えばトルエン及びキシレン；

(g) ハロゲン化溶媒、例えばジクロロメタン及びテトラクロロエチレン；及び

(h) 水

【0043】

ハロゲン化溶媒 (g) の毒性と環境へのネガティブな影響を考えると、これらは環境、健康、及び安全規制の枠内で使用しなければならないことは理解されるであろう。

【0044】

好ましい溶媒は、エステルをベースとする溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸エトキシエチル、酢酸イソプロピル、及び/又は第三級酢酸ブチル、など；ケトン溶媒、例えばメチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、及び/又はメチルエチルケトン、など；アルコール類、例えばエタノール、メタノール、エトキシエタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、第三級ブタノール、及び第二級ブタノール；エーテル溶媒、例えばC₁₋₆アルキルエーテル、又はそれらの組み合わせ（すなわち、混合エーテル）エチレングリコール及びプロピレングリコール、例えばグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、及びジプロピレングリコールジメチルエーテル、及び環式エーテル類、例えばテトラヒドロフラン；アミド溶媒、例えばN-メチルピロリジノン；及び水などである。

30

【0045】

好ましい溶媒の組み合わせは、グリコールエーテル：アセテート組み合わせ、例えばジプロピレングリコールジメチルエーテル：第三級酢酸ブチル；エーテル：アルコール組み合わせ、例えばジプロピレングリコールジメチルエーテル：イソプロピルアルコール、メタノール、イソブタノール、第二級ブタノール、第三級ブタノール、エトキシエタノール及び/又はエチルヘキサノール；エチレングリコールモノメチルエーテル：エタノール、メタノール、エトキシエタノール及び/又はイソプロパノール；グリコールとモノエーテル組み合わせ、例えばジプロピレングリコール-モノメチルエーテル、ジプロピレングリコール-モノブチルエーテル、及び/又はジプロピレングリコール；エーテル組み合わせ、例えばテトラヒドロフラン：トリグライム、及びテトラヒドロフラン：ジプロピレングリコールジメチルエーテル；ケトン類とアセテート組み合わせ、例えばメチルエチルケトン：エトキシエチルアセテート、及びメチルアミルケトン：エトキシエチルアセテート；N-メチルピロリジノン：酢酸エチル；酢酸エチル：ベンジルアルコール；ジプロピレング

40

50

リコールジメチルエーテル：ポリエチレン；及びメチルプロピルケトン：メチルエチルケトン、などである。典型的な溶媒の組み合わせは、高沸点と低沸点溶媒の組み合わせを含む。

【 0 0 4 6 】

溶媒は、一般に、活性化処理剤、すなわち溶媒（単数又は複数）、改質物質（単数又は複数）及びその他のオプションとしての添加剤（単数又は複数）の組み合わせ、の全重量を基準として、約99.999%未満の量、好ましくは約70%を超える量、最も好ましくは約80%～約99.99%という量、で存在する。

【 0 0 4 7 】

また、本発明の方法又は活性化処理で、コーティングの業者に公知の一種以上の添加剤及び/又は不活性物質を用いることができる。例としては以下のようなものがある：

(a) レオロジー改質剤、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロース（例えば、Dow, Methocel 311）、改質尿素（例えば、Byk 411, 410）及びポリヒドロキシカルボン酸アミド（例えば、Byk 405）；

(b) 成膜剤、例えばジカルボン酸のエステル（例えば、Lusolvan FBH, BASF）及びグリコールエーテル類（例えば、Doeanol, Dow）；

(c) 湿潤剤、例えばフルオロケミカル界面活性剤（例えば、3M Fluorad）及びポリエーテル改質ポリジメチルシロキサン（例えば、Byk 307/333）；

(d) 界面活性剤、例えば脂肪酸誘導体（例えば、Akzo, Bermadol SPS 2543）及び第四級アンモニウム塩；

(e) 分散剤、例えば一次アルコールをベースとする非イオン性界面活性剤（例えば、Merpol 4481, Du Pont）及びアルキルフェノール - ホルムアルデヒド - ビスルフィド縮合物（例えば、Clariant 1494）；

(f) 発泡防止剤；

(g) 腐食防止剤、例えばリン酸塩エステル（例えば、ADD APT, Anticor C6）、（2-ベンゾチアゾイルチオ）コハク酸（例えば、CIBA, Irgacure 153）及びトリアジンジチオール；

(h) 安定化剤、例えばベンズイミダゾール誘導体（例えば、Bayer, Preventol BCM, 殺菌フィルム保護）；

(i) 平滑化剤、例えばフルオロカーボン改質ポリマー（例えば、EFKA 3777）；

(j) 顔料又は色素、例えば蛍光物質（Royale Pigments and chemicals）；

(k) 有機及び無機色素、例えばフルオロセイン；及び

(l) ルイス酸、例えば塩化リチウム、塩化亜鉛、塩化ストロンチウム、塩化カルシウム、及び塩化アルミニウム。

【 0 0 4 8 】

添加剤は通常、活性化処理剤、すなわち溶媒（単数又は複数）、改質物質（単数又は複数）及びその他のオプションとしての添加剤（単数又は複数）の組み合わせ、の全重量を基準として、約10%未満の量で存在する。

【 0 0 4 9 】

本発明の実施形態を構成する特定の活性化方法（オプションとして、それらは組み合わせて用いることができる）は次のようなものである。

【 0 0 5 0 】

1. 表面還元

この方法は、溶媒と還元剤、例えば水素化ホウ素リチウム、などの物質を用いて、表面還元、すなわち有機コーティング表面の分解を引き起こすものである。理論に束縛されたくはないが、この方法は、反応性のもの又は適当な形態を提供してその後のコーティング層及び/又は他のものとのコート間の接着を改善すると考えられる。この方法で使用するのに適当な溶媒又は溶媒の組み合わせは、例えば、エーテル又はアルコールをベースとする溶剤及びその組み合わせ、例えばジプロピレングリコールジメチルエーテルとイソプロパノール、である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

2 . 表面加水分解

この方法は、溶媒とカルボン酸、例えば酢酸、などの物質を用いて、表面加水分解、すなわち有機コーティング表面の分解を引き起こすものである。理論に束縛されたくはないが、この方法は、反応性のもの又は適当な形態を提供してその後のコーティング層及び/又は他のものとのコート間の接着を改善すると考えられる。この方法で使用するのに適当な溶媒又は溶媒の組み合わせは、例えば、エステル又はアミドをベースとする溶剤及びその組み合わせ、例えば酢酸エチル又はN-メチルピロピジノン、である。

【 0 0 5 2 】

3 . 表面酸化

この方法は、溶媒と酸化剤、例えばトリクロロイソシアヌル酸、などの物質を用いて、表面酸化、すなわち有機コーティング表面の分解を引き起こすものである。理論に束縛されたくはないが、この方法は、反応性のもの又は適当な形態を提供してその後のコーティング層及び/又は他のものとのコート間の接着を改善すると考えられる。この方法で使用するのに適当な溶媒又は溶媒の組み合わせは、例えば、エステル又はアミドをベースとする溶剤及びその組み合わせ、例えば酢酸エチル又はN-メチルピロピジノン、である。

10

【 0 0 5 3 】

4 . 表面交換

この方法は、エステル及び/又はウレタン部分などの適当な化学的官能基との相互作用（エステル交換その他の仕方で）できる反応物質にコーティング表面を曝露する、又はその他の仕方でその化学又は形状を改質して、その後のコーティング層とのコート間の接着性を改善する。この方法で使用するのに適当な溶媒又は溶媒の組み合わせは、例えば、エーテル又はアルコールをベースとする溶剤及びその組み合わせ、例えばジプロピレングリコールジメチルエーテルとイソプロパノール、である。

20

【 0 0 5 4 】

5 . 光で誘発される光グラフト化

この方法は、可視光で活性化されるフリーラジカル重合開始剤、例えばカンファーキン及び不飽和分子種、例えばアクリレート又はメタクリレート、などの物質を溶媒中で有機コーティングの表面に塗布するものである。可視光の影響によってフリーラジカル反応が起こってコーティング表面が改質され、その後のコーティング層及び/又は他のものとのコート間の接着性が改善される。この方法で使用するのに適当な溶媒又は溶媒の組み合わせは、ケトン又はアミドをベースとする溶剤、例えばメチルアミルケトン及びN-メチルピロリジノン、である。

30

【 0 0 5 5 】

活性化されたコーティングを有する上記方法のための基板はどんなタイプのものであってもよい。例えば、アルミニウムなどの金属；カーボンファイバー強化エポキシ又はガラス強化エポキシなどの複合材料；ポリイミドなどのプラスチック；ポリスルフィドエラストマーなどのエラストマー；又はガラス、ウッド、又は繊維を含む材料などであってよい。また、再活性化を必要とするコーティングの下にいろいろな“サブ”コーティング層、例えば他の装飾コーティング層、プライマー、中間層、化成処理又は腐食防止コーティング層などがあってもよい。

40

【 0 0 5 6 】

ポリウレタン及びエポキシをベースとするコーティング、特にポリウレタンをベースとするコーティングが典型的であるが、他の有機コーティングも本発明の方法によって活性化できることは理解されるであろう。

【 0 0 5 7 】

溶媒と改質物質を合わせて活性化処理剤の形で塗布する場合、それはいろいろな形態をとることができる、例えば溶液、懸濁液、混合物、エアロゾル、エマルジョン、ペースト、又はそれらの組み合わせなどの形態をとることができる。溶液又はエマルジョンの形態の処理剤が好ましい。

50

【 0 0 5 8 】

活性化処理剤は、当業者に公知の任意の混合設備を用いて、例えば、攪拌器、シェーカー、内部ミキサー、インラインミキサー、例えば高速ミキサー、押出機、ミル、超音波及び気体分散装置などによって成分を混合して調製できるが、それだけに限定されない。活性化処理剤が溶液である場合、溶液は濃縮液として調製して使用前に希釈しても、いつでも使用できる状態で調製してもよい。

【 0 0 5 9 】

活性化処理剤又はその個別成分の塗布は、当業者に公知のどんな方法で行ってもよい、例えばそれだけに限定されないが、スプレー、ブラシ、ディップ、ナイフ、ブレード、ホース、ローラー、ワイパー、カーテン、フラッド、フロー、ミスト、ピペット、又はそれらの組み合わせを用いて塗布してよい。スプレーによる塗布が典型的である。

10

【 0 0 6 0 】

活性化方法は周囲温度で行ってもよく、あるいはそれが望ましい場合にはもっと高い温度で行うこともできる。活性化処理剤又はその個別成分は、小さな面積にも大きな面積にも、大きなパーツの部分にも、コンポーネントにもあるいはインフラ構造全体にも、例えば航空宇宙に関連したインフラ構造（例えば、航空機）、自動車に関連した（例えば、車両）、船舶に関連した（例えば、船）、輸送に関連した（例えば、列車）、軍事（例えば、ヘリコプター、ミサイル）、又は建設（例えば、建物、工場、フロア）に関連したインフラ構造にも塗布できる。表面は、単純な幾何形状でも複雑な幾何形状でもよく、どんな向きであってもよい。処理は、別のものとの相互作用の前に一回又は複数回行うことができる。コーティングの活性化処理剤への曝露時間は、生産量及び用途によってもっと限定される。そのような訳で、曝露時間は短くて、例えば一分であっても、長くて、例えば24時間であっても、有機コーティング又は有機コーティング上に見られるもの、例えばシーラント、及び下にあるコーティング構造や基板の完全性を損なうことなく行うことができる。

20

【 0 0 6 1 】

有機コーティングは、汚染していない環境では長期間活性化された状態にとどまる。場合によって、活性化処理によって、コーティングが活性化されるだけでなく、表面から汚染が除去されることもある。

【 0 0 6 2 】

また、表面から過剰な改質物質及び/又は処理液を除去することが好ましい。このプロセスは、溶媒又は水によるゆすぎ；ドライ、水又は溶媒による拭き取り；空気又はガスナイフ；真空吸引；ゴム雑巾による除去；及び/又は自然又は強制対流蒸発などの方法によって好適に行うことができる。

30

【 0 0 6 3 】

オプションとして、再活性化を行っている表面から過剰な改質物質及び/又は処理液を除去するために用いられた水又は溶媒は、例えば除去プロセスを強化するため、乾燥時間を変化させるため、又は腐食を減らすために添加剤を含むことができる。そのような添加剤としては、それだけに限定されないが、イオン性及び非イオン性界面活性剤、洗剤、腐食防止添加剤、及びそれだけに限定されないが上述のような湿潤剤などがある。添加剤としては、また、航空機を洗浄するのによく用いられる洗浄剤があげられる、例えば、それだけに限定されないが、Brulin, Elf Atochem North America, MacDermid, W.R. Grace, McGean-Rohco and Henkelなどの会社から商品名Isoprep, Turco, CeeBee, Ridoline, Formula及びDaracleanの下で市販されているものがある。

40

【 0 0 6 4 】

コーティング表面が活性化された後に、別のもの、例えば追加コーティング層又はコーティング細部、接着剤、シーラント、感圧接着デカルル又はロゴなどを直ちに塗布又は貼付できる、又は貯蔵中に表面が大体汚染しないままにいる場合、又は汚染を好適に除去できる場合、あとで塗布又は貼付することができる。場合によっては、活性化液を再塗布する必要がある。

50

【 0 0 6 5 】

当業者に公知の任意の適当な方法を用いて、有機コーティングとその後のコーティング及び/又は他のものとの間の接着結合が目的に適合しているかどうかを評価することができる。そのような試験としては、ASTM、ISO及びFAA標準、使用時の性能をシミュレートする社内試験方法、使用時の性能自身、及び実際の又は加速耐久性試験などがあるが、それだけに限定されない。航空宇宙関係のコーティングの場合、水衝撃に基づく試験方法、例えば回転アーム試験及びSingle Impact Jet Apparatus (SIJA)(MIJA Limited, Cambridge, UK)、はコート間の接着を評価するのにきわめて有用であることが見出された。これらの場合、オーバーコート除去量はコート間の接着レベルと関係している。

【 0 0 6 6 】

航空宇宙用途では、本発明の活性化方法は、再活性化プロセスのフロー時間の改善、大きな面積及びオペレータ間で再現性及び一貫性が高く、プロセスの人間工学が改善され、再活性化のプロセスを完了するのに振動や繰り返し運動による傷害が減少することになり、それらが全体として正味のコスト節約になるという利点がある。

【実施例】

【 0 0 6 7 】

次に、本発明を以下の非限定的な実施例によって説明する。実施例はポリウレタンの化学から得られるコーティングを集中的に取り上げるが、同じ活性化方法は、それだけに限定されないが、エポキシ、アクリル、ポリカーボネート、又はポリエステルに基づくコーティングにも、溶媒、改質物質、及びオプションとしての添加剤を適当に選択して適当な活性化条件の下で適用できることは言うまでもない。

【 0 0 6 8 】

ポリウレタンのトップコートが塗布される特定の“基板”は重要でない。したがって、基板は、金属(例えば、アルミニウム)、プラスチック(例えば、ポリイミド)、複合材料(例えば、カーボン繊維強化エポキシ又はガラス強化エポキシ)、又はエラストマー(例えば、ポリスルフィドエラストマー)であってよい。基板は、表面仕上げ材料、フィルム、エラストマー、又はコーティングで仕上げされていてもよい。

【 0 0 6 9 】

再活性化を必要とするポリウレタンのトップコート層は、その下にトップコート、中間コート、又はプライマー層を有していてもよく、これらの層も重要ではない。航空宇宙産業で用いられる積み重ねの典型的な例としては次のようなものがある：

アルミニウム基板：清浄、陽極処理又は化成処理で調製された表面、エポキシをベースとするプライマー、オプションとして選択的に剥離可能な中間コーティング層、及びポリウレタントップコート層。

エポキシをベースとする複合材料：表面は調製/清浄、エポキシをベースとするプライマー、オプションとして選択的に剥離可能な中間コーティング層、及びポリウレタントップコーティング層。

【 0 0 7 0 】

再活性化処理溶液は、工業的条件の下で塗布することができ、“基板”又は再活性化が行われるポリウレタンコーティングの下のコーティング層の完全性が、たまたまそれと短時間接触した処理溶液の作用によって意図する目的に不適當になるほど損なわれることがないように設計される。

【 0 0 7 1 】

実施例 1：加水分解表面活性化法

本実施例は、処理されない検体と比べたときのSIJAコート間接着性の改善が、オーバーコーティングする前のコーティングの活性化から生じていることを示す。このケースで得られたコート間接着性はサンド研磨で再活性化された検体と同様である。

【 0 0 7 2 】

実施例 2：酸化表面活性化法

本実施例は、処理されない検体と比べたときのSIJAコート間接着性の改善が、オーバー

10

20

30

40

50

コーティングする前のコーティングの活性化から生じていることを示す。このケースで得られたコート間接着性はサンド研磨で再活性化された検体と同様である。

【0073】

実施例3：還元表面活性化法

本実施例は、処理されない検体と比べたときのSIJAコート間接着性の改善が、オーバーコーティングする前のコーティングの活性化から生じていることを示す。このケースで得られたコート間接着性はサンド研磨で再活性化された検体と同様である。

【0074】

実施例4：光で誘発される光グラフト化表面活性化法

本実施例は、処理されない検体と比べたときのSIJAコート間接着性の改善が、オーバーコーティングする前のコーティングの活性化から生じていることを示す。このケースで得られたコート間接着性はサンド研磨で再活性化された検体と同様である。

【0075】

実施例5：還元表面活性化法

本実施例は、処理されない検体と比べたときのScribe（けがき）green接着性（マスキングテープを除去するときに問題がある可能性を示す指標）の改善が、オーバーコーティングする前のコーティングの活性化から生じていることを示す。このケースで得られたコート間接着性はサンド研磨で再活性化された検体と同様である。

【0076】

実施例6：還元表面活性化法

剥離の研究は、表面還元法によって再活性化されたコーティングは、オーバーコーティングする前にサンド研磨された検体と比べて速やかに剥離するが、処理せずにオーバーコーティングされたものに比べるとゆっくりと剥離することを示した。

【0077】

実施例7と8：表面化学の変化の証拠

結果は、表面エネルギーへのより高い特異寄与（Specific contribution）（ γ_s^p ）が、特に還元戦略で活性化された表面で得られることを示している。

【0078】

実施例9～33：還元表面活性化法

【0079】

実施例34：交換物質による表面活性化法

活性化処理剤の成分の適当な組み合わせは活性化しようとするコーティングのタイプによって異なることが考えられる。溶媒、改質物質、オプションとしての添加剤と不活性物質、及び活性化条件は、活性化しようとするコーティングのタイプによって異なるであろう。

【0080】

一般的な実験細部

塗布条件及び処理

多数のフラットパネルの塗布は、重力で送給される94のノズルを備えたBinks Mach 1A自動スプレーガンを組み込んだTamahaロボット塗装アームを用いて行われた。スプレー塗布は、入口圧力40 PSI、スキャン速度100 mm/s、及び検体 - ガン距離330 mで行われた。コーティング厚さは、ガンの流体ニードル調節位置とスキャン速度によってコントロールされた。パラメーターはペイント厚さ測定とインラインで調節され、アルミニウム基板でFischer Ionoscope (MPOD)を用いて評価された。複合基板でコーティングが完了すると、コーティング層の厚さはアルミニウムパネルでのionoscopeの読み取り値による校正によって推定された。同様の戦略は、プライマー、オプションとしての中間層及びトップコート層の塗布に関しても採用された。実施例の多くで、塗布されたフィルムは、試験片の中央を通過して3Mビニルテープ（#471）でテーピングを行った後にオーバーコーティングし、テープを除去したときにペイントのエッジが形成されるようにした。このエッジがSIJA（Single Impact Jet Apparatus）分析の打撃のターゲットになった。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

曲面又は大きな表面（例えば、雨で浸食されたホイル）及びいくつかの小さなフラットパネルのスプレー塗装が、典型的には94のノズルを備えたBinks M1-H HVLPガンを用いて行われた。ときには、同様の重力で送給されるHVLPガン又は圧力ポッドから送給されるHVLPガンが用いられた。このような場合、アルミニウム又は複合材料は、最初のトップコートを塗布する前のフラットプレートと同じような仕方で調製された。最初のコーティング層の硬化後、ホイルの前面をマスク（Intertape Polymer Group, PG-777テープ）してからオーバーコーティングして、オーバーコーティングを塗布してテープを除去すると先端エッジが形成されるようにした。

【 0 0 8 2 】

硬化プロトコルはコンピューター制御された温度湿度チャンバで、例えばThermoline Environmentalチャンバ及び/又は通常の硬化チャンバで行われた。

【 0 0 8 3 】

表 1：ペイント材料情報

多数の実施例で用いられたコーティングが表 1 にリストされている。実施例で、ペイント会社は一般に次のように略記されている：

PRC-DeSoto International: PRC-DeSoto

Akzo-Nobel Aerospace Coatings: Akzo-Nobel

【 0 0 8 4 】

【表 1】

表 1：ペイント材料情報

	プライマー	中間コート	トップコート
コーティング	複合材料又はアルミニウムをベースとする航空宇宙コンポーネントに適したエポキシをベースとするプライマー	選択的に剥離可能な中間コート	PRC-DeSoto International: Desothane HS and Akzo Nobel Aerospace Coatings: Eclipse
コンポーネント			ベース：CA8000/ByyyyX例えばCA8000/B70846X 改質物質：CA8000B シンナー1：CA8000C シンナー3：CA8000C2 又は ECL-G-yy例えばECL-G-14 (BAC70846) 硬化ゾル：PC-233 シンナーTR-109 シンナーTR-112

【 0 0 8 5 】

注：シンナーの呼称 C 及び C 2 は、ペイントが硬化する相対速度を示すために用いられる。C シンナー - 標準的な硬化速度であり、C 2 はそれに対応してより速い硬化速度を与える（シンナーに高レベルの触媒を組み込むことによる）。Akzo-Nobel の場合 - 速く硬化するシンナーはTR-112という呼称で、標準的なシンナーはTR-109である。

【 0 0 8 6 】

塗装条件及びプロトコル

プライマー塗布の前に基板を清浄にし、オプションとして適当な場合、アロジンタイプの化成コーティングで処理又は陽極処理する。

ポリウレタントップコート、中間及びプライマー層を、製造業者の指示に従って混合して

塗布する。

プライマー：

【 0 0 8 7 】

典型的な条件

・ 複合材料又はアルミニウムの場合：耐腐食性を高める添加剤をオプションとして組み込んだ普通の航空宇宙用エポキシ系プライマーを0.5 mil (12.5ミクロン)のドライフィルム厚さ (dft) で製造業者の指示に従って塗布。

【 0 0 8 8 】

中間コート：

・ オプションとして、選択的に剥離可能な中間コート (IC) を0.35 mil (10ミクロン) で製造業者の指示に従って塗布。

10

ポリウレタントップコート：

【 0 0 8 9 】

・ ポリウレタントップコートの塗布 (例えば：CA8000/B70846Xベース (このトップコートの白色はまたBAC70846とも呼ばれる。実施例では普通Desothane HS 70846Xと呼ばれる) を含むDesothane HSトップコートを1.0乃至4.0 mil (典型的には1.0mil (25ミクロン) で塗布)。塗装されたパネルは1時間蒸発させてから硬化及び加速老化させる。

【 0 0 9 0 】

トップコートに用いられた標準的な硬化 / 加速老化条件は次のようなものであった： (i) 塗装されたパネルをオープンで、120 ° F、5-10% RH (相対湿度) で40時間硬化させ、続いて (ii) 120 ° F (49 ° C) 及び50% RHで48時間加湿チャンバにおいて後硬化、その後 (ii i) 160 ° Fで24時間オープン硬化。全硬化時間は112時間になった。あるいはまた、別の “加速” 老化プロトコルを実施例に記載しているように用いて、ポリウレタントップコートを、標準的接着テストでの低い接着性で示されるように追加コーティング層に対して非受容的にした：例えば、120 ° F及び2-3% RHで5日間、又は120 ° F及び5% RHで16時間というプロトコルである。

20

【 0 0 9 1 】

表面改質

表面改質のために用いられた溶媒と改質物質はMERK and Sigma-Aldrich又はDow Chemical Companiesから購入した。純度は、分析等級又は実験試薬等級純度であった。イソプロピルアルコールは一般に無水物等級であった。しかし、試薬の別の供給業者及び等級も利用できることが知られている。

30

【 0 0 9 2 】

Proglyde DMM (proglydeと略記) - ジプロピレングリコールジメチルエーテル

EtOH - エタノール

EtOAc - 酢酸エチル

IPA - イソプロピルアルコール

tBAC - t-酢酸ブチル

MPK - メチルプロピルケトン

MEK - メチルエチルケトン

THF - テトラヒドロフラン

SS - ステンレス鋼

HSS - 高強度鋼

h - 時間

min - 分

SOLO - スプレーオンリーブオン

SOHO - スプレーオンホースオフ

SOWO - スプレーオンワイブオフ

RH - 相対湿度

40

【 0 0 9 3 】

50

【表 2】

表 2：一般的な活性化の手順

タスク	戦略	
処理	<p>再活性化処理溶液のスプレー塗布は、92又は94ノズルを有するBinks M1-H H VLPガンを用いるか、又はときには、同様のHVLP重力又は圧力送給ガンを用いるか、又は記されている場合フラッド (flood) 塗布によった。</p> <p>活性物質 (例えば: LiBH_4 などの還元剤) は、溶媒中に重量を基準としたあるパーセンテージで溶解、分散、又は懸濁され、その後、調製された「再活性化処理剤」が与えられた時間基板に塗布された。</p>	10
後処理	<p>スプレーオンリーブオン塗布 (SOLO)</p> <p>オプションとして、ポリウレタン表面を“後”処理してもよい。</p> <p>水 (溶媒) で洗浄、処理の後の時間—スプレーオンホースオフ (SOHO) 又はイソプロパノール、ケトン (例えば: メチルプロピルケトン) 又は水を浸した布でワイプ—スプレーオンワイプオフ (SOWO)</p>	
再コーティング	<p>サンプルは、ポリウレタントップコートを用いて</p> <ul style="list-style-type: none"> ・同日 (処理から5分乃至4時間後)、又は ・再活性化からある期間の後 <p>オーバーコーティングされた。</p> <p>SIJA又は雨で浸食された接着試験で別に定めている場合を除き、オーバーコートの厚さは、標準シンナーで硬化されたEclipse又はDesothane HSコーティングを用いて100ミクロンであった。硬化条件は、指定されない場合、120 F, 10-20% RHで48時間であった。</p> <p>けがき試験、オーバーコートペイント厚さは典型的には25乃至50ミクロンであった。</p>	20

30

【 0 0 9 4 】

分析

表 3 は、分析のための試験で用いた設備及び条件を示す。

【 0 0 9 5 】

【表3】

表3：試験設備及び条件

設備	条件										
SIJA	<p>接着試験がSingle Impact Jet Apparatus (SIJA, Cambridge)を用いて遂行された。最初の設備は、典型的には0.8mmのノズルを用いて、0.22キャリバー5.5mm Crosman Accupell Pointed Pellets (#11246)を採用して構成された。試験は、水に16から18時間浸漬した後、直線レーザーを用いて打撃位置を定め、45°の打撃水滴に対する検体の幾何形状を用いて遂行された。各部位で単一の水ジェットを用いて、その打撃の下に記された“ショット”について用いた圧力で接着を試験した。個々の各ショットの速度が将来の参考として記録されたが、一般に圧力から速度への換算を下に示す(±25 m/s)。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>圧力 (PSI)</th> <th>速度 (m/s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>L</td> <td>350</td> </tr> <tr> <td>50</td> <td>610</td> </tr> <tr> <td>100</td> <td>725</td> </tr> <tr> <td>200</td> <td>895</td> </tr> </tbody> </table> <p>あるいはまた、打撃は“ドット”によって、又は用いた速度—例えば600 m/s—によって規定した。</p> <p>場合によって、除去されたオーバーコーティングの量、したがってコート間の接着性、は、画像分析法を用いて除去されたペイント面積を定量化して評価された。しかし、打撃速度に関わりなく、改質されない基準に比べて、除去されたオーバーコーティングが多いことはコート間の弱い接着に対応していた。</p>	圧力 (PSI)	速度 (m/s)	L	350	50	610	100	725	200	895
圧力 (PSI)	速度 (m/s)										
L	350										
50	610										
100	725										
200	895										
けがき接着性	<p>けがき接着性は、(BOEING仕様標準) BSS7225, Class 5にしたがって評価された。この接着性試験は、5斜線テープ (3Mテープ, No. 250) プルテストである。簡単に言うと、熱的に老化したポリウレタンコーティングが再活性化された後、オーバーコーティングされ(厚さ25-80ミクロン)、このオーバーコートは、室温及び50% RHで16時間硬化させた。このコーティングにBSS7225に従ってけがきをし(5本の斜線のけがき)、接着試験を行った。検体のペイント接着性は、“10”はペイントが何もはがれない状態、“1”はすべてのペイントがはがれる状態を示す10から1までのスケールで評価される。</p>										
設備	条件										
回転アーム雨浸食試験	<p>雨浸食試験は52インチのゼロリフトヘリコプター状プロペラを3600 rpmで回転させる回転アーム雨浸食試験装置を用いて遂行された。基準の及び活性化されたポリウレタントップコートホイルに先端エッジを生成するためのマスキングを行った後、オーバーコーティングした(ペイント厚さ60乃至120ミクロン)。ホイルは、ホイルの midpoint で毎時380マイルの速度に対応するプロペラに沿った距離でプロペラに取り付けられた。実験で用いられた2mm水滴の降雨密度(rain field density)は毎時1インチであった。30分後、ホイルのコート間接着に雨浸食が及ぼす影響が、除去されたペイントの量又は裂けた長さと同関する0.5から5までの点数によって評価された。実験の間にテープ除去によってオーバーコートに形成される先端エッジに対する水滴の打撃は、コート間接着の強度と関連してオーバーコーティング層を浸食する。</p>										

10

20

30

40

【表4】

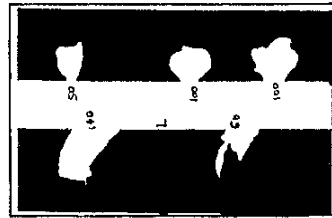
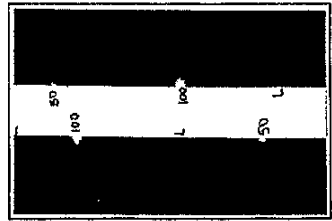
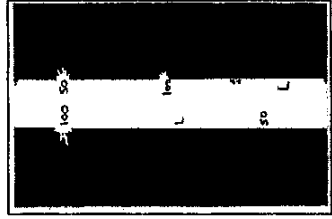
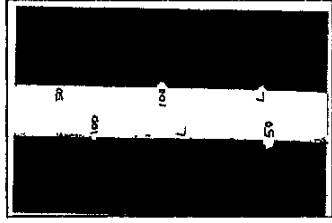
ペイント剥離	完全剥離試験の手順はSAE MA4872, Annex A, pages 51 ~ 53に記載されている。このステージでは、ベンジルアルコールをベースとするペイント剥離剤を用いて熱サイクリングなしに簡略バージョンで行われ、活性化されてオーバーコーティングされた検体と処理されない基準検体が比較された。老化した検体（アルミニウム又は複合材料の基板）は、処理されないで、サンド研磨されて、又は活性化されてオーバーコーティングされ（60-75ミクロン）、40時間、120° Fで硬化された。テストを始める前に、エッジはアルミニウムテープ（3M Scotch Brand No. 425）でテーピングされた。剥離剤は2時間毎にコーティングが除去されるまで塗布された。剥離剤を再塗布する前に、持ち上げられたペイントはプラスチックスクリーを用いて除去された。	10
接触角	接触角分析は“FIRST TEN ANGSTROMS”半自動ビデオ接触角分析装置を用いて遂行した。CH ₂ I ₂ 及びH ₂ Oを基準溶媒として用いて、Young-Dupre関係とFowkesの式によって表面エネルギー（ γ_s ）への分散的寄与（ γ_s^d ）と極性寄与（ γ_s^p ）を計算した。	
設備	条件	
FTIR	FTIR分析は、BRUKER FTIR/NIRスペクトロメータ又はNicolet InstrumentsでNaClプレート又はATR KRS-5 TiBr/TiI混合結晶を顕微鏡と合わせて用いて行われた。表面汚染の程度は、ヘキサンを浸した“Q-チップ”で表面を拭き取って評価した。NaClにヘキサン溶液を蒸発させた後、FTIR分析に適した粉末NaClプレートが圧縮成形によって調製された。	20
SEM	ポリウレタン断面のSEM分析はOxford ISISシステムによって制御されるOxford Pentafet検出器で集められた。非鉄材料に適したカットオフソーで調製されたサンプルの断面セクションがエポキシ樹脂に取り付けられ、1ミクロン仕上げで研磨され、金でコーティングされた。画像作製及びX線分析は15kV加速電圧を用いて17mmの作業距離で行われた。EDX分析は、特に炭素、窒素、酸素、及び塩素に関して精密に行われた。	
水素発生	還元剤の活動は水素発生法を用いて決定された。還元剤溶液（例えば、Progl yde DMMのLiBH ₄ ）の活動は水性の希薄な酸との相互作用の後で発生した水素の量を測定することによって決定された。	30
加速UV曝露	<ul style="list-style-type: none"> ・ 設備：Atlas (Xenon Arc) Weatherometer <ul style="list-style-type: none"> －外側フィルター＝ポロシリケート －内側フィルター＝石英 －光強度：0.55 W/m²/nm, @340nm ・ 動作サイクル（～SAE J1960）： ・ パネル：Desothane HS 70846ホワイト ・ 試験： <ul style="list-style-type: none"> －以前に再活性化された（しかし、オーバーコーティングされなかった）パネルの色の変化 －老化プロトコルと続いてUVサイクルで条件付けられたサンプルの再活性化の可能性 	40

【0097】

実施例1：加水分解法

【表 5】

SIJAコート間接着性、Desothane HS 70846X ホワイト (30±5 μm, CA8000Cシンナー) を120° F (79%RH) で40時間、続いて120° F (50%RH) で48時間、続いて160° F で24時間硬化させ、活性化処理し、Desothane HS S601X ブルーをオーバーコーティングしたもの (104±10 μm)



1%酢酸 (pH ~5.5)
N-メチルピロリジノン

1%酢酸
酢酸エチル

サンド研磨

非処理

活性化処理：30分、水平塗布位置 (IPAワイブ後処理)

10

20

30

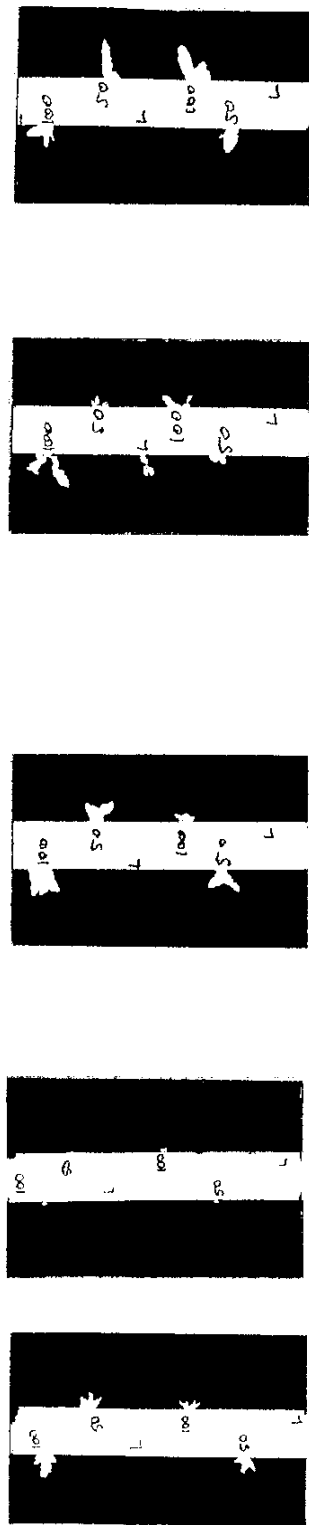
40

【 0 0 9 8 】

実施例 2 : 酸化法

【表 6】

SIJAコート間接着性、Desothane HS 70846X ホワイト (30±5 μm, CA8000C2シンナー) を120 °F (9%RH) で40時間、続いて120 °F (50%RH) で48時間、及び160 °F で24時間硬化させ、活性化処理し、Desothane HS S601X ブルーをオーバーコーティングしたもの (104±10 μm)



非処理

サンド研磨

5%トリクロロシアヌル酸
酢酸エチル

2%NaOCl/0.5%HCl
DI水

2%NaOCl/0.5%HCl
PEG600、DI水

活性化処理時間30分、(IPAワイプの後処理)

40

30

20

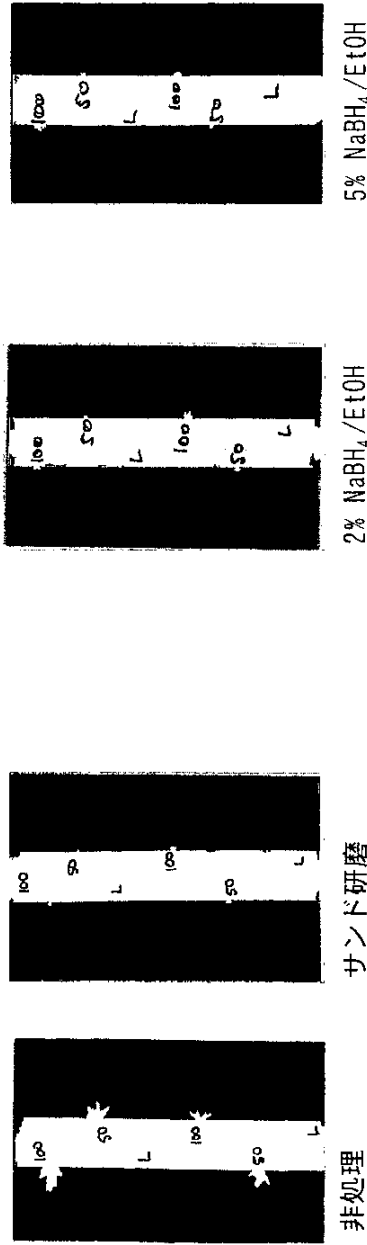
10

【0099】

実施例 3 : 還元法

【表 7】

SIJAコート間接着性、Desothane HS 70846X ホワイト (30±5 μm, CA8000C2シンナー) を120 °F (5%RH) で40時間、続いて120 °F (50%RH) で48時間、及び160 °F で24時間硬化させ、活性化処理し、Desothane HS S601X ブルーをオーバーコーティングしたもの (104±10 μm)



処理30分、(SOH0一後処理)

10

20

30

40

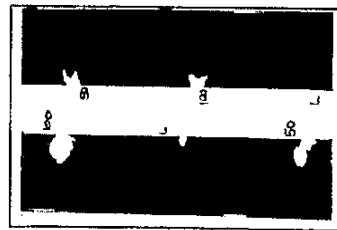
【 0 1 0 0 】

実施例 4 : 光グラフト化法

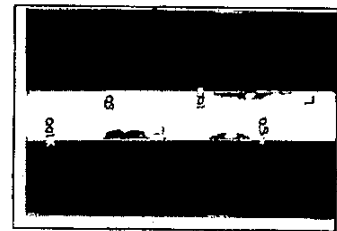
【表 8】

SIJAコート間接着性、Desothane HS 70846X ホワイト (30±5 μm, CA8000Cシンナー) を120° F (9%RH) で40時間、続いて120° F、50%RHで48時間、及び160° Fで24時間硬化させ、120分活性化処理し、ワイプシ (IPA)、Desothane HS S601X ブルーをオーバーコーティングしたもの (104 ±10 μm)

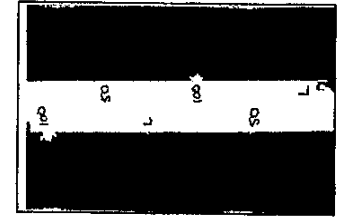
メチルアミルケトン N-メチルピロリジノン メチルアミルケトン



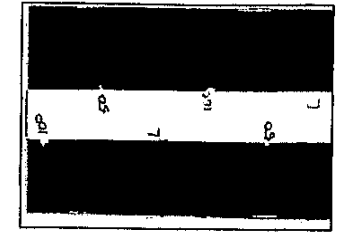
非処理



10%ヒドロキシモノ
メタクリレート



10%ヒドロキシエチル
アクリレート



10%PEG-エチル
アクリレート

重合開始剤システム：カンファキノン (アクリレート・ベースで1% w/w)、ジメチルトルイジン (カンファキノン・ベースで120% w/w) のシステムが2 x 18W卓上蛍光灯の下に置かれる。

10

20

30

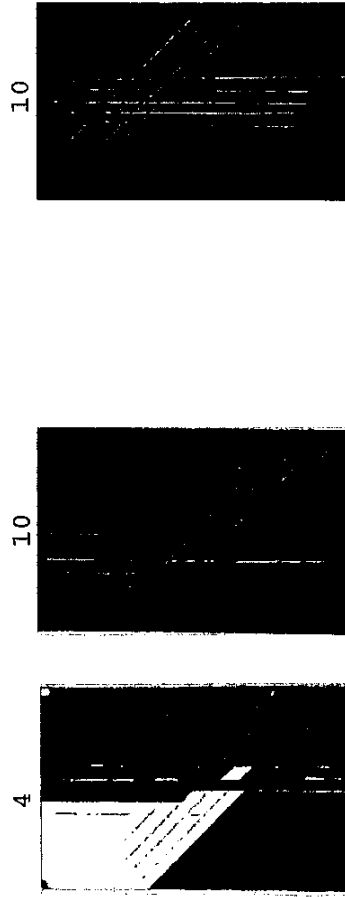
40

【0101】

実施例 5：還元表面活性化法 - 生 (green) けがき接着性

【表 9】

生(けがき)コート間接着性、Desothane HS 70846X ホワイト (30±5μm, CA8000C2シンナー)を120° F (~9%RH)で40時間、続いて120° F (50%RH)で48時間、及び160° Fで24時間硬化させ、活性化処理し、Desothane HS S601X ブルーをオーバーコートイングしたもの(104±10 μm、16時間周囲条件で硬化)



非処理

サンド研磨

2% NaBH₄/EtOH

10

20

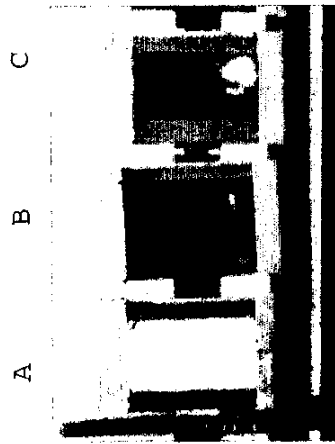
30

【 0 1 0 2 】

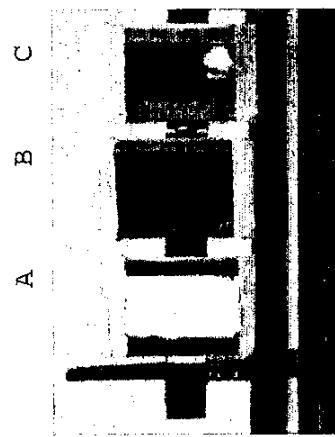
実施例 6 : 還元活性化法 - 剥離速度試験

40

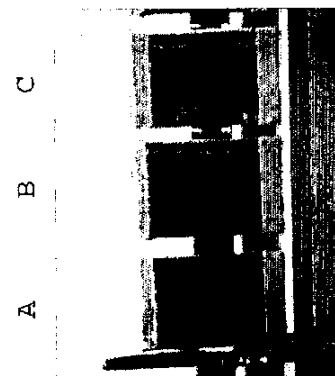
【表 1 0】



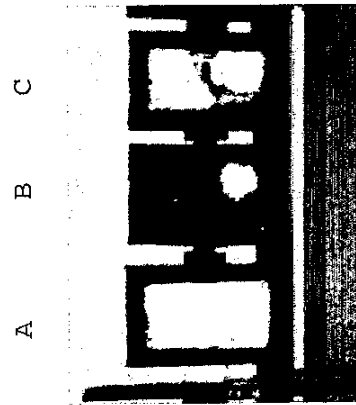
時間=245分



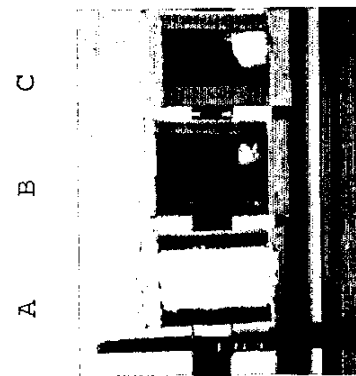
時間=125分



時間=0



時間=485分



時間=365分

A-非処理、B-サンド研磨、C-エタノール中2%NaBH₄で処理、30分

10

20

30

40

【 0 1 0 3】

実施例 7：表面エネルギー変化の証拠

【表 1 1】

熱的に老化させたDesothane HS 70846X基板 (CA8000Cシンナー) を用いて活性化した表面の表面エネルギー結果

処理	条件	接触角 (°)		表面エネルギー (mJ/m ²)	
		水	CH ₂ I ₂	特異 γ_s^p	分散 γ_s^d
Cシンナー					
新鮮		76.5	39.0	4.2	42.0
老化、非処理		76.2	40.3	4.5	41.3
老化、IPAワイブ		75.6	35.0	4.0	44.0
老化-2%水素化ホウ素ナトリウム	EtOH/EtOH洗浄	37.0	36.6	23.7	43.2
老化-1%酢酸	EtOAc/IPAワイブ	69.7	29.4	5.9	46.6
老化-カンファーキノン(アクリレート・ベースで1% w/w) ジメチルトルイジン(カンファーキノンベースで120% w/w) メチルアミルケトン	2 x 18W卓上蛍光灯、MAKワイブ	65.2	43.5	8.5	43.5

新鮮-120° F (~9%RH) で4時間

老化-120° F (~9%RH) で40時間、120° F (50%RH) で48時間及び160° Fで24時間

【 0 1 0 4】

実施例 8 : 表面エネルギー変化の証拠

【表 1 2】

熱的に老化させたDesothane HS 70846X基板 (C2シンナー) を用いて活性化した表面の表面エネルギー結果

処理	条件	接触角 (°)		表面エネルギー (mJ/m ²)	
		水	CH ₂ I ₂	特異 γ_s^p	分散 γ_s^d
C2シンナー					
新鮮		71.4	27.6	5.0	47.3
老化、非処理		74.6	45.5	5.7	38.5
老化、IPAワイブ		73.9	36.3	4.9	43.4
老化-2%水素化ホウ素ナトリウム	EtOH/EtOH洗浄	42.6	32.2	19.7	45.3
老化-1%酢酸	EtOAc/IPAワイブ	67.9	28.7	6.5	46.9
老化-カンファーキノン(アクリレート・ベースで1% w/w) ジメチルトルイジン(カンファーキノンベースで120% w/w) メチルアミルケトン	2 x 18W卓上蛍光灯、MAKワイブ	68.6	27.3	6.0	47.4

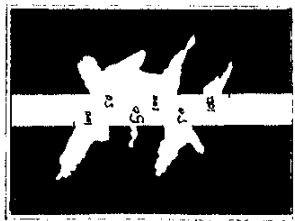
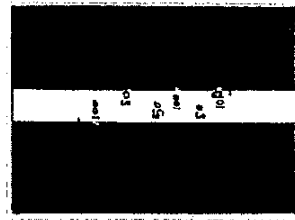
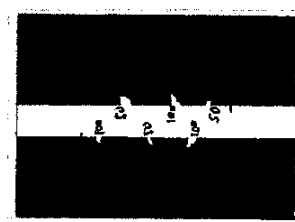
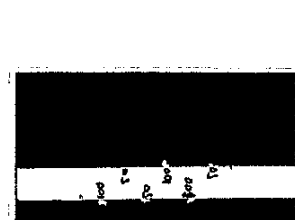
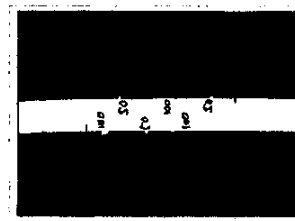
新鮮-120° F (~9%RH) で4時間

老化-120° F (~9%RH) で40時間、120° F (50%RH) で48時間及び160° Fで24時間

【 0 1 0 5】

実施例 9 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイト (C2) を指定された条件の下で30分間 (SOHO) 再活性化し、水でホースオフして3時間後Desothane S400 Xレッドでオーバーコーティングしたもの

【表 1 3】

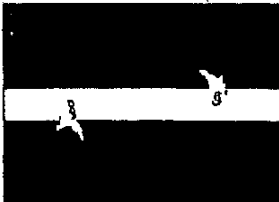
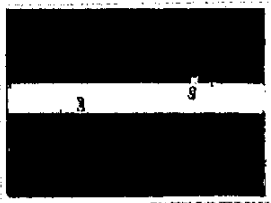
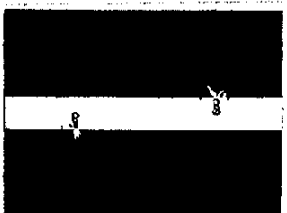
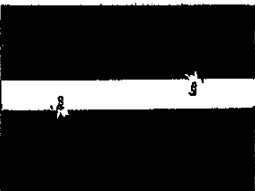
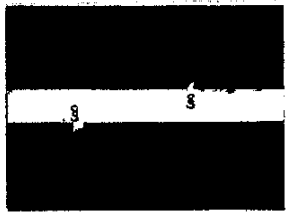
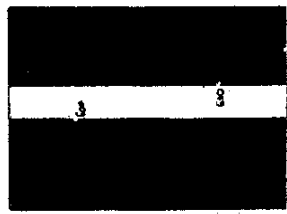
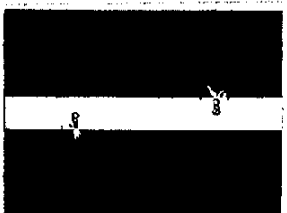
	非処理					40
	サンド研磨					30
	7% NaBH ₄					20
	7% NaB(OMe)H ₃					10
	1% LiBH ₄					10

処理溶液はpropylide (ジプロピレングリコールメチルエーテル) で調製
 結果は、NaBH₄やLiBH₄などの“マイルドな”還元剤を用いてコート間接着性を改善することが可
 能であることを示した。

【 0 1 0 6】

実施例 1 0 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイト (C2) を指定された条件の下で30分間再活性化し (SOHO)、水でホースオフして3時間後Desothane HS S601Xブルーでオーバーコーティングしたもの

【表 1 4】

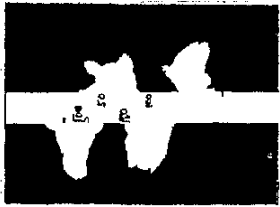
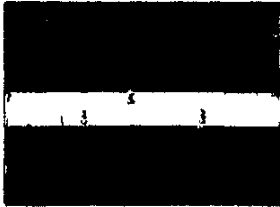
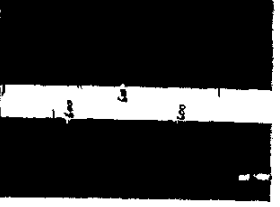
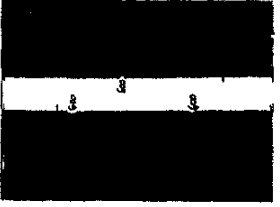
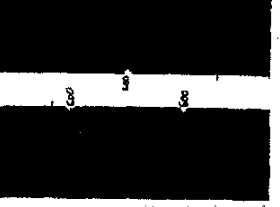
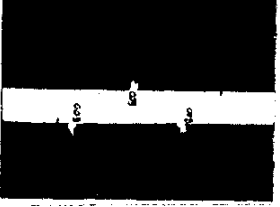
	非処理		ボラン-THF錯体	10
	レッド-AI		リチウム・ジメチルアミノボロハイドライド	20
	K-selectride		リチウム・ピロリジンボロハイドライド	30
	レッド-AI			40

処理溶液はジプロピレングリコールジメチルエーテル中で0.2%濃度で調製。
 結果は、異なる強さの還元剤を再活性化のために用いることができることを示した。

【 0 1 0 7 】

実施例 1 1 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイト (C2) を指定された条件の下で30分間再活性化し (SOHO)、水でホースオフして 3 時間後Desothane S4 00Xレッドでオーバーコーティングしたもの

【表 1 5】

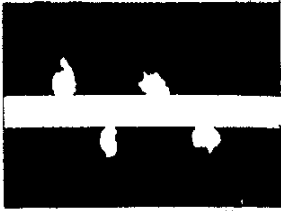

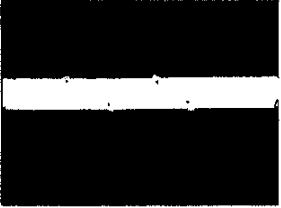
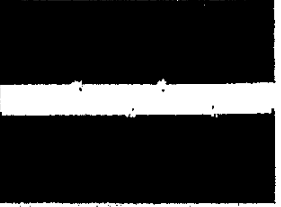

	非処理	40
	サンド研磨	30
	1.0%	20
	0.5%	10
	0.25%	
	0.1% LiBH ₄	

処理溶液はジプロピレングリコールジメチルエーテル中で調製。
 実施例は、いろいろ異なる濃度を用いてポリウレタンをベースとする表面をオーバーコーティングのために“活性化”して接着性を改善できることを示している。

【 0 1 0 8 】

実施例 1 2 . (i) SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイト (C 2) を指定された条件の下で3時間再活性化し (SOLO) 、 Desothane HS S070Xブルーでオーバーコーティングしたもの

【表 16】




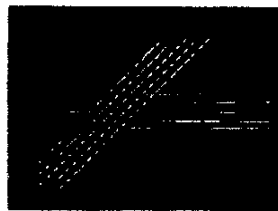
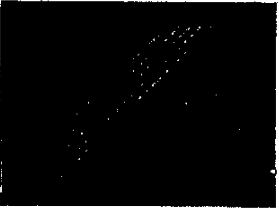



	非処理									
	サンド研磨									30
	0.1%									20
	0.05%									10
	0.01% LiBH ₄									

処理溶液はジプロピレングリコールジメチルエーテル中で調製。
 実施例は、非常に低い濃度の還元剤を用いてポリウレタンをベースとする表面をオーバーコーティングのためにスプレーオン（SOL0）方式によって“活性化”できることを示している。

【0109】

(ii) けがき接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイトを指定された条件の下で再活性化し、Desothane HS 5070Xブルーでオーバーコーティングしたもの。試験を行う前に、オーバーコートは周囲条件の下で16時間そのまま硬化させた。

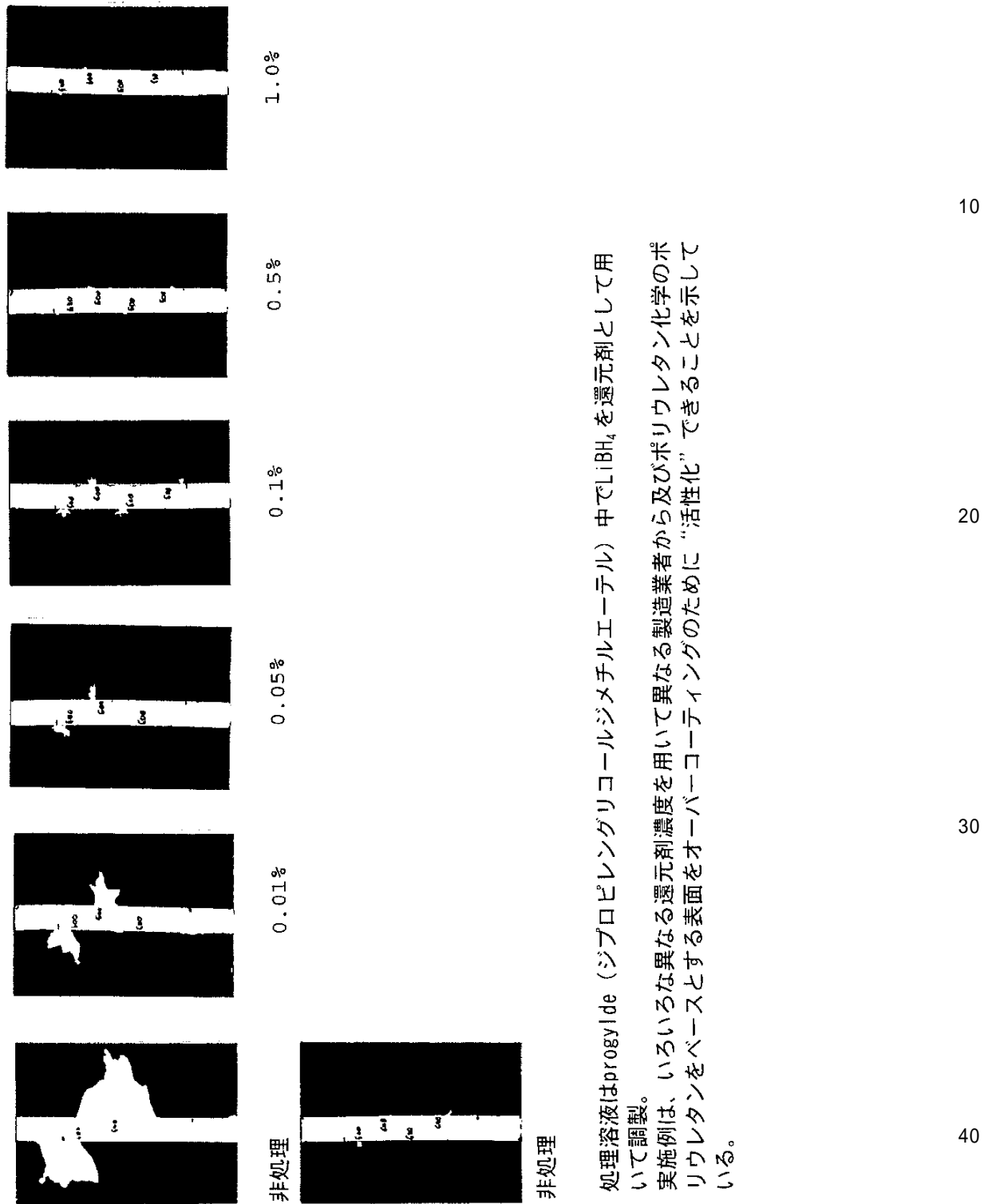
【表 17】

SOHO (30min)	SOLO (180min)	0.1% LiBH ₄	10
		0.05%	20
		0.01%	30
		基準	40
		実施例は、いろいろな塗布条件の下で低濃度の還元剤を用いて優れたけがき接着性が得られることを示している。	

【0110】

実施例 13 . (i) SIJAコート間接着性、老化したEclipse BAC70846 ホワイトを指定された条件の下で3時間再活性化し (SOLO)、Desothane HS 5070Xブルーでオーバーコーティングしたもの

【表 1 8】












処理溶液はpropylde (ジプロピレングリコールジメチルエーテル) 中でLiBH₄を還元剤として用いて調製。
 実施例は、いろいろな異なる還元剤濃度を用いて異なる製造業者から及びポリウレタン化学のポリウレタンをベースとする表面をオーバーコーティングのために“活性化”できることを示している。

【 0 1 1 1】

(ii) けがき接着性、老化したEclipse BAC 70846 ホワイトを指定された条件の下で再活性化し、Desothane HS 5070Xブルーでオーバーコーティングしたもの。試験を行う前に、オーバーコートは周囲条件の下で16時間そのまま硬化させた。

【表 19】

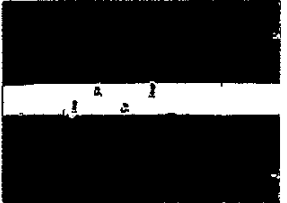
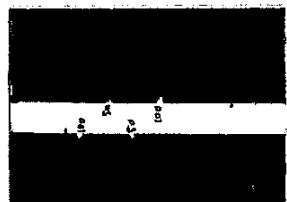
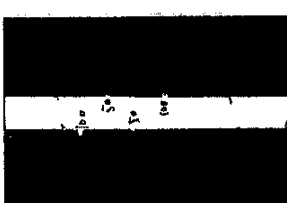
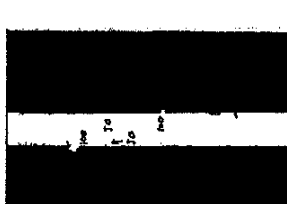
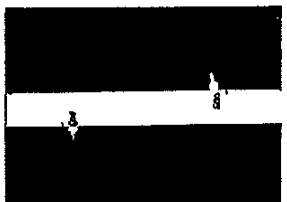
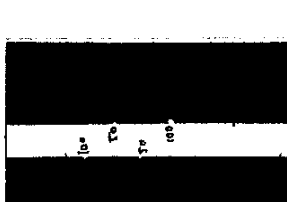
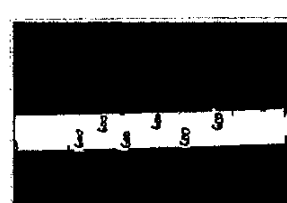
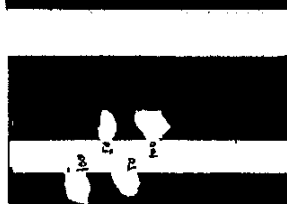

	SOLO (180min)	SOHO (30min)		
			0.2% LiBH ₄	10
			0.1%	20
			0.05%	20
			0.01%	30
			非処理	40

実施例は、いろいろな塗布条件の下で低濃度の還元剤を用いて異なるタイプのポリウレタン・トップコートを再活性化してけがき接着性の改善された結果が得られたことを示している。

【 0 1 1 2 】

実施例 1 4 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS70846X ホワイトを指定された溶媒中のLiBH₄ (0.2 wt%) で3時間再活性化し (SOLO)、いろいろなカラーのDesothane HS ポリウレタントップコートでオーバーコーティングしたもの。

【表 20】


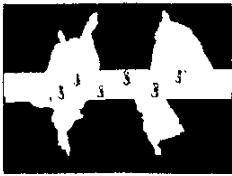


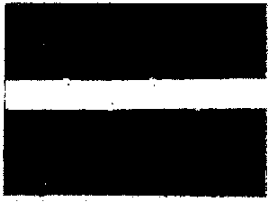

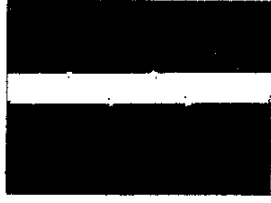
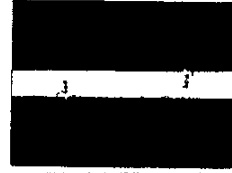
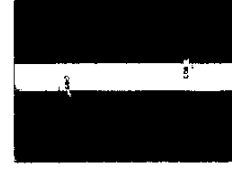
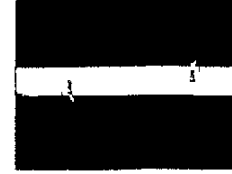
	t-BAC						
	THF						10
	Proglyde DMM						20
	Triglyme					IPA	
	サンド研磨					サンド研磨	30
	非処理					非処理	40

結果は、適当な条件下で還元剤を用いる再活性化に異なる溶媒を用いることができることを示している。

【0113】

実施例 15 . (i) SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイトをProglyde DMMと指定された共溶媒中のLiBH₄ (0.2 wt%) で3時間再活性化し (SOLO)、いろいろなカラーのDesothane HS ポリウレタントップコートでオーバーコーティングしたもの。

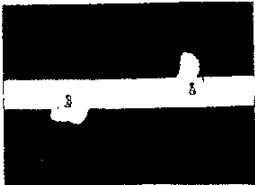
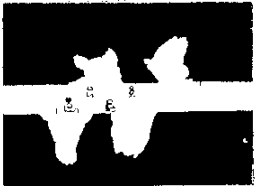
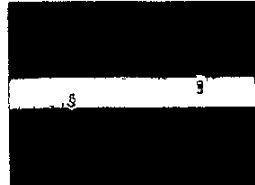
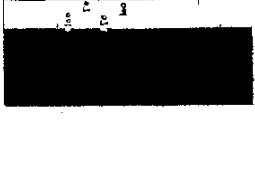
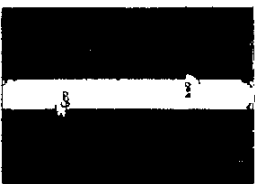

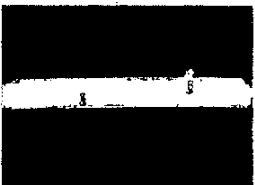
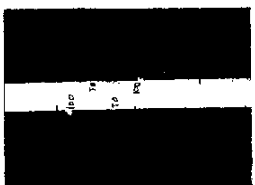
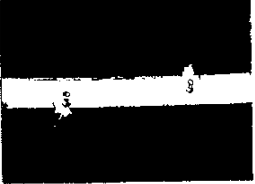

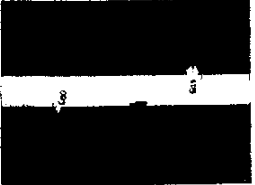
【表 2 1】

	非処理		非処理			40
	サンド研磨		サンド研磨			30
	2% t-ブチルアセテート		30% IPA			20
	5% t-ブチルアセテート		40% IPA			10
			60% IPA			
			80% IPA			

【 0 1 1 4】

(ii) 異なるアルコール(40%)及びアルコール組み合わせ(20:20%)を組み込んだ実施例

【表 2 2】

	非処理		非処理			
	t-ブタノール		サンド研磨			
	IPA: t-ブタノール エチルヘキサノール		サンド研磨			
						
	ジプロピレン グリコール モノブチルエーテル					
	ジプロピレン グリコール モノメチルエーテル			1%ポリエチレングリコール		10

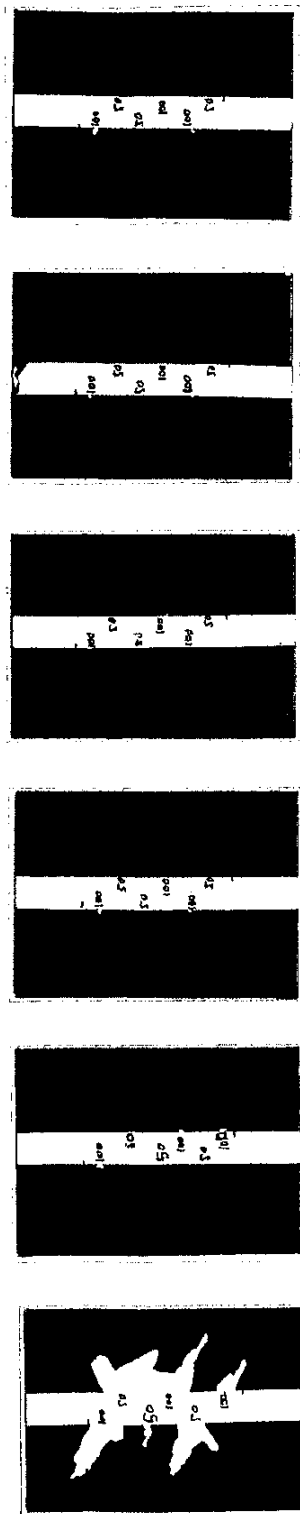
結果は、適当な条件下で、いろいろな溶媒を適当な還元剤による再活性化のために用いることができることを示している。

【 0 1 1 5 】

実施例 1 6 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイト (C2) を指定された条件下で30分間再活性化し (SOHO)、水でホースオフしてから3時間後Desothane S 400Xレッドでオーバーコーティングしたもの。

1.0% Li(OCH3)xBH4-x、Proglyde中で、それぞれ、0 (x=0)、1 (x=1, 主成分)、2 (x=2, 主成分)、及び3 (x=3, 主成分) 等量 (Eq) のメタノールをその場で加えて調製される

【表 2 3】



非処理
 サンド研磨
 0 Eq
 1.0Eq
 2.0Eq
 3.0Eq MeOH

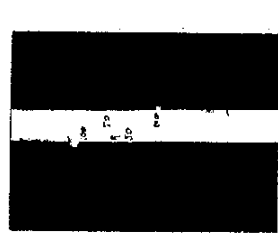
実施例は、活性物質を“in situ”（その場）で調製できること、及び再活性化は二つ以上の異なる還元剤の存在下で行うことができることを示している。

10
 20
 30
 40

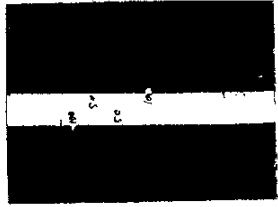
【 0 1 1 6 】

実施例 1 7 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846X ホワイト (C2) を指定された条件下で30分間再活性化し (SOHO)、水でホースオフしてから3時間後Desothane S 400Xレッドでオーバーコーティングしたものの。

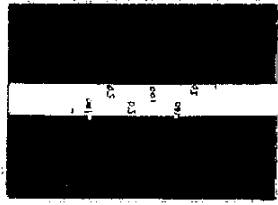
【表 2 4】



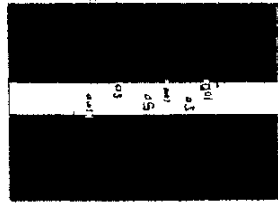
トリグラウム中で NaBH₄ と LiCl から in situ で調製された 0.5wt% LiBH₄



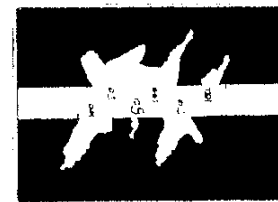
propylene glycol で固体 LiBH₄ から調製された 0.5wt% LiBH₄



propylene glycol で希釈された 5wt% THF ストック溶液 から 0.5wt% LiBH₄



サンド研磨



非処理

実施例は、還元剤が異なる仕方で包装されて市販されていることを考慮して、異なる処理溶液調製方法を用いて還元に基づく再活性化調合物を製造できていることを示している。場合によっては、再活性化剤を必要なら“in situ”（その場）で生成することもできる。

10

20

30

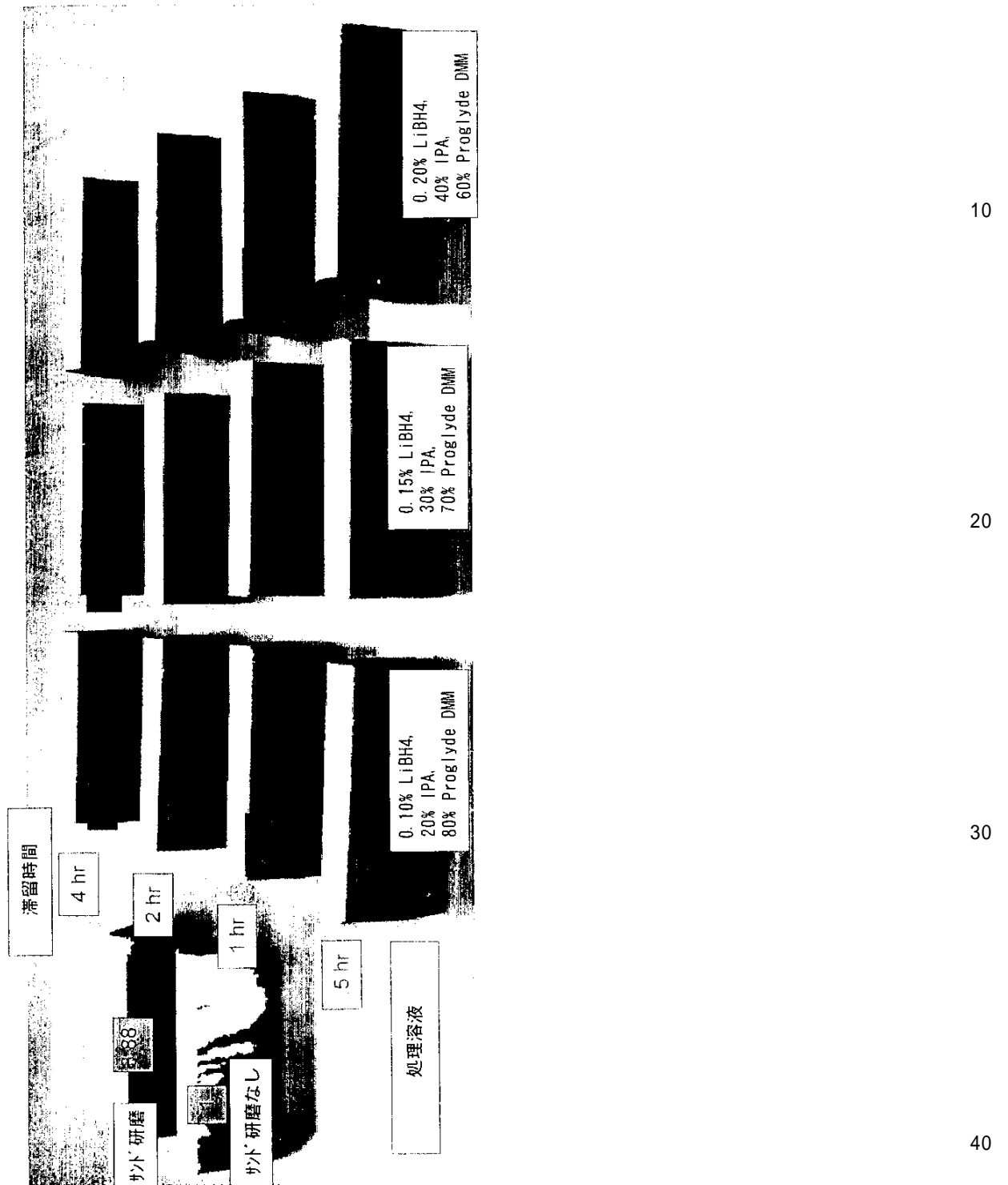
40

【 0 1 1 7 】

実施例 1 8 . 雨浸食接着性結果、定められたように老化させた Desothane HS 70846X ホワイト (C2)。定められた調合物と処理時間を用いて再活性化された後、Desothane HS 501 03Xブルーでオーバーコーティングされた。

(i) 老化プロトコル：4時間 (120F, 2-3% RH)。SOLO に基づく再活性化法。

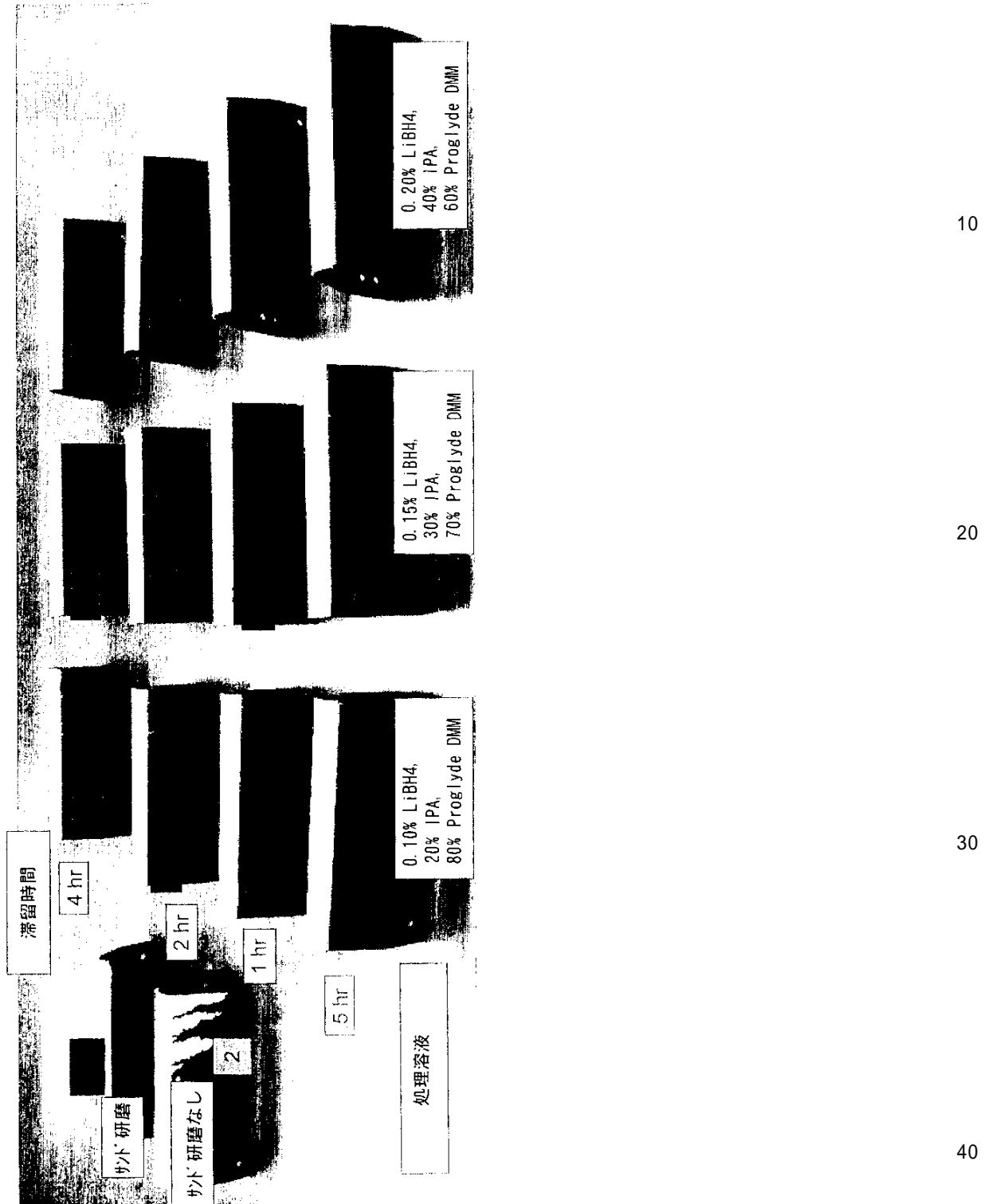
【表 2 5】



【 0 1 1 8 】

(ii)老化プロトコル：5日間（120F，2-3% RH）。SOLOに基づく再活性化処理。

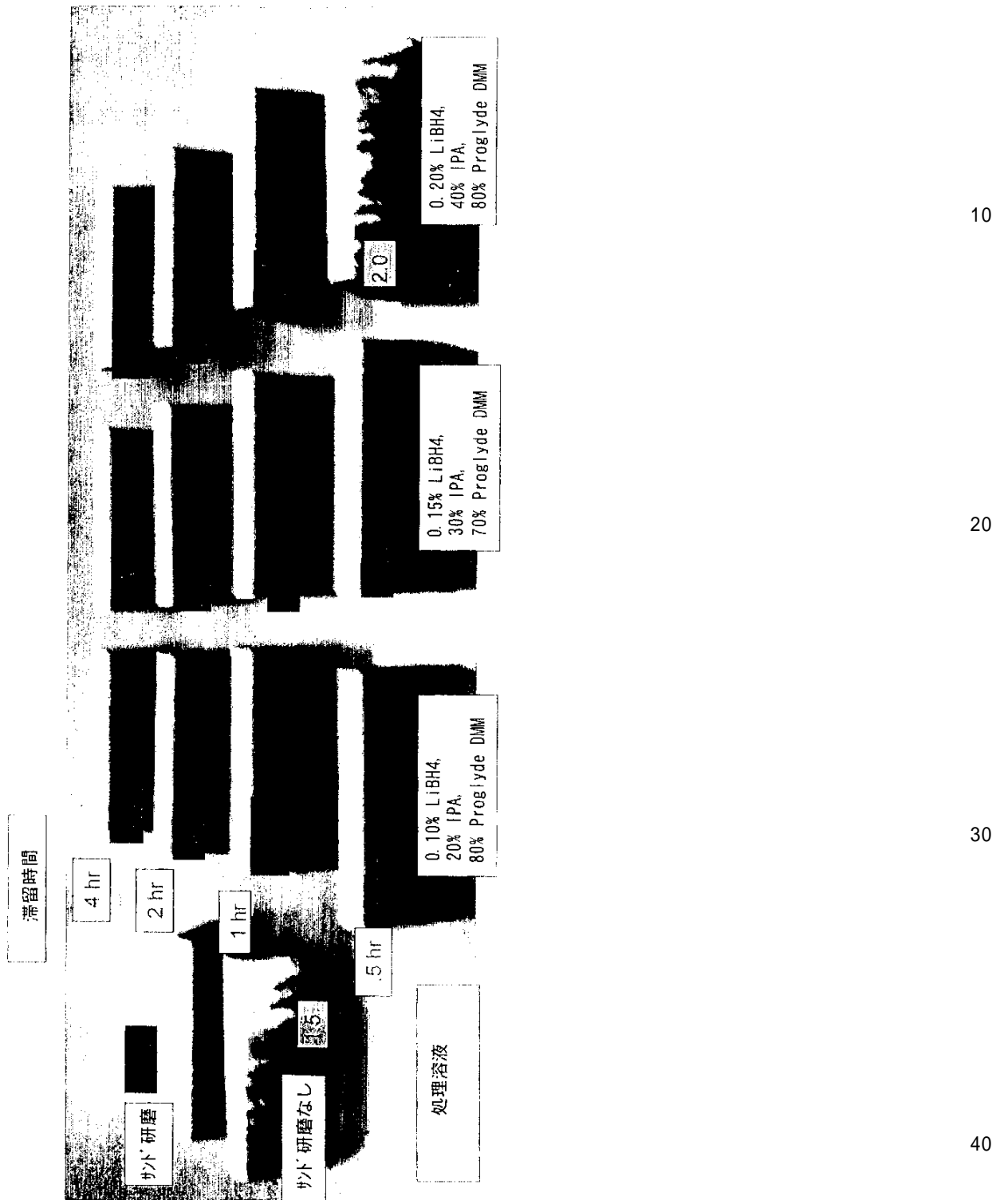
【表 2 6】



【 0 1 1 9】

(iii)老化プロトコル：4時間（120F，2-3% RH）。SOHOに基づく再活性化法。

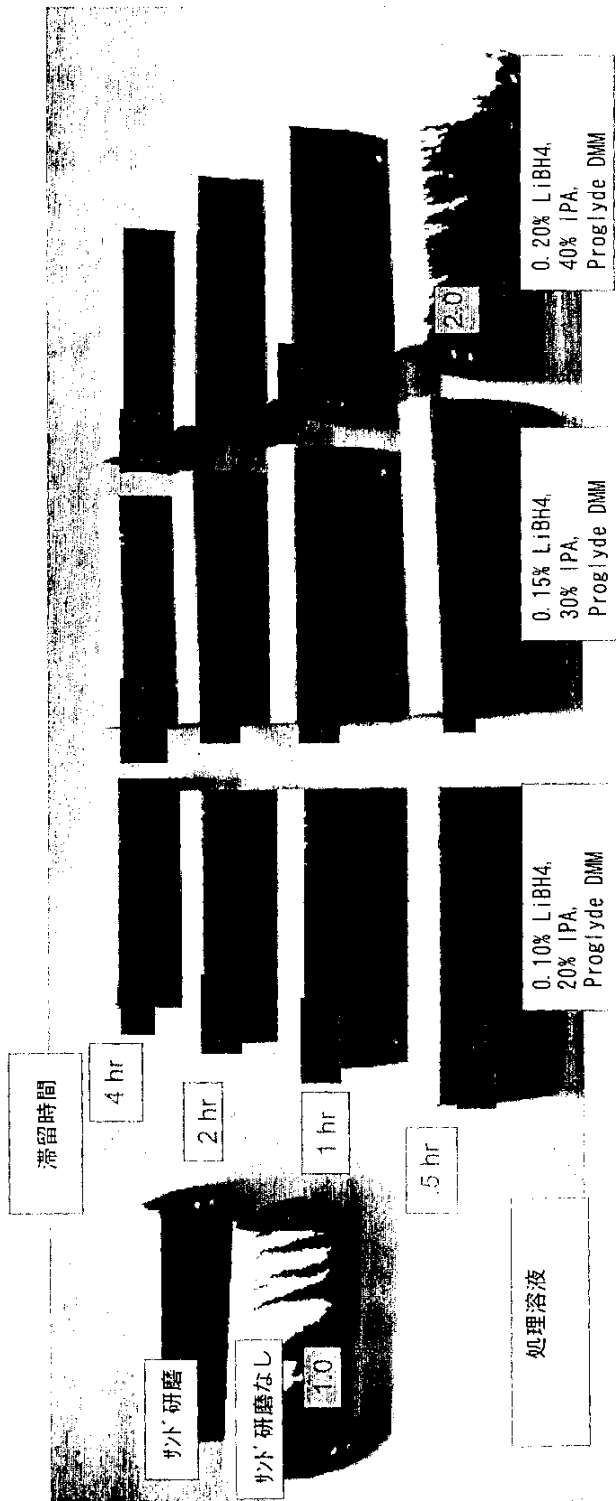
【表 27】



【 0 1 2 0 】

(iv)老化プロトコル：5日間（120F，2-3% RH）。SOHOに基づく再活性化法。

【表 2 8】



結果は、還元剤をいろいろな再活性化処理調合物に混合して用い、いろいろなプロトコルで老化させた基板にいろいろな処理時間及びプロトコルで塗布して、コート間接着性を改善することが可能であることを示している。

10

20

30

40

【 0 1 2 1 】

実施例 19 . 雨浸食接着性結果、プライマー、中間、及びトップコートを含むエポキシ - 炭素ファイバー複合材料基板に塗布され老化したDesothane HS 70846X ホワイト (Cシンナー) が定められた条件の下で再活性化された後、Desothane HS S601Xブルーでオーバーコーティングされた。

【表 2 9】



非処理
 サンド研磨
 SOLO (処理時間3時間)
 SOHO (30分)

実施例は、老化したポリウレタン・トップコートの再活性化は、ポリウレタン・トップコートの下に選択的に剥離可能な中間コーティングを含むペイント構成組み込んだ“複合基板”での還元法を用いて遂行できることを示している。

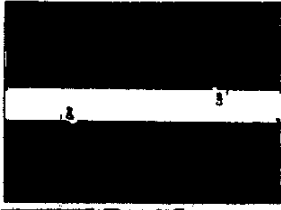
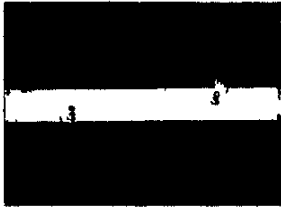
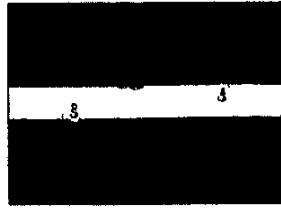
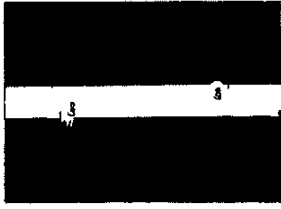
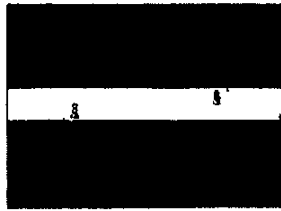
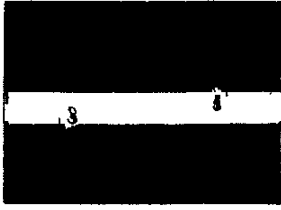
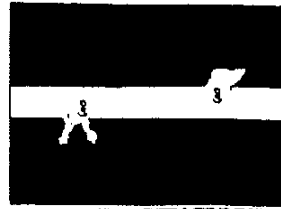
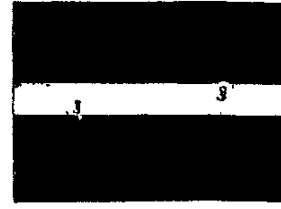
注：サンド研磨及び非処理基準は重複、化学的再活性化されたものは三重複。

10
 20
 30
 40

【 0 1 2 2 】

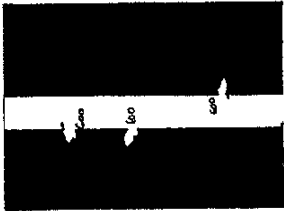
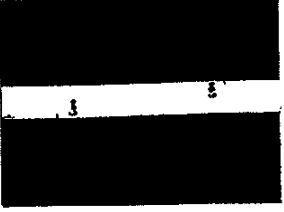
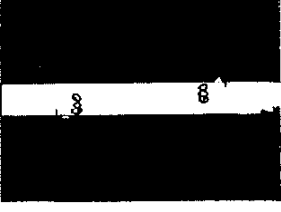
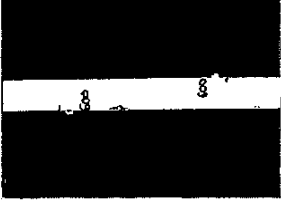
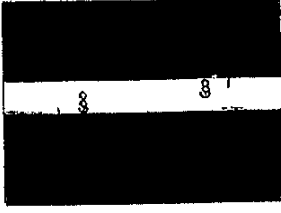
実施例 2 0 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846Xホワイト (C2) を定められた後処理条件の下で2時間LiBH₄ (Proglyde DMM中で0.2wt%)で再活性化した後Desothane HS S601Xブルーでオーバーコーティングしたもの。

【表 3 0】

	SOLO、及びドライ粘着雑巾ワイブ		SOHO (IPA : 水、20 : 80)	10
	SOLO		SOHO (IPA)	20
	サンド研磨		SOHO (水、0.1% FC4430界面活性剤)	30
	非処理		SOHO (水)	40

【 0 1 2 3 】

【表 3 1】

	非処理				
	サンド研磨				
	SOWO (水)				20
	SOWO (IPA)				10
	SOWO (MPK)				

実施例は、用途／プロセスの必要に応じて、いろいろな“後処理”プロトコルを用いることができ、接着性にマイナスの影響はないことを示している。

【 0 1 2 4 】

実施例 2 1 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846Xホワイト (C2) を定められた条件の下で30分間隔をあけて複数回LiBH₄ (Proglyde DMM中で0.1 wt%)で再活性化した後Desothane HS S601Xブルーでオーバーコーティングしたもの。

【表 3 2】

	非処理						40
	1x 塗布 (SOLO)				1x 塗布 (SOHO)		30
	2x 塗布 (SOLO)				2x 塗布 (SOHO)		20
	3x 塗布 (SOLO)				3x 塗布 (SOHO)		10

実施例は、再活性化処理溶液を複数回塗布しても接着性能を低下させないことを示している。

【 0 1 2 5 】

実施例 2 2 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846Xホワイト (C2) をLiBH₄ (Proglyde DMM中で0.1 wt%)で (i) 1時間再活性化した後定められた条件に置かれた後 (水で) 洗浄し、乾燥させた後、又は (ii) 定められた処理時間再活性化した後、Desothane HS S601Xブルー又はS400Xレッドでオーバーコーティングしたもの。

【表 3 3】

(i)		非処理	70° Fで4時間ベーク		70° Fで4時間ベーク	周囲条件で24時間		周囲条件で24時間	10
(ii)		非処理	サンド研磨		サンド研磨	周囲条件で8日間		周囲条件で8日間	20
			5分		5分				30
									40

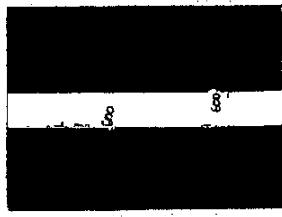
実施例は、再活性化は短時間（5分）行うことも長時間（8日間）行うこともでき、再活性化された表面は、いろいろな条件の下でその後のペイント層に対する反応性を保持することを示している。

【 0 1 2 6 】

実施例 2 3 . SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846Xホワイト（C2）を定められた期間周囲条件下でそれ自身老化したLiBH₄溶液中で再活性化した後、Desothane HS S601Xブルーでオーバーコーティングしたもの。

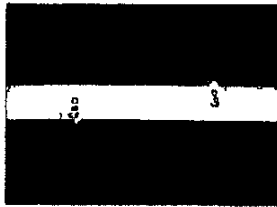
(i) 処理溶液 : Progylde DMM中の0.2% LiBH₄ + 記されたパーセンテージのIPAを、老化したポリウレタントップコートを再活性化するために用いる前に50日間貯蔵。

【表 3 4】



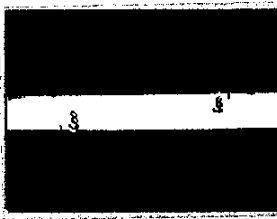
20% IPA

10



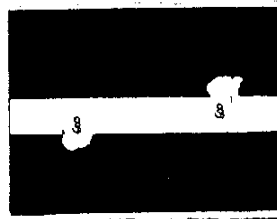
5% IPA

20



サンド研磨

30



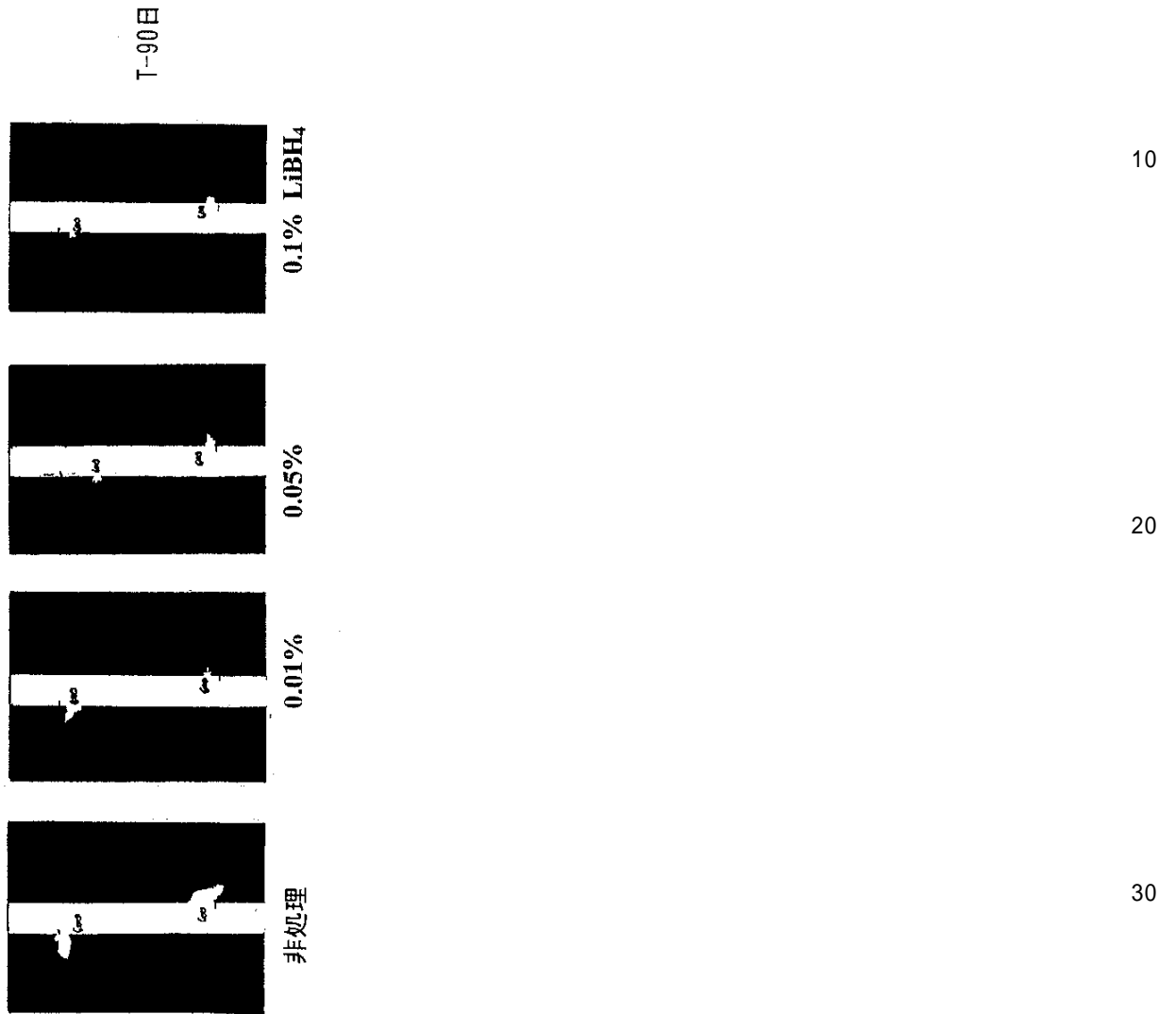
非処理

【 0 1 2 7 】

(ii) 処理溶液： Proglyde DMM中に貯蔵されたいろいろな濃度の LiBH_4 / 2% tBACを塗布前90日間貯蔵。

40

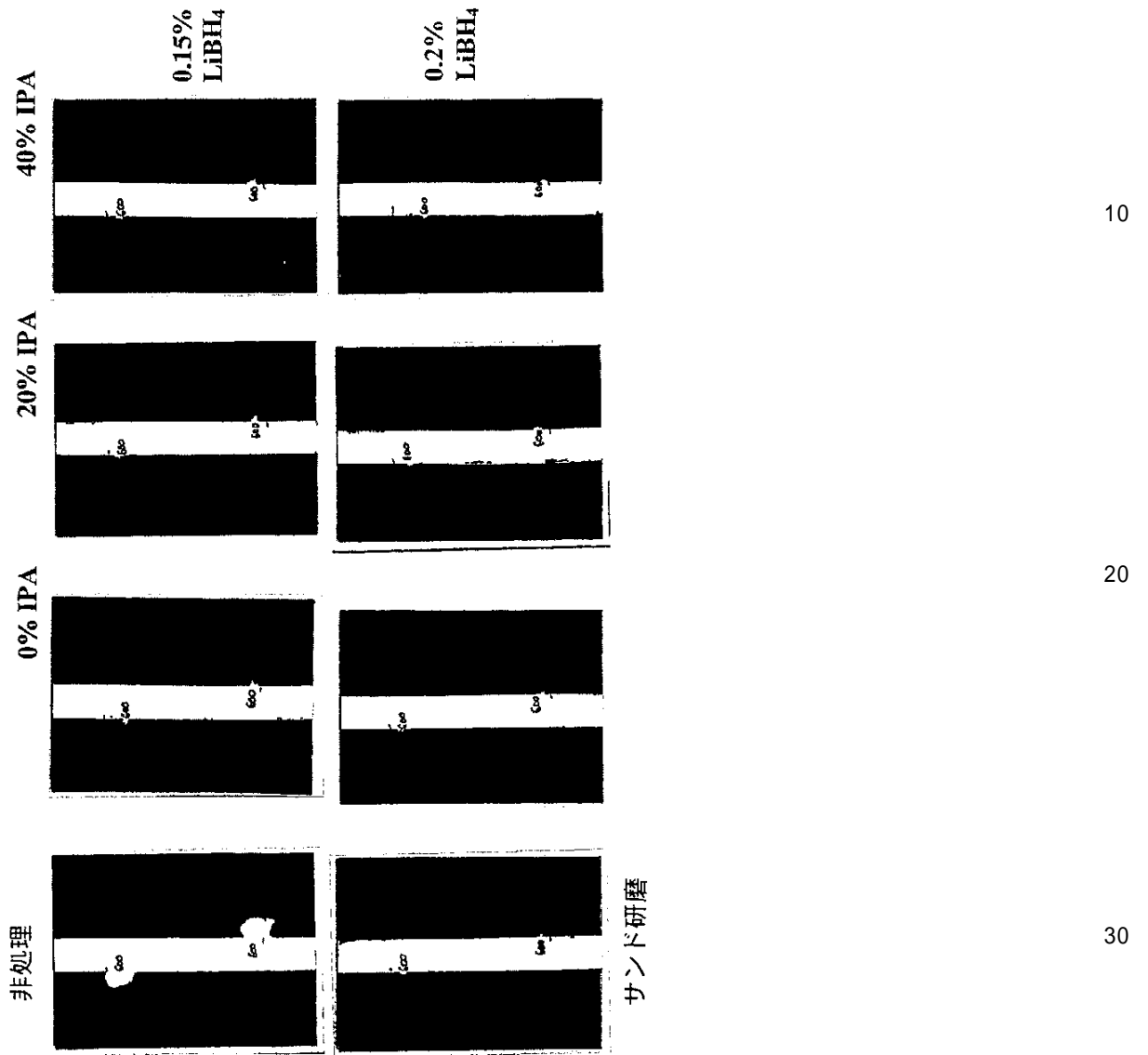
【表 3 5】



【 0 1 2 8】

(iii) 処理溶液： ストックとして調製されたProglyde DMM中の濃度0.5wt%のLiBH₄を6ヶ月貯蔵。記された濃度への希釈及び調合は、SOL方式で再活性化のために塗布する直前に行われた。

【表 3 6】



【 0 1 2 9】

(iv) 雨浸食接着性データ、Desothane HS 70846ホワイト(C)を4日間120F (10%RF)で硬化させた後、再活性化し、Desothane HS S601Xブルーでオーバーコーティングしたもの。

注：再活性化されたサンプルは三重複、基準の非処理及びサンド研磨は二重複。

処理溶液 (a) 25日間老化、(b) 25日間老化、(c) Proglyde DMM中野ストック溶液を25日間老化させ、塗布直前にIPAを加えて記された濃度にした、(d) 新たに調製、(e) 新たに調製。

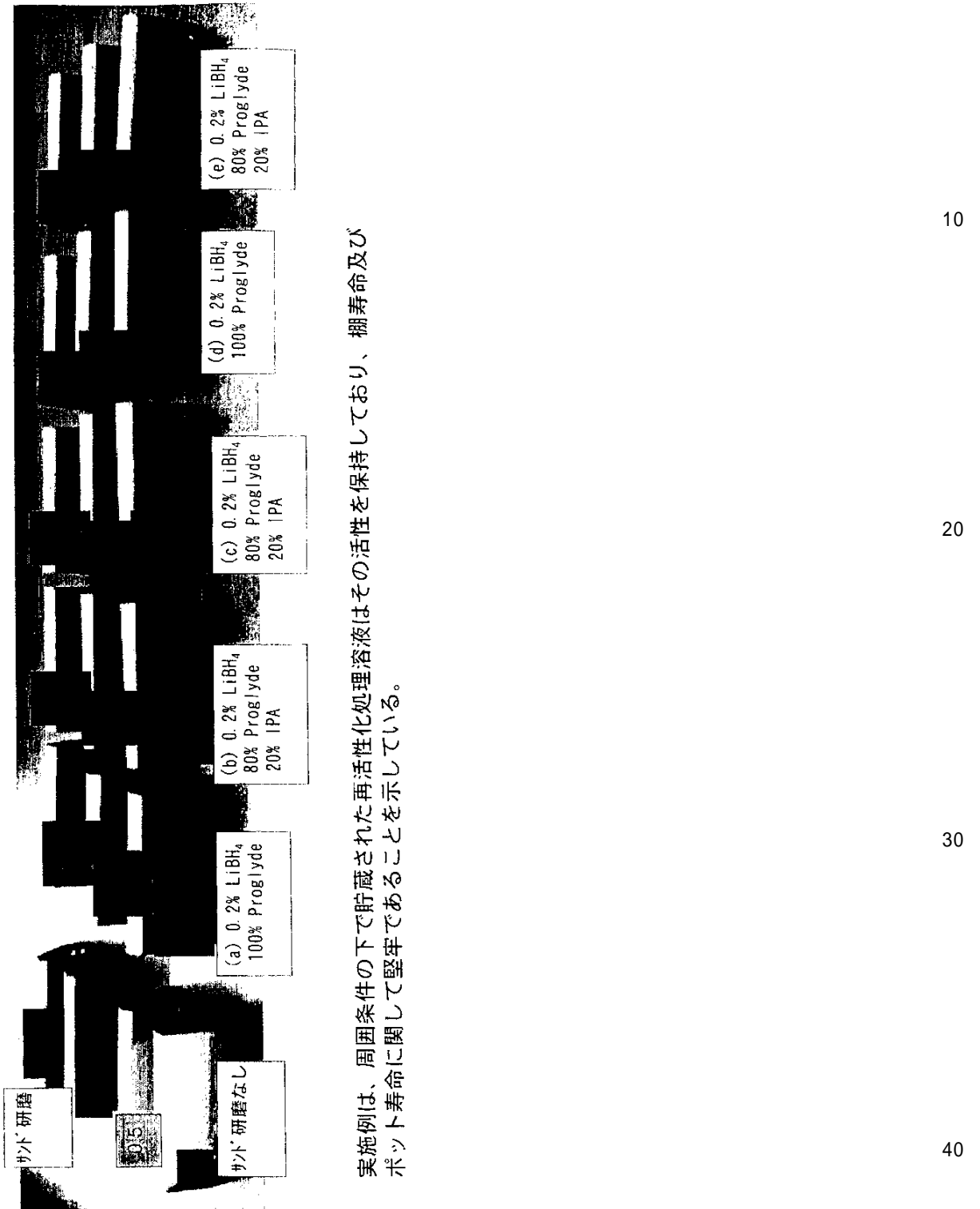
10

20

30

40

【表 3 7】

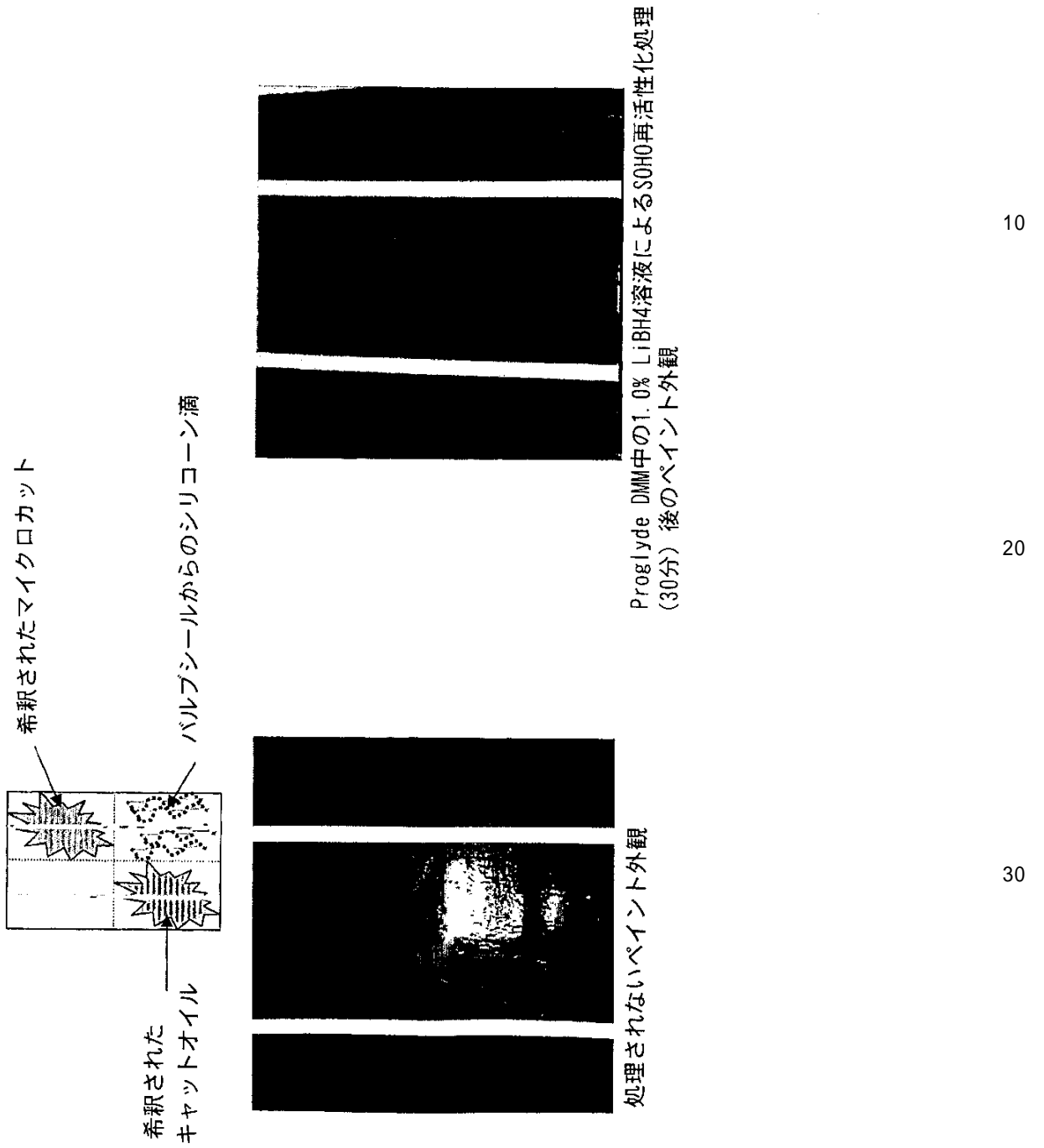


【 0 1 3 0 】

実施例 2 4 . この実施例は、処理溶液の塗布が、製造装置によって生じ、外観を損ない、コート間接着性を低下させる可能性があるよく見られる表面汚染物質（残渣）を軽減するのに役立つこと、特に再活性化処理溶液がSOHO又はSOLO塗布方法によって塗布される場合に役立つことを示している。

(i) 再活性化及びDesothane HS 5070Xのオーバーコーティングの前の、老化したDesot hane HS 70846Xホワイトのトップコートへのよく見られる表面汚染物質の塗布を示す図。


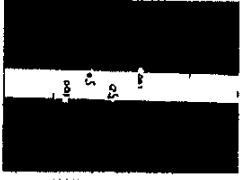

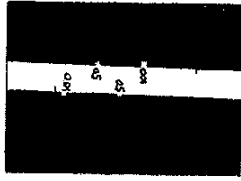
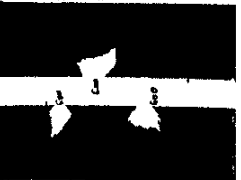
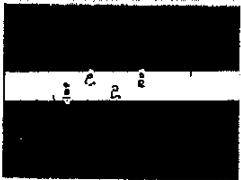

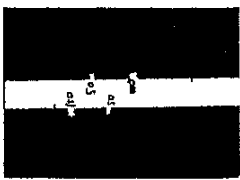
【表 3 8】



【 0 1 3 1】

汚染物質区域の対応するSIJAコート間接着性結果

【表 3 9】

	再活性化せず	1.0% LiBH ₄ による再活性化	
シリコーン			10
マイクロカレット			20
キャットオイル			30
区域：ブランク			40

【 0 1 3 2 】

(ii) SIJAコート間接着性、Proglyde DMM中の0.1% LiBH₄/2% tBACを用いる再活性化の前に (a) 石油ゼリー又は (b) Aeroshell 33によって汚染された老化したDesothane HS ホワイト70846トップコート。活性化処理剤を (30分) 放置した後、指定された後処理条件を適用。その後、Desothane HS S601Xブルーをオーバーコーティングした。

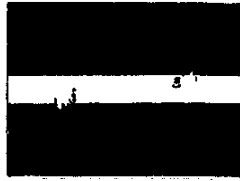
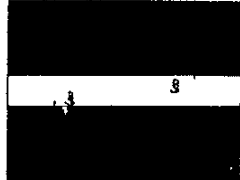
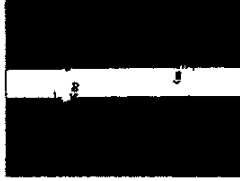
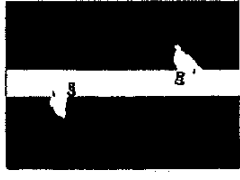
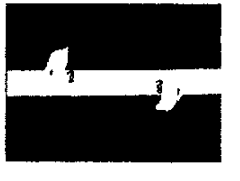
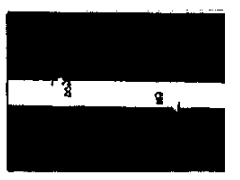
(a) 石油ゼリー汚染物質

【表 4 0】

污染		SOWO (IPA)	10
		SOWO (MPK/MEK)	
		SOHO	
		非处理	
非污染		SOHO	30
		非处理	40

【 0 1 3 3 】
(b) Aeroshell

【表 4 1】

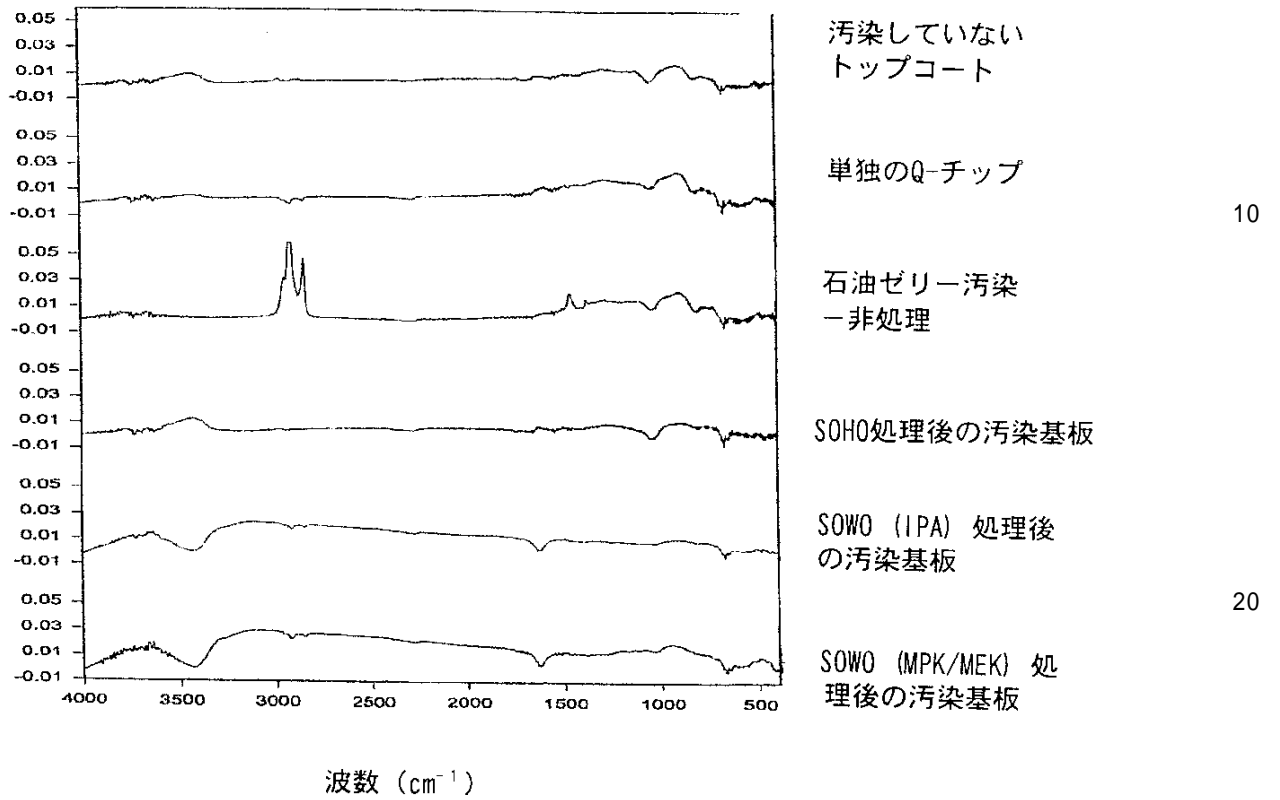
汚染		SOWO (IPA)	10
		SOWO (MPK/MEK)	
		SOHO	
		非処理	
非汚染		SOHO	30
		非処理	40

上の実施例は、製造プロセスからの航空宇宙関係でよく見られる残渣で汚染したDesothane HSコーティングを再活性化してからオーバーコーティングしたときに、コート間接着性とペイント外観が改善されることをはっきりと示している。

【 0 1 3 4 】

(iii) いくつかの汚染物質に関する裏付けとなるFTIR証拠：サンプルはヘキサンを浸した“Q-チップ”で拭き、ヘキサンを含むサンプルをNaClに吸収させた。NaClを板に圧縮成形した後、FTIRスペクトルが得られた。

石油ゼリー汚染物質
【表 4 2】

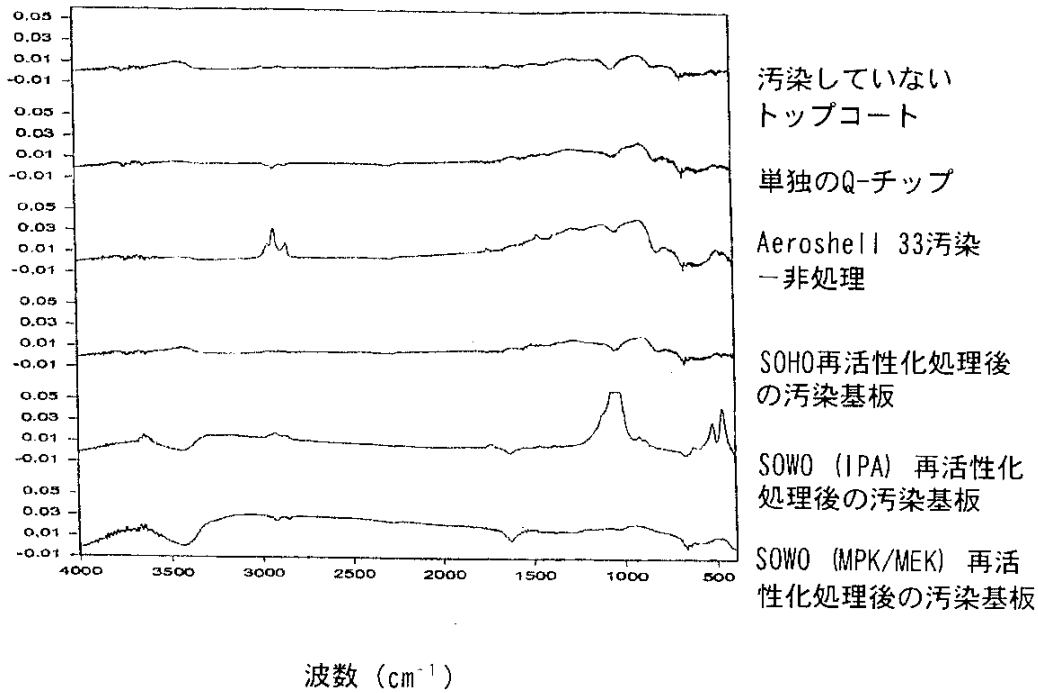


注：3000cm⁻¹の付近の汚染物質に典型的な吸収は、記されている条件の下で再活性化した後になくなるか又は減少した。

【 0 1 3 5 】

(b) Aeroshell 33汚染物質

【表 4 3】



10

20

注：3000 cm^{-1} の付近の汚染物質に典型的な吸収は、記されている条件の下で再活性化した後になくなるか又は減少した。

この実施例は、再活性化処理後に汚染レベルがはっきりと減少又はなくなることを示している。

【 0 1 3 6 】

(iv) 定められた条件の下で汚染した老化したDesothane HS 70846Xホワイトトップコートの非処理、溶媒ワイブのみ、及び再活性化処理の後のいくつかの汚染物質に関する裏付けとなる表面エネルギー結果。

30

【表 4 4】

汚染	表面エネルギー (mJ/m^2)					
	非処理		MEK/MPKワイブのみ		0.1%LiBH ₄ (Prolyde, 2% tBAC) MEK/MPKワイブ	
	分散	特異	分散	特異	分散	特異
なし	45	4.2	43	3.9	45	8.6
マイクロカット	48	3.2	45	4.2	45	6.9
キャットオイル	47	2.0	44	2.9	45	6.0
Boelube	37	6.0	46	3.5	46	5.9
Aeroshell 33	43	2.2	44	2.8	46	8.0
石油ゼリー	49	3.0	41	3.9	43	6.5

40

全表面エネルギーのうち特異表面エネルギー成分は、老化したDesothane HS 70846X基板に汚染物質を塗布した後、顕著に減少する。表面を溶媒でワイブするのみでは表面エネルギーの特異寄与分はわずかしか改善されない（非処理、非汚染に波戻らない）が、記さ

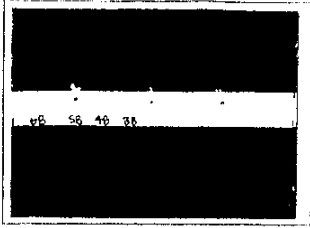
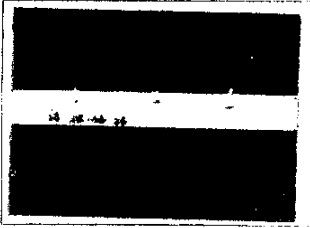
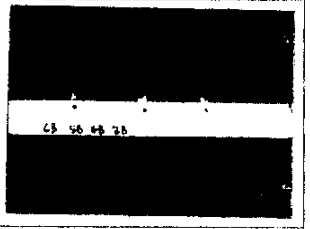
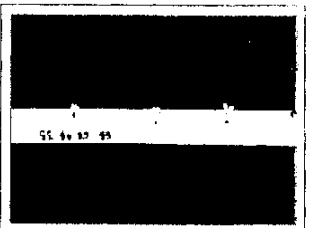
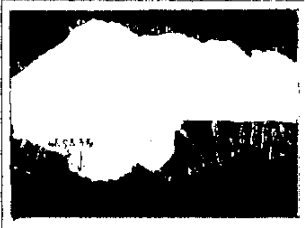
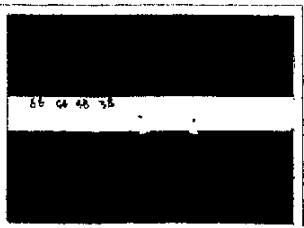
50

れた条件の下で LiBH_4 によって再活性化された検体は、非汚染基板に比べて表面エネルギーへの特異寄与分で顕著な改善が見られ、清浄化と再活性化が同時に起こっていることを示している。

【 0 1 3 7 】

実施例 2 5 . (i) 実施例 2 5 . (i) SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846 Xホワイト (C2) を定められた条件の下で再活性化し - 一回 (薄い塗布) 又は二回 (厚い塗布) し、続いて30分の処理時間後に水でホースオフ (SOHO) し、Desothane S400Xでオーバーコーティングしたもの。オーバーコーティングの硬化後、サンプルを周囲条件の下で30日間Skydrol航空液体 (aviation fluid) に浸した後にテストした。

【表 4 5】

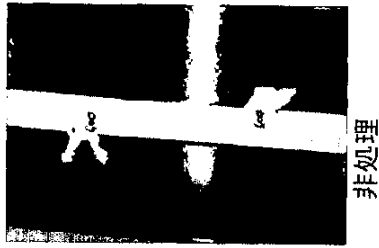
2 x 30分処理		0.25% LIBH4	10		
		0.1% LIBH4			
	1 x 30分処理			0.25% LIBH4 Proglyde DMM中	20
				0.1% LIBH4	
		非処理/ サンド研磨	40		
					

この実施例は、トップコート層の間のコート間接着性は水理液体に対して耐性があることを示している。

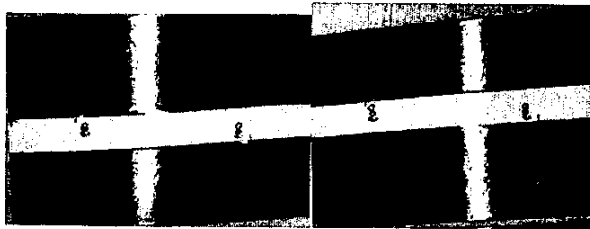
【 0 1 3 8 】

(ii) SIJAコート間接着性、老化したDesothane HS 70846Xホワイトを定められた条件の下で再活性化し (SOLO, 180分)、Desothane HS S601Xブルーをオーバーコーティングしたもの。オーバーコーティングの硬化後、サンプルを30日間周囲条件の下で水に浸すか、又は120F/98% RHで凝結湿度チャンバに入れた後に接着性のテストを行い視覚的外観の評

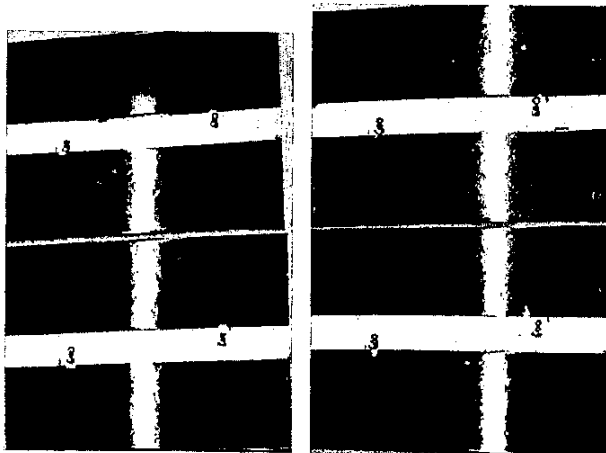
価を行った。
【表46】



10



20



30

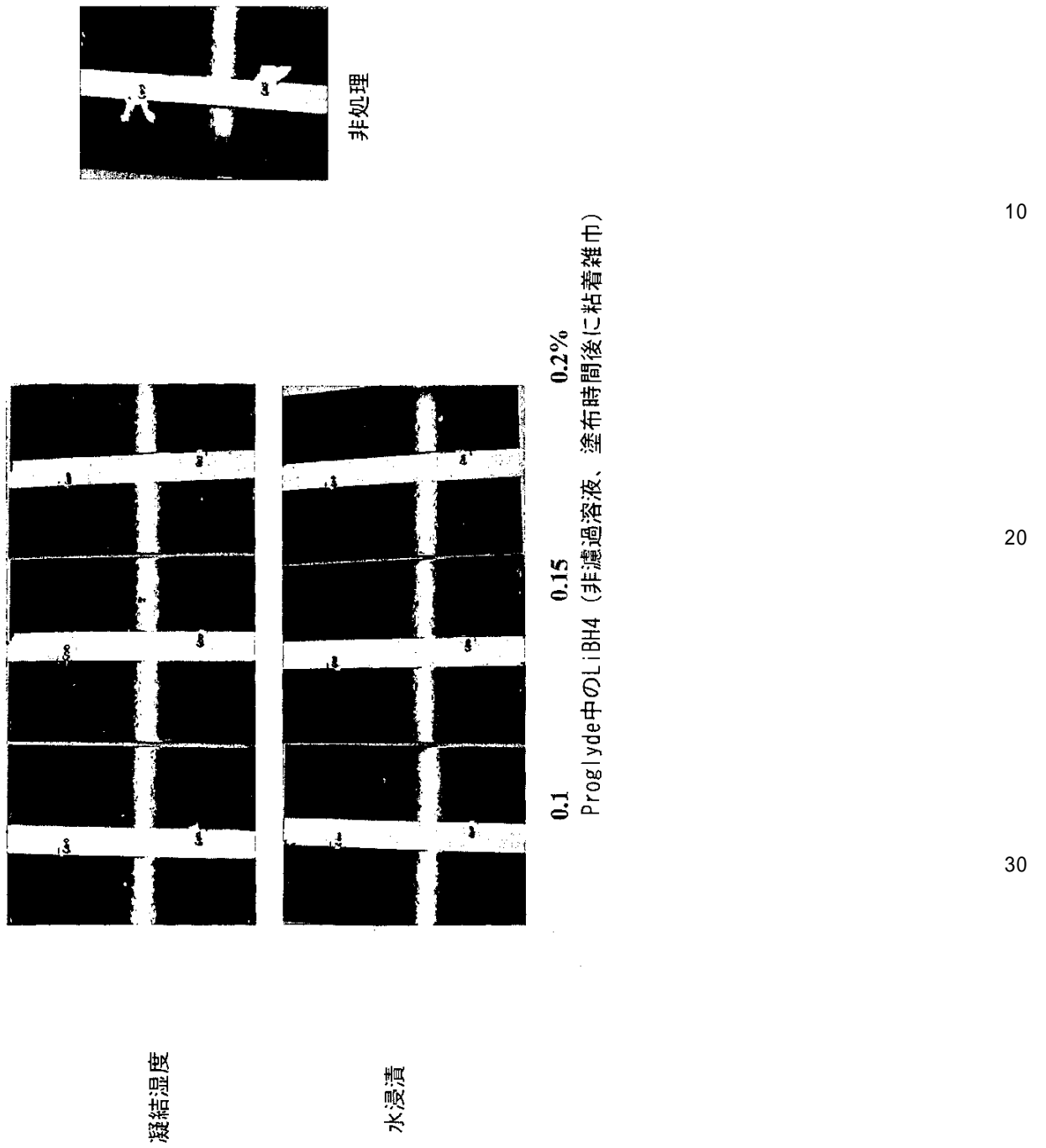
凝結湿度

水浸漬

40

【0139】

【表 4 7】



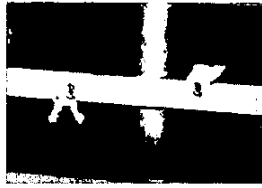
【 0 1 4 0 】

【表 4 8】

	非処理	10	
		0.1 Proglyde中のLiBH4 (上澄み溶液) 0.15 0.2%	20
凝結湿度	水浸漬		30
			40

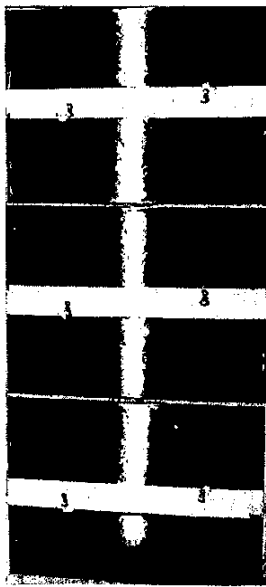
【 0 1 4 1 】

【表 4 9】

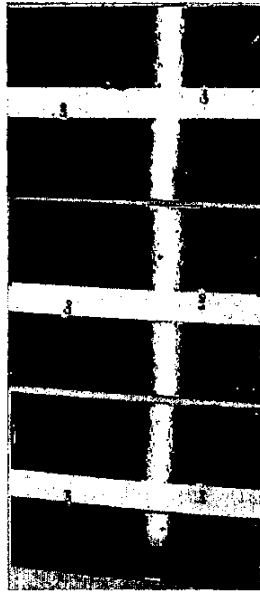


非処理

10



凝結湿度



水浸漬

0.1
0.15
0.2%
Proglyde中のLiBH4 (濾過溶液)

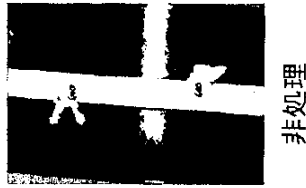
20

30

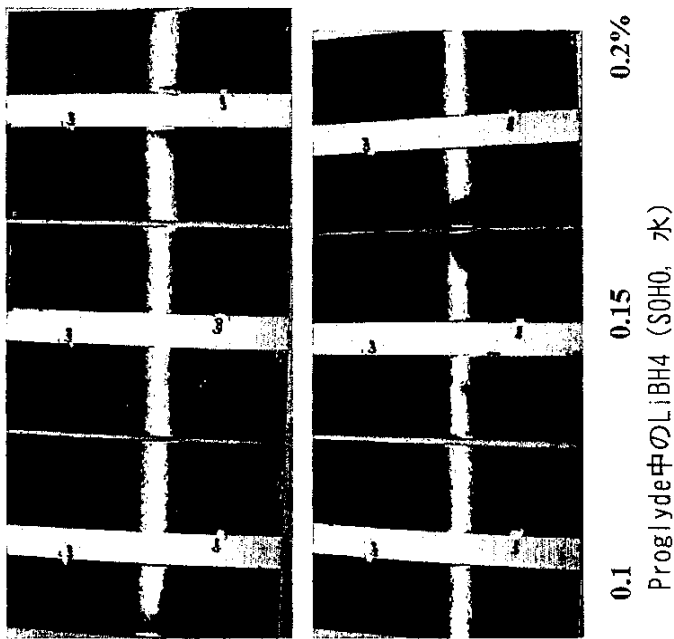
40

【 0 1 4 2 】

【表 5 0】



10



20

30

凝結温度

水浸漬

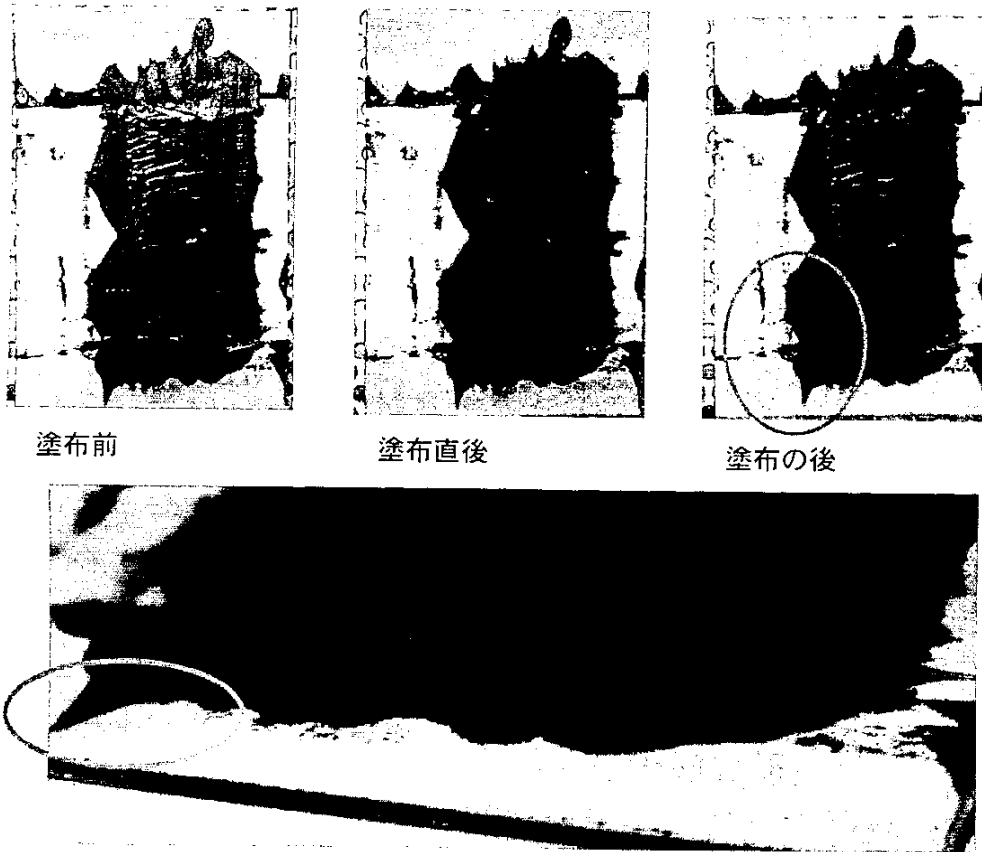
40

結果は、周囲条件の下で30日間水に浸漬した後、又は120F及び95% RHで30日間コンディショニングした後、優れたコート間接着性が得られたことを示している。ペイント外観も受容できるものであり、濾過によって得られる沈降（沈殿物を含まない）処理溶液を用いるか、粘着雑巾によるワイブ、洗浄（SOHO）又はワイブ（SOWO）プロセスなどの後処理プロトコルを用いることによってさらに改善される。

【 0 1 4 3】

実施例 2 6 . (i) 次の実施例は、0.1% LiBH₄-Proglyde DMM再活性化溶液を、プライマーとしての炭素ファイバー強化エポキシの上に塗布された裸のポリスルフィドをベースとするシーラント（PRC-Desoto PR 1772）にスプレー塗布したときの効果を示す。

【表 5 1】



10

20

この実施例は、シーラントの厚さが薄くてもシーラントの隆起や気泡発生は起こらないことを示している。


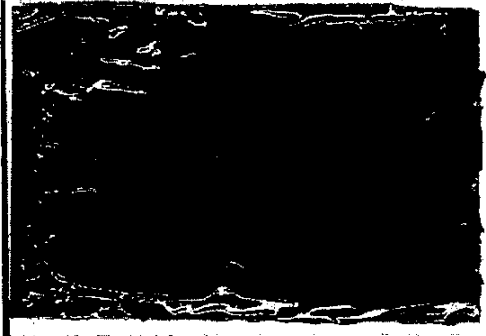

30

基板へのシーラントの接着は、こすっても維持される。

【0144】

(ii) 次の実施例は、ポリスルフィドシーラント (PRC-Desoto PR 1772) を4時間硬化させた後に0.1% LiBH₄をproglyde中に含む再活性化処理溶液で定められた時間処理し、Desothane HS S601Xブルーでオーバーコーティングし、周囲条件で16時間硬化させたものだけが接着性結果を示す。

【表 5 2】

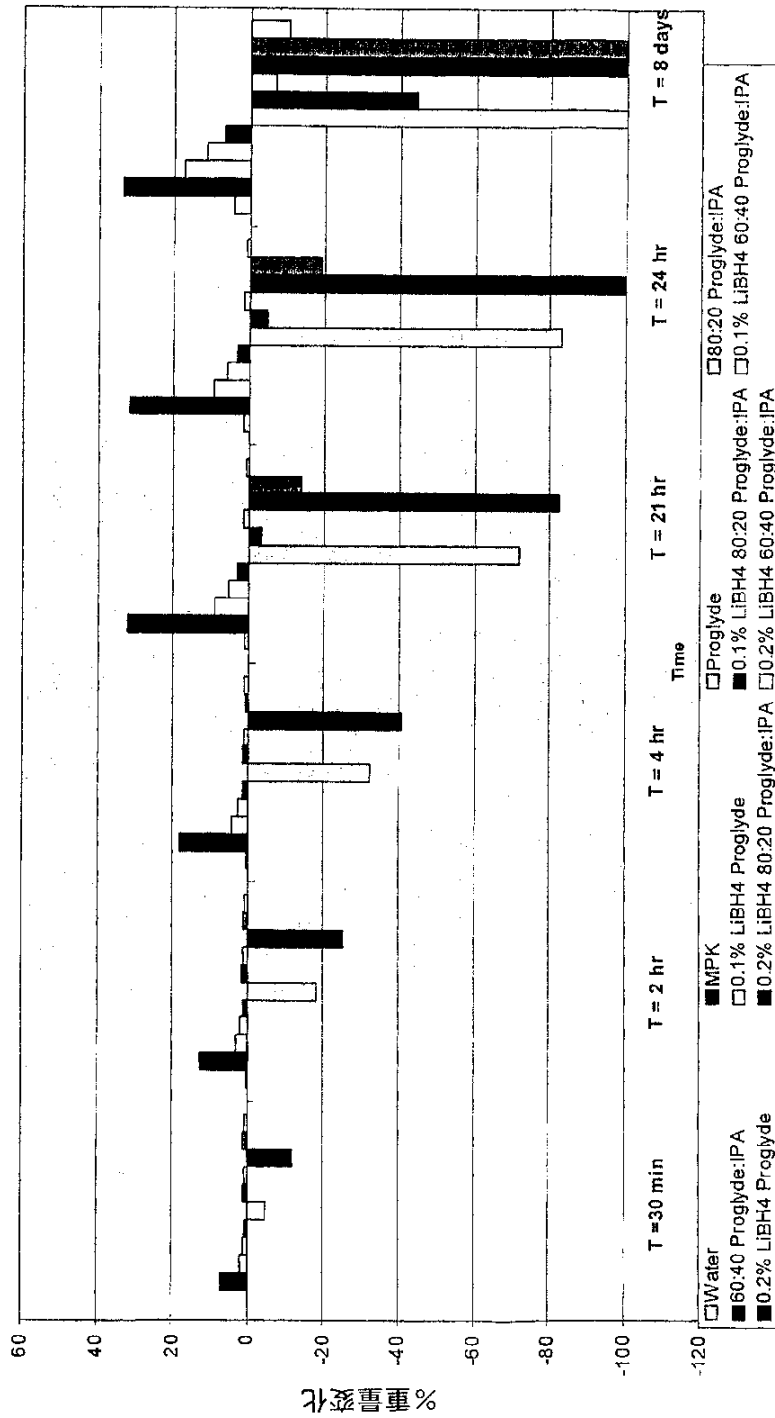
	オーバーコーティングの24時間前	10
	オーバーコーティングの3時間前	20
	非処理	30
		40

この実施例は、オーバーコーティングの前に処理溶液をシーラントに塗布した後、処理溶液をわずかに硬化下だけの（若い）シーラントに塗布した場合でも、何も有害な影響は起こらないことを示している。

【 0 1 4 5 】

(iii) 次の実施例は、ポリスルフィドシーラント（PRC-Desoto PR 1772）をいろいろな溶媒及び再活性化処理溶液に浸漬したときの重量変化データを示す。

【表 5 3】



10

20

30

40

この実施例は、8日間までの期間にわたってきわめて小さな重量変化しか生じない再活性化溶液を調合することができることを示している。

【0146】

(iv) 次の実施例は、プライマーを含む複合基板に塗布された選択的に剥離可能な(中間)コーティング層にLiBH4/proglyde再活性化溶液の塗布がどんな影響を及ぼすかを示す。

【表 5 4】

	非処理	10
	2.2% LiBH ₄	20
	1.1% LiBH ₄	30
	0.55% LiBH ₄ Proglyde DDM中	40

この実施例は、再活性化処理溶液との相互作用によって中間コーティング層の隆起や溶解は起こらないということを示している。

【0147】

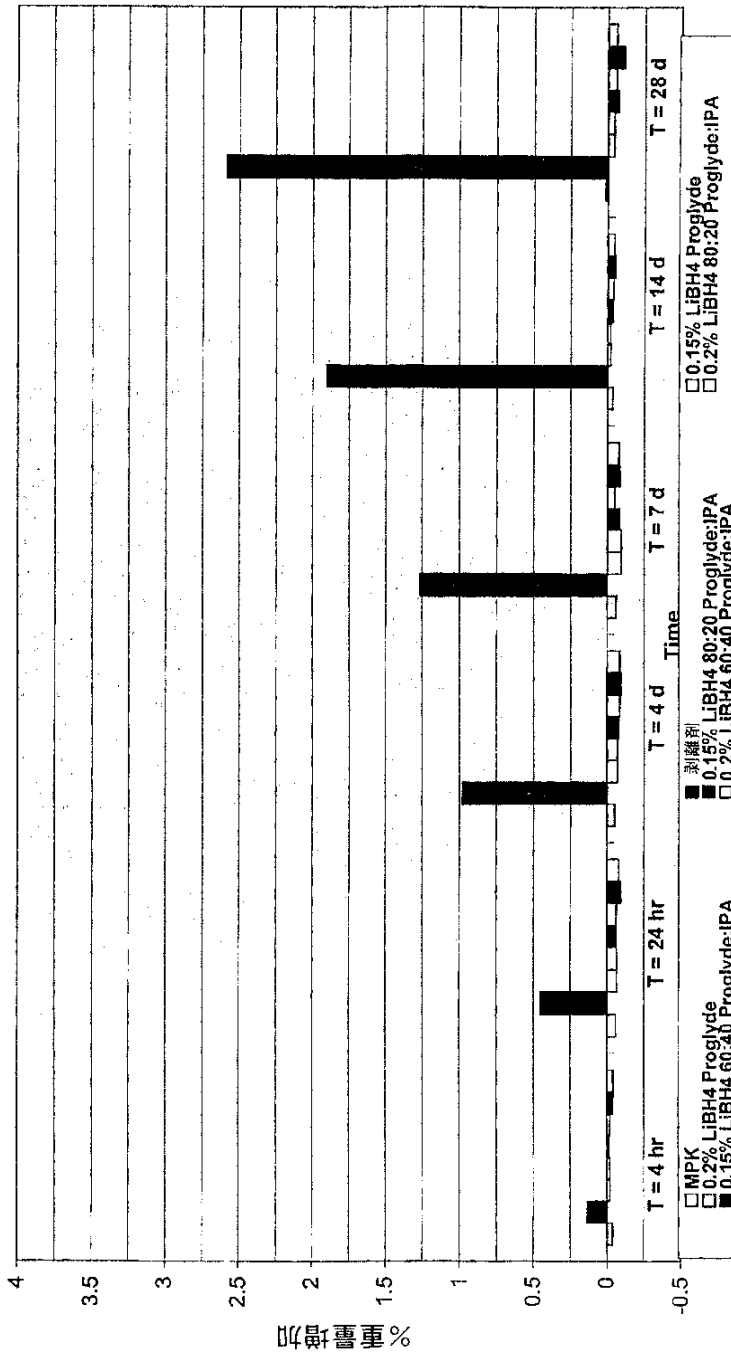
(v) 次の例は、いろいろな溶媒、典型的な航空宇宙ペイント剥離液、及び再活性化処理溶液におけるいろいろな航空宇宙基板材料の28日までに及ぶ浸漬重量変化データを提供する。(a) BMS8-256 - 炭素ファイバー強化エポキシ、(b) BMS8-79 - グラスファイバー強化エポキシ、(c) BMS8-276 - 炭素ファイバー強化エポキシとMetlbond 1515接着剤フィル

ム、(d) BMS8-276とSurface Master 905接着剤フィルム、(e) いろいろな金属、Al - アルミニウム、Ti - チタン、SS - ステンレス鋼、SSS 高強度鋼。

【表 5 5】

BMS8-256

a.



10

20

30

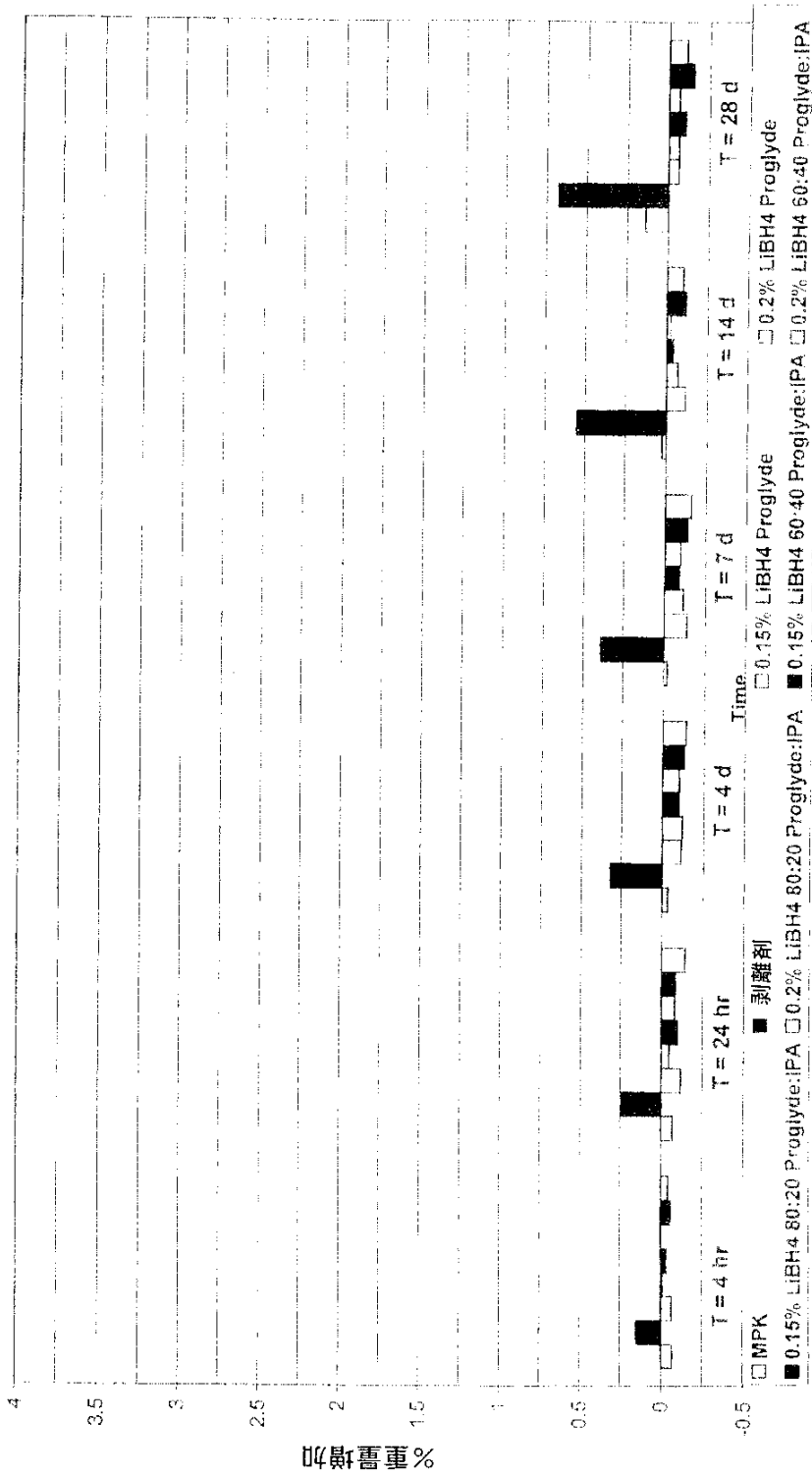
40

【 0 1 4 8 】

【表 5 6】

BMS8-79

b.



10

20

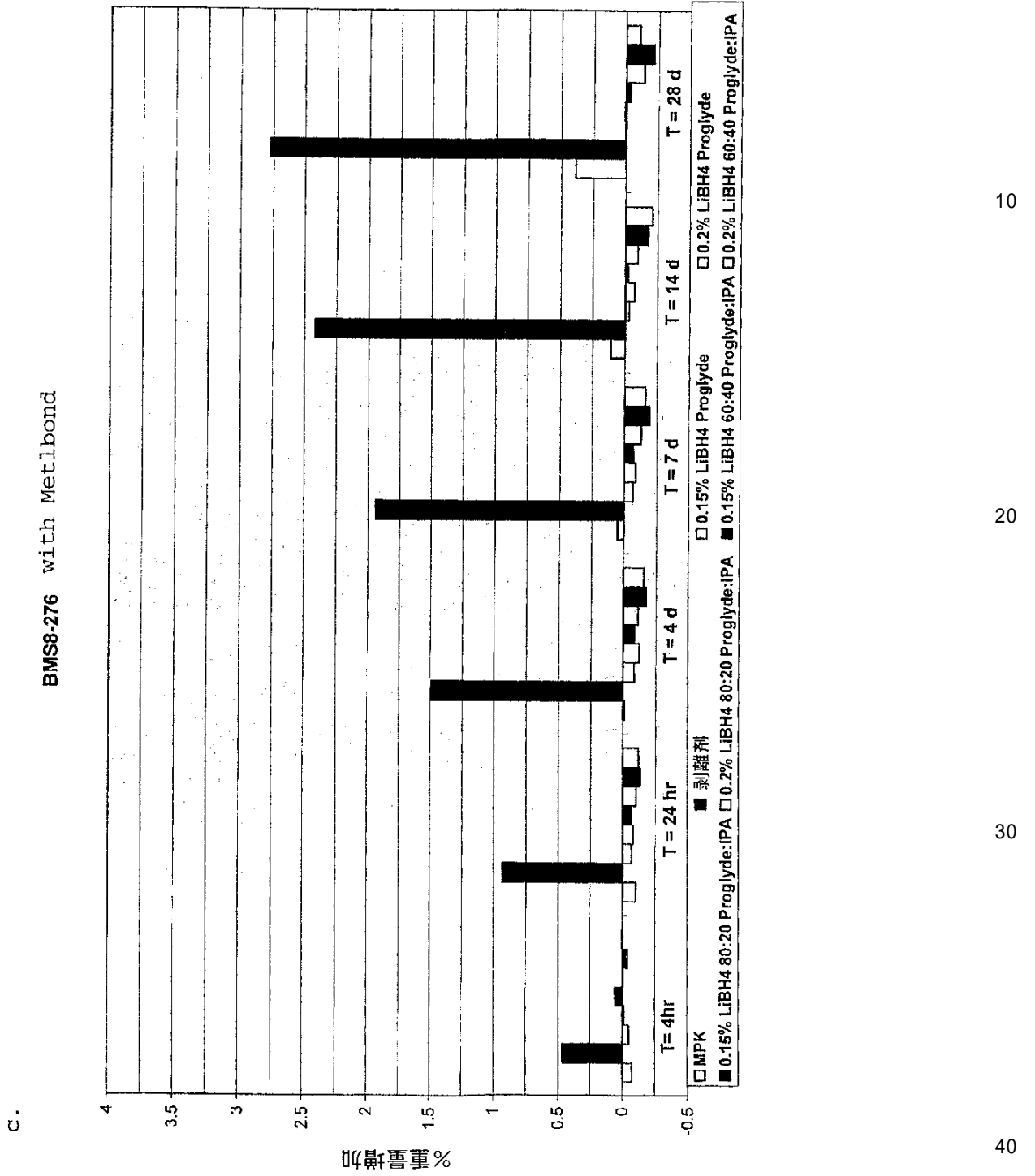
30

40

【 0 1 4 9 】

【表 5 7】

BMS8-276 with Metlbond

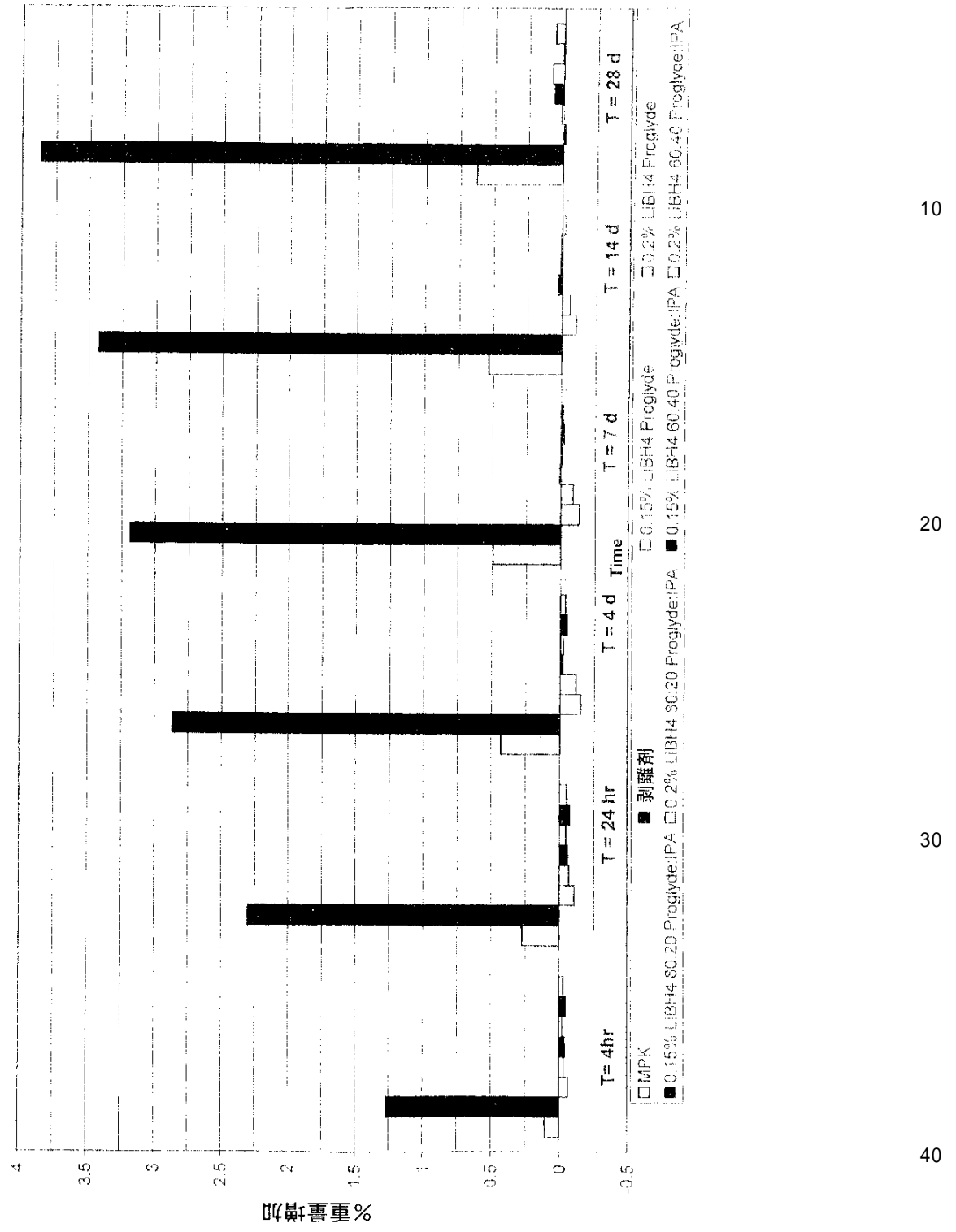


【 0 1 5 0 】

【表 5 8】

BMS8-276 with SM905

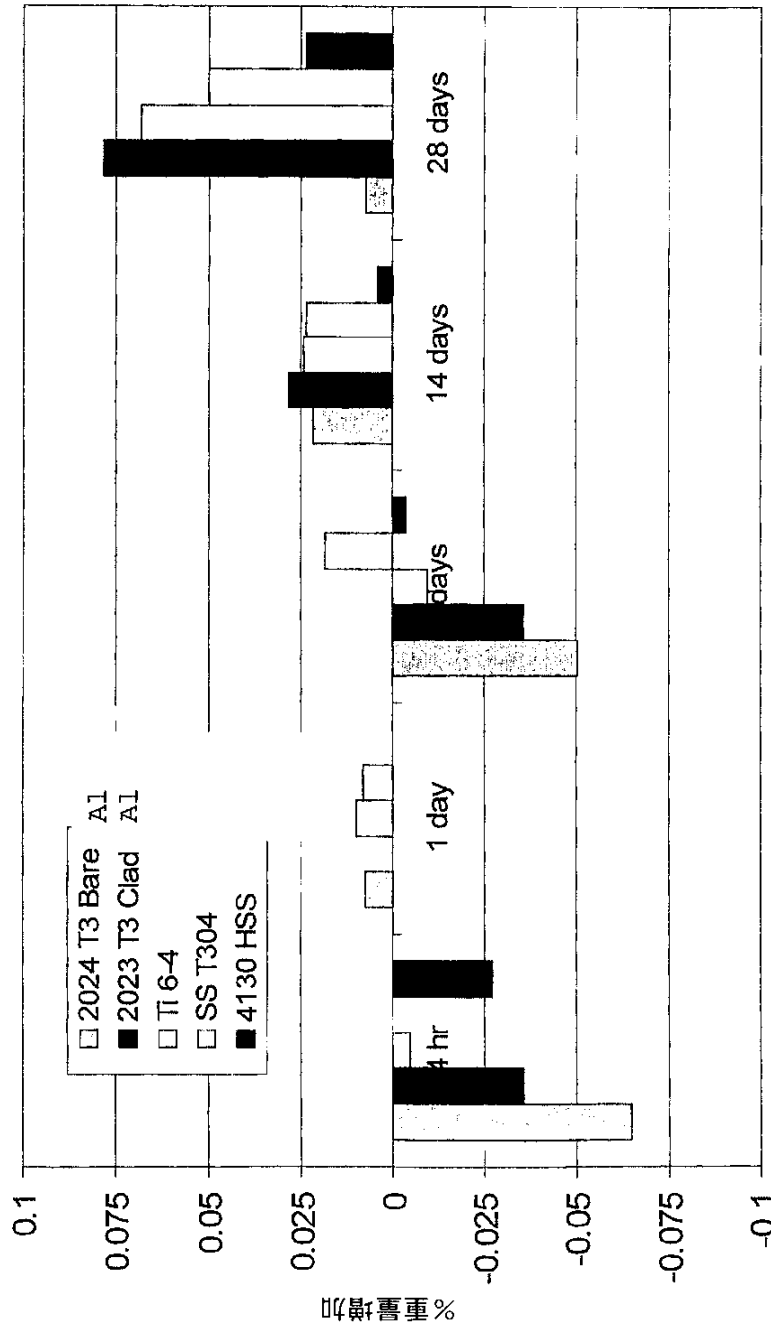
d.



【 0 1 5 1 】

e. LiBH₄ (0.2%) in proglydeを浸漬に使用

【表 5 9】



10

20

30

この実施例は、普通の溶媒又は航空宇宙セクターなどの産業でよく用いられる化学調合物と対比して、再活性化溶液を、プラスチック、複合材料、エラストマー、及び金属など一連の物質とのマイナスの相互作用を最小にするように調合できることを示している。

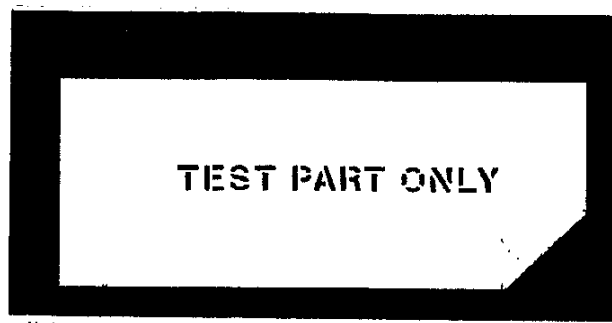
40

【 0 1 5 2 】

実施例 27 . 次の実施例は、再活性化溶液をす点シルやデザインマスク及びテープなどと合わせて用いて装飾的な塗装仕上げを生み出すことができることを示す。

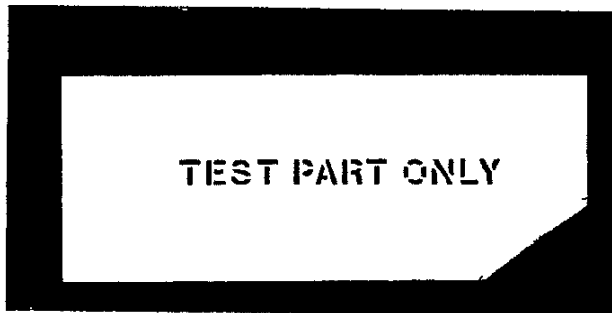
(i) 予めビニルベースのステンシルが貼付された老化したDesothane HSホワイト70846 Xトップコート (16時間、120F、8%RH) に再活性化処理剤 (proglyde中のLiBH₄ : IPA 40 : 60、SOLO塗布、30分) を塗布した後、Desothane HS S601Xブルー (C2) を塗布し、周囲条件で16 時間硬化させたもの。

【表 6 0】

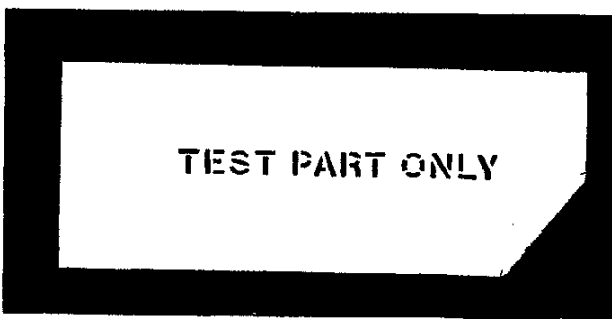


非処理

10

0.05% LiBH_4

20

0.15% LiBH_4

30

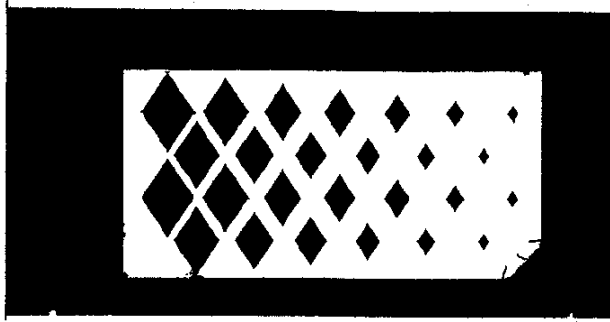
この実施例は、処理溶液をステンシルの上から塗布したときにも鮮やかで歪んでいない文字が維持されることを示している。

【 0 1 5 3】

(ii) 予めビニルベースのステンシルが貼付された老化したDesothane HSホワイト70846X トップコート(16時間、120F、8%RH)に再活性化処理剤(proglyde中の LiBH_4 : IPA 40 : 60、SOLO塗布、30分)を塗布した後、Desothane HS S601X(C)ブルーを120Fで塗布し16時間硬化させたもの。

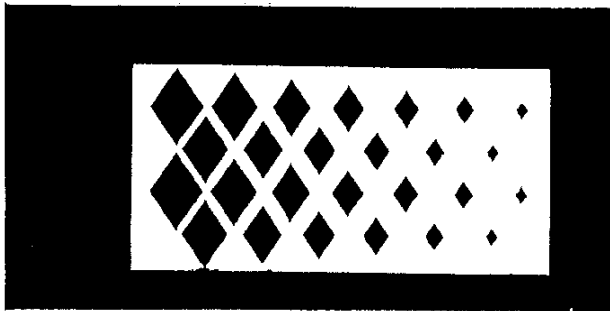
40

【表 6 1】

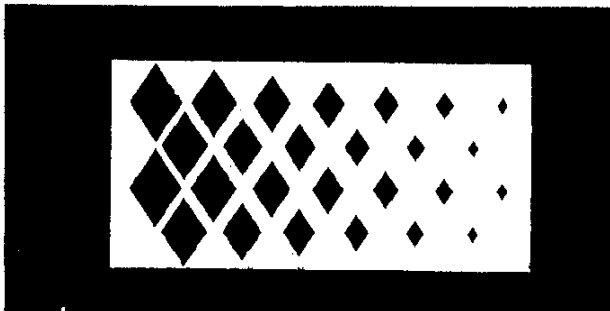


非処理

10

0.05% LiBH_4

20

0.15% LiBH_4

30

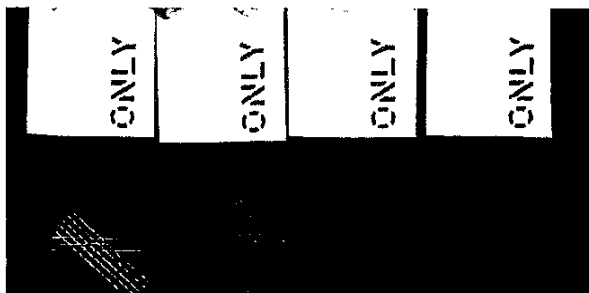
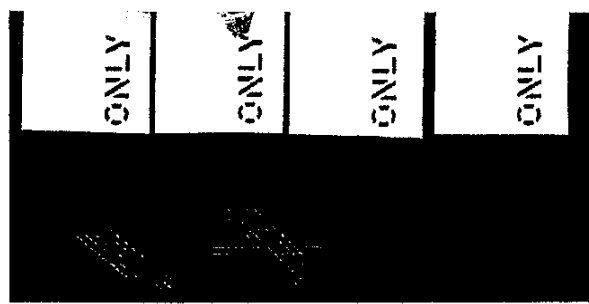
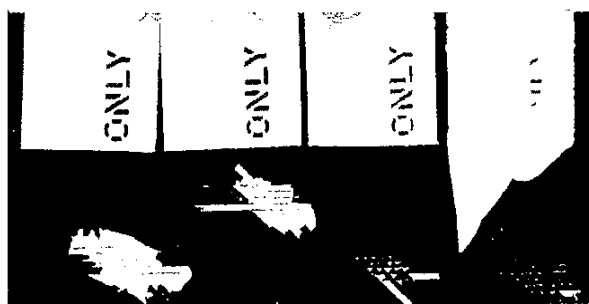
この実施例は、処理溶液をマスクの上から塗布したときにも鮮やかで歪んでいないデザインが維持されることを示している。

【 0 1 5 4 】

(iii) 予めビニルベースのステンシルが貼付された老化したDesothane HSホワイト70846 Xトップコート(16時間、120F)に再活性化処理剤(proglyde中の0.15% LiBH_4 : IPA 40 : 60、30分、S0L0)を塗布した後、Desothane HS S601X(C2)ブルーを塗布したもの。

40

【表 6 2】

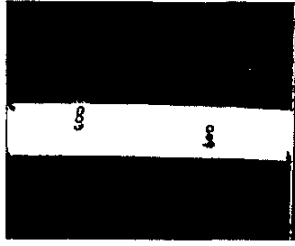
ステンシル・プル 周囲条件でブルーを 塗布してから 5 30 60 90分後		20 : 80 Proglyde : IPA	10
		40 : 60	20
		非処理	30
けがきテスト 周囲条件でブルーを 塗布してから 1 2 3 4時間後			40

この実施例は、非処理サンプルと異なり再活性化されたサンプルでは、けがき及びステンシルプル試験で検証される優れた生接着性が1時間後に可能であり、優れた文字明晰性が一連のステンシルプル時間で可能であることを示している。

【 0 1 5 5 】

実施例 2 8 . 硬化し標準老化プロトコルで老化したDesothane HS 3613Xイエロー又はS400 Xレッド (C2) が記された濃度のLiBH₄で30分間SOLOで再活性化された後Desothane HS S60

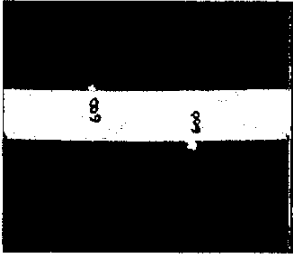
1Xブルーでオーバーコーティングされる。
【表 6 3】



0.1% LiBH₄

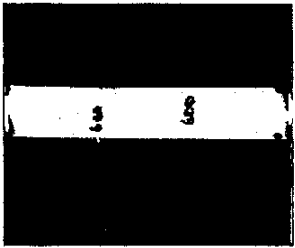
Proglyde DDM中

10



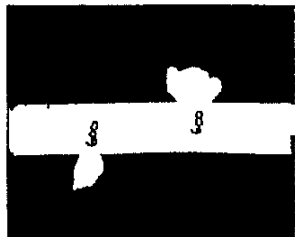
0.05%

20



サンド研磨

30



非処理

40

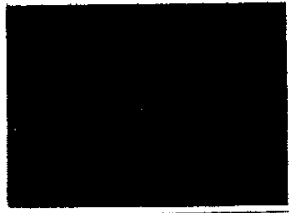
【 0 1 5 6 】

【表 6 4】



0.1% LiBH₄
Proglyde : IPA, 80 : 20 中

10



0.2%

20



サンド研磨

30



非処理

この実施例は、還元法を用いて異なるカラーのポリウレタンコーティングを再活性化できることを示している。

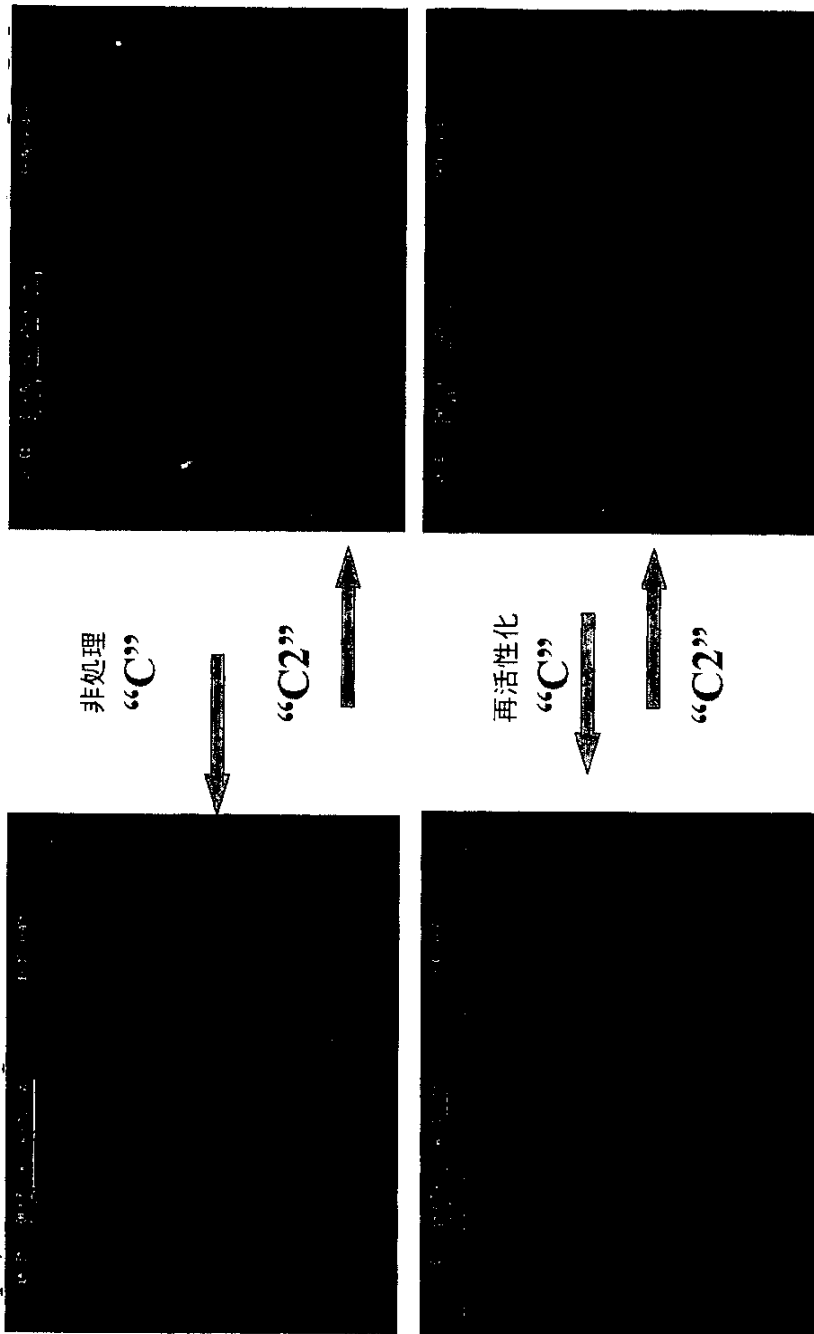
40

【 0 1 5 7 】

実施例 2 9 .

(i) proglyde中0.1% LiBH₄による再活性化の前及び後の (a) 標準硬化サイクル老化条件及び (b) 低湿度条件 (120F, 5日間, 2-3% RH) の下で老化したDesothane HS 70846Xホワイトポリウレタンコーティング (C) 及び (C2) のSEM画像

【表 6 5】



10

20

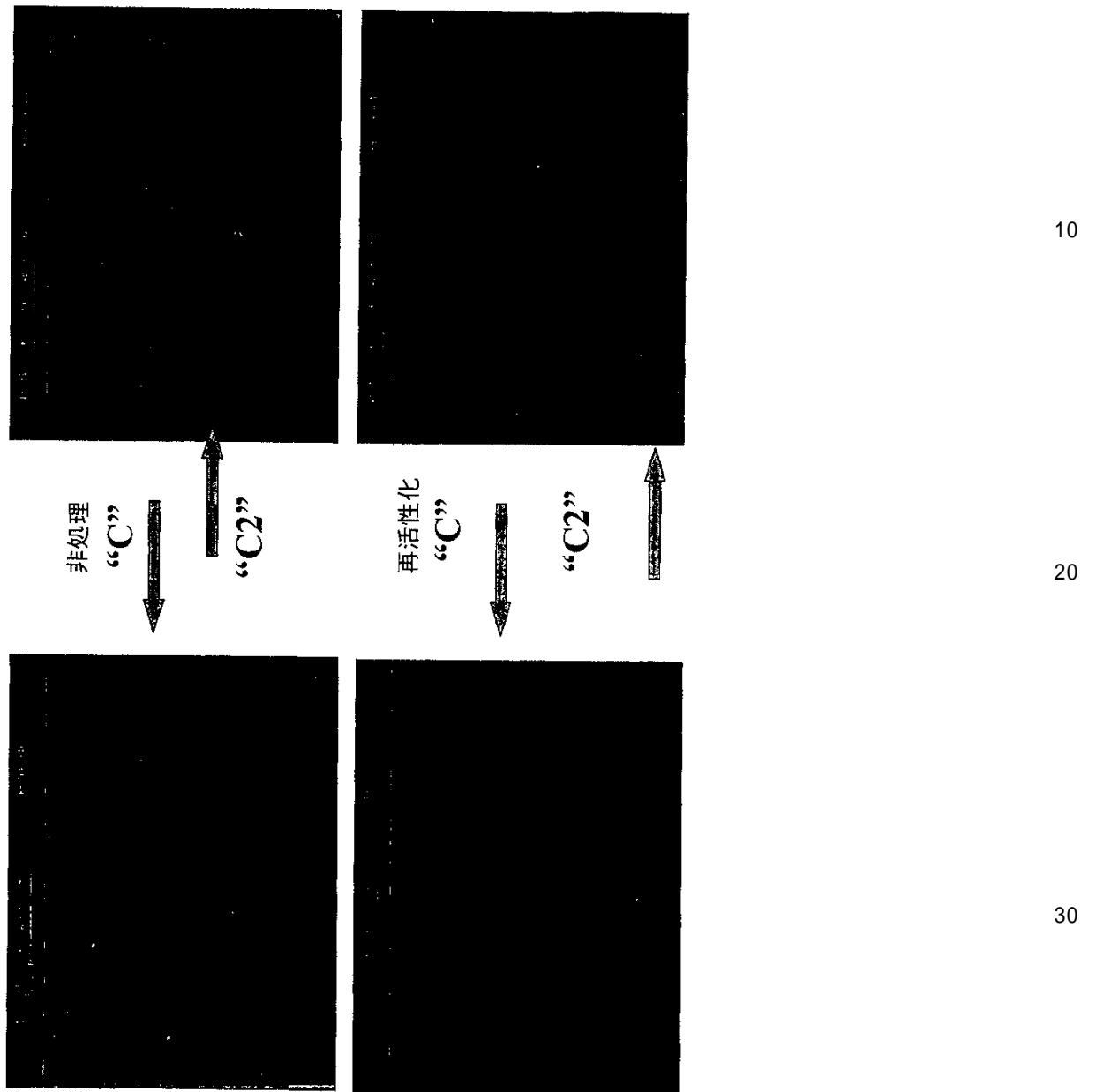
30

40

実施例aは、コーティングの表面が再活性化の前と後で同様に見えることを示している。

【 0 1 5 8 】

【表 6 6】



実施例bは、コーティングの表面が再活性化の前と後で同様に見えることを示している。

【 0 1 5 9】

(ii) proglyde中0.1% LiBH₄による再活性化の前及び後の(a)標準硬化条件及び(b)低湿度硬化条件(120F, 5日間, 2-3% RH)の下で老化したDesothane HS 70846Xホワイトポリウレタンコーティング(C)及び(C2)の表面エネルギー結果。

10

20

30

40

【表 6 7】

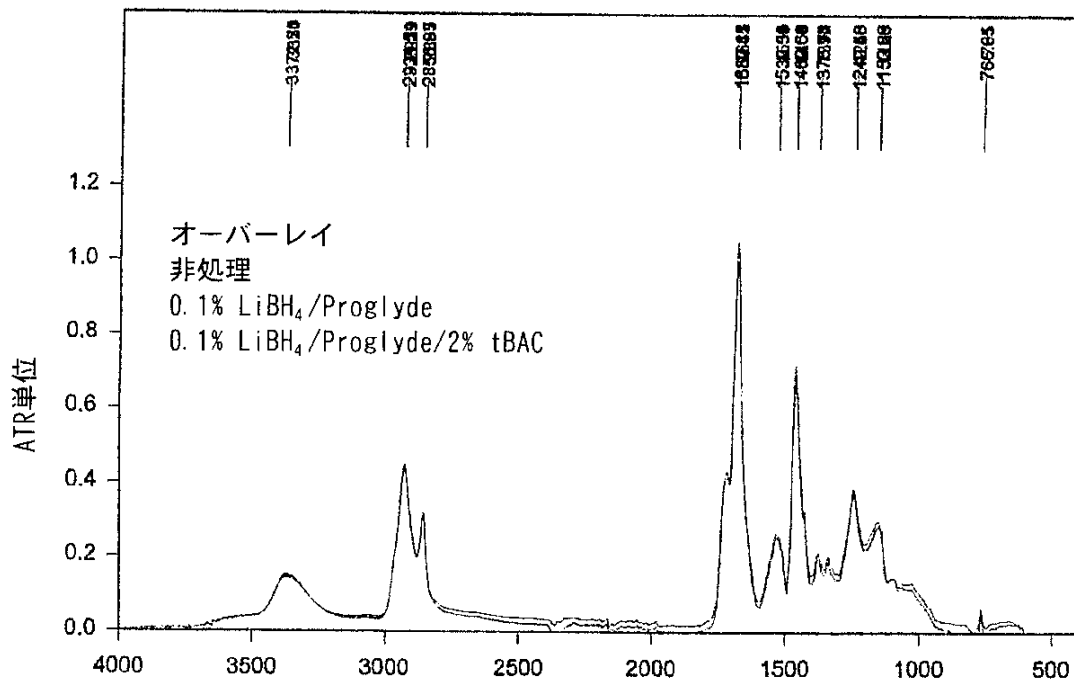
基板		表面エネルギー (mJ/m ²)	
硬化	処理	分散	特異
低湿度サイクル (5日間、120F、2-3% RH)			
“C”		44.2	5.4
“C”	0.1% LiBH ₄	43.9	6.3
“C2”		41.5	5.5
“C2”	0.1% LiBH ₄	42.4	7.3
老化サイクル : 120° F, 5%RH, 40h, (ii) 120° F, 50%RH, 48h, and (iii) 160° Fでオープン硬化24h			
“C”		43.6	3.6
“C”	0.1% LiBH ₄	45.4	5.9
“C2”		45.2	4.2
“C2”	0.1% LiBH ₄	45.5	7.3

この実施例は、表面エネルギーへの特異寄与分の増加が、異なる条件で老化したコーティングの再活性化処理溶液への異なる触媒レベル（例えば：CとC2）での曝露から生ずるということを示している。

【 0 1 6 0 】

(iii) 標準条件で老化し、記されたように再活性化されたDesothane HS 70846Xホワイトポリウレタンコーティング (C2) からのFTIR-ATR結果。

【表 6 8】

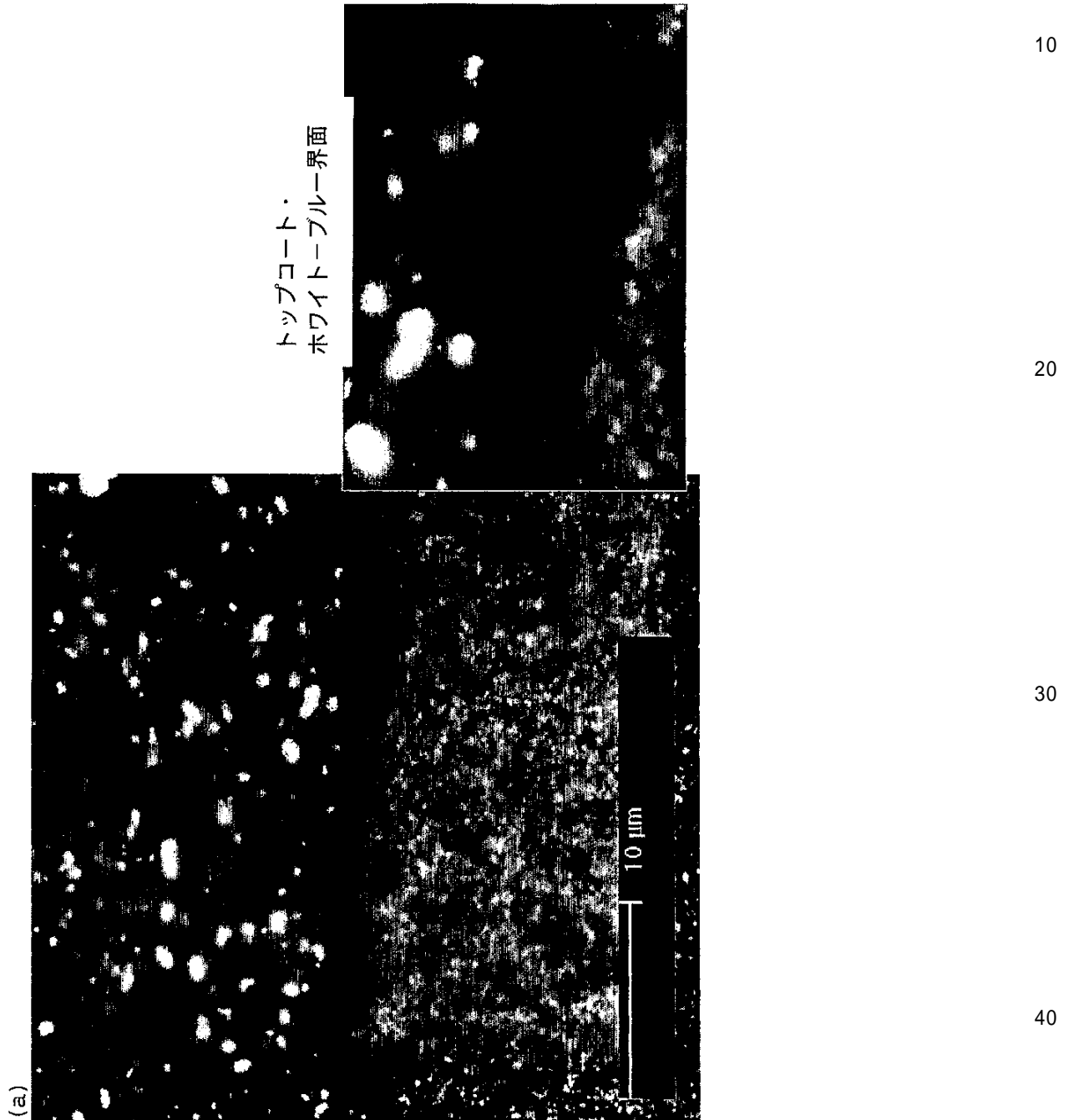


この実施例は、処理されないサンプルと処理されたサンプルで同じようなFTIR-ATRが得られることを示しており、表面の改質が(ii)と(iii)の結果を合わせたコーティングの最も上の部分で起こっており、コーティングの内部の深いところでは、FTIR-ATRが化学構造の識別できるような差異を与える形で起こっていないということを示している。

【 0 1 6 1 】

(iv) プライマー及びアルミニウム基板に塗布され硬化し老化したDesothane HS 70846X ホワイトを、(a) 非処理、(b) サンド研磨、及び(c) proglyde中の0.1% LiBH₄を用いて30分間、SOL0で再活性化した後、Desothane HS S601XブルーをオーバーコーティングされたもののSEM断面画像。

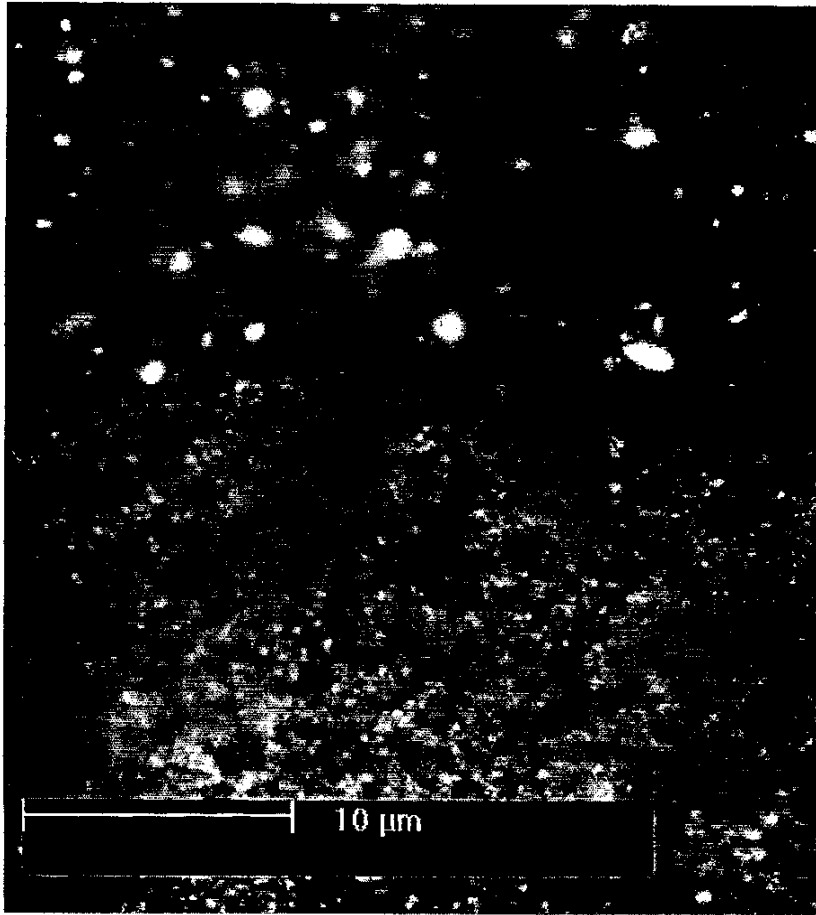
【表 6 9】



【 0 1 6 2 】

【表 7 0】

(b)



10

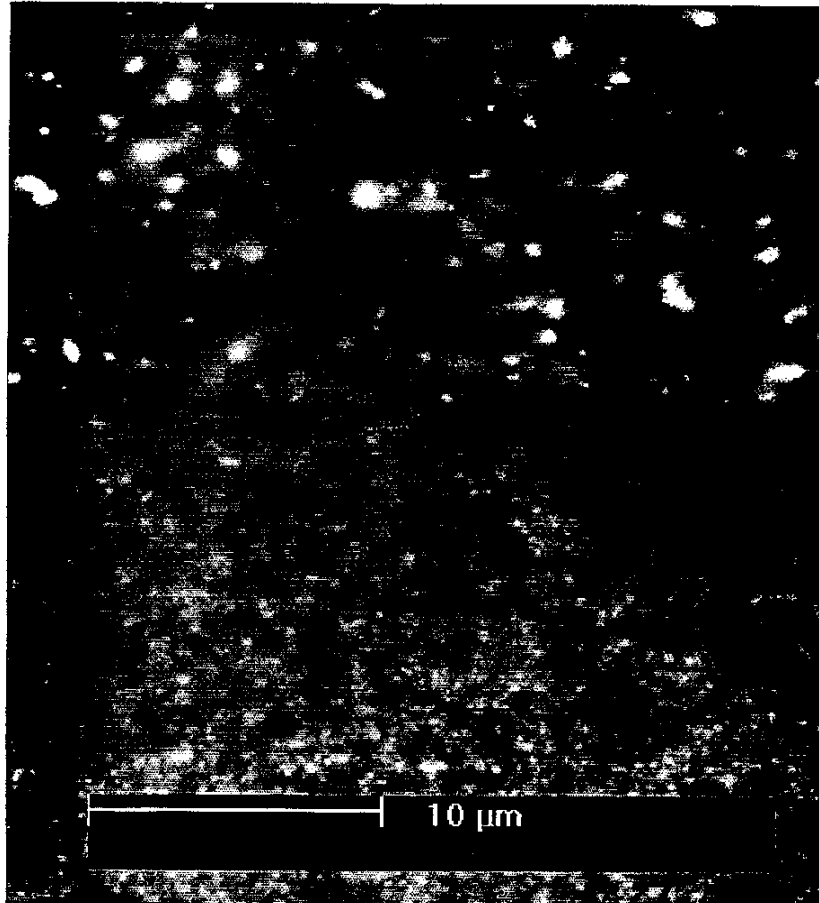
20

30

【 0 1 6 3】

【表 7 1】

(c)



10

20

30

この実施例は、オーバーコートが、非処理の場合の老化したDesothaneコーティングを濡らさず、結合しない領域を生ずることを示している。結合しない領域は、サンド研磨されたサンプル及び再活性化処理されたサンプルには存在せず、二つのポリウレタントップコートコーティング層（ホワイトとブルー）の間の界面相互作用が改善されるという証拠になる。

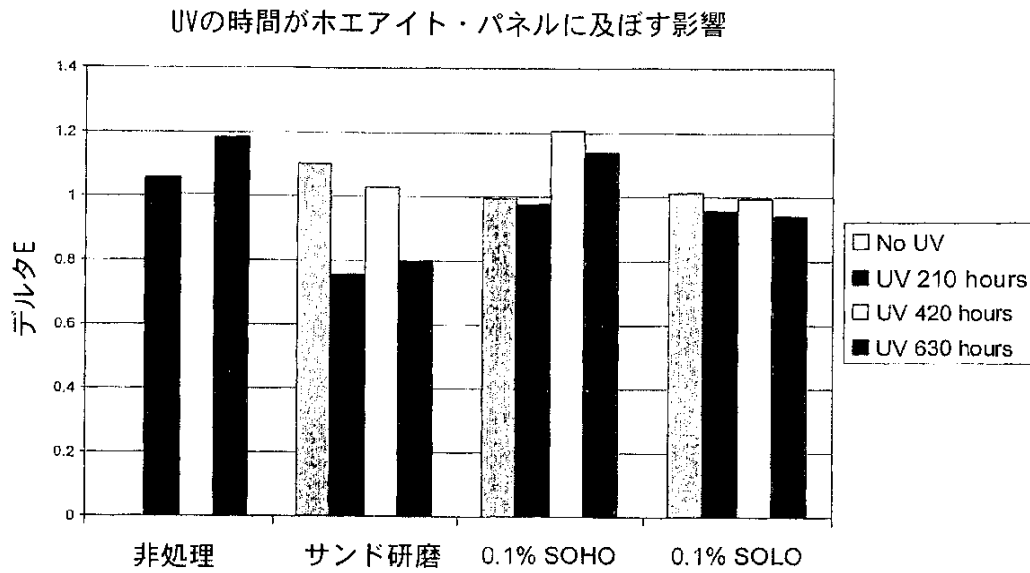
【 0 1 6 4 】

実施例 3 0 . この実施例は、加速的なUV曝露が、老化したDesothane HS 70846Xポリウレタンコーティングに非処理の基準と対比してどのような影響を及ぼすかを異なる長さの曝露時間について示す。

(i) オーバーコーティングされないサンプルの色の変化

40

【表 7 2】



10

20

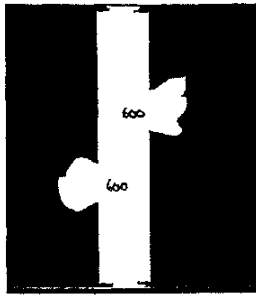
この実施例は、いろいろな長さの加速UV曝露時間の前にオーバーコーティングしないままである場合、色の变化は、非処理、サンド研磨、proglyde中0.1% LiBH4による再活性化処理で、30分後除去する(SOHO)又は除去しない(SOLO)サンプルで同様であることを示している。

【 0 1 6 5 】

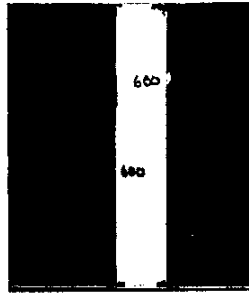
(ii) SIJAコート間接着性結果、Desothane HS 70846Xホワイト(C2)を標準プロトコルの下で老化させ、630時間加速UV条件に置いた後再活性化してDesothane S601Xをオーバーコーティングしたもの。

【表 7 3】

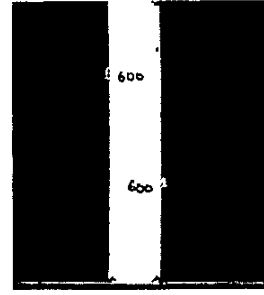
UV曝露前



非処理



サンド研磨

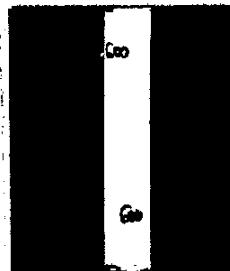
0.1% LiBH₄ (Proglyde) SOWO
(MPK/MEK), 30分

10

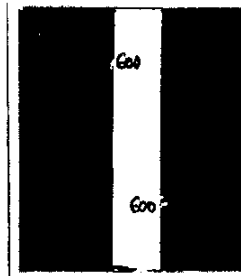
UV曝露なし



非処理



サンド研磨

0.1% LiBH₄ (Proglyde) SOWO
(MPK/MEK), 30分

20

30

この実施例は、加速的老化及びUV曝露を受けたサンプルに対して再活性化手順がコート間接着性を改善し、UVに曝露されなかったサンプルと同じような結果が得られることを示している。

この実施例は、再活性化及びオーバーコーティングが必要となる前に長期間UV曝露を受けたポリウレタンコーティングに、例えば使用されていた航空機のポリウレタンコーティングに、関連している。

【 0 1 6 6 】

実施例 3 1 . この実施例は、プライマー、中間コーティング、及びポリウレタントップコート層を含む複合パネルの間のペイント剥離比較実験を示す。この実施例では、老化した Desothane HS 70846X ホワイト (C2) を記された条件の下で還元法によって再活性化した後 Desothane HS S601X でオーバーコーティングしたものの剥離挙動が処理されない基準及びサンド研磨された基準と対比される。

40

【表 7 4】

t = 初期



10

上の列 (左から右へ) : 17, 18, 19, 20
下の列 (左から右へ) : 21, 22, 23, 24

20

17 -- 非処理

18 -- サンド研磨

19, 20 -- 0.05%リチウムボロハイドライドt-ブチルアセテート : Proglyde 2 : 98 (SOHO)

21, 22 -- 0.01%リチウムボロハイドライドt-ブチルアセテート : Proglyde 2 : 98 (SOLO)

21, 22 -- 0.05%リチウムボロハイドライドt-ブチルアセテート : Proglyde 2 : 98 (SOLO)

【 0 1 6 7 】

30

【表 7 5】

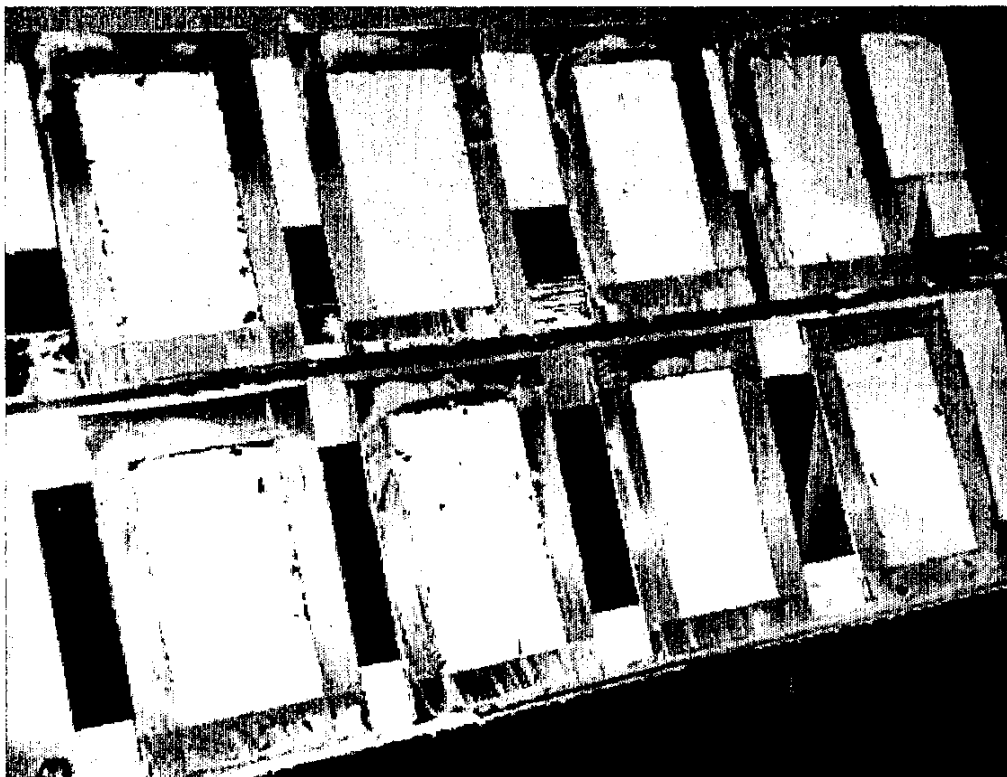
t = 120 min



10

20

t = 120分かきけずり後



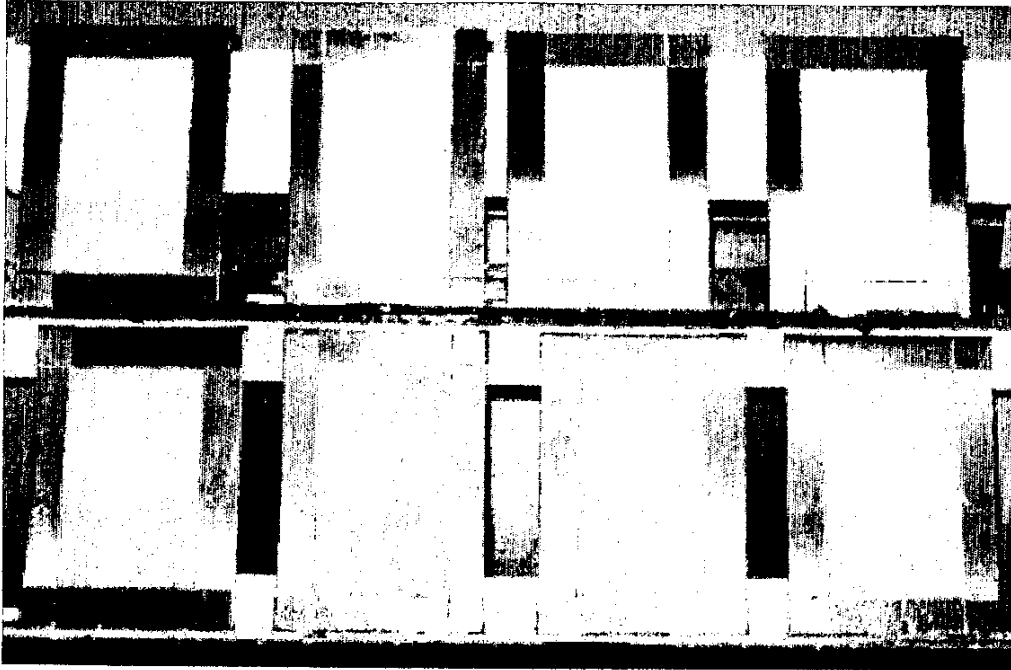
30

40

【 0 1 6 8 】

【表 7 6】

t = 150分かきけずり後



10

20

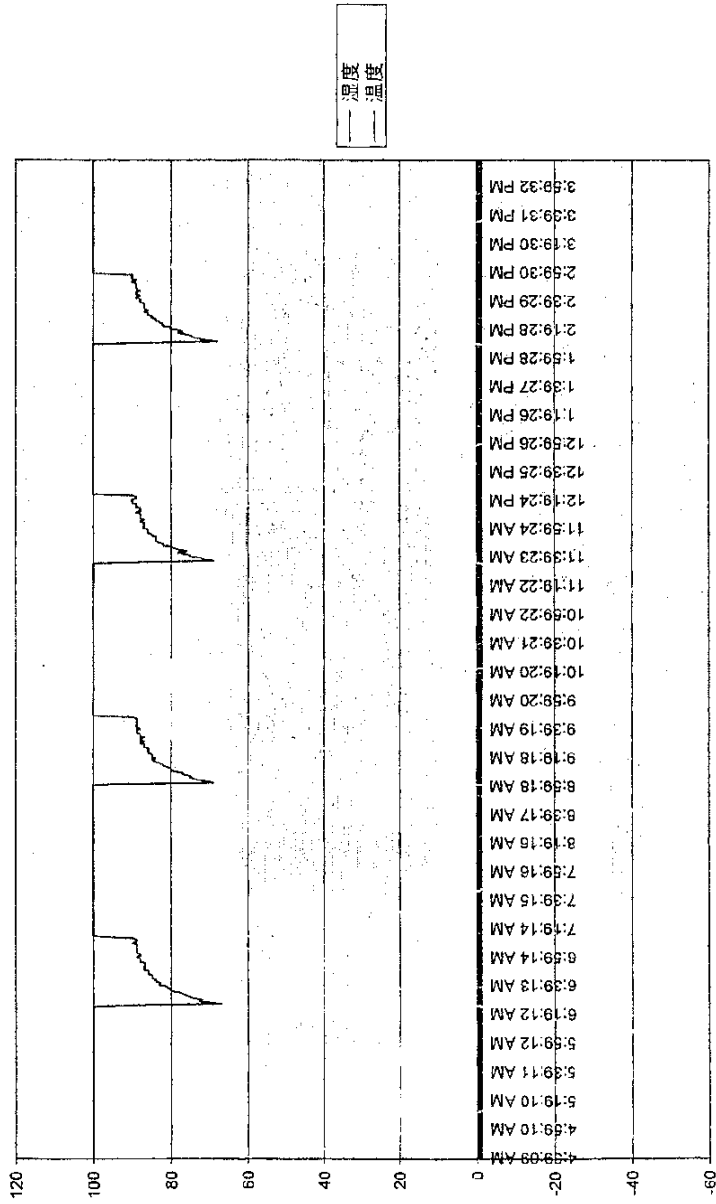
この実施例は、化学的に再活性化されたサンプルストリップをサンド研磨された基準及び非処理基準と同様の時間フレームで示している。

【 0 1 6 9 】

実施例 3 2 . 次の実施例は、Desothane HS S601Xを非処理及び再活性化された老化したDesothane HS 70846Xコーティング（それ自体プライマー塗布されたアルミニウムに塗布される）に温度と湿度を下のプロトコルに従って500サイクル庭たるサイクリングの下で塗布したときのペイント接着と外観に及ぼす影響を示す。

30

【表 77】



温度サイクル：-40°Cから71°Cまで：1時間、71°Cから-40°Cまで：1.5時間

10


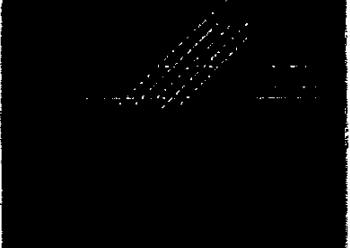
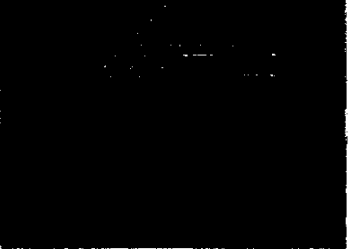
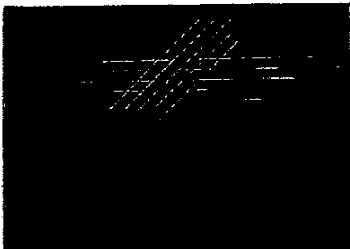

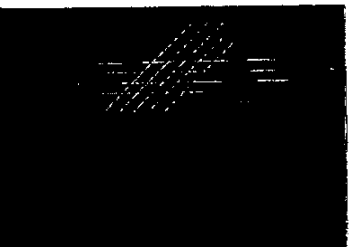

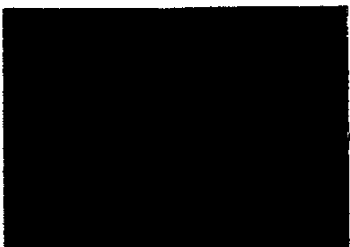
20

30

【 0 1 7 0 】

【表 7 8】

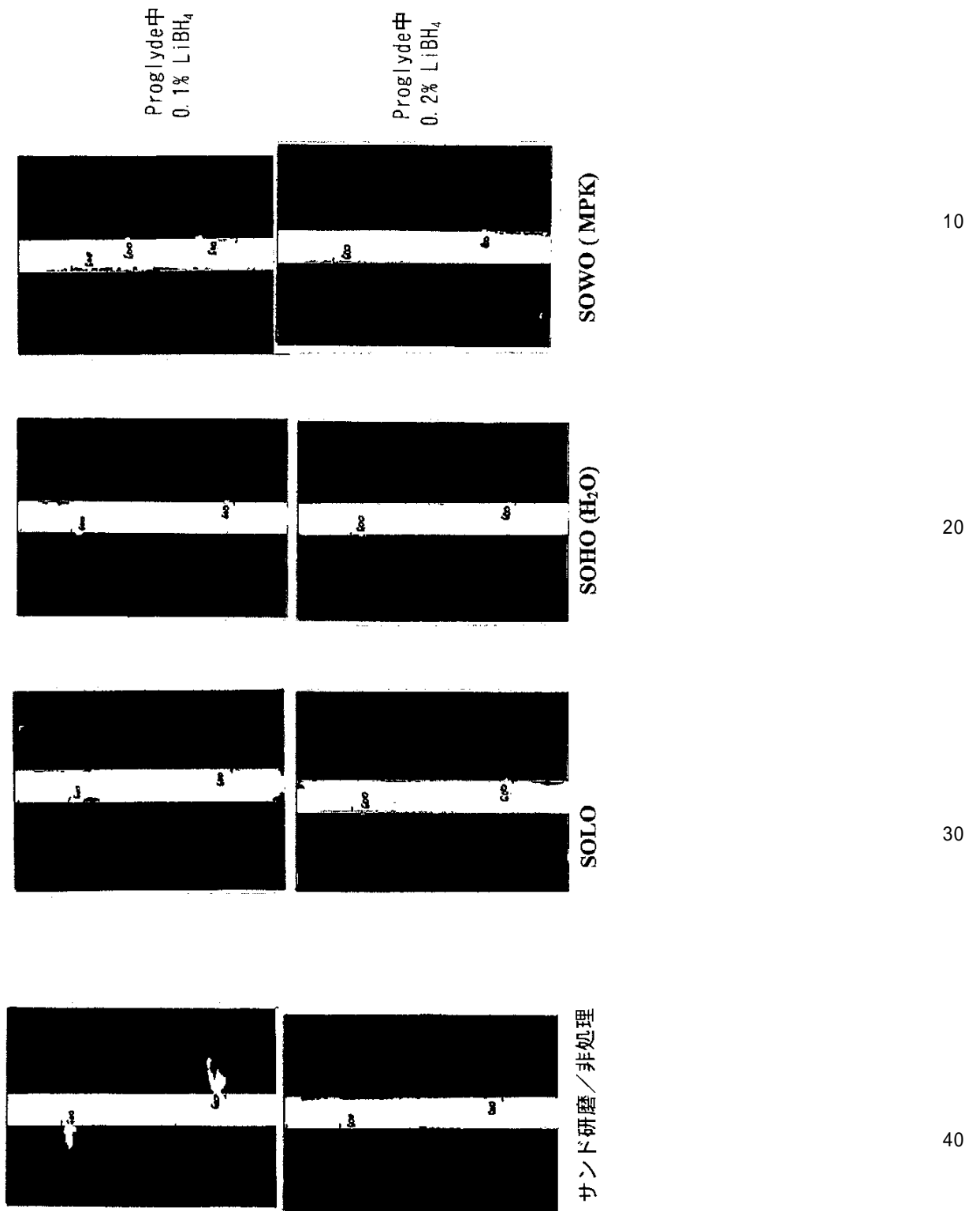
(i) けがき接着性はすべてのサンプルで“10”と評価された。

	Proglyde中 0.1% LiBH ₄	Proglyde中 0.2% LiBH ₄		
			SOWO(MPK)	10
			SOHO (H ₂ O)	20
			SOLO	30
			サンド研磨／非処理	40

【0171】

(ii) SIJA接着性試験では、サイクリング手順の後で、サンド研磨と同様の改善されたコート間接着性が得られた。

【表 7 9】



【 0 1 7 2 】

(iii) サイクリングの後で、ペイント仕上げで“微小クラック発生”又は“ピンヘッド欠陥形成”という点で何も変化は見られなかった。

【表 8 0】

	0.2% LiBH ₄ Propylene SOLO 10
	非処理 40

この実施例は、温度と湿度のサイクリングの後で接着性又はオーバーコートの外観に明らかな低下は何も起こらないことを示している。

【 0 1 7 3 】

実施例 3 3 . この実施例は、典型的なペイントマスキング作業と熱硬化のシミュレーションの後で、雨浸食ホイルのペイント接着性及びオーバーコートペイントの質を検証する。実施例は雨浸食ホイルを示す（プライマー、中間コーティングを含み）トップコートがDesothane HS CA8000/B70846ベースでCシンナー硬化 / 老化が5日間、3% RH及び120 ° Fで行

われ、記されたSOHO（ウォッシュオフの前）又はSOLOプロセスで1.5時間再活性化された。

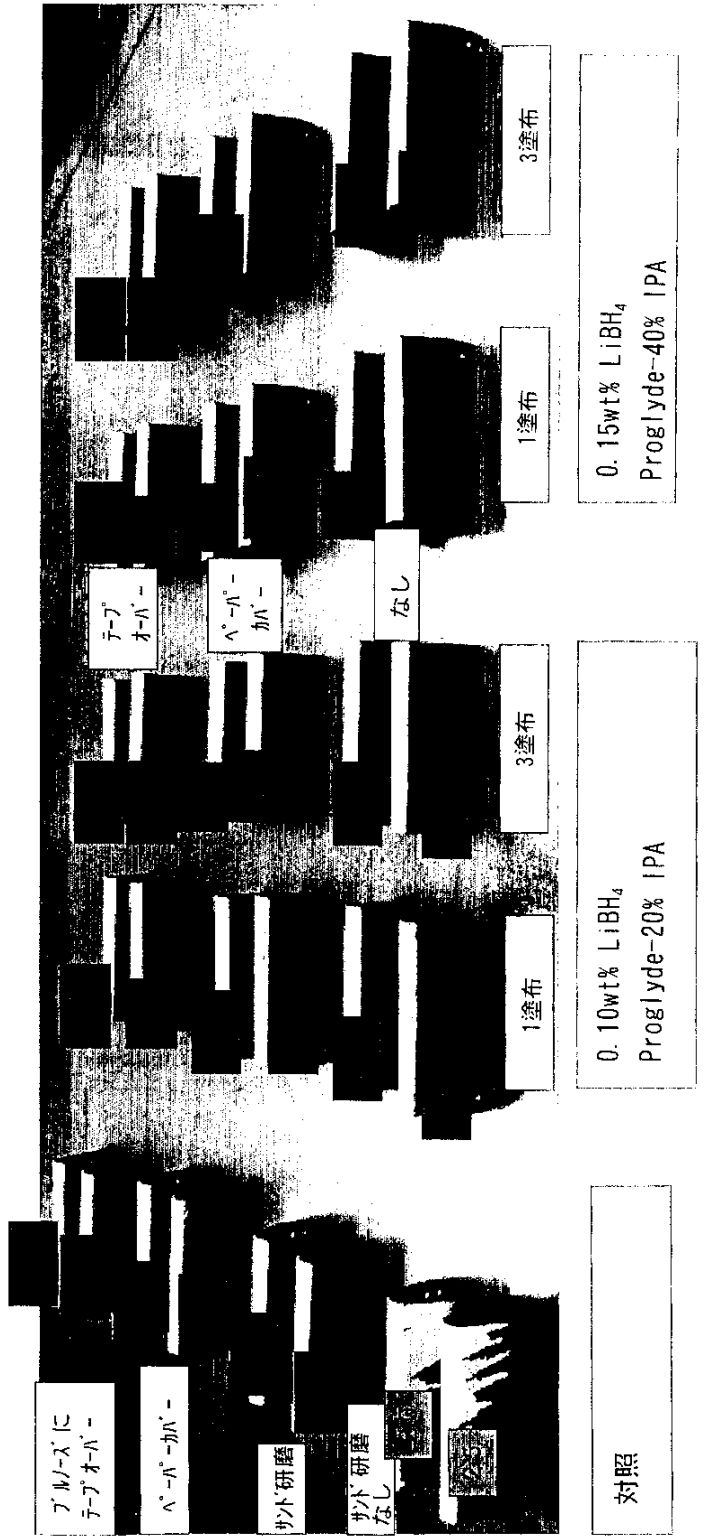
【0174】

再活性化の後、サンプルは直接120Fの熱サイクルに6時間さらされた（その後一晚周囲条件の下に置かれる）、あるいはまた、設処理の前にクラフト紙で包まれるか、4本のマスキングテープのバンドをサンプルのまわりに直角方向にラッピングされた。紙とテープを除去した後（テープの線をIPAで拭いて）、サンプルはDesothane HS CA8000/B50103ベースをCシンナーと共に塗布され、硬化後、接着性とペイント外観が再活性化されない基準及びサンド研磨された基準と対比してテストされた。

【0175】

(i) SOHO再活性化

【表 8 1】



**1塗布/3塗布とは、再活性化溶液を白色ペイントに塗布する回数を指す。

10

20

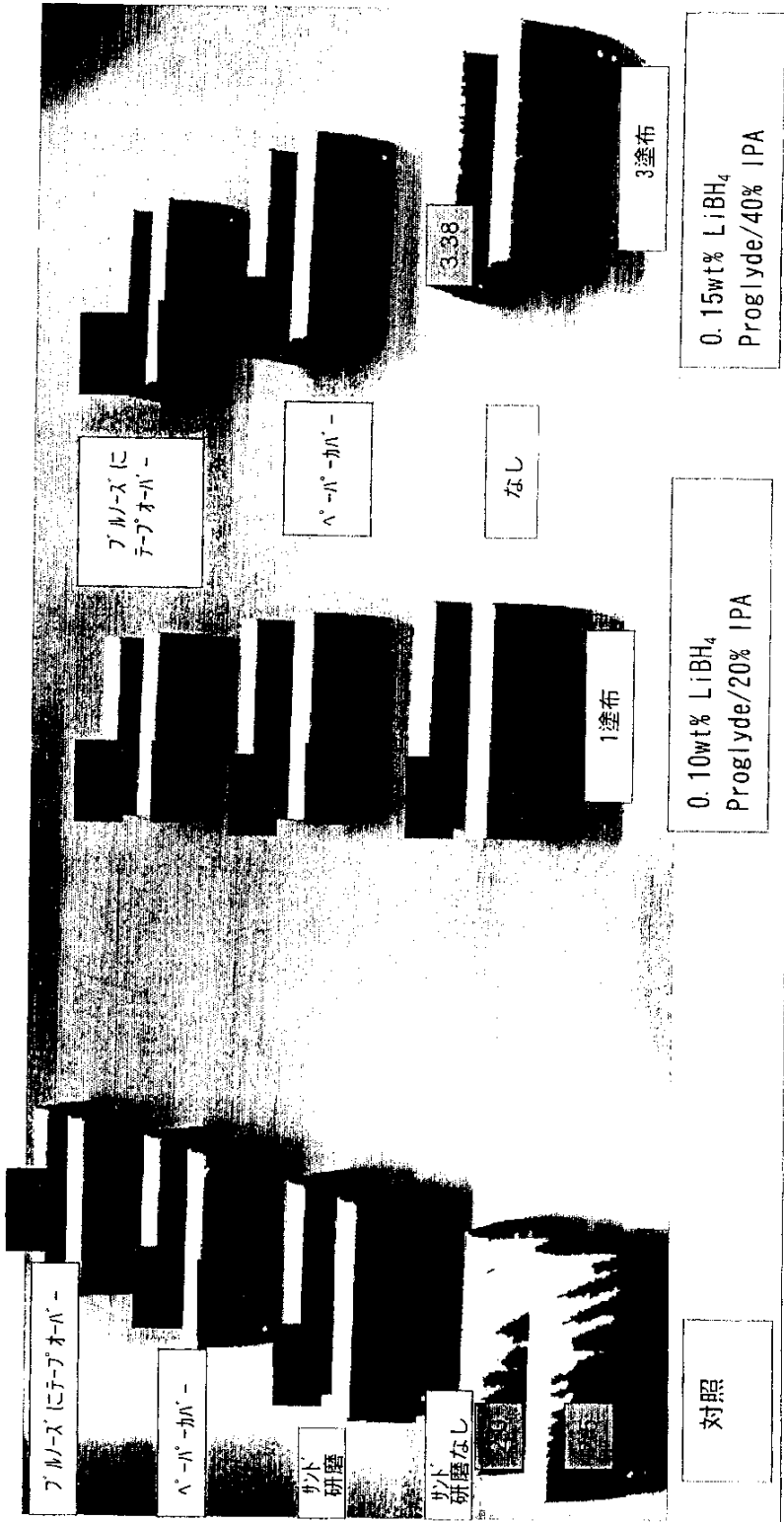
30

40

【0176】

(ii) SOLO再活性化

【表 8 2】



10

20

30

40

【 0 1 7 7 】

結果は：

- ランダムSOLO以外のすべてのホイルは良い点数で合格した；
- 優れたペイント外観が見られた：6時間硬化されたホイルにテープがつけられ、IPAによって溶媒ワイプされたことによるゴースト像は見られず、クラフト紙の使用による悪影響は見られなかった；
- 1塗布状況と3塗布状況で何も顕著な差はなかった；

50

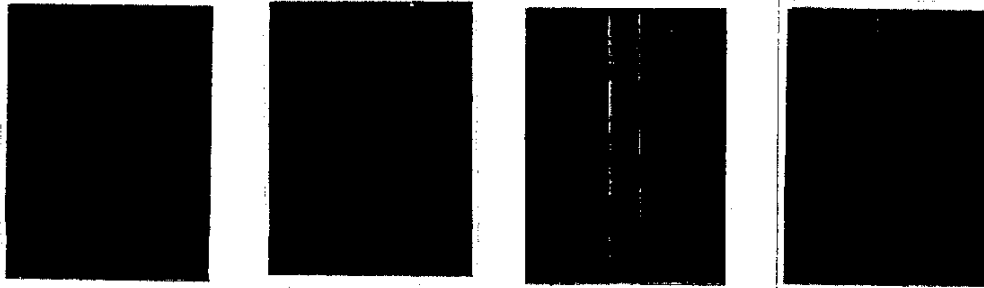
ことを示している。

【0178】

実施例34. 次の実施例は、老化したDesothane 70846X及びS400Xレッド非処理及びテトライソプロピルチタネートによる再活性化又はサンド研磨基準に、S601Xブルー及び5070Xライトブルーをオーバーコートしたもののコート間接着性を示す。

(i) SIJA接着性

【表83】



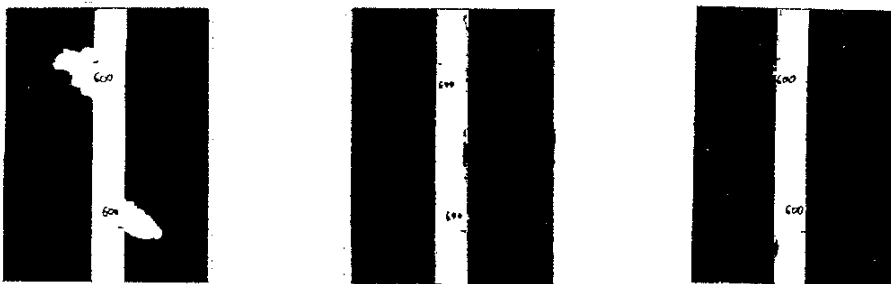
非処理

サンド研磨

5% / IPA

2.5% / IPA

10



非処理

サンド研磨

5% in IPA

20

30

【0179】

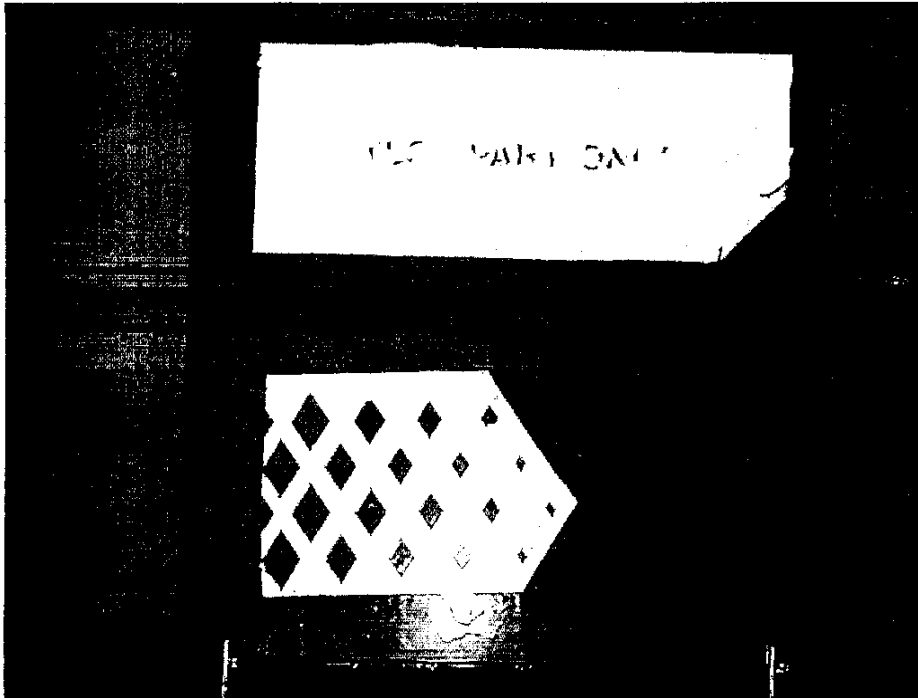
この実施例は、テトライソプロピルチタネートによる老化した表面の処理が異なるカラーの老化したポリウレタン基板とオーバーコーティングで接着性の改善が得られることを示している。

【0180】

(ii) 次の実施例は、テトライソプロピルチタネートをベースとする再活性化溶液をステンシル及びデザインマスク及びテープなどと合わせて用いて装飾的なペイント仕上げを生み出すことができることを示す。

【表 8 4】

非処理基準



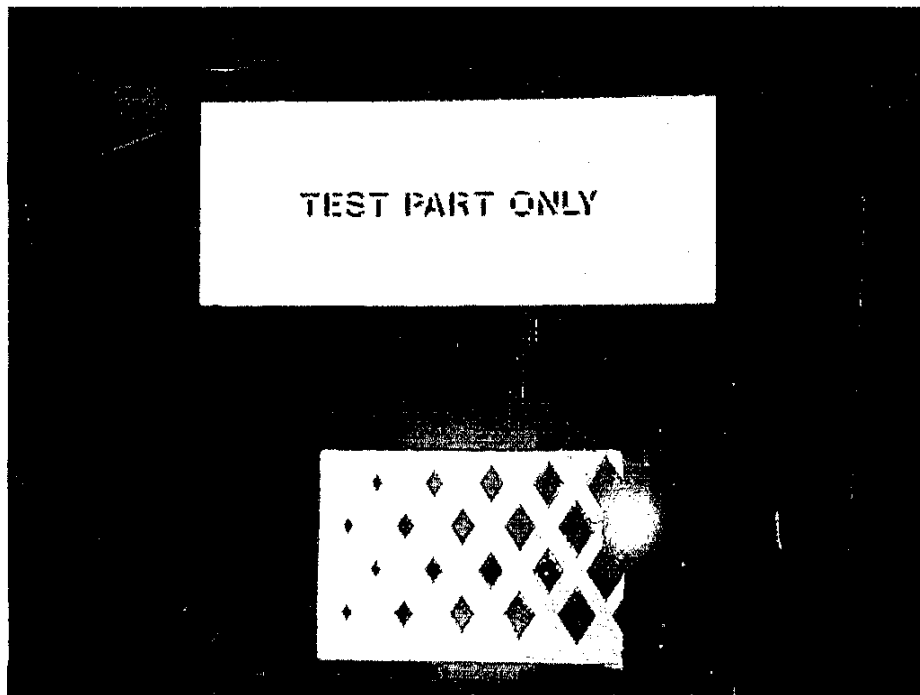
10

20

【 0 1 8 1】

【表 8 5】

IPA中5%テトラソプロピルチタネート



30

40

【 0 1 8 2】

50

この実施例は、老化したDesothane HS 70846XにDesothane HS 5070Xヲオーバーコーティングする前の処理溶液としてとふされるテトライソプロピルチタネートをベースとする処理溶液の使用が、非処理基準と比較したときに接着性を改善し、また、ポリウレタンでオーバーコーティングする前にデザインテンシル上に直接SOL0で塗布したときに文字のふくれも形の歪みもきわめて小さかったことを示している。

【 0 1 8 3 】

特定の実施形態によって示された本発明には、広い形で記載される本発明の精神と範囲から逸脱することなく多くの変型及び/又は変更が可能であることは当業者には理解されるであろう。したがって、上記の実施形態は、あらゆる点で例示的なものであって制限的なものではないと考えるべきである。

フロントページの続き

- (74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬
- (74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (72)発明者 ベイトマン, スチュアート アーサー
オーストラリア国, ビクトリア 3140, マウント ウェイバリー, ウォートリー アベニュー
3
- (72)発明者 シモンズ, ランヤ
オーストラリア国, ビクトリア 3150, リッチモンド, メリー ストリート 15/47
- (72)発明者 ウ, ドン ヤン
オーストラリア国, ビクトリア 3150, ウィーラーズ ヒル, アーノット コート 6
- (72)発明者 マクマホン, パトリック ジェイムズ
オーストラリア国, ビクトリア 3190, ハイエット, ルーバート ストリート 3/3
- (72)発明者 ベリー, ダグラス エイチ.
アメリカ合衆国, ワシントン 98112, シアトル, フォーティーファースト アベニュー イースト 2017
- (72)発明者 コバク, シーナ ビー.
アメリカ合衆国, ワシントン 98074, サマミシュ, トゥーハンドレッドシックスティーンズ
プレイス ノースイースト 2100
- (72)発明者 キルヒナー, ジェイムズ エフ.
アメリカ合衆国, ワシントン 98059, レントン, ワンハンドレッドフォーティーシックス
プレイス サウスイースト 13819
- (72)発明者 ストラウス, ロリ クラリス
アメリカ合衆国, ワシントン 98011, ポセル, ワンハンドレッドテンズ プレイス ノース
イースト 19602
- (72)発明者 ジョンソン, マーク ポール
アメリカ合衆国, ワシントン 98290, スノホミッシュ, ナインズ ストリート 620
- (72)発明者 ビリク, アレクサンダー
オーストラリア国, ビクトリア 3196, チェルシー ハイッツ, アマロー ドライブ 29

審査官 佐藤 健史

- (56)参考文献 特表2003-512490(JP, A)
特開平10-183051(JP, A)
特開昭62-250975(JP, A)
国際公開第03/093386(WO, A1)
特開昭63-122728(JP, A)
特開平09-087588(JP, A)
特表平09-508157(JP, A)
特開平08-225770(JP, A)
特開平04-351643(JP, A)
特開2008-156367(JP, A)
特開平05-319958(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B05D