

(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2007-504024**(P2007-504024A)**

(43) 公表日 平成19年3月1日(2007.3.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 17/10 (2006.01)	B 3 2 B 17/10	4 F 1 0 0
C 0 8 G 18/28 (2006.01)	C 0 8 G 18/28	4 G 0 6 1
C 0 8 G 18/79 (2006.01)	C 0 8 G 18/79 A	4 J 0 3 4
C 0 3 C 27/12 (2006.01)	C 0 3 C 27/12 Q	4 J 0 3 8
C 0 9 D 163/00 (2006.01)	C 0 9 D 163/00	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-525376 (P2006-525376)	(71) 出願人	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年8月27日 (2004.8.27)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(85) 翻訳文提出日	平成18年4月27日 (2006.4.27)		アンド・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/028132		E. I. DU PONT DE NEMO
(87) 国際公開番号	W02005/035241		URS AND COMPANY
(87) 国際公開日	平成17年4月21日 (2005.4.21)		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(31) 優先権主張番号	60/499, 949		ントン、マーケット・ストリート 100
(32) 優先日	平成15年9月2日 (2003.9.2)		7
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一
		(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス・プラスチックグレージング製品用の耐損傷性オリゴマー系コーティング

(57) 【要約】

本発明は、耐損傷性仕上り塗装を含むガラス積層物品に関する。本発明の積層体は傷を防止し、容易に修復可能であり、さらに約 40 を超える温度で自己修復可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

仕上り塗装 (clear coat) / ポリマーフィルム二重層を含むガラス積層体であって、前記仕上り塗装が、成分 (1) および (2) の組み合わせから得られる傷防止コーティング組成物であり、成分 (1) が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴマー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分 (2) が、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性の化合物のいずれかであることを特徴とするガラス積層体。

【請求項 2】

成分 (1) が少なくとも 1 種のヒドロキシル含有オリゴマーであり、成分 (2) が少なくとも 1 種のイソシアネートオリゴマーであることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。 10

【請求項 3】

少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマー層に積層された少なくとも 1 つのガラス層を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

前記仕上り塗装 / ポリマー二重層の前記ポリマーが前記熱可塑性ポリマー層に積層されることを特徴とする請求項 3 に記載の積層体。

【請求項 5】

前記熱可塑性ポリマーが PVB またはエチレンコポリマーのいずれかであることを特徴とする請求項 4 に記載の積層体。 20

【請求項 6】

前記熱可塑性ポリマーが PVB であることを特徴とする請求項 5 に記載の積層体。

【請求項 7】

前記二重層成分の前記ポリマーが PET であることを特徴とする請求項 6 に記載の積層体。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種のヒドロキシル含有オリゴマーが、多官能性アルコールと環状モノマー無水物との反応生成物をさらにエポキシドと反応させたものであることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体。 30

【請求項 9】

前記多官能性アルコールが、ペンタエリスリトール、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、類似の化合物、またはそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 8 に記載の積層体。

【請求項 10】

前記エポキシドが、1, 2 - ブチレンオキシド、2, 3 - ブチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、および類似の化合物、またはそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項 9 に記載の積層体。

【請求項 11】

前記ヒドロキシル含有オリゴマーがテトラヒドロキシル含有オリゴマーであることを特徴とする請求項 10 に記載の積層体。 40

【請求項 12】

前記イソシアネートオリゴマーがヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体であることを特徴とする請求項 11 に記載の積層体。

【請求項 13】

前記仕上り塗装 / ポリマーフィルム二重層が、ガラスに接着され、前記ガラスと前記二重層との間に熱可塑性ポリマー層が介在しないことを特徴とする請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 14】

成分 (1) が少なくとも 1 種のヒドロキシル含有オリゴマーであり、成分 (2) が少な 50

くとも１種のイソシアネートオリゴマーであることを特徴とする請求項１３に記載の積層体。

【請求項１５】

前記二重層成分の前記ポリマーがＰＥＴであることを特徴とする請求項１４に記載の積層体。

【請求項１６】

前記少なくとも１種のヒドロキシ含有オリゴマーが、多官能性アルコールと環状モノマー無水物との反応生成物をさらにエポキシドと反応させたものであることを特徴とする請求項１５に記載の積層体。

【請求項１７】

前記多官能性アルコールが、ペンタエリスリトール、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、類似の化合物、またはそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項１６に記載の積層体。

【請求項１８】

前記エポキシドが、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、および類似の化合物、またはそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項１７に記載の積層体。

【請求項１９】

前記ヒドロキシ含有オリゴマーがテトラヒドロキシ含有オリゴマーであることを特徴とする請求項１８に記載の積層体。

【請求項２０】

前記ヒドロキシルオリゴマーの前記イソシアネートオリゴマーに対する当量比が、相対比で０．６０を超えることを特徴とする請求項１９に記載の積層体。

【請求項２１】

前記当量比が約０．７０～約１．５０の範囲であることを特徴とする請求項２０に記載の積層体。

【請求項２２】

前記当量比が約０．８０～約１．４０の範囲であることを特徴とする請求項２１に記載の積層体。

【請求項２３】

前記当量比が約０．９０～約１．３５の範囲であることを特徴とする請求項２２に記載の積層体。

【請求項２４】

前記イソシアネートオリゴマーがヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体であることを特徴とする請求項２３に記載の積層体。

【請求項２５】

ポリマーフィルム上に仕上げ塗装を含む物品であって、前記仕上げ塗装が、成分（１）および（２）の組み合わせを０．９０を超える当量比で混合した生成物であり、成分（１）が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴマー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分（２）が、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性化合物のいずれかであることを特徴とする物品。

【請求項２６】

前記ポリマーフィルムが、ポリウレタン、エチレン／酸コポリマー、およびＰＥＴからなる群より選択されるポリマーであることを特徴とする請求項２５に記載の物品。

【請求項２７】

前記ポリマーフィルムがＰＥＴであることを特徴とする請求項２６に記載の物品。

【請求項２８】

ポリマーフィルム上に仕上げ塗装を有する物品であって、前記仕上げ塗装が、成分（１）および（２）の組み合わせを約１．１０～約１．３５の範囲の当量比で混合した生成物であり、成分（１）が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴ

10

20

30

40

50

マー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分(2)が、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性の化合物のいずれかであり、成分(1)が約300～約3000の範囲の分子量を有することを特徴とする物品。

【請求項29】

成分(1)が約400～約2,500の範囲の分子量を有することを特徴とする請求項28に記載の物品。

【請求項30】

成分(1)が約450～約2,000の範囲の分子量を有することを特徴とする請求項29に記載の物品。

【請求項31】

成分(1)が約500～約1,500の範囲の分子量を有することを特徴とする請求項30に記載の物品。

【請求項32】

ガラス積層物品の製造方法であって、(a)2つの成分(1)および(2)を混合して仕上げ塗装組成物を得る工程と、(b)前記仕上げ塗装組成物を、ポリマーフィルムの少なくとも2つの表面の一方の表面上に塗布することによって前記ポリマーフィルムにコーティングする工程と、(c)前記ポリマーフィルムの前記表面上の前記仕上げ塗装組成物を硬化させて、前記ポリマーフィルムの少なくとも一方の表面が露出している、硬化した仕上げ塗装/ポリマーフィルム二重層フィルムを得る工程と、(d)前記硬化した二重層フィルムの前記露出したポリマー表面を、少なくとも1つのガラス層を含む積層物(stack)に積層してガラス積層体を得る工程とを含み、前記仕上げ塗装組成物が傷防止コーティング組成物であり、成分(1)が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴマー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分(2)が、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性化合物のいずれかであることを特徴とする方法。

【請求項33】

透明な積層体の表面から欠陥を除去する方法であって、前記積層体の前記欠陥を有する表面を少なくとも70℃に加熱する工程を含み、前記表面が、少なくとも0.90の当量比[成分(1):成分(2)]で2つの成分(1)および(2)を混合することによって得られる仕上げ塗装を含み、成分(1)が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴマー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分(2)が、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性の化合物のいずれかであることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、傷防止性および耐損傷性のオリゴマーコーティングを有する合わせガラス物品、およびそのような物品の製造方法に関する。

【0002】

(関連出願の相互参照)

本出願は、2003年9月2日に出願された米国仮出願第60/499,949号明細書の利益を主張する。

【背景技術】

【0003】

自動車の仕上げなどにおいてベースコート/仕上げ塗装系が従来使用されている。このような系は、自動車の塗装および仕上を保護することを意図している。自動車仕上用の修復可能な耐損傷性コーティングが公知であり、たとえば米国特許公報(特許文献1)および米国特許公報(特許文献2)に記載されている。

【0004】

透明ガラス積層体用のコーティングが公知である。たとえば、ポリシロキサンは、フロ

10

20

30

40

50

ントガラス積層体のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上の硬質コーティングとして有用となりうる。しかし、ポリシロキサンコーティングは、とがった物体によって永久に傷が残る可能性がある。時間とともにひっかき傷が蓄積することで透明な積層体の工学的品質が大きく低下しうる。さらに、ポリシロキサンコーティングは、 $2.8\mu\text{m}$ を超える厚さで積層体に塗布することができず、さもないとコーティングされたフィルムの日常的な取扱いによって亀裂が生じうる。

【0005】

透明積層体用の修復可能なコーティングは公知である。たとえば、2層コートとしてフロントガラスに接着適用可能な予備成形された傷防止性で自己修復可能なポリウレタンシートが、米国特許公報（特許文献3）、米国特許公報（特許文献4）、および米国特許公報（特許文献5）に記載されている。

10

【0006】

【特許文献1】米国特許第5,827,910号明細書

【特許文献2】米国特許第6,376,596 B1号明細書

【特許文献3】米国特許第4,784,916号明細書

【特許文献4】米国特許第4,671,838号明細書

【特許文献5】米国特許第4,652,494号明細書

【特許文献6】国際公開第9744402号パンフレット

【特許文献7】米国特許出願公開第2002/0061395 A1号明細書

【特許文献8】米国特許第4,973,511号明細書

20

【非特許文献1】本願特許出願人の技術報告第17番の表題「ポリエステル接着剤」（DuPont Technical Bulletin No. 17 entitled "Polyester Adhesives"）

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

一態様においては、本発明は、仕上げ塗装／ポリマーフィルム二重層を含むガラス積層物品に関し、この仕上げ塗装は、成分（1）および（2）の組み合わせから得られる傷防止コーティング組成物であり、成分（1）が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴマー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分（2）は、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性の化合物のいずれかである。

30

【0008】

別の態様においては、本発明は、2つの成分（1）および（2）を混合して仕上げ塗装組成物を得る工程と；（b）この仕上げ塗装組成物をポリマーフィルム上に塗布することによってポリマーフィルムをコーティングする工程と；（c）ポリマーフィルム上の仕上げ塗装組成物を硬化させて、コーティングして硬化させたフィルムを得る工程と；（d）コーティングして硬化させたフィルムを、少なくとも1つのガラス層を含む積層物上に積層して、ガラス積層体を得る工程とを含み；上記仕上げ塗装組成物が傷防止コーティング組成物であり、その成分（1）が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴマー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分（2）が、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性の化合物のいずれかであるガラス積層物品の製造方法に関する。

40

【0009】

さらに別の実施態様においては、本発明は、2つの成分（1）および（2）を混合して仕上げ塗装組成物を得る工程と；（b）この仕上げ塗装組成物をポリマーフィルム上に塗布することによってポリマーフィルムをコーティングする工程と；（c）ポリマーフィルム上の仕上げ塗装組成物を硬化させて、コーティングして硬化させたフィルムを得る工程と；（d）コーティングして硬化させたフィルムの第2の側に接着剤組成物のコートを塗布する工程と、（e）硬化させたフィルムの接着剤をコーティングした面を、少なくとも

50

1つのガラス層を含む基材の表面と接触させることによって、硬化させたフィルムを基材に適用して、ガラス積層体を得る工程とを含み；上記仕上げ塗装組成物が傷防止コーティング組成物であり、その成分(1)が、ヒドロキシル官能性または無水物官能性のいずれかであるオリゴマー化合物からなる群より選択されるオリゴマー化合物を含み、成分(2)が、イソシアネートオリゴマーまたはエポキシ官能性の化合物のいずれかであるガラス積層物品の製造方法に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

一実施態様においては、本発明は、耐損傷性仕上げ塗装を含むガラス積層体に関する。本発明のガラス積層体は、少なくとも1つの熱可塑性ポリマー中間層に積層された少なくとも1つのガラス層を含む。この熱可塑性ポリマー中間層は、ガラス積層体の製造において周知であり従来使用されていたあらゆるポリマー材料であってよい。たとえば、熱可塑性ポリマーは、(i)ポリウレタン(PU)、(ii)ポリカーボネート(PC)、(iii)ポリビニルブチラル(PVB)、(iv)ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエステル、または(v)エチレンと、-不飽和カルボン酸との共重合で得られるエチレン酸コポリマー、またはその誘導体から選択することができる。種々の従来の中間層材料の組み合わせを本発明の実施に使用することができる。好ましくは、中間層材料は、PVBおよびエチレン酸コポリマーまたはその誘導体から選択される。本発明の実施に有用となる好適な酸誘導体は当業者に周知であり、エステル、塩、無水物、アミドなどが挙げられる。酸コポリマーは、完全または部分的に中和させて塩(または部分塩)にすることができる。完全または部分的に中和した酸コポリマーは従来、アイオノマーとして知られている。好適なコポリマーは、エチレン系不飽和カルボン酸のエステルとすることができる第3のモノマー成分を場合により含むことができる。本発明の実施に有用な好適な酸コポリマーは、たとえば、本願特許出願人より商品名サーリン(Surlyn)(登録商標)およびニユクレル(Nucrel)(登録商標)などを商業的に購入することができる。

10

20

【0011】

本発明の積層体は、ガラスに積層されない第2の表面上で中間層に積層される第2のポリマー層をさらに含む。第2のポリマー層は、澄んでいるか透明かであり、中間層および仕上げ塗装組成物に接着させることが可能なあらゆるポリマー層であってよく、たとえばポリウレタン、PET、およびエチレン/酸コポリマーなどであってよい。第2のポリマー層として本発明の実施に好ましいものはPETである。

30

【0012】

仕上げ塗装は、第2のポリマー層の上にコーティングされる。仕上げ塗装は、(A)少なくとも1種のヒドロキシル含有オリゴマーと少なくとも1種のイソシアネートオリゴマーとの組み合わせ、または(B)少なくとも1種の無水物含有オリゴマーと少なくとも1種のエポキシド含有化合物との組み合わせのいずれかより形成することができる。本発明の実施に使用すると好適なオリゴマーは、特に、(特許文献6)および米国特許公報(特許文献1)に記載されており、これらに記載されるようにして得ることができる。

【0013】

好適なヒドロキシル含有オリゴマーは、ペンタエリスリトール、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、類似の化合物、またはそれらの混合物などの多官能性アルコールを、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸などの環状モノマー無水物と反応させ、こうして得られた酸オリゴマーを、ブチレンオキシド、プロピレンオキシド、類似の化合物、またはそれらの混合物などの一官能性エポキシ化合物とさらに反応させることによって得ることができる。本発明の実施に使用すると好適なヒドロキシル含有オリゴマーは、約300~約3,000の範囲の分子量を有することができる。好ましくは、ヒドロキシル含有オリゴマーの分子量は約400~約2,500の範囲である。より好ましくは、この分子量は約450~約2,000の範囲であり、最も好ましくは約500~約1,500の範囲である。

40

50

【 0 0 1 4 】

好適なイソシアネートオリゴマーは、たとえば、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体；バイエル（Bayer）より入手可能なデスモジュール（DES MODUR）（登録商標）3300；ローディア（Rhodia）より入手可能なトロネート（Tollonate）（登録商標）HDT；およびイソホロンジアミンのイソシアヌレート三量体などである。

【 0 0 1 5 】

好適な無水物オリゴマーは、一般式： $R - CO - O - CO - (R' - CO - O - CO)_n - R$ で表される構造を有する線状無水物であり、式中、Rは2～50個の炭素原子を有する一置換炭化水素基であり、R'は2～50個の炭素原子を有する二置換炭化水素基であり、炭化水素基RおよびR'は、エーテル結合、ウレタン結合、またはエステル結合を含有する場合も含有しない場合もあり、nは1～500の整数である。（1）中心部分と、（2）各中心部分に結合する2つ以上の非環状無粋物部分とを含む約2000未満の分子量を有する無水物も好適である。無水物（b）型無水物として使用すると好適な無水物は、ペンタエリスリトール、ヘキサンジオール、トリメチロールプロパンなどの多官能性アルコールを、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸などの環状モノマー無水物と反応させ、こうして得られた酸オリゴマーをケテンとさらに反応させることによって得ることができる。

【 0 0 1 6 】

好適なエポキシオリゴマーは、たとえば、チバ・ガイギー（Ciba Geigy）のアラルダイト（Araldite）（登録商標）CY-184などのシクロヘキサンジカルボン酸のジグリシジルエステル、およびユニオン・カーバイド（Union Carbide）より入手可能なERL（登録商標）-4221などの脂環式エポキシなどである。別の実施態様においては、本発明は、仕上げ塗装組成物を調製する工程を含む清掃帯の製造方法に関する。本発明の仕上げ塗装は、少なくとも1種のオリゴマー成分（1）化合物を、少なくとも1種のオリゴマー成分（2）化合物と混合することによって得ることができる。成分（1）がヒドロキシル含有オリゴマーである場合は、成分（2）はイソシアネート含有オリゴマーであることが好ましく、成分（1）が無水物含有オリゴマーである場合は、成分（2）がエポキシド含有オリゴマーであることが好ましい。たとえば、少なくとも1種の好適なヒドロキシル含有オリゴマーを、少なくとも1種の好適なイソシアネートオリゴマーと混合することができる。これらのイソシアネートオリゴマーおよびヒドロキシルオリゴマーは、存在するすべてのヒドロキシル官能性がイソシアネート官能性と反応する化学量論比で混合することができ、すなわち、すべてのヒドロキシル官能基が反応した後で、わずかに化学量論的過剰のイソシアネートが存在する。しかし好ましくは、すべてのイソシアネート官能基が反応した後である程度ヒドロキシル官能基が残留するように、化学量論的過剰のヒドロキシル成分が加えられる。本明細書において使用されるモル当量は、成分（1）などの反応物が、成分（2）などの1モルの別の反応物と完全に反応するために必要なモル数である。当量比は、実際に存在する反応物のモル数を、完全な反応に必要なモル数で割ることによって当業者により容易に決定することが可能な比である。ヒドロキシルオリゴマーのイソシアネートオリゴマーに対する当量比（HY：ISO）は0.60を超える。好ましくはこの比は約0.70～約1.50の範囲であり、より好ましくは約0.80～約1.40の範囲であり、最も好ましくは約0.90～約1.35の範囲である。特に好ましい実施態様においては、テトラヒドロキシルオリゴマーの場合、ヒドロキシルオリゴマーのイソシアネートオリゴマーに対する当量比が約1.10～約1.35の範囲となる。驚くべきことに、HY：ISOの比が大きいと、より低温で傷および切り目の回復が速くなることが分かった。好ましくは、すべての無水物が反応した後で過剰のエポキシが残留するような化学量論比で、無水物オリゴマーは、エポキシド含有オリゴマーと混合される。好ましくは、エポキシオリゴマーの無水物に対する当量比は少なくとも0.70であり、好ましくは約0.70～約1.40である。より好ましくは、エポキシドの無水物に対する当量比は約0.90～約1.30であり、最も好ましくは

10

20

30

40

50

約 1.00 ~ 約 1.25 である。

【0017】

仕上り塗装成分(1)および(2)は、ポリマーフィルムに塗布する直前に混合されることが好ましい。好ましくは、ポリマーフィルムに塗布する前の約 60 分未満に成分(1)および(2)が混合される。仕上り塗装をポリマーフィルムに塗布した後で、仕上り塗装を硬化させるため加熱環境に置く前に、室温で典型的には 30 分未満コーティングを静置することができる。このコーティングは、少なくとも約 100 の温度、好ましくは 120 を超える温度、最も好ましくは約 125 を超え約 150 未満の温度で硬化させることができる。

【0018】

本明細書に記載されるようにして得られたコーティングして硬化させたポリマーフィルムは、くもりが少なく良好な透視鮮明度を有する光学的に透明なフィルムである。

【0019】

硬化した仕上り塗装を含む積層体は、コーティングしたポリマーフィルムを、本明細書に記載の好適な材料に積層することによって得ることができる。本発明で使用される積層方法は、当技術分野において周知である、または従来使用されるあらゆる方法であってよい。しかし、好ましい積層方法は、積層体の構造および/または積層体の形成に使用される材料などの積層に関する具体的な詳細に依存しうる。たとえば、積層組立体は、好適な材料を使用し、それらを組立体に望ましい順序で配置することによって構成することができる。好ましくは、本発明の実施において、仕上り塗装フィルムの露出面を覆い保護するためにガラスカバープレートが使用される。場合によっては、組立体をバッグの中に入れて、そのバッグを真空チャンバー中に入れて、バッグおよびチャンバーからできるだけ空気を除去した後、減圧下で維持しながらバッグを封止することが望ましい場合がある。真空バッグに入れても入れなくても、次に積層組立体は、90 ~ 150 に設定したオープン中で少なくとも約 20 分加熱することができる。このオープンは、約 125 を超える温度および約 12 気圧を超える圧力に組立体をさらすことができるオートクレーブであってもよい。その厳密な時間は使用される条件に依存する場合があるが、オートクレーブの冷却および圧抜きの前に、少なくとも約 9 分間は温度および圧力が所望のレベルで維持される。

【0020】

好ましい実施態様においては、本発明の積層体は、ポリマーフィルムのコーティングしていない面、すなわちガラス面との積層を意図する面に接着剤組成物をコーティングした後、ポリマーフィルムの接着剤をコーティングした面をガラス面と接触させることによって得ることができる。この接着剤は、湿気活性化接着剤であってよい。このような場合、ガラス面および/またはポリマーフィルムの接着剤をコーティングした面のいずれかまたは両方は、これら 2 つの面を接触させる前に濡らすことができる。場合によっては、ガラスをポリマーフィルムの接着剤をコーティングした面と接触させる前に、ガラス面を濡らすことが好ましいことがある。他の場合では、ポリマーフィルムの接着剤をコーティングした面を濡らすことが好ましいことがある。さらに別の場合では、互いに接触させる前に両方の面を濡らすことが好ましいことがある。たとえば、本願特許出願人より入手可能なエルバノール(Elvanol)(登録商標)ポリビニルアルコールの水性混合物が、水活性化接着剤としての本発明での使用に適している場合がある。

【0021】

水活性化が不要である他の接着剤を使用することもできる。たとえば、米国特許公報(特許文献7)には、本発明での使用に適した接着剤が記載されている。好ましい実施態様においては、積層体によって吸収された、または取り込まれた水によって発生しうる問題を回避するために、水を含まない接着剤および/または水による活性化が不要である接着剤が望ましい場合もある。

【0022】

いずれの場合も、本発明の目的に適した接着剤は公知である。たとえば好適な接着剤が

10

20

30

40

50

、米国特許公報（特許文献 8）に記載されている。好適な接着剤は、透明な接着剤であり、（非特許文献 1）に記載されているポリエステル接着剤、特にその中の接着剤 No. 46960、46971、および 46690；「バーサロン」（Versalon）1140（ゼネラル・ミルズ（General Mills））などのポリアミド接着剤；および／または安全合わせガラスの構成に従来使用されるビニル樹脂系接着剤などを挙げることができる。

【0023】

さらに別の実施態様においては、本発明は、本発明の耐損傷性コーティングがコーティングされたポリマーフィルムを含む積層体であって、このポリマーフィルムは、ガラスと直接接着され、ガラスとコーティングされたポリマーフィルムとの間に熱可塑性中間層の中間層を有さない積層体に関する。たとえばこれは、積層体構造から PVB が排除され、コーティングされた PET フィルムがガラスに接着される一部の用途に望ましい場合がある。

10

【0024】

本発明は、優れた耐久性、耐衝撃性、靱性、および中間層の切断、傷、切り目などに対する抵抗性を有する。傷付いた本発明の積層体は、積層体の仕上げ塗装層を加熱することによって容易に修復することができる。本発明のコーティングされた積層体上に生じた傷は、傷付いた積層体を少なくとも約 30 ° の温度で少なくとも約 15 分加熱することによって除去（修復）することができる。好ましくは、この積層体の表面は少なくとも約 35 ° の温度で少なくとも約 30 分加熱され、より好ましくは 40 ° で少なくとも約 30 分加熱される。さらにより好ましくは、傷付いた積層体は、少なくとも約 60 ° の温度で少なくとも約 45 分加熱される。最も好ましくは、傷付いた積層体は、積層体表面を少なくとも約 70 ° の温度で少なくとも約 60 分加熱することによって修復することができる。

20

【0025】

本発明の積層体は、フロントガラスおよび／またはサイドライト（sidelite）および／またはムーンルーフなどとして自動車において有用となりうる。本発明の積層体は、建築物などの建築用途においても特に有用となりうる。本発明の積層体は、容易に清浄にすることができ、剥落、および発射体による貫入に対して抵抗性である。

【実施例】

30

【0026】

実施例は説明のみを目的としており、本発明の範囲の限定を意図するものではない。

【0027】

（実施例 1）

71.1 重量 % のパート 1 を 28.9 重量 % のパート 2 と混合することによってコーティング配合物（A）を調製した。パート 1 は、56.87 重量 % のテトラヒドロキシシリオリゴマー（米国特許公報（特許文献 2）の手順 1 に記載のようにして得た）と、0.68 重量 % の、ビッケミー（Byk Chemie）より入手可能なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中の 10 % BYK 301 と、2.8 重量 % の、メチルエチルケトン中の 1 % ジブチルスズジラウレートの混合物と、10.75 重量 % の酢酸ブチルとからなる。パート 2 は、ローディア（Rhodia）より入手可能なヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体であるトロネート（Tolonate）（登録商標）HDT LV である。重量パーセント値は、パート 1 およびパート 2 を合わせた全重量を基準にしている。

40

【0028】

（実施例 2）

72.04 重量 % のパート 1 を 27.96 重量 % のパート 2 と混合することによってコーティング配合物（B）を調製した。パート 1 は、28.73 重量 % のテトラヒドロキシシリオリゴマー（米国特許公報（特許文献 2）の手順 1 に記載のようにして得た）と、29.09 重量 % のジヒドロキシシリオリゴマー（米国特許公報（特許文献 2）の手順 2 に記載の

50

ようにして得た)と、0.68重量%の、ビッケミー(B y k C h e m i e)より入手可能なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中の10%BYK 301と、2.77重量%の、メチルエチルケトン中の1%ジブチルスズジラウレートの混合物と、10.77重量%の酢酸ブチルとからなる。パート2は、ローディア(R h o d i a)より入手可能なヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体であるトロネート(T o l o n a t e)(登録商標)HDT LVである。重量パーセント値は、パート1およびパート2を合わせた全重量を基準にしている。基材表面に塗布する直前にパート1およびパート2を混合する。

【0029】

(実施例3)

65.79重量%のパート1を34.21重量%のパート2と混合することによってコーティング配合物(D)を調製した。パート1は、26.17重量%のペンダント基含有無水物樹脂(米国特許公報(特許文献1)の実施例1Aに記載される)と、24.53重量%の線状無水物(米国特許公報(特許文献1)の実施例1Bに記載される)と、1.23重量%の、ビッケミー(B y k C h e m i e)より入手可能なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中の10%BYK 301と、1.23重量%の、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中の25%テトラブチルホスホニウムクロリドの混合物と、1.45重量%の、メチルエチルケトン中の25%ナイアックスA-99(N i a x A - 9 9)(ユニオン・カーバイド(U n i o n C a r b i d e)より入手可能な第3級アミン)の混合物と、7.86重量%の酢酸ブチルとからなる。パート2は、チバ・ガイギー(C i b a - G e i g y)よりアラルダイト(A r a l d i t e)(登録商標)CY-184として入手可能な1,2-シクロヘキサンジカルボン酸のジグリシジルエステルである。重量パーセント値は、パート1およびパート2を合わせた全重量を基準にしている。基材表面に塗布する直前にパート1およびパート2を混合する。

【0030】

(実施例4~8)

実施例1~3のコーティング組成物A、B、およびDのそれぞれを、接着性を改善するためにあらかじめ表面の火災処理を行っておいた4ミルのポリエチレンテレフタレートフィルム上にコーティングした。これらのコーティングしたフィルム試料を、コーティング後室温で5~10分維持した後、140℃で30分焼き付けを行ってコーティングを硬化させた。これらのコーティング厚さは、表1に記載の通りに変動させた。傷挙動、耐摩耗性、コーティング接着力、およびコーティング接着力に対する沸騰水に浸漬することの影響、ならびにヘイズを、後述の方法に試験した。これらの試験結果は以下の表1~4に示している。

【0031】

(実施例9~14)

実施例1~2のコーティング組成物AおよびBのそれぞれを、リソースI(R E S O U R C E I)実験室用コーター装置に取り付けた30番巻線ロッドを使用して、接着性を改善するためにあらかじめ表面の火災処理を行っておいた4ミルのポリエチレンテレフタレートフィルムの上にコーティングした。これらのコーティングしたフィルム試料を、コーティング後室温で10分維持した後、熱風オーブン中100℃、120℃、または140℃のいずれかで30分焼き付けを行ってコーティングを硬化させた。これらのコーティング厚さは、「A」組成物の場合28~36μm、「B」組成物の場合32~37μmであった。

【0032】

(実施例15 - 一般的積層手順)

ガラス/PVB/PET/仕上げ塗装/カバープレートとなるようにガラス積層組立体が構成される。カバープレートは、あらゆる剛性材料であってよいが、一般にはフロートガラスである。カバープレート上にあらゆる表面パターンを使用することができる、光学的用途の場合は平滑な表面が望ましい。この多層構造体は、従来技術に従って積層するこ

10

20

30

40

50

とができる。本明細書に記載される積層体は、以下の手順に従って真空バッグに入れられる。積層構造体をプラスチックバッグの中に入れ、そのバッグを真空チャンバー中に入れて、排気して空気を除去し、減圧下のままでヒートシールする。この真空バッグに入れた構造体をオートクレーブ中に入れ、約 17 気圧の圧力および約 125 ~ 約 150 の温度で 30 分維持する。チャンバーの圧抜きを行い冷却する。積層体をバッグから取り出し、カバープレートを除去する。

【0033】

(実施例 16 ~ 21)

実施例 15 の積層手順を使用しオートクレーブ中 140 オートクレーブ温度で、実施例 9 ~ 14 のコーティングして硬化させたフィルムを、ガラスに積層した。ガラスカバープレートを使用し、カバープレートと仕上げ塗装との間の固着を防止するため、これらのカバープレートは使用前に 350 ppm の $MgSO_4$ を含有する水で洗浄した。得られた積層体は光学的に平坦および平滑であり、カバープレートは容易に除去できた。

【0034】

(傷挙動)

試験する各試料の傷挙動は、半径 0.003 インチの先端を有し 90° の開先角度でラッピングを行うダイヤモンドスタイラスを取り付けたテーバー・シェア/スクラッチ・テスター・モデル 502 (Taber Shear/Scratch Tester, Model 502) を使用して測定した。このスタイラスは、試験するコーティングしたフィルムの表面に対して 90° の角度で、テスターのアーム上に配置した。コーティングしたフィルム試料は、スタイラスを受け入れるためコーティングした面が上方に向かうように、テスターのディスク上に水平に配置した。アームに沿って表示の位置まで重りを滑らすことによってアームに所定の重量を加えた。スタイラスが取り付けられたアームを下げ、コーティングしたフィルムと接触させ、コーティングしたフィルムが取り付けられたディスクを 0.5 インチ/秒の速度で回転させた。次にスタイラスの進路に傷があるかどうかを調べ、目に見えるすべての傷の幅を測定した。スタイラスアームに対して異なる重量を使用してこの方法を繰り返した。視認性の程度および実際の傷幅を記録した後、試料を 70 に維持したオープン中で 30 分加熱して、傷の視認性および幅に対する影響を調べた。実施例 4 ~ 8 で得られた結果を表 1 に示す。

【0035】

【表 1】

表1

実施例	厚さ (μm)	状態 ¹	傷の幅 ^a (mm)	傷の幅 ^b (mm)	傷の幅 ^c (mm)	傷の幅 ^d (mm)	傷の幅 ^e (mm)
4	30~40	AS	NV ²	0.033	0.050	0.058	0.098
4		AH	NV	NV	0.048	0.054	0.093
5	10~15	AS	0.035	0.047	0.058	0.068	0.099
5		AH	NV	NV	0.043	0.054	0.071
6	30~40	AS	0.029	0.046	0.058	0.067	0.104
6		AH	NV	NV	NV	NV	NV
7	20	AS	NV	0.040	0.051	0.065	0.096
7		AH	NV	NV	NV	0.053	0.077
8	30~40	AS	NV	0.031	0.049	0.063	0.124
8		AH	NV	NV	NV	NV	NV

¹ AS = 傷付いた状態; AH = 70°C で 30 分加熱後

² NV = 傷は見えない

^a スタイラスの重り 20 グラム

^b スタイラスの重り 30 グラム

^c スタイラスの重り 40 グラム

^d スタイラスの重り 50 グラム

^e スタイラスの重り 100 グラム

【0036】

(耐摩耗性)

ANSI Z-26.1の試験番号34 (Test Number 34) で定義されるテーバー摩耗試験 (Taber Abrasion test) を使用して耐摩耗性を評価した。この試験では、500グラムの重量下で100回転においてCS-10F摩耗試験機ホイールによって試料表面を摩耗させる。摩耗したレーン中の透明試料のヘイズの増加を測定し、これをテーバー・ヘイズ (Taber Haze) として%の単位で表す。クリアコーティングした試料をコーティングした面上で摩耗させ、テーバー・ヘイズ (Taber Haze) を測定し、次に70 に維持したオープン中で30分加熱し維持した。オープンから取り出した後で、再びテーバー・ヘイズ (Taber Haze) を測定して、摩耗により傷が加熱によってなくなるかどうかを調べた。これらの結果を表2

10

【0037】

【表2】

表2

実施例	コーティング 厚さ (μm)	テーバー・ヘイズ ^a (%)	
		初期	加熱後
4	30~40	25.8	13.6
5	10~15	38.2	24.6
6	30~40	36.2	20.8
7	20	24.2	13.1
8	30~40	23.1	11.7

^a 100回転/500グラム

20

【0038】

(光学的性質)

フィルムの光学的性質を調べるために、フィルム試料を沸騰水中に2時間および6時間浸漬し、ASTM D 1003-61 (1977年に再承認された) の手順に従ってガードナ・ヘイズ (Gardner Haze) 値を測定した。本発明のフィルムは、良好な透視鮮明度および少ないくもりを有した。これらの結果を表3に報告する。

【0039】

30

【表3】

表3

実施例	ガードナ・ヘイズ (%)		
	初期	2時間加熱後	6時間加熱後
4	1.1	3.8	12.5
6	0.6	5.5	4.0
8	1.0	8.1	12.4

【0040】

40

(コーティング接着力)

ステンレス鋼に対する剥離強度が40オンス/インチであるパーマセル (PERMACEL) ^{T M} テープを使用し、ASTM D 3359-87テープ試験 (Tape Test) に従ってコーティング接着力を測定した。この接着力は、沸騰水に浸漬する前、2時間浸漬した後、および6時間浸漬した後に測定した。この接着試験の結果を表4に示す。

【0041】

【表 4】

表4

実施例	コーティング接着力(コーティング維持 (%))		
	初期	沸騰水に 2時間浸漬後	沸騰水に 6時間浸漬後
4	100	100	100
6	100	100	100
8	100	100	100

10

【 0 0 4 2 】

(実施例 2 2 ~ 2 7)

ヒドロキシルのイソシアネートに対する当量比が表 5 に示されるよう変動するように種々の比率でパート 1 をパート 2 と混合することによって、コーティング配合物を調製した。パート 1 は、56.87 重量 % のテトラヒドロキシルオリゴマーと、0.68 重量 % の、ビッケミー (By k C h e m i e) より入手可能なプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート中の 10 % B Y K 301 と、2.8 重量 % の、メチルエチルケトン中の 1 % ジブチルスズジラウレートの混合物と、10.75 重量 % の酢酸ブチルとからなる。パート 2 は、ローディア (R h o d i a) より入手可能なヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体であるトロネート (T o l o n a t e) (登録商標)

20

H D T L V である。重量パーセント値は、パート 1 およびパート 2 を合わせた全重量を基準にしている。

【 0 0 4 3 】

【表 5】

表5

実施例	パート1	パート2	当量比
22	12.30	5.00	0.95
23	14.15	5.00	1.09
24	16.00	5.00	1.24
25	12.90	5.00	0.95
26	14.85	5.00	1.09
27	16.80	5.00	1.24

30

【 0 0 4 4 】

(実施例 2 8 ~ 3 3)

P E T フィルム上に厚さ 7 ミルで上記コーティング組成物をコーティングすることによって仕上げ塗装した P E T フィルムを得た。実施例 1 5 の手順に従って積層体を作製し、オートクレーブ処理後に光学的性質および性能を評価した。これらの積層体は変色せず、透明でヘイズがないままであり、カバープレートに対して完全に適合して光学的に平坦な表面が得られ、固着傾向が全く見られずにカバープレートから容易に剥離できた。これらの結果を表 6 にまとめている。

40

【 0 0 4 5 】

【表 6】

表6

実施例	透明度 (%)	ヘイズ (%)	鮮明度 (%)	20°光沢	YID色
C1 ¹	92.8	0.09	100	101.3	0.30
C2 ²	89.8	0.61	99.7	153.7	1.60
28 ^a	91.9	1.08	99.7	99.3	1.47
29 ^b	91.6	0.73	99.6	104.3	1.45
30 ^c	91.9	0.57	99.8	103.6	1.52
31 ^d	91.9	0.79	99.6	103.1	1.46
32 ^e	91.7	0.59	99.7	105.8	1.56
33 ^f	91.9	1.29	99.7	103.0	1.41

¹ 本発明の実施例ではない90ミルのガラス² 本発明の実施例ではない7ミルのPETフィルム^a 実施例22のフィルムから得た積層体^b 実施例23のフィルムから得た積層体^c 実施例24のフィルムから得た積層体^d 実施例25のフィルムから得た積層体^e 実施例26のフィルムから得た積層体^f 実施例27のフィルムから得た積層体

【 0 0 4 6 】

【表 7】

表7

実施例	スタイラス 荷重 (グラム)	1時間加熱後の傷視認性				
		25℃	40℃	50℃	60℃	70℃
C1	50	V ¹	V	V	V	V
C1	100	V	V	V	V	V
C2	50	V	V	V	V	V
C2	100	V	V	V	V	V
28	50	V	V	V	V	NV
28	100	V	V	V	V	NV
29	50	V	V	V	V	NV
29	100	V	V	V	V	NV
30	50	V	V	V	NV	NV
30	100	V	V	V	V	NV
31	50	V	NV	NV	NV	NV
31	100	V	NV	NV	NV	NV
32	50	V	NV	NV	NV	NV
32	100	V	NV	NV	NV	NV
33	50	NV	NV	NV	NV	NV
33	100	V	V ⁴	BV ^{3,4}	BV ⁴	BV ⁴

¹ V=肉眼で見える² NV=肉眼では見えない³ BV=肉眼でわずかに見える⁴ スタイラスがPETフィルム表面を貫通した

【 0 0 4 7 】

(実施例 3 4 ~ 3 5)

実施例 1 5 に記載されるようにして、以下の表 8 a に記載されるコーティング組成物を使用して、2つの積層体を作製した。次にこれらの積層体について、ASTM G 2 6 - 9 0 方法 A を使用して実施されるキセノテスト (X E N O T E S T) (登録商標) 1 2 0 0 C P S 試験を行った。試料を 1 , 5 1 5 M J / m² の UV 放射線 (3 0 0 ~ 4 0 0

10

20

30

40

50

nm) に合計 5, 260 時間曝露した。曝露した積層体について、ガードナ・ヘイズ (Gardner Haze) (ASTM 1003-61)、20° 光沢、および ASTM テープ接着試験 (ASTM 3359-97) によるコーティング接着力を測定した。表 8b に結果を示している。これらの試料について、黄色度および透視鮮明度も目視で検査した。

【0048】

【表 8】

表8a

コーティング組成物	実施例34	実施例35
パート1(ヒドロキシルオリゴマー)	30.0 g	30.0 g
パート2(イソシアネート)	11.64 g	9.90 g
パート1/パート2の当量比	0.95	1.12

10

【0049】

これらの試料は目視では色の变化は全く見られず、鮮明度も良好であると思われた。キセノテスト (XENOTEST) (登録商標) 散水サイクルによりある程度くもりが生じた。

【0050】

【表 9】

表8b

実施例	ヘイズ (%)	20° 光沢		テープ接着		
		対照	曝露後	クロスハッチ	刻み目なし	X字型刻み目
34	1.6	108	96.3	30	100	100
35	2.2	124	124	100	100	100

20

【0051】

(実施例 36)

水活性化接着剤として機能させるために、エルバノール (ELVANOL) (登録商標) PVA 配合物の水溶液を、火炎処理した 7 ミルの透明 PET フィルムの一方の面にコーティングし、傷防止の修復性コーティングとして機能させるために実施例 34 (B1) に記載のオリゴマー仕上げ塗装を反対の面にコーティングした。ガラスおよび/または接着剤をコーティングした面上のフィルムを濡らすことによってフィルムをガラスと接合した後、ゴムローラーまたは「スキージ」を使用して濡れたフィルムをガラスに押しつけることによって過剰の水をすべて除去した。ガラスおよびフィルムが接合した構造体を次に、接着剤が乾燥するまで、すなわち PET フィルムから水分が拡散するまで室温で乾燥させ、接着剤層を「硬化」させて、フィルムをガラスにしっかりと接着した。

30

40

【0052】

(実施例 37)

両面を火炎処理した 7 ミルの透明なクロナー (CRONAR) (登録商標) PET フィルムの一方の面に、28 番巻き線コーティングロッドを使用してエルバノール (ELVANOL) (登録商標) タイプ 51-05 粉末を含有する 15% 水溶液をコーティングした。このコーティングを室温で乾燥させた後、実施例 34 (B1) に記載の仕上げ塗装配合物を反対の面にコーティングした。この配合物は、28 番巻き線コーティングロッドを使用してコーティングした。このコーティングの溶媒を室温で蒸発させ、続いて室温で 24 時間静置した後、仕上げ塗装を有する PET フィルムをガラスに適用した (以下の実施例 39 の「ガラス適用手順」を参照)。

50

【 0 0 5 3 】

(実施例 3 8)

両面を火炎処理した 7 ミルの透明なクロナー (C R O N A R) (登録商標) P E T フィルムの一方の面に、 2 8 番巻き線コーティングロッドを使用してエルバノール (E L V A N O L) (登録商標) タイプ 5 1 - 0 5 粉末を含有する 1 5 % 水溶液をコーティングした。このコーティングを室温で乾燥させた後、実施例 3 5 (B 2) に記載の仕上げ塗装配合物を反対の面にコーティングした。この配合物は、 2 8 番巻き線コーティングロッドを使用してコーティングした。このコーティングの溶媒を室温で蒸発させ、続いて室温で 2 4 時間静置した後、仕上げ塗装を有する P E T フィルムをガラスに適用した (以下の実施例 4 0 の「ガラス適用手順」を参照)。

10

【 0 0 5 4 】

(ガラス適用手順)

(実施例 3 9)

実施例 3 7 のコーティングしたフィルムの、厚さ 9 0 ミルの焼きなましたフロートガラスへの取付を、 (1) 水の霧をガラス面に吹き付け、 (2) コーティングしたフィルムのエルバノール (E L V A N O L) (登録商標) コーティングした面を、濡らしたガラスの上に重ね、 (3) ゴム製の刃の「スキージ」を使用し、複数回移動させたフィルムをガラス上に押しつけて界面から過剰の水をすべて除去することによって行った。このコーティングしたフィルム / ガラス構造体を数日間乾燥させた後、傷防止性および光学的性質の試験を行った。乾燥させた構造体はほぼ無色透明で、フィルムは十分にガラスに接合した。

20

【 0 0 5 5 】

(実施例 4 0)

実施例 3 8 のコーティングしたフィルムを、実施例 3 9 の手順に従って、厚さ 9 0 ミルの焼きなましたフロートガラスに取り付けた。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 0 】

表9

実施例	ヘイズ (%)	透過率 (%)	鮮明度 (%)	YID
C3 ¹	2.2*	90.8	98.4	0.55
39	0.9	92.0	98.6	0.52
40	0.6	92.1	98.8	0.70

30

¹ コーティングしていないPET/PVA/ガラスであり、本発明の実施例ではない

* コーティングしていないPETフィルムをスキージでこすると、より高いヘイズ読取値が得られた、すなわち傷から保護するための仕上げ塗装が存在しない

【 0 0 5 7 】

実施例 3 9 および 4 0 のフィルム / ガラス構造体について、 5 0 グラムおよび 1 0 0 グラムの傷荷重を使用して前述のようにテーバー (T a b e r) 傷試験を行った。傷付いた試料の傷幅を顕微鏡で測定し、肉眼で視認性を調べた。次にこれらを室温で静置した後、傷を再度調べた。結果を表 1 0 に示す。

40

【 0 0 5 8 】

【表 1 1】

表10

実施例	荷重(グラム)	視認性		幅	
		傷付いたとき	18時間後 (室温)	傷付いたとき	18時間後 (室温)
C3	50	V	V	0.050	0.052
	100	V	V	0.079	0.078
39	50	V	NV	0.070	NV
	100	V	NV	0.085	0.019
40	50	V	NV	0.069	NV
	100	V	V*	0.076	0.042

^ 実施例40のコーティングは39のコーティングよりも柔らかく、スタイラスが下にあるPET表面まで貫通したため、室温で静置することで仕上げ塗装がある程度修復されたが、傷が永続的に見えるようになった

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US2004/028132
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B32B17/10 B32B27/08 B32B27/36 C08J7/04 C09D175/04 C09D163/00 C08J5/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B32B C08J C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 584 229 A (BOURELIER ET AL) 22 April 1986 (1986-04-22) column 4, line 26 - column 7, line 53 claims; examples	1,2, 12-14, 25,26, 28-33
X	US 5 145 744 A (CARTIER ET AL) 8 September 1992 (1992-09-08) column 3, lines 55-62 column 5, line 23 - column 6, line 31 example 1	1-7,32, 33
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" 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 7 April 2005		Date of mailing of the international search report 14/04/2005
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 Lindner, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US2004/028132

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 376 596 B1 (BARSOTTI ROBERT JOHN ET AL) 23 April 2002 (2002-04-23) cited in the application column 1, line 24 - column 2, line 3 example 1	1,2, 12-14, 25,28,32
A	example 2	1,8-11, 16-24, 28-32
A	----- US 5 827 910 A (BARSOTTI ET AL) 27 October 1998 (1998-10-27) cited in the application example 1	1,8-11, 16-24, 28-32
A	----- US 4 925 734 A (AGETHEN ET AL) 15 May 1990 (1990-05-15) column 4, lines 31-59	1-7, 12-15, 25-32
A	----- US 3 979 548 A (SCHAFER ET AL) 7 September 1976 (1976-09-07) claim 1; figure 5; example	1-7, 12-15, 25-32
A	----- US 5 560 959 A (SHIMODA ET AL) 1 October 1996 (1996-10-01) example 1	1-7, 12-15, 25-28, 32,33
A	----- EP 0 133 090 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE) 13 February 1985 (1985-02-13) page 3, line 4 - page 8, line 25 claims 1,7-9,14,18,19	1-7,25, 28,32,33
A	----- EP 0 344 045 A (SAINT-GOBAIN VITRAGE; VEGLA VEREINIGTE GLASWERKE GMBH; SAINT-GOBAIN VI) 29 November 1989 (1989-11-29) claims	1-3, 12-15, 24,25,28
A	----- EP 0 316 873 A (THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY) 24 May 1989 (1989-05-24) claims	1,8-10, 16-19, 25,28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US2004/028132

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4584229	A	22-04-1986	FR 2496089 A1	18-06-1982
			AR 225984 A1	14-05-1982
			AT 12471 T	15-04-1985
			AU 544126 B2	16-05-1985
			AU 7843681 A	17-06-1982
			BR 8107878 A	08-09-1982
			CA 1178186 A1	20-11-1984
			DE 3169758 D1	09-05-1985
			DK 549081 A ,B,	12-06-1982
			EP 0054491 A1	23-06-1982
			ES 8304893 A1	16-06-1983
			FI 813931 A ,B,	12-06-1982
			IE 53087 B1	08-06-1988
			IL 64480 A	31-07-1987
			JP 1593074 C	14-12-1990
			JP 2016212 B	16-04-1990
			JP 57176157 A	29-10-1982
			KR 8802703 B1	26-12-1988
			MX 161385 A	20-09-1990
			NO 814126 A ,B,	14-06-1982
			PT 74107 A ,B	01-01-1982
			YU 290681 A1	31-12-1983
US 5145744	A	08-09-1992	AU 647228 B2	17-03-1994
			AU 9074491 A	25-06-1992
			BR 9107103 A	03-11-1993
			CA 2096526 A1	27-05-1992
			CZ 9300974 A3	17-11-1993
			CZ 280938 B6	15-05-1996
			DE 69109873 D1	22-06-1995
			DE 69109873 T2	11-01-1996
			EP 0559760 A1	15-09-1993
			JP 6503047 T	07-04-1994
			MX 9102210 A1	01-06-1992
			SK 54193 A3	11-08-1993
			WO 9209430 A1	11-06-1992
US 6376596	B1	23-04-2002	US 2003004259 A1	02-01-2003
			US 2002182420 A1	05-12-2002
			US 2002183439 A1	05-12-2002
			US 2003040566 A1	27-02-2003
			US 2002193497 A1	19-12-2002
			US 2002183440 A1	05-12-2002
			AU 728198 B2	04-01-2001
			AU 3125497 A	09-12-1997
			BR 9708992 A	03-08-1999
			EP 0898602 A1	03-03-1999
			JP 2000511223 T	29-08-2000
			NZ 332616 A	28-04-2000
US 5827910	A	27-10-1998	BR 9408504 A	05-08-1997
			DE 69408695 D1	02-04-1998
			DE 69408695 T2	16-07-1998
			DK 737216 T3	07-12-1998
			EP 0737216 A1	16-10-1996
			JP 9503544 T	08-04-1997
			KR 168637 B1	15-01-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US2004/028132

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4925734	A	15-05-1990	DE 2629779 A1	05-01-1978
			AR 217077 A1	29-02-1980
			AT 376646 B	10-12-1984
			AT 470777 A	15-05-1984
			AU 511860 B2	11-09-1980
			AU 2667677 A	04-01-1979
			BE 856398 A1	02-01-1978
			BR 7704343 A	28-03-1978
			CA 1123991 A1	18-05-1982
			CA 1143497 A2	22-03-1983
			CH 625745 A5	15-10-1981
			CS 219328 B2	25-03-1983
			CS 219327 B2	25-03-1983
			DD 130730 A5	26-04-1978
			DE 2660517 C3	08-11-1984
			DE 2729226 A1	11-01-1979
			DK 296277 A ,B,	03-01-1978
			ES 460343 A1	16-11-1978
			FI 772047 A ,B,	03-01-1978
			FR 2398606 A1	23-02-1979
			GB 1576394 A	08-10-1980
			GR 61633 A1	04-12-1978
			HU 178339 B	28-04-1982
			IE 45238 B1	14-07-1982
			IN 147615 A1	03-05-1980
			IT 1076699 B	27-04-1985
			JP 1527912 C	30-10-1989
			JP 53027671 A	15-03-1978
			JP 63028791 B	09-06-1988
			LU 77675 A1	02-02-1978
			MX 144617 A	30-10-1981
			MX 157066 A	26-10-1988
			NL 7707309 A ,B,	04-01-1978
			NO 772342 A ,B,	03-01-1978
			NO 782482 A ,B,	03-01-1978
			NO 782483 A ,B,	03-01-1978
			PL 199323 A1	24-04-1978
			PL 116534 B1	30-06-1981
			PT 66754 A ,B	01-08-1977
			SE 433925 B	25-06-1984
			SE 7707676 A	03-01-1978
			SE 452968 B	04-01-1988
			SE 8204862 A	25-08-1982
			SE 450896 B	10-08-1987
			SE 8204863 A	25-08-1982
			SU 698523 A3	15-11-1979
			US 5565271 A	15-10-1996
			US 4643944 A	17-02-1987
			US RE34538 E	08-02-1994
			YU 160877 A1	21-01-1983
US 3979548	A	07-09-1976	FR 2251608 A1	13-06-1975
			AR 200974 A1	27-12-1974
			AT 339451 B	25-10-1977
			AT 918374 A	15-02-1977
			AU 7541774 A	20-05-1976
			BE 822235 A1	14-05-1975
			BR 7409578 A	25-05-1976

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US2004/028132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3979548 A		CA 1047685 A1	30-01-1979
		DD 115143 A5	12-09-1975
		DE 2452928 A1	22-05-1975
		DK 595974 A	14-07-1975
		ES 432013 A1	01-11-1976
		FI 331274 A	17-05-1975
		GB 1461817 A	19-01-1977
		IE 40413 B1	23-05-1979
		IT 1024837 B	20-07-1978
		JP 1198209 C	21-03-1984
		JP 50083424 A	05-07-1975
		JP 58029815 B	24-06-1983
		LU 71295 A1	20-08-1975
		NL 7414910 A ,B,	21-05-1975
		NO 744116 A	16-06-1975
		SE 409332 B	13-08-1979
		SE 7414267 A	20-05-1975
		US RE32224 E	12-08-1986
		ZA 7407330 A	26-11-1975
US 5560959 A	01-10-1996	JP 3231151 B2	19-11-2001
		JP 7052176 A	28-02-1995
		DE 69431503 D1	14-11-2002
		DE 69431503 T2	26-06-2003
		EP 0635348 A1	25-01-1995
		ES 2184749 T3	16-04-2003
EP 0133090 A	13-02-1985	FR 2548956 A1	18-01-1985
		AT 31898 T	15-01-1988
		AU 575330 B2	28-07-1988
		AU 3045584 A	17-01-1985
		BR 8403427 A	25-06-1985
		CA 1245798 A1	29-11-1988
		CS 8405349 A2	15-07-1988
		DE 3468649 D1	18-02-1988
		DK 337284 A	12-01-1985
		EP 0133090 A1	13-02-1985
		ES 8507380 A1	16-12-1985
		FI 842767 A ,B,	12-01-1985
		HU 40383 A2	28-12-1986
		IL 72361 A	31-01-1988
		IN 160868 A1	08-08-1987
		JP 1777767 C	28-07-1993
		JP 4064849 B	16-10-1992
		JP 60071213 A	23-04-1985
		KR 9202355 B1	23-03-1992
		MA 20176 A1	01-04-1985
		MX 171709 B	10-11-1993
		NO 842803 A ,B,	14-01-1985
		NZ 208855 A	30-10-1987
		PH 23091 A	10-04-1989
		PT 78884 A ,B	01-08-1984
		SU 1611212 A3	30-11-1990
		US 4784916 A	15-11-1988
		US 4891271 A	02-01-1990
		US 4652494 A	24-03-1987
		US 4671838 A	09-06-1987
		YU 120884 A1	31-12-1986

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US2004/028132

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0133090	A	ZA 8405291 A	29-10-1986
EP 0344045	A	29-11-1989	
		FR 2631628 A1	24-11-1989
		AT 94574 T	15-10-1993
		AU 626852 B2	13-08-1992
		AU 3381889 A	23-11-1989
		BR 8902342 A	09-01-1990
		DD 283828 A5	24-10-1990
		DE 68909110 D1	21-10-1993
		DE 68909110 T2	21-04-1994
		DK 243189 A	21-11-1989
		EP 0344045 A1	29-11-1989
		ES 2045486 T3	16-01-1994
		FI 892450 A	21-11-1989
		JP 2024141 A	26-01-1990
		NO 892009 A	21-11-1989
		US 4983461 A	08-01-1991
		US 5116442 A	26-05-1992
		ZA 8903413 A	28-03-1990
EP 0316873	A	24-05-1989	
		US 4871806 A	03-10-1989
		CA 1307607 C	15-09-1992
		DE 3884757 D1	11-11-1993
		DE 3884757 T2	05-05-1994
		EP 0316873 A2	24-05-1989
		JP 2000625 A	05-01-1990
		US 5043220 A	27-08-1991
		US 5580926 A	03-12-1996

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 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04		
C 0 9 D 5/00	(2006.01)	C 0 9 D 5/00	Z	

(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, IT, LU, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ジェレル シー . アンダーソン

アメリカ合衆国 2 6 1 0 5 ウェストバージニア州 ビエナ アシュウッド ドライブ 2 2

(72) 発明者 ロバート パーソッティ

アメリカ合衆国 0 8 3 2 2 ニュージャージー州 フランクリンビル コールス ミル ロード
4 1 6 7

F ターム(参考) 4F100 AG00C AK01A AK01B AK01D AK03B AK04D AK23D AK42B AK51A AK51B
AK53A BA03 BA04 BA05 BA07 BA10A BA10C BA10D GB32 JA07B
JB16D JK09 YY00B
4G061 AA01 BA02 CA05 CD20
4J034 BA02 CA03 CB02 CC26 CC62 CC66 DA01 HA01 HA08 HC03
HC35 JA02 QB13 RA05
4J038 DB041 DG051 DG111 DG161 DG291 GA03 GA06 GA07 GA11 MA14
NA11 PC08