

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5908726号
(P5908726)

(45) 発行日 平成28年4月26日(2016.4.26)

(24) 登録日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(51) Int.Cl.	F 1
B 60 B 21/00	(2006.01) B 60 B 21/00
C 09 D 151/08	(2006.01) C 09 D 151/08
C 09 D 183/10	(2006.01) C 09 D 183/10
C 09 D 183/04	(2006.01) C 09 D 183/04
C 09 D 183/02	(2006.01) C 09 D 183/02

請求項の数 1 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-529182 (P2011-529182)
(86) (22) 出願日	平成21年9月23日 (2009.9.23)
(65) 公表番号	特表2012-503712 (P2012-503712A)
(43) 公表日	平成24年2月9日 (2012.2.9)
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/058028
(87) 國際公開番号	W02010/036705
(87) 國際公開日	平成22年4月1日 (2010.4.1)
審査請求日	平成24年9月21日 (2012.9.21)
(31) 優先権主張番号	0817578.8
(32) 優先日	平成20年9月25日 (2008.9.25)
(33) 優先権主張国	英國 (GB)

前置審査

(73) 特許権者	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人	100146466 弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ホイールリムの処理方法及び方法に使用するための組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) ホイールリムの表面の少なくとも一部に処理組成物を適用することと、(ii) そのように適用された前記処理組成物を硬化させることと、を含む処理方法であって、前記処理組成物は、有機溶媒中に溶解又は分散した以下のもの：

(a) 以下からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリマー、

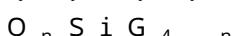
(1) (i) 下記式：



(式中、A はイソシアネート反応性基であり、X は二価結合基であり、各 R は独立して 1 ~ 4 個の炭素原子のアルキル基又はアリール基であり、n は 2 ~ 200 の値である) で表される、末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii) ディイソシアネートと、(iii) メルカプト基及びイソシアネート反応性基を含む連鎖移動剤の存在下での、少なくとも 1 つの - SiY 官能基 (式中、Y は加水分解性基を示す) を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応により入手可能である化合物と、の 1 種以上の反応生成物を含むポリマー、及び

(2) 2 つ以上のメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下での、少なくとも 1 つの - SiY 官能基 (式中、Y は加水分解性基を示す) を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応の 1 種以上の反応生成物、並びに、

(b) 式 (I) :



(I)

10

20

(式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である)

に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、を含む、

処理方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

車両構成体におけるアルミニウムホイールリムの使用は、近年、非常に増加している。より軽量のアルミニウムリムは、スチールリムを上回る重量上の優位性を提供し、それゆえに燃料の節約を可能にし、更にアルミニウムリムは、車両に高価値及び洗練された外観を与えるので、全面的に美的理由から使用される。改善された外観及び向上した天候耐性を提供するために、アルミニウムホイールリムは概して、1つ以上のコーティングとして適用される有機コーティング、典型的には透明な若しくは色付きの熱硬化性コーティングでコーティングされる。

【0002】

国際公開第2004039904号は、無機又は有機ポリシラザンを含むコーティング溶液を開示する。金属、プラスチック、ガラス、セラミック、木材、セメント、モルタル、レンガなどのような母材の表面にこのコーティング溶液を適用することにより、母材に強固に付着したシリカコーティングを形成することができ、このようなコーティングは耐食性及び耐疵付き性、並びに同時に耐摩耗性、長続きする防汚性、水に対する濡れ性、封止性、耐化学性、耐酸化性、物理的障壁効果、耐熱性、耐火性及び帯電防止性などの性質を提供すると言われている。

【0003】

国際公開第2004094531号は、フルオロシランでの又はフッ素含有縮合体でのコーティングのためのプライマーとして、150～150000g/molの数平均モル質量を有するポリシラザンの溶液と、溶媒と、触媒とを使用することに関する。プライマーは、フルオロシラン又はフッ素含有縮合体を用いても永続的疎水性及び疎油性効果を提供できない、例えば、金属、プラスチック、塗料及び樹脂などの基材に使用される。

【0004】

米国特許第20070196672号は、少なくとも1つのタイプの150～150000g/molの数平均分子量を有するペルヒドロポリシラザンと、溶媒と、触媒と、可能であれば1つ以上の共結合剤とを含む表面コーティングを開示する。硬化させたコーティングは、少なくとも1マイクロメートル、好ましくは2～20マイクロメートルの厚さを有する。このコーティングは、リム、特にアルミニウムリムの保護に好適であると言われている。

【0005】

米国特許第2007/0099002号は、シラノール官能基を含むポリマーを含むコーティング組成物に関する。このコーティング組成物は、親水性、それゆえに自己洗浄性を呈する薄いコーティングフィルムを作製する。1つの代表的な適用形態は、車両ホイールリムをコーティングするためにこの組成物を使用することを伴う。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

ホイールリム、特にアルミニウムホイールリムは、概して、汚れ及び疵に対して脆弱である。ブレーキダストなどの汚れがアルミニウムホイールリム上に付着し、時間の経過と共にコーティングの中に侵入し、汚れを除去するのが困難になり得ることが観察されている。疵は、例えば、スノーチェーンの使用時、又は、ブラシなどの研磨工具を用いてアルミニウムホイールリムの洗浄を行うときに生じ得る。シミ、汚れ又は塵を付きにくくし、洗浄しやすくするように、ホイールリム、特にアルミニウムホイールリムの処理のための

10

20

30

40

50

更なる方法及び組成物を見出すことは望ましい。望ましいことに、このような方法は、改善された特性を有する耐久性のあるコーティングを生じることができる。容易かつ便利な方法で製造でき、好ましくは容易、便利かつ対費用効果的な方法で適用できる組成物を見出すことが更に望ましい。望ましいことに、これらの組成物は環境的に好都合な特性を有する。有機コーティングが既に適用されているホイールリムに適用できるコーティング組成物を見出すことが更に望ましい。望ましいことに、このコーティングは、良好又は強力な接着特性をホイールリム、特に有機コーティングが既に提供されているホイールリムに提供する。

【0007】

本発明は、(i) ホイールリムの表面の少なくとも一部に処理組成物を適用することと、(ii) そのように適用された処理組成物を硬化させることと、を含む処理方法を一態様で提供し、上記処理組成物は、有機溶媒中に溶解又は分散した以下のものを含む：

(a) ポリシロキサン部分又はフッ素化されている部分、特にフッ素化主鎖部分を含む少なくとも1種のポリマーであって、上記ポリマーは少なくとも1つの - SiY 官能基(式中、Yは加水分解性基を表す)を有し、上記 - SiY 基は上記ポリマーの末端基又は上記ポリマーの側基に含まれる、ポリマー、及び、

(b) 式(I)：



(式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である)に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて、

(c) (i) 上記ポリマーと、(ii) 式(I)に従う上記加水分解性シラン又は式(I)に従う上記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物。

【0008】

本発明に関連して、用語ポリマーの「末端基」は、ポリマー主鎖の末端部位にある基を指すのに使用される。用語ポリマーの「側基」は、主鎖から枝分かれしており、それゆえに典型的にはポリマーの繰り返し単位に含有される基を指すのに使用される。

【0009】

本発明に関連して、用語「又は/若しくは/あるいは」は、それ自身の代替物のそれぞれを包含するものとして、並びに、列挙された代替物の組み合わせを包含するものとして解釈されるべきである。したがって、例として、「A又はBを含む組成物」は、Aのみ又はBのみを有する組成物、並びにA及びBの両方を含む組成物を包含することが意図される。

【0010】

特定の態様では、ポリマーは、(i) 末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii) ディイソシアネートと、(iii) (a) 少なくとも1つの - SiY 基(式中、Yは上記に定義した通りの意味を有する)と、(b) イソシアネート反応性基と、を有する有機化合物と、の1種以上の反応生成物を含む。

【0011】

更に特定の態様では、ポリマーは、2つ以上のメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの - SiY 基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応、特にフリーラジカル重合の1種以上の反応生成物を含む。

【0012】

上記のように処理されたホイールリムが高い撥油性及び撥水性を典型的に有することが見出された。コーティングされたホイールリムは概して、優れた磨耗耐性、汚れ付着の低下、及び/又は、極めて良好な洗浄容易性を有し得る。汚れ、特にブレーキダストから来るものは、典型的にはあまり蓄積せず、概して、水を使用して、所望により柔らかい拭き取り用品と組み合わせて、通常は強力なクリーナー、洗剤、又は大きな労力の必要なしに、容易に除去することができる。更に、洗浄頻度を減らすことができる。洗剤を少量しか

10

20

30

40

50

又は全く使わずに、ホイールリムの洗浄容易性を改善することは、最終消費者の要望であるだけでなく、環境に対してもプラスの効果を有する。

【0013】

更に、典型的にはこの方法は、容易かつ安全なやり方で使用することができ、既存の製造方法と両立でき、1つ以上の有機コーティングが既に提供されているホイールリムに適用してもよい。この方法で使用される組成物は典型的には、ホイールリムの表面に良好に広がり、結果として典型的には均一性がホイールリムの表面全体にわたって達成できる。この方法は、ホイールリムの外観に最小限の影響しか与えない透明なコーティングを提供する。

【0014】

別の態様では、本発明は、メルカプト基及びイソシアネート反応性基を含む連鎖移動剤の存在下での、少なくとも1つの- $S_i Y$ 官能基（式中、Yは加水分解性基を表す）を有するエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル反応により入手可能である化合物を提供する。

【0015】

更に別の態様では、本発明は、(i)末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii)ジイソシアネートと、(iii)メルカプト基及びイソシアネート反応性基を含む連鎖移動剤の存在下での、少なくとも1つの- $S_i Y$ 官能基（式中、Yは加水分解性基を示す）を有するエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル反応により入手可能である化合物と、の1種以上の反応生成物を含む化合物を提供する。

【0016】

更に別の態様では、本発明は、末端基の各々においてメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの- $S_i Y$ 官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル反応、特にフリー・ラジカル重合により入手可能である化合物を提供する。

【0017】

本発明は更なる態様において、少なくとも1つがポリマーの側基に含有されるより多くのメルカプト基のうちの2つを有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの- $S_i Y$ 官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル反応により入手可能な化合物を提供する。

【0018】

更に別の態様において本発明は、有機溶媒中に分散又は溶解した以下のものを含むコーティング組成物を提供する：

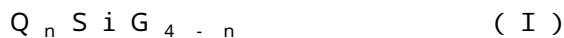
(a) 以下からなる群から選択される少なくとも1種のポリマー、

a. (i) 末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii)ジイソシアネートと、(iii)メルカプト基及びイソシアネート反応性基を含む連鎖移動剤の存在下での、少なくとも1つの- $S_i Y$ 官能基（式中、Yは加水分解性基を示す）を有するエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル反応により入手可能である化合物と、の1種以上の反応生成物を含むポリマー、

b. 末端基の各々においてメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの- $S_i Y$ 官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル反応により入手可能であるポリマー、並びに、

c. 少なくとも1つがポリマーの側基に含有されるより多くのメルカプト基のうちの2つを有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの- $S_i Y$ 官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリー・ラジカル反応により入手可能なポリマー、

(b) 式(I)：



（式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である）に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて

10

20

30

40

50

、
(c) (i) 上記ポリマーと、(i i) 式(I)に従う上記加水分解性シラン又は式(I)に従う上記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物。

【0019】

また更なる態様において本発明は、有機溶媒中に分散又は溶解した以下のものを含むコーティング組成物を提供する：

(a) ポリシリコサン部分を含み、複数の - SiY 官能基（式中、Y は加水分解性基を表す）を有する少なくとも 1 種のポリマーであって、上記 - SiY 基は上記ポリマーの末端基及び / 又は側基に含まれ、Si 原子に結合した加水分解性基 Y の量は平均してポリマー当たり 6 超である、ポリマー、並びに、

10

(b) 式(I)：



（式中、Q は、所望により置換できる炭化水素基を表し、G は加水分解性基を表し、n は 0、1 又は 2 である）に対応する少なくとも 1 種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて、

、
(c) (i) 上記ポリマーと、(i i) 式(I)に従う上記加水分解性シラン又は式(I)に従う上記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物。

【0020】

以下では、本発明の実施形態が要約される。

20

【0021】

1. (i) ホイールリムの表面の少なくとも一部に処理組成物を適用することと、(i i) そのように適用された処理組成物を硬化させることと、を含む処理方法であって、上記処理組成物は、有機溶媒中に溶解又は分散した以下のものを含む、方法：

(a) ポリシリコサン部分又はフッ素化されている部分を含む少なくとも 1 種のポリマーであって、上記ポリマーは少なくとも 1 つの - SiY 官能基（式中、Y は加水分解性基を表す）を有し、上記 - SiY 基は上記ポリマーの末端基及び / 又は上記ポリマーの側基に含まれる、ポリマー、並びに、

(b) 式(I)：



30

（式中、Q は、所望により置換できる炭化水素基を表し、G は加水分解性基を表し、n は 0、1 又は 2 である）に対応する少なくとも 1 種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて、

、
(c) (i) 上記ポリマーと、(i i) 式(I)に従う上記加水分解性シラン又は式(I)に従う上記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物。

【0022】

2. 上記加水分解性基 Y 及び G はアルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ及びハロゲンから独立して選択される、項目 1 に記載の方法。

【0023】

3. 固形分の総量が 1 重量 % ~ 40 重量 % である、項目 1 又は 2 に従う方法。

40

【0024】

4. 固形分の総量に対する (a) + (c) の量が少なくとも 1 重量 %、好ましくは少なくとも 5 重量 %、最大 30 重量 % である、項目 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【0025】

5. 組成物が触媒として有機若しくは無機酸を更に含み、並びに / 又は、上記触媒が上記ホイールリムの上記表面に別々に適用される、項目 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

。

【0026】

6. 上記ポリマー内で Si 原子に結合した加水分解性 Y 基の平均数が 6 超である、項目

50

1～5のいずれか一項に記載の方法。

【0027】

7. ポリマーがポリシロキサン部分を含み、上記部分が5～200のSiO単位の平均数を有する、項目1～6のいずれか一項に記載の方法。

【0028】

8. 有機溶媒がアルコールである、項目1～7のいずれか一項に記載の方法。

【0029】

9. 上記組成物がポリシロキサン系界面活性剤を更に含む、項目1～8のいずれか一項に記載の方法。

【0030】

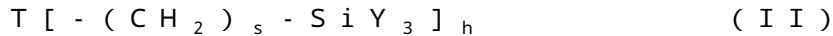
10. 上記ポリマーが式-(R)₂SiO-(式中、Rは1～4個の炭素原子のアルキル基又はアリール基を表す)の繰り返し単位を含むポリシロキサン系ポリマーである、項目1～9のいずれか一項に記載の方法。

【0031】

11. 上記ポリマーが、(i)末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii)ジイソシアネートと、(iii)(a)少なくとも1つの-SiY基(式中、Yは上記項目のいずれかにおいて定義された通りの意味を有する)と(b)イソシアネート反応性基とを有する有機化合物と、の1種以上の反応生成物を含む、項目1～10のいずれか一項に記載の方法。

【0032】

12. 上記有機化合物が式(I)：



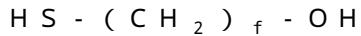
(式中、sは1、2、3又は4であり、hは1又は2であり、Tはイソシアネート反応性基であり、Yはアルコキシ基を表す)に対応する、項目11に記載の方法。

【0033】

13. 上記有機化合物が、メルカプト基及びイソシアネート反応性基を含む連鎖移動剤の存在下における、少なくとも1つの-SiY基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合により入手可能である、項目11に記載の方法。

【0034】

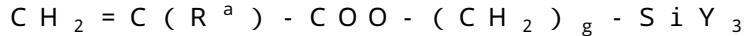
14. 上記連鎖移動剤が式：



(式中、fは2、3又は4である)に対応する、項目13に記載の方法。

【0035】

15. 上記モノマーが式：



(式中、gは1、2、3又は4であり、Yはアルコキシ基であり、R^aはH又はCH₃を表す)に対応する、項目13又は14に記載の方法。

【0036】

16. 上記ポリマーが、2つ以上のメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの-SiY基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応の、1種以上の反応生成物を含む、項目1～10のいずれか一項に記載の方法。

【0037】

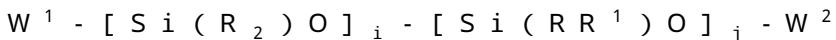
17. 上記ポリシロキサンが式：



(式中、a及びbは独立して1、2、3又は4であり、pは5～200の値を表し、Rは1～4個の炭素原子のアルキル基である)に対応する、項目16に記載の方法。

【0038】

18. 上記ポリシロキサンが式：



(式中、iは5～150の値を有し、jは2～50の値を有し、Rは1～4個の炭素原

10

20

30

40

50

子のアルキル基を表し、R¹は-B-SHを表し、式中、BはC1～C10アルキレン及び少なくとも10個の炭素を有するアラルキレンから選択され、W¹及びW²は所望によりメルカプト基を含有し得る末端基を表す)に対応する、項目16に記載の方法。

【0039】

19. 上記モノマーが項目15に定義された通りの式を有する、項目16、17又は18に記載の方法。

【0040】

20. 上記ポリマーが、オキシアルキレン単位が1～4個の炭素原子を有するポリオキシアルキレンの1つ以上の部分を更に含む、項目1～19のいずれか一項に記載の方法。

【0041】

21. 上記組成物を適用する上記ホイールリムの上記表面が、有機コーティングを含む、項目1～20のいずれか一項に記載の方法。

【0042】

22. 組成物が少なくとも1つの-Si-G¹官能基(式中、G¹は加水分解性基を表す)を有する化合物を更に含み、上記化合物がポリシロキサン部分又はフッ素化されている部分を含有しない、項目1～21のいずれか一項に記載の方法。

【0043】

23. メルカプト基及びイソシアネート反応性基を含む連鎖移動剤の存在下での、少なくとも1つの-SiY官能基(式中、Yは加水分解性基を表す)を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合により入手可能である化合物。

【0044】

24. (i) 末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii)ジイソシアネートと、(iii)項目23に定義された通りの化合物と、の1種以上の反応生成物を含む化合物。

【0045】

25. 末端基の各々においてメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの-SiY官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応により入手可能である化合物。

【0046】

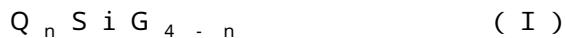
26. 少なくとも1つがポリマーの側基に含有されるより多くのメルカプト基のうちの2つを有するポリシロキサンであって、上記ポリシロキサンが、5～200のSiO単位の平均数を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの-SiY官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応により入手可能な化合物。

【0047】

27. 有機溶媒中に分散又は溶解した以下のものを含むコーティング組成物：

(a) 項目24、25又は26のいずれか一項に定義された通りの少なくとも1種の化合物、並びに、

(b) 式(I)：



(式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である)に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて、

(c) (i) 上記化合物と、(ii)式(I)に従う上記加水分解性シラン又は式(I)に従う上記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物。

【0048】

28. 有機溶媒中に分散又は溶解した以下のものを含むコーティング組成物：

(a) ポリシロキサン部分を含み、複数の-SiY官能基(式中、Yは加水分解性基を表す)を有する少なくとも1種のポリマーであって、上記-SiY基は上記ポリマーの末端基及び/又は側基に含まれ、Si原子に結合した加水分解性基Yの量は平均してポリ

10

20

30

40

50

マー当たり 6 超である、ポリマー、並びに、

(b) 式 (I) :



(式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である)に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて、

(c) (i) 上記ポリマーと、(ii) 式(I)に従う上記加水分解性シラン又は式(I)に従う上記加水分解性シランの加水分解生成物又は縮合体と、の縮合生成物。

【発明を実施するための形態】

【0049】

本処理方法で使用されるポリマーは、少なくとも1つの-SiY官能基(式中、Yは加水分解性基を表す)を有し、上記-SiY基は上記ポリマーの末端基及び/又は上記ポリマーの側基に含まれる。

【0050】

本発明に関し、用語「加水分解性基」は、適切な条件下で直接縮合反応を受けることができる基又は適切な条件下で加水分解でき、よって縮合反応を受けることができる化合物を生じさせる基を指す。加水分解及び縮合反応は典型的には、所望により縮合触媒の存在下で、濡れ又は湿潤条件にて生じる。加水分解性基の例には、塩素、臭素、ヨウ素又はフッ素などのハライド基、アルコキシ基-OR'(式中、R'は好ましくは1~6個、より好ましくは1~4個の炭素原子を含有するアルキル基を表し、所望により1つ以上のハロゲン原子により置換されてもよい)、アシルオキシ基-O-(CO)-R''(式中、R''はR'について定義した通りである)、アリールオキシ基OR'''(式中、R'''は好ましくは6~12個、より好ましくは6~10個の炭素原子を含有するアリール部分を表し、所望によりハロゲン及びC1~C4アルキル基(所望により1つ以上のハロゲン原子により置換され得る)から独立して選択される1つ以上の置換基により置換されてもよい)が挙げられる。上記式において、R'、R''及びR'''は、分枝状構造を含み得る。

【0051】

加水分解性基の特定の例には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及びブトキシ基などのアルコキシ基、塩素並びにアセトキシ基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基には、メトキシ及びエトキシ基が挙げられる。

【0052】

ポリシロキサン部分は、ケイ素と酸素原子の繰り返し単位(-SiO-)を含む。特定の実施形態では、ポリシロキサン部分は、5~200、多くは特に6~100の-SiO-単位の平均数を有する。これらの部分は、直鎖又は分枝主鎖を形成することができる。好ましい実施形態では、ポリマーは式-(R)₂SiO-の繰り返し単位を、所望により式-(RR')SiO-の繰り返し単位との組み合わせで、含む(式中、R基は1~4個の炭素原子のアルキル基又はアリール基を独立して表し、R'は側基を表す)。

【0053】

ポリシロキサン部分を含むポリマーは、異なる方法に従って調製することができる。

【0054】

本発明の一実施形態では、ポリマーは、(i)末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、

(ii)ジイソシアネートと、

(iii)(a)1つ以上の-SiY基(式中、Yは加水分解性基を表す)及び(b)イソシアネート反応性基を有する有機化合物と、の1種以上の反応生成物を含む。

【0055】

本発明に関連して、用語「イソシアネート反応性基」により、イソシアネート基を反応させるための典型的な反応条件下においてイソシアネート基と反応する官能基が意味され

10

20

30

40

50

る。典型的な反応条件には、20～150、例えば、30～120の温度にて反応させることが挙げられ、典型的には触媒の使用を伴う。概して、イソシアネート反応性基は、少なくとも1つのZerewittten of f水素を含む。限定されるものではないが、イソシアネート反応性基の例には、アルコール、アミン、チオール及びカルボン酸及びこれらの誘導体が挙げられる。有用なイソシアネート反応性基には、例えば、-OH、-NH-又は-NH₂及び-SH、-CO₂R³（式中、R³は水素又はヒドロキシアルキル、-C(O)N(R¹)(R²)であり、R¹及びR²は独立して水素、ヒドロキシアルキル又はポリアルキレンポリアミンである）が挙げられる。特に有用なイソシアネート反応性基には、-OH、-NH-及び-NH₂基が挙げられる。

【0056】

10

好適なイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンは、直鎖又は分枝鎖の、ポリジアルキルシロキサン、ポリアルキルアリールシロキサン又はポリジアリールシロキサンであることができ、ここで、イソシアネート反応性基はポリマー鎖の末端、すなわち、末端基及び/又はポリシロキサンの側基の末端部分に位置する。好ましい実施形態では、イソシアネート反応性基は、ポリシロキサンの末端基に含まれる。末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンの代表例には、一般式：

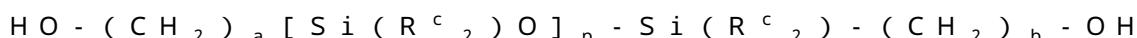


（式中、Aはイソシアネート反応性基であり、Xは二価結合基であり、各Rは独立して1～4個の炭素原子のアルキル基又はアリール基であり、nは2～200の値である）のポリシロキサンが挙げられる。

20

【0057】

ポリシロキサン鎖の末端にイソシアネート反応性基を有するポリシロキサンの特に有用な例には、式：

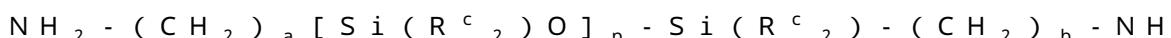


（式中、a及びbは独立して1、2、3又は4であり、pは5～200の値を表し、R^cは1～4個の炭素原子のアルキル基であり、好ましくはR^cメチル基を表す）のヒドロキシル末端ポリジアルキルシロキサンが挙げられる。

【0058】

30

更に有用な例には、式：



2

（式中、a、b、p及びR^cは上記で定義した通りである）のアミノ末端ポリジアルキルシロキサンが挙げられる。

【0059】

40

イソシアネート反応性末端基を有するポリシロキサンは市販されており、例えば、IM11、IM15、IM22、IM47、FLUID NH 40D、FLUID NH 130D、FLUID OH 15D、FLUID OH 40D（全てWacker（Germany）から入手可能）並びに、X-22 160AS、X-22-161、KF-6001及びKF-6002（全てShin-Etsu（日本）から入手可能）が挙げられる。

【0060】

ジイソシアネートは、脂肪族、脂環式又は芳香族化合物であり得る。例には、例えば、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート；4,4'-メチレンジフェニレンジイソシアネート、4,6-ジ-（トリフルオロメチル）-1,3-ベンゼンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、o、m、及びp-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジフェニルエーテル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、4,5'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジベンジル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシア

50

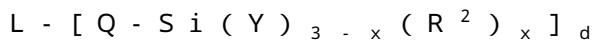
ナトジフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニル、2,2'-ジクロロ-5,5'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナトジフェニル、1,3-ジイソシアナトベンゼン、1,2-ナフチレンジイソシアネート、4-クロロ-1,2-ナフチレンジイソシアネート、1,3-ナフチレンジイソシアネート及び1,8-ジニトロ-2,7-ナフチレンジイソシアネートが挙げられる。

【0061】

ジイソシアネートに加えて、トリ-及びポリイソシアネートが使用できる。有用な例には、イソシアヌレート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートの環状三量体及びイソホロンジイソシアネートの環状三量体、並びに、トリイソシアネートを含有するビウレットが挙げられる。典型的には、トリ-及びポリイソシアネートの量(当量で)は、使用されたイソシアネートの総当量の40%を超えるべきではなく、より好ましくは25%を超えるべきではない。

【0062】

一実施形態では、(a)1つ以上の-SiY基(式中、Yは加水分解性基を表す)及び(b)イソシアネート反応性基を有する有機化合物は、式:



(式中、Lはイソシアネート反応性基を表す。Qは有機結合基であり、xは0、1又は2であり、dは1又は2である。R²は独立して、アルキル基、好ましくはC1~C8アルキル基(メチル、エチル、プロピル及びイソ-オクチル)又は、環状炭化水素構造を有するC1~C8アルキル基(シクロアルキルなど、例えば、シクロヘキシル又はシクロペンチル)、アリール基(好ましくは6~20個の炭素原子を含有し、所望により1つ以上のC1~C4アルキル基又はハロゲン又はこれらの混合物、例えばフェニル、により置換されてもよい)、アルキルアリール基(好ましくは7~12個の炭素原子を含有する)又はアラルキル基(好ましくは7~12個の炭素原子を含有する)を表す。

【0063】

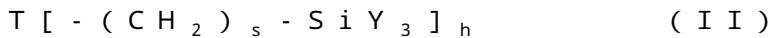
Y基は独立して、上記に定義した通りの加水分解性基を表す。により表すことができる。加水分解性基の特に好適な例には、メトキシ、エトキシ、プロポキシ及びブトキシ基などのアルコキシ基、塩素並びにアセトキシ基が挙げられる。特に好ましい加水分解性基には、メトキシ及びエトキシ基が挙げられる。

【0064】

結合基Qは典型的には、所望により窒素、酸素又は硫黄原子が中に入ったアルキレン基(好ましくは1~10個、より好ましくは1~6個の炭素原子を含有する)、アリーレン(好ましくは、1つ以上のC1~C4アルキル基、ハロゲン原子により置換されてもよい6~20個の炭素原子を含有する)又はこれらの混合物である。

【0065】

特に好ましい実施形態では、(a)1つ以上の-SiY基(式中、Yは加水分解性基を表す)及び(b)イソシアネート反応性基を有する有機化合物は、式II:



(式中、sは1、2、3又は4であり、hは1又は2であり、Tはイソシアネート反応性基を表し、Yはアルコキシ基、好ましくはメトキシ又はエトキシ基を表す)により表すことができる。

【0066】

式(II)に従う化合物の例には、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。特に好ましい式(II)に従う有機化合物は、(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンである。この化合物を使用することにより、複数の、例えば、6個以上の加水分解性基を有するポリマーが誘導される。より透明な最終ハードコートを生じるハイブリッド縮合体の適合性を付与するのにこれが特に有利となり得ることが見出された。

【0067】

10

20

30

40

50

別の実施形態では、(a) 1つ以上の - SiY 基(式中、Yは加水分解性基を表す)と、(b) イソシアネート反応性基と、を有する有機化合物は、メルカプト基とイソシアネート反応性基とを含む連鎖移動剤の存在下で、少なくとも1つの - SiY 基を有するエチレン性不飽和モノマーの、フリーラジカル反応、例えば、フリーラジカル重合により、入手可能である。

【0068】

好適なエチレン性不飽和モノマーには、式：



(式中、Eはフリーラジカル重合可能な基を表し、Zは有機二価結合基を表し、各R^bは独立してアルキル基又はアリール基を表し、各Yは独立して上記に定義された通りの加水分解性基を表し、xは0、1又は2である)により表すことができるものが挙げられる。加水分解性基の典型例には、ハロゲン、アルコキシ、アシルオキシ、アシル又はアリールオキシ基が挙げられる。

【0069】

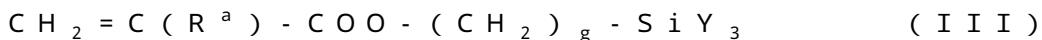
フリーラジカル重合可能基Eは典型的には、フリーラジカル重合を受けることができるエチレン性不飽和基を含有する。好適な基には、例えば、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエステル、ビニルケトン、スチレン、ビニルアミド、アクリルアミド、マレート、フマレート、アクリレート及びメタクリレートら誘導される部分が挙げられる。これらのうち、ビニル、アクリレート及びメタクリレートが好ましい。

【0070】

有機二価結合基Zは、好ましくは、1~約20個の炭素原子を含有する。Zは、所望により、酸素、窒素、若しくはイオウ含有基、又はこれらの組み合わせを含有することができる。Zは、好ましくは、フリーラジカルオリゴマー化を実質的に妨げる官能基(例えば、重合性オレフィン系二重結合、チオール及び当業者に知られている他のこうした官能基)を有さない。好適な結合基Zの例としては、直鎖、分枝鎖、又は環状アルキレン、アリーレン、アラールキレン、オキシアルキレン、カルボニルオキシアルキレン、オキシカルボキシアルキレン、カルボキシアミドアルキレン、ウレタニレンアルキレン、ウレイレンアルキレン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい結合基は、アルキレン、オキシアルキレン、及びカルボニルオキシアルキレンからなる群から選択される。

【0071】

特定の実施形態では、エチレン性不飽和モノマーは、式(III)：



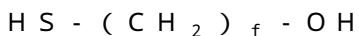
(式中、gは1、2、3又は4であり、Yはメトキシ及びエトキシなどのアルコキシ基であり、R^aはH又はCH₃を表す)に対応する。好適な例には、-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及び-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【0072】

有機化合物は、好都合なことに、メルカプト基と、メルカプト基とは異なるイソシアネート反応性基と、を含む連鎖移動剤の存在下、少なくとも1つの - SiY 基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合を通して調製することができる。フリーラジカル反応に有用である典型的な連鎖移動剤には、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、4-メルカプト-1-ブタノール、3-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3メルカプト1,2プロパンジオール及び2-メルカプト-エチルアミンから選択されるものが挙げられる。

【0073】

特定の実施形態では、連鎖移動剤には、式：



(式中、fは2、3又は4であり、最大11である)に対応するものが挙げられる。

【0074】

特定の連鎖移動剤は2-メルカプトエタノールである。

10

20

30

40

50

【0075】

単一の連鎖移動剤又は異なる連鎖移動剤の混合物を使用してよい。典型的に、連鎖移動剤は、重合モノマー単位の数を制御し、並びに化合物の所望の分子量を得るために十分な量で存在する。一般に連鎖移動剤は、モノマーの1当量当たり、約0.05～約0.5当量、好ましくは約0.10～0.25当量で使用される。

【0076】

フリーラジカル反応開始剤は、一般に、重合反応を開始させるために用いられる。一般に知られたフリーラジカル開始剤を使用することができ、それらの例としては、アゾビスイソブチロニトリル(ABIN)及びアゾ-2-シアノ吉草酸及び同類のもののようなアゾ化合物；クメン、t-ブチル及びt-アミルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；ジ-t-ブチル及びジクミルペルオキシドのようなジアルキルペルオキシド；t-ブチルペルベンゾエート及びジ-t-ブチルペルオキシフタレートのようなペルオキシエステル；ベンゾイルペルオキシド及びラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシドが挙げられる。

10

【0077】

この反応は、有機フリーラジカル重合に好適なZerewitinoff水素を含まない任意の溶媒中で行うことができる。モノマーは、どの好適な濃度でも溶媒中に存在することができ、例えば反応混合物の総重量に基づいて約5重量パーセント～約90重量パーセントである。好適な溶媒の例には、脂肪族及び脂環式炭化水素(例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン)、芳香族溶媒(例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、ジイソプロピルエーテル)、エステル(例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン)及びこれらの混合物が挙げられる。

20

【0078】

反応は、有機フリーラジカル重合を導くのに好適な任意の温度で行うことができる。用いる特定の温度及び溶媒は、試薬の溶解度、特定の反応開始剤を用いるために必要とされる温度、望ましい分子量などのような要件に基づいて、当業者が容易に選択することができる。全ての反応開始剤及び全ての溶媒に好適な特定の温度を列挙することは現実的ではないが、一般に好適な温度は約30～約200である。

30

【0079】

ポリシロキサン部分を含み、少なくとも1つの-SiY官能基を有するポリマーは、一工程縮合プロセスで調製することができる。別の実施形態では、ポリマーは、二工程縮合プロセスで調製することができる。第一工程では、末端基がイソシアネート反応性基及びジイソシアネートを含むポリシロキサンは、第一縮合反応にかけられる。ジイソシアネートは、少なくとも2倍過剰のイソシアネート当量が存在するように、添加される。第二工程では、(a)少なくとも1つの-SiY基と、(b)少なくとも1つのイソシアネート反応性基と、を有する有機化合物が反応混合物に添加され、縮合反応は全てのイソシアネート基が反応するまで維持される。これらの縮合反応がポリマーの混合物を生じることが当業者により理解されるであろう。

40

【0080】

縮合反応は、当業者に周知の従来条件下で行うことができる。反応は、触媒の存在下で行われることが好ましい。好適な触媒としては、ジラウリン酸ジブチル錫、オクタン酸第一錫、オレイン酸第一錫、ジブチルジ-(2-エチルヘキサン酸)錫、塩化第一錫のような錫塩、及び当業者に知られている他のものが挙げられる。存在する触媒の量は、特定の反応に応じて異なることから、特定の好ましい濃度を列挙することは現実的でない。しかし、好適な触媒濃度は、反応物の総重量を基準にして一般には約0.001～10重量%、好ましくは約0.01～5重量%である。

【0081】

縮合反応は好ましくは、乾燥条件下で、エチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン及びこれらに類するもののような極性溶媒中にて行われる

50

。

【0082】

好適な反応温度は、用いられる特定の剤、溶媒及び触媒に基づいて当業者によって容易に決定されるであろう。全ての状況に好適な特定の温度を列挙することは現実的ではないが、一般に、好適な温度は、ほぼ室温から約120 の間である。

【0083】

本発明の更に別の実施形態では、ポリマーは、2つ以上のメルカプト基を有するポリシリコキサンの存在下での、少なくとも1つの-SiY基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応の1種以上の反応生成物を含む。

【0084】

少なくとも1つの-SiY基を有するエチレン性不飽和モノマーは、上記に定義された通りである。好ましい実施形態では、エチレン性不飽和モノマーは、式(III)に対応する。エチレン性不飽和モノマーの特に好ましい例には、- (メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及び- (メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【0085】

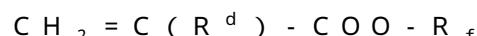
更に好ましい実施形態では、エチレン性不飽和モノマーはビニルモノマーである。好適な例には、ビニルトリメトキシシラン又はビニルトリエトキシシランが挙げられる。

【0086】

上記に定義された通りの少なくとも1つの-SiY基を有するエチレン性不飽和モノマーに加えて、フッ素化モノマーを使用してもよい。

【0087】

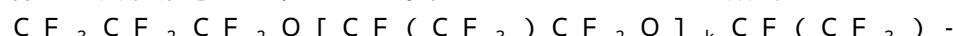
一実施形態では、フッ素化モノマーは、式：



(式中、R_fは過フッ素化ポリマー基を表し、R^dはH又はCH₃を表す)により表すことができる。

【0088】

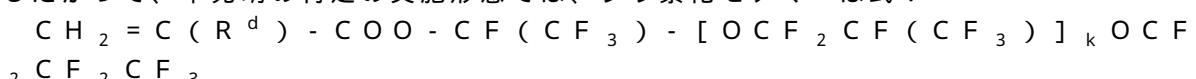
特定の実施形態では、過フッ素化ポリエーテル基は一般式：



(式中、kは少なくとも1の値を有する)に対応する。

【0089】

上記式の過フッ素化ポリエーテル基は、好都合なことに、ヘキサフルオロプロピレンオキシドの重合から調製することができる。特定の実施形態では、kは3~25の整数であり、対応する過フッ素化ポリエーテル基は少なくとも750g/molの分子量を有する。したがって、本発明の特定の実施形態では、フッ素化モノマーは式：



(式中、R^dはH又はCH₃を表し、kは少なくとも1、好ましくは少なくとも3の値を表す)に対応する。

【0090】

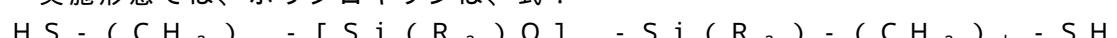
使用時、フッ素化モノマーは、典型的には、少なくとも1つの-SiY基を有するエチレン性不飽和モノマーの最大25% (当量による)の量で添加される。

【0091】

2つ以上のメルカプト基を有するポリシリコキサンは直鎖又は分枝鎖であることができ、ポリマー鎖の末端又は側鎖にメルカプト基を有することができる。ポリシリコキサンは、好ましくはポリジアルキルシリコキサンである。

【0092】

一実施形態では、ポリシリコキサンは、式：



(式中、a及びbは独立して1、2、3又は4であり、pは5~200の値を示し、R

10

20

30

40

50

は 1 ~ 4 個の炭素原子のアルキル基である) に対応する、メルカプト末端ポリジアルキルシリコキサンである。

【0093】

上記式に従うポリジアルキルシリコキサンは市販されており、例えば、X - 22 - 167 B (Shin-Etsu (日本) から入手可能) が挙げられる。

【0094】

別の実施形態では、ポリシリコキサンは側鎖にメルカプト基を有し、所望によりポリマー鎖の末端にあるメルカプト基と組み合わされる。好適な例は、式:



(式中、i は 5 ~ 150 の値を有し、j は 2 ~ 50 の値を有し、括弧つきの基は化合物中にランダムに分布してもよく、R は 1 ~ 4 個のアルキル基を表し、R¹ は -B-SH (式中、B は C1 ~ C10 アルキレン、及び少なくとも 10 個の炭素を有するアラルキレンから選択される) を表し、W¹ 及び W² は、所望によりメルカプト基を含有し得る末端基を表す) により表すことができる。好ましくは W¹ 及び W² はメチル基である。

【0095】

上記式に従うポリジアルキルシリコキサンの例は市販されており、例えば、KF - 2001 (Shin-Etsu (日本) から入手可能) が挙げられる。

【0096】

2 つ以上のメルカプト基を有するポリシリコキサンの存在下での、少なくとも 1 つの -SiY 基を有するエチレン性不飽和モノマーと所望によるフッ素化モノマーとの反応は、フリーラジカル反応開始剤の存在下で行うことができる。一般に知られたフリーラジカル開始剤を使用することができ、それらの例としては、アゾビスイソブチロニトリル (ABIN) 及びアゾ - 2 - シアノ吉草酸及び同類のもののようなアゾ化合物；クメン、t - ブチル及び t - アミルヒドロペルオキシドのようなヒドロペルオキシド；ジ - t - ブチル及びジクミルペルオキシドのようなジアルキルペルオキシド；t - ブチルペルベンゾエート及びジ - t - ブチルペルオキシフタレートのようなペルオキシエステル；ベンゾイルペルオキシド及びラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシドが挙げられる。

【0097】

この反応は、Zerewitinoff 水素を含まず、有機フリーラジカル反応に好適である任意の溶媒中で行うことができる。モノマーは、どの好適な濃度でも溶媒中に存在することができ、例えば反応混合物の総重量に基づいて約 5 重量パーセント ~ 約 90 重量パーセントである。好適な溶媒の例には、脂肪族及び脂環式炭化水素 (例えば、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン)、芳香族溶媒 (例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン)、エーテル (例えば、ジエチルエーテル、グリム、ジグリム、ジイソプロピルエーテル)、エステル (例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル)、ケトン (例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン) 及びこれらの混合物が挙げられる。

【0098】

反応は、有機フリーラジカル反応を導くのに好適な任意の温度で行うことができる。用いる特定の温度及び溶媒は、試薬の溶解度、特定の反応開始剤を用いるために必要とされる温度、望ましい分子量などのような要件に基づいて、当業者が容易に選択することができる。全ての反応開始剤及び全ての溶媒に好適な特定の温度を列挙することは現実的ではないが、一般に好適な温度は約 30 ~ 約 200 である。

【0099】

2 つ以上のメルカプト基を有するポリシリコキサンの、少なくとも 1 つの -SiY を有するエチレン性不飽和モノマー及び所望によるフッ素化モノマーに対する比率は、典型的にはポリマーの分子量を制御するために選択される。ポリシリコキサンは一般に、モノマーの当量当たり、0.05 ~ 1 当量、好ましくは 0.1 ~ 0.25 当量の量で使用される。

【0100】

更に別の実施形態では、本発明の処理方法に有用なポリマーは、フッ素化されている部分を有する。フッ素化部分は、過フッ素化する (すなわち、全ての C - H 結合は C - F 結

10

20

30

40

50

合に置換される) ことができ、又は部分的にフッ素化することができる。

【0101】

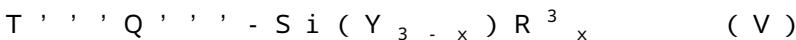
フッ素化されているセグメントを有し、少なくとも 1 つの - SiY 基がポリマーの末端基及び / 又は上記ポリマーの側基に含まれているポリマーは、例えば、

(i) 式 :



(式中、 R_f は一価又は二価のポリフルオロポリエーテル基であり、 Q' 及び Q'' は独立して二価結合基であり、 T' 及び T'' は - NCO 又はイソシアネート反応性基であり、 y は 0 又は 1 である) のフッ素化ポリエーテルと、

(ii) 式 :



(式中、 各 T'' は独立して - NCO 及びイソシアネート反応性基からなる群から選択され、 Q'' は有機二価結合基であり、 R^3 はアルキル基又はアリール基であり、 Y は加水分解性基であり、 x は 0、 1 又は 2 である) のシラン化合物と、

の反応生成物であることができ、ここで、 T' 、 T'' 又は T''' のうちの少なくとも 1 つは NCO である。

【0102】

一価又は二価のポリフルオロポリエーテル基 R_f は、飽和又は不飽和であり得、1 つ以上のカテナリー酸素原子を含有し得る(すなわち、1 つ以上の非隣接 - CF₂ - 基が - O - で置換され得る) 直鎖、分枝鎖及び / 又は環状構造を含むことができる。 R_f は好ましくは過フッ素化基であり、 - (C_nF_{2n}O) - 、 - (CF(Z)O) - 、 - (CF(Z)C_nF_{2n}O) - 、 - (C_nF_{2n}CF(Z)O) - 、 - (CF₂CF(Z)O) - 及びこれらの組み合わせの群から選択される繰り返し単位が挙げられ、ここで繰り返し単位は一般にランダムに、ブロックで、又は交互に配置され得、所望により - (C_nF_{2n}) - 及び - (CF(Z)) - 単位を含むことができ、式中、 n は 1 ~ 12 を包括し、好ましくは 1 ~ 4 を包括する数である。

【0103】

これらの繰り返し単位において、 Z は、ペルフルオロアルキル基、酸素含有ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルコキシ基、又は酸素置換ペルフルオロアルコキシ基(これら全ては、直鎖、分枝鎖、又は環状であることができ、好ましくは約 1 ~ 約 9 個の炭素原子及び 0 ~ 約 4 個の酸素原子を有する) である。

【0104】

特定の実施形態では、ポリマーは、フッ素化されている主鎖セグメントを含む。更なる特定の実施形態では、 R_f は、二価ペルフルオロポリエーテル基である。二価ペルポリフルオロポリエーテル基の典型的なおおよその平均構造には、 - CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂ - (式中、 m 及び p についての平均値は 0 ~ 50 であるが、ただし、 m 及び p は同時に 0 ではない)、 - CF(CF₃)O(CF(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃) - 、 - CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂ - 、 及び - (CF₂)₃O(C₄F₈O)_p(CF₂)₃ - (式中、 p についての平均値は 3 ~ 50 である) が挙げられる。これらの中で特に好ましいおおよその平均構造は、 - CF₂O(CF₂O)_m(C₂F₄O)_pCF₂ - 、 - CF₂O(C₂F₄O)_pCF₂ - 及び - CF(CF₃)(OCF₂(CF₃)CF₂O)_pCF(CF₃) - である。

【0105】

これらのおおよその平均構造の m 及び p の値は、変わり得る。好ましくは、 m の平均値は約 1 ~ 約 50 の範囲内であり、 p の平均値は約 3 ~ 約 40 の範囲内である。これらは高分子材料であるので、このような化合物は合成中には混合物として存在し、これは使用に好適である。繰り返し単位は一般に、ランダムに、ブロックで、又は交互な配置で位置し得る。

【0106】

10

20

30

40

50

式 I V の化合物は好適には、少なくとも約 200、好ましくは少なくとも約 800 の平均分子量(重量平均)を有する。好ましくは、それらは約 10000 以下である。

【0107】

結合基 Q' 及び Q'' の例には、O、N 又は S により割り込まれてもよく、アルキレン基、オキシ基、チオ基及び / 又はカルボニル基で置換されてもよい、芳香族又は脂肪族基を含む有機基が挙げられる。

【0108】

T'、T'' 又は T''' は、イソシアネート又はイソシアネート反応性基を表す。特定の実施形態に従って、-T' 及び / 又は -T'' 部分は、式 -CO-N(R¹)(R²) (式中、R¹ は、例えば、-CH₂CH₂OH、-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ 又は -CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ であり、R² は、例えば、水素又は R¹ である) である。

10

【0109】

上記に列挙されている -CO-N(R¹)(R²) 部分を有する化合物は、フッ素化ポリエーテルのメチルエステル誘導体をアミノ-アルコールと反応させることにより、得ることができる。例えば、2-アミノエタノールは、-CONHCH₂CH₂OH 部分を有する化合物を生じ得る。同様に、フッ素化ポリエーテルのメチルエステルは、ジエチレントリアミン又はトリエチレンテトラミンと反応して、それぞれ -CONHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂ と -CONHCH₂CH₂NHCH₂CH₂NH -CH₂CH₂NH₂ を形成し得る。

20

【0110】

式 (V) では、T''' は、上記 T' 又は T'' について定義した通りの基である。一実施形態では、T''' は、少なくとも 1 つの -NCO 基を含む。T''' が NCO ではない場合、T' 又は T'' は少なくとも 1 つの -NCO 基を含む。

【0111】

上記式 (V) における二価結合基 Q''' は、直鎖、分枝鎖又は環状構造を含むことができ、飽和又は不飽和であり得る。Q''' 基は、1 つ以上のヘテロ原子(例えば、酸素、窒素又は硫黄)又は官能基(例えば、カルボニル、アミド、ウレタニレン又はスルホンアミド)を含むことができる。好ましくは、二価結合基 Q''' は炭化水素基であり、好ましくは直鎖炭化水素基であり、所望によりヘテロ原子又は官能基を含有する。Q''' 基の例には、-CH₂O(CH₂)₃-、-CH₂OOC(O)N(R)(CH₂)₃- (式中、R は H 又は低級アルキル基である)、-(C_nH_{2n}) -N(H) -C(O)O- 及び -(C_nH_{2n}) - (式中、n は約 2 ~ 約 6 である) が挙げられる。好ましい結合基 Q''' は、-CH₂CH₂CH₂- である。

30

【0112】

式 V の化合物の特に好ましい例には、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン及び 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0113】

フッ素化部分を含み、少なくとも 1 つの -SiY 官能基(式中、Y は加水分解性基を表す)を有するポリマーであって、上記 -SiY 基が上記ポリマーの末端基及び / 又は上記ポリマーの側基に含まれる、ポリマーは、国際公開第 2005026236 号に説明されており、好都合なことにこれに従って調製することができる。

40

【0114】

本発明の更なる実施形態では、処理方法において使用されるポリマーは、オキシアルキレン単位が 1 ~ 4 個の炭素原子を有するポリオキシアルキレンの部分を 1 つ以上更に含む。

【0115】

このような単位の例には、-OCH₂-CH₂-、-OCH₂-CH₂-CH₂-、-OCH(CH₃)CH₂- 及び -OCH(CH₃)CH(CH₃) - が挙げられる。オキシアルキレン単位は、ポリ(オキシエチレン)におけるように同一であることができ、あ

50

るいは、ヘテロ的 (heteric) な直鎖若しくは分枝鎖又はランダムに分布したオキシエチレン及びオキシプロピレン単位の鎖におけるように、あるいは、オキシエチレン単位のブロック及びオキシプロピレン単位のブロックの直鎖若しくは分枝鎖におけるように、混合物として存在することができる。好ましくは、ポリ (オキシアルキレン) 部分中のオキシアルキレン単位の数は、2～100であり、より好ましくは5～100である。

【0116】

本発明に使用される処理組成物は、式 (I) :



(式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である)に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体を更に含む。

10

【0117】

成分 (b) 中に存在する加水分解性基Gは同一であっても異なっていてもよく、通常、好適な条件下で、例えば、濡れ又は湿潤条件にて、所望により成分 (b) が縮合反応を起こすことができるよう、縮合触媒の存在下で、加水分解可能である。好ましくは、加水分解性基は、加水分解すると、ヒドロキシル基などの縮合反応を起こすことが可能な基を生じる。

【0118】

加水分解性基の好適な例には、ポリマー (a) の加水分解性基Yについて説明されているようなものが挙げられる。特に好適な加水分解性基には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基及びハロゲンが挙げられる。

20

【0119】

好ましい実施形態では、加水分解性シラン (b) は、テトラ-、トリ-又はジアルコキシ (好ましくは1～4個の炭素原子を含有する) 化合物を含む。

【0120】

炭化水素基Qは、同一であっても異なっていてもよく、一般に上記に列挙した条件下で加水分解不可能である。例えば、炭化水素基Qは、例えば、C1～C30アルキル基のような脂肪族炭化水素基から独立して選択してもよく、これらは直鎖であってもよく又は分枝鎖であってもよく、1つ以上の環状炭化水素構造、C6～C30アリール基 (所望により、ハロゲン及びC1～C4アルキル基から選択される1つ以上の置換基により置換される)、又はC7～C30アラルキル基を含んでもよい。

30

【0121】

式 (I) に従う加水分解性シラン (b) の代表例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン及びメチルトリクロロシランが挙げられる。

【0122】

テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン及びジメチルジエトキシシラン並びにこれらの加水分解生成物及び縮合体が特に好適である。化合物 (b) の単一化合物若しくは混合物又はその加水分解生成物及び縮合体を使用してもよい。「縮合体」により、加水分解性シランの加水分解性基の一部が反応して、加水分解性シラン化合物の縮合生成物が形成される一方で、更なる縮合反応に利用可能な加水分解性基がかなりの量残っていることを意味する。縮合反応は、水及び/又は触媒の存在下にて生じ得る。特に、加水分解性基の少なくとも20%、好ましくは少なくとも30%、より好ましくは少なくとも50%は、縮合反応に依然として利用可能である。

40

【0123】

更に、本発明による処理組成物は、ポリマー (a) と加水分解性シラン (b) との縮合生成物又はその加水分解生成物若しくは縮合体を含み得る。

【0124】

本発明による処理組成物を調製するために、ポリシロキサン部分又はフッ素化されているセグメントを含み、少なくとも1つの-SiY官能基を有するポリマーを有機溶媒中で

50

少なくとも 1 種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体と組み合われる。

【 0 1 2 5 】

コーティング組成物を基材に適用するときまで、ポリマーと、加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体とで、縮合反応を起こさせておいてもよい。したがって、処理組成物は、上記ポリマーと、式 (I) に従う上記加水分解性シラン又は式 (I) に従う上記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物を含み得る。

【 0 1 2 6 】

一般に、コーティングに先立って起こる縮合の量は、ポリマー (a) 及び加水分解性シラン (b) 又はその加水分解生成物若しくは縮合体の濃度及び性質、コーティング組成物の調製と基材のコーティングとの間の温度及び時間に依存する。

【 0 1 2 7 】

本発明による処理方法で使用される組成物は、少なくとも 1 つの - S i - G ¹ 官能基 (式中、 G ¹ は加水分解性基を表す) を有する化合物を更に含み、上記化合物はポリシロキサン部分又はフッ素化されている部分を含有しない。

【 0 1 2 8 】

一実施形態では、化合物又はポリマーは、式 :



(式中、 R ⁵ は二官能性有機結合基を表し、所望により、ポリシロキサン部分又はフッ素化部分を含有しないポリマーを含有し、 R ⁶ は、所望により置換できる炭化水素基を表し、 G は上記に定義した通りの加水分解性基を表し、 n は 0 、 1 又は 2 である) により表すことができる。

【 0 1 2 9 】

式 (V I) に従う化合物は、好都合なことに、シランカップリング剤と、反応性末端基を有する炭化水素化合物とから開始して、調製することができる。シランカップリング剤は、式 :



(式中、 R ⁷ は、所望により置換できる炭化水素基を表し、 G ¹ は加水分解性基を表し、 n は 0 、 1 又は 2 である) により表すことができる。

【 0 1 3 0 】

P ¹ は、エポキシ基、アルコール、チオール、アミン又はイソシアナト基からなる群から選択される少なくとも 1 つの官能基を含有する有機基を表す。

【 0 1 3 1 】

シランカップリング剤の代表例には、 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 3 - メルカブトプロピルトリエトキシシラン、 グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及びグリシドキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

【 0 1 3 2 】

特に好ましいシランカップリング剤には、 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 及び 3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【 0 1 3 3 】

炭化水素化合物は好ましくは、シランカップリング剤の官能基と反応できる少なくとも 2 つの官能基を有する。このような官能基の例には、典型的には、エポキシ基、アミン及びアルコールが挙げられる。

【 0 1 3 4 】

完全に水素化されたビスフェノール A ジグリシジルエーテルなどのビスフェノール A 型エポキシ誘導体に特に関心がある。他の例には、 400 又は 2000 の平均重量分子量を

10

20

30

40

50

有するポリエチレングリコールジオールが挙げられる。

【0135】

更に追加的な化合物には、加水分解性基を有するチタン酸塩、ジルコン酸塩及びアルミニン酸塩が挙げられる。例には、オルトチタン酸テトラメチル、オルトチタン酸テトラエチル、オルトチタン酸テライソプロピル、オルトチタン酸テトラ-*n*-プロピル、ジルコン酸テトラエチル、ジルコン酸テライソプロピル、ジルコン酸テトラ-*n*-プロピル、アルミニン酸トリイソブチルが挙げられる。

【0136】

コーティング組成物は、湿潤又は展着剤などの添加剤を更に含有することができる。これらのタイプの添加剤は、多くの場合、界面活性剤と呼ばれる。好適な界面活性剤は典型的には、ポリシロキサン又はフルオロアルキル基などの非極性基、並びに、極性の好ましくは非イオン性の基を含む。例えば、ポリシロキサン非極性界面活性剤及びフッ素化非イオン性界面活性剤である。ヒドロキシル末端保護を有し、エチレンオキシド部分及び/又はプロピレンオキシド部分を有するトリシロキサン非イオン性界面活性剤に特に関心がある。更に好適な例には、ヒドロキシ末端保護を有し、側枝及び/又は-エチレンオキシド部分を有するオリゴマーのポリジメチルシロキサンが挙げられる。本発明の組成物に有用な非イオン性ポリシロキサン界面活性剤は市販されており、例えば、Silwet (商標) 界面活性剤 (Momentive Performance Materials から入手可能) が挙げられる。

【0137】

本発明の方法で使用される組成物は、有機溶媒中に溶解又は分散する。好適な有機溶媒、又は溶媒の混合物は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール (好ましくは1~6個の炭素原子を含有する)、アセトン又はメチルエチルケトンなどのケトン、エチルアセテート、メチルホルムエートなどのエステル、ジエチルエーテルなどのエーテルから選択することができる。特に好ましい溶媒には、エタノール、イソプロパノール及びメチルエチルケトンが挙げられる。

【0138】

コーティング組成物は、典型的には、1重量%~50重量%の固形分を含有する。

【0139】

一般に、ポリマー (a)、並びに、上記ポリマーと式 (I) に従う加水分解性シランとの縮合生成物 (c) 又は上記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体の量は、固形分の総量に対して、少なくとも1重量%、好ましくは少なくとも5重量%、及び最大で30重量%である。

【0140】

処理組成物の完全硬化を進めるために、好ましくは水を組成物に添加する。典型的には、水の量は、組成物全体の0.1~20重量%、より好ましくは0.1~10重量%である。好ましくは、水に加えて、有機若しくは無機酸又は塩基触媒をコーティング組成物に添加すべきである。別の実施形態では、例えば、プライマー-コーティングの部分として、又は、本発明によるコーティング組成物の適用前後にホイールリム上に触媒組成物を噴霧することにより、触媒をホイールリムの表面に別個に適用することができる。

【0141】

有機酸触媒には、酢酸、クエン酸、蟻酸、トリフリック酸、ペルフルオロ酢酸及びこれらに類するものが挙げられる。無機酸の例には、硫酸、塩酸及びこれらに類するものが挙げられる。有用な塩基触媒の例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びトリエチルアミンが挙げられる。有機金属触媒もまた使用することができる。例には、ジラウリン酸ジブチルすず及びジ(2-エチルヘキサン酸)すずが挙げられる。

【0142】

触媒は、一般に、組成物全体の0.01~10重量%、より好ましくは0.05~5重量%の量で使用される。

【0143】

10

20

30

40

50

ポリマー(a)と、加水分解性シラン(b)又はその加水分解生成物若しくは縮合体と、重縮合体(c)とは、一般にホイールリムの表面の少なくとも一部分に適用される。

【 0 1 4 4 】

ホイールリム、特に高性能ホイールリムは、典型的にはアルミニウム製である。改善された外観及び向上した天候耐性を与えるために、アルミニウムホイールリムは、複数の有機コーティング、典型的には透明又は色付きの熱硬化性アクリル樹脂粉末コーティング組成物でコーティングされる。

【 0 1 4 5 】

処理組成物は、ホイールリムの有機熱硬化コーティング上に直接適用することができる。別の実施形態では、処理組成物の接着を改善するために、まずプライマーを有機熱硬化性コーティング上にコーティングすることができる。好適なプライマーには、当該技術分野において既知である通りの塗料及びコーティングのためのプライマーが挙げられる。好適な市販の例には、 A P 1 1 1 及び 3 M (商標) A d h e s i o n P r o m o t o r 4 2 9 8 (3 M から入手可能) 、 S H P 4 0 1 (M o m e n t i v e から入手可能) 及び K e i m S i l a n P r i m e r (アルコキシアルキルシラン、 K e i m P a i n t s から入手可能) が挙げられる。乾燥及び所望による硬化の後、処理組成物をプライマー上に適用することができる。

【 0 1 4 6 】

処理組成物は、典型的には、汚れ忌避及び洗浄容易性を提供するコーティングを作るのに十分な量で適用される。乾燥及び硬化後の典型的なコーティング厚さは、 0 . 1 ~ 5 0 10 μ 、好ましくは 1 ~ 1 0 μ である。

【 0 1 4 7 】

ホイールリムの少なくとも一部分の処理により、処理された表面は、処理組成物の撥油及び撥水性に起因して、汚れが付きにくくなり、より簡単に洗浄することができるようになる。本方法で得ることができる処理された表面の概して高度な耐久性のために、長時間の露出若しくは使用、及び繰り返しの洗浄にも関わらず、これらの所望の特性は典型的に維持される。

【 0 1 4 8 】

特定の実施形態に従って、ポリシロキサン部分及び / 又はフッ素化部分を含むポリマーを式(I)に従う少なくとも 1 種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体と、更なる所望による添加剤と、溶媒又は溶媒混合物中でブレンドすることにより、基材に適用するための組成物が調製される。所望により水及び触媒を添加し、ホイールリムに混合物を適用する前に、混合物に更に加水分解及び / 又は縮合を約 3 0 分 ~ 4 8 時間にわたって起こさせておく。

【 0 1 4 9 】

コーティング組成物を適用するために、非常に様々なコーティング方法を使用することができる。好適な適用方法には、刷毛塗り、噴霧、浸漬、回転塗布、塗布及びこれらに類するものが挙げられる。コーティング組成物の適用に好ましいコーティング方法には、噴霧適用が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

コーティングされるべき基材は、典型的には室温(典型的には、約 1 5 ~ 約 3 0)にて、処理組成物に接触させることが可能である。以下の適用では、処理される基材は、好ましくは高温にて、例えば、 4 0 ~ 3 0 0 にて、乾燥及び硬化に十分な時間、例えば、 1 0 分 ~ 1 時間にわたって、乾燥及び硬化させることができる。

【 実施例 】

【 0 1 5 1 】

以下の実施例は、本発明を更に例証するが、本発明を制限することを意図しない。特に指示がない限り、全ての部は重量による。

【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

【表1】

略語	略称	製品	入手法
IPDI		イソホロジソシアネート	Aldrich
Bisilane		ビニ-(トリメトキシシリルプロピル)アミン	Aldrich
PDMSS-1	KF-6002:約43個のSiO繰り返し単位を有する α , ω ボリジメチルシリコキサン ジオール(分子量3200)	Shin-Etsu	
PDMSS-2	Wacker IM-11:OH価110を有する α , ω ボリジメチルシリコサンジオール	Wacker	
PDMSS-3	X-22-160AS:約13個のSiO繰り返し単位を有する α , ω ボリジメチルシリコサン ジオール(OH価500)	Shin-Etsu	
PDMSS-4	KF-2001: α , ω メルカプト末端ボリジメチルシリコキサン	Shin-Etsu	
PDMSS-5	X-22-167B: α , ω メルカプト末端ボリジメチルシリコキサン(OH当量:1670)	Shin-Etsu	
TETA	トリエチレントラミンNH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	Sigma-Aldrich	
NCO-シラン	3-(トリエトキシシリル)プロピルシシアネット	Sigma-Aldrich	
Fombi ⁱⁿ z -Deal (商標)	ベルフルオロボリエーテルエスチル	Ausimont	
HFPO _{7.5} -MA	平均7.5個のHFPO単位を有するヘキサフルオロプロピレンオキドメタクリレート	米国特許第7,094,829号、 第17段、1~2行に従つて製造	
TEOS	オルトケイ酸テトラエチル; Si(OC ₂ H ₅) ₄	Sigma-Aldrich	
MTEOS	メチルトリエトキシシリラン; CH ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	Sigma-Aldrich	
DDS	ジメトキシメチルシリラン: (CH ₃) ₂ Si(OCH ₃) ₂	Sigma-Aldrich	
APTES	3-アミノプロピルトリエトキシシリラン	Sigma-Aldrich	
MAPTMES	メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシリラン	Sigma-Aldrich	
MPEG-750A	分子量750を有するメトキシボリエチレングリコールアクリレート	3M	
IPTES	3-イソシアナトプロピルトリエトキシシリラン	Sigma-Aldrich	
VTMS	ビニルトリメトキシシリラン	Sigma-Aldrich	
MEK	2-ブタノン	Sigma-Aldrich	
CW-1000	平均分子量約1000のボリエチレングリコール	Sigma-Aldrich	
CW-400	平均分子量約400のボリエチレングリコール	Sigma-Aldrich	
CW-2000	平均分子量約2000のボリエチレングリコール	Sigma-Aldrich	
SIL-1	Worilee Project 1507(微量)の水を含有するエタノール及び プロピレングリコールメチルアルコールアセテート中4.2%固形分)	Worilee-Chemie GmbH, Germany	
SIL-2	PHC587:8%の水と0.4%の酢酸を含有する2-ブロボノール、ブタノール及び メタノール中2.0%固形分	Momentive Performance Chemicals Inc	
SIL-3	APTES/水素添加ビスフェノールAジグリシルエーテル	下記に与えるように合成	
DDS	ジメトキシメチルシリラン	Sigma-Aldrich	
SURF-1	EO/POが60/40であり、ヒドロキシ末端保護を有し、平均重量分子量が600である Siilwet(商標)L-7280トリシロキサン非イオン性界面活性剤	Momentive Performance Materials	
SURF-2	EO基のみを有し、ヒドロキシ末端保護を有し、平均重量分子量が600である Siilwet(商標)L-7608トリシロキサン非イオン性界面活性剤	Momentive Performance Materials	
SURF-3	側鎖EO部分を有し、ヒドロキシ末端保護を有し、平均重量分子量が600である Siilwet(商標)L-7650オリゴマーの非イオン性ボリジメチルシリコキサン	Momentive Performance Materials	
SURF-4	α - ω EO単位を有し、ヒドロキシル末端保護を有し、平均重量分子量が2000である Siilwet(商標)L-8620オリゴマーの非イオン性直鎖PDMs	Momentive Performance Materials	

【0153】

使用された材料の合成

A. 化合物1A(MAPTMES/メルカプトエタノールを4/1)の合成:方法a)

250mL重合瓶に49.6gのMAPTMES(0.2当量)と53.5gのMEKと3.90gの2-メルカプト-エタノール(0.05当量)と0.16gのV-59(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)反応開始剤とを充填した。ウォーター

ジェットによる真空を利用して瓶を4回脱気し、その後、窒素雰囲気でページした。重合瓶を密閉し、予め加熱したLaund er - o - meterにて80で8時間にわたって処理した。冷却後、反応瓶を開け、0.16gのV-59反応開始剤を再び充填した。瓶を再び脱気し、窒素でページし、85にて更に6時間にわたって処理した。次に、3回目の反応開始剤充填を行い、その後、85にて16時間反応させた。

【0154】

MEK中50%固体分で、MAPTMES/メルカプトエタノールが4/1である溶液を得た。

【0155】

B. 化合物1B (MAPTMES/メルカプトエタノールを4/1)の合成：方法b) 10
250mL重合瓶に90.2gのMAPTMES (0.364当量)と97.3gのMEKと7.09gの2-メルカプト-エタノール (0.091当量)と0.29gのV-59反応開始剤とを充填する。ウォータージェットによる真空を利用して瓶を4回脱気し、その後、窒素雰囲気でページする。重合瓶を密閉し、予め加熱したLaund er - o - meterにて75で16時間にわたって処理する。冷却後、反応瓶を開け、0.29gのV-59反応開始剤を再び充填する。瓶を再び脱気し、窒素でページし、75にて更に6時間にわたって処理する。反応完了をC-13NMRにより確かめる。

【0156】

MEK中50%固体分で、MAPTMES/メルカプトエタノールが4/1である溶液を得た。 20

【0157】

C. 少なくとも1種の加水分解性シラン基を有するポリマーの合成 (PHSIL)
PHSIL-1: IPDI/PDMS-2/化合物1A (モル比2/1/2)
加水分解性シラン基PHSIL-1を有するポリマーを一工程反応で作製した。

【0158】

100mL反応瓶に10.34gの化合物1Aと1.07gのイソホロンジイソシアネート (IPDI; 0.01当量)と2.71gのPDMS-2 (0.005当量)と8gのMEKと1滴のジラウリン酸ジブチルすず (DBTDL)とを充填した。反応を75にて16時間にわたって起こさせ、その後、全てのイソシアネートをFT-IRに従って消費した。 30

【0159】

40%の固体分含量を有する黄色で透明な非粘稠の液体を得た。

【0160】

PHSIL-2: IPDI/PDMS-1/化合物1B (モル比2/1/2)
PHSIL-2を二工程反応で作製した。

【0161】

500mL三口反応フラスコに機械的攪拌機、加熱マントル、ディーン-スターク凝縮器、温度計及び窒素導入管を取り付ける。容器に80.0gのPDMS-1 (0.05当量)と213.4gのMEKとを充填し、その後、50グラムの溶媒を共沸により除去した。反応混合物を40に冷却後、11.1gのイソホロンジイソシアネート (IPDI; 0.1当量)及び0.072gのジラウリン酸ジブチルすず (DBTDL)を続けて添加した。80にて3時間にわたって反応させた後、温度を40に下げ、117.7gの化合物1bを添加した。次に、反応を80にて6時間にわたって持続させた。40に冷却後、21.40gの化合物1bを添加し、その後、75にて16時間にわたって反応させた。反応物を40に冷却し、1gのメタノールを添加して残留イソシアネートを中和した。 40

【0162】

黄色の透明な非粘稠の液体 (40%の固体分)を得た。

【0163】

PHSIL-3: IPDI/PDMS-1/Bisilane (モル比2/1/2) 50

攪拌機と温度計と凝縮器と加熱マントルとを取り付けた 500 mL 三口フラスコに 0.08 モル (17.8 g) の IPDI と 0.04 モル (20 g) の PDMS-1 と 58 g の無水 MEK と 0.05 g のオクタン酸第一すず触媒 (Aldrich から入手可能) を配置した。反応混合物を窒素下で最大 80 に加熱し、6 時間にわたって反応させた。混合物を窒素下で約 30 に冷却し、0.04 モル (13.6 g) の bisilane を添加した。反応は窒素雰囲気下で 60 にて 16 時間にわたって持続した。IR-分析は、残留イソシアネートがないことを示した。反応混合物を、室温に冷却した。

【0164】

PHSIL-4 ~ PHSIL-8

PHSIL-3 に概略を示した手順に従ってポリマー PHSIL-4 ~ PHSIL-8 10 を調製した。ポリマーの組成を下表に示す。

【0165】

【表2】

ポリマー	イソシアネート化合物	親水性化合物	PDMS	追加化合物	モル比
PHSIL-4	IPDI	CW1000	PDMS-3	bisilane	4/1/2/2
PHSIL-5	IPDI	CW1000	PDMS-3	APTES	4/1/2/2
PHSIL-6	IPDI	CW400	PDMS-3	APTES	4/1/2/2
PHSIL-7	IPDI	CW2000	PDMS-3	APTES	4/1/2/2
PHSIL-8	IPDI	/	PDMS-3	bisilane	2/1/2

10

20

30

40

【0166】

PHSIL-9 : Z-DEAL (商標) / TETA / NCO-シラン (モル比 1/2/6)

PHSIL-9 は、国際公開第 2005/026236 号の実施例 2 に従って作製した。

【0167】

PHSIL-10 : PDMS-4 / MAPTMES 1/4

50

100mL重合瓶に19.0gのPDMS-4(0.01当量)と9.92gのMAPTMEs(0.04当量)と29gのMEKと0.087gのV-59反応開始剤を充填した。ウォータージェットによる真空を利用して瓶を4回脱気し、その後、窒素雰囲気でページした。重合瓶を密閉し、予め加熱したLaund er - o - meterにて75で16時間にわたって処理した。冷却後、反応瓶を開け、0.087gのV-59反応開始剤を再び充填した。瓶を再び脱気し、窒素でページし、75にて更に6時間にわたって処理した。

【0168】

透明で非粘稠な無色溶液(50%固形分)を得た。

【0169】

PHSIL-11 PDMS-5/MAPTMEs 1/4 PHSIL-10用に与えたのと同じ手順に従って、しかしながらPDMS-4の代わりにPDMS-5を使用して、ポリマーPHSIL-11を作製した。MEK中にPDMS-6/MAPTMEsが1/4(当量比)の50%固形分ポリマー組成物を得た。

【0170】

PHSIL-12 PDMS-4/VTMS 1/1

100mL重合瓶に22.8gのPFMS-5(0.01当量)と1.78gのVTMS(0.01当量)と25gのMEKと0.087gのV-59反応開始剤とを充填した。ウォータージェットによる真空を利用して瓶を4回脱気し、その後、窒素雰囲気でページした。重合瓶を密閉し、予め加熱したLaund er - o - meterにて75で16時間にわたって処理した。冷却後、反応瓶を開け、0.087gのV-59反応開始剤を再び充填した。瓶を再び脱気し、窒素でページし、75にて更に6時間にわたって処理した。

【0171】

透明で非粘稠な無色溶液(50%固形分)を得た。

【0172】

PHSIL-13 PDMS-5/VTMS 1/1

PHSIL-12用に与えたのと同じ手順に従って、しかしながらPDMS-4の代わりにPDMS-5を使用して、ポリマーPHSIL-13を作製した。MEK中にPDMS-5/VTMSが1/1(当量比)の50%固形分ポリマー組成物を得た。

【0173】

PHSIL-14: PDMS-4/MAPTMEs/HFPO-MA/MPEG750A当量比1/4/1/1

100mL重合瓶に11.40gのPDMS-4(0.01当量)と5.95gのMAPTMEs(0.04当量)と7.95gのHFPO-MA(0.01当量)と4.50gのMPEG750Aと30gのMEKと0.087gのV-59反応開始剤とを充填した。ウォータージェットによる真空を利用して瓶を4回脱気し、その後、窒素雰囲気でページした。重合瓶を密閉し、予め加熱したLaund er - o - meterにて75で16時間にわたって処理した。冷却後、反応瓶を開け、0.087gのV-59反応開始剤を再び充填した。瓶を再び脱気し、窒素でページし、75にて更に6時間にわたって処理した。

【0174】

黄色を帯びて濁った溶液(50%固形分)を得た。

【0175】

PHSIL-15及びPHSIL-16

PHSIL-14に概略を示した手順に従ってポリマーPHSIL-15～PHSIL-16を調製した。ポリマーの組成を下表に示す。

【0176】

【表3】

PHSIL	試薬1	試薬2	試薬3	当量比
PHSIL-15	PDMS-4	MAPTMES	HFPO-MA	1/4/1
PHSIL-16	PDMS-5	MAPTMES	HFPO-MA	1/4/1

【0177】

D. 加水分解性シラン化合物(SIL-3)の合成

10

500mL三口反応フラスコに攪拌機と温度計と滴下漏斗と凝縮器と加熱マントルとを取り付け、0.315モル(69.6g)のAPTESと62.4gの無水イソプロパノールを配置した。反応混合物を激しく攪拌しながら、60.0gの無水イソプロパノール中に溶解させた0.150モル(52.8g)のEpoxex Resin 1510(完全に水素添加されたビスフェノールAジグリシジルエーテル、Hexion Specialty Chemicals Incから入手可能)を滴下漏斗を通して室温にて1時間にわたって添加した。反応混合物を更に1時間にわたって窒素下で保持した。続いて、反応混合物を60まで2時間にわたって加熱し、次に室温に冷却した。IR-分析は、残留エポキシド基がないことを示した。

【0178】

20

適用及び使用方法

コーティング手順

アクリル粉末コーティングされたアルミニウムパネル(BBS, Germanyから入手可能)上に、バーコーターを使用することにより、記載の材料をコーティングし、25μ液体コーティング厚さで付着させた。処理されたサンプルを室温にて10分にわたって乾燥させ、次に130にて30分にわたって硬化させた。硬化後、処理した試験パネルを室温で調湿した。サンプルをコーティングの24時間後に試験した。

【0179】

以下の実施例及び比較例に示す試験の各データは、以下の測定方法及び評価基準に基づく。

30

【0180】

歴青試験

1.5mLのヘプタン中に0.3gの標準Bitumen 5070(Dortmund der Gussasphalt GmbH, Germanyから入手可能)を溶かした溶液を調製した。コーティングされた基材上に1滴の歴青溶液をピペットを用いて3回つけた。液滴を室温にて24時間にわたって乾燥させた。次に、拭き取り紙でシミを除去した。歴青試験の結果は、-1(未処理サンプルよりも悪化)から、0(未処理と同等、シミを除去できない)、1(一部のシミを除去できる)、2(ほとんどのシミを除去できる)、3(全てのシミを除去できる)までの範囲であった。

【0181】

40

汚れ試験1

第一工程では、アルミニウム試験パネル(8×18cm)を両面付着テープで43.2cm(17インチ)リムの内側に固定した。リム1個当たり9個のプレートを取り付けることができた。以下のブレーキ試験規格を使用し、引き続いて互いの後に走行させて、Bingen Brake Dust試験手順(University Bingen)を行った。

- Grossglockner Touristenabfahrt(16分)

- Grossglockner Schleichabfahrt(38分)

試験後、プレートをリムから取り外した。

【0182】

50

第二工程では、10 g の標準 Bitumen 5070 と 5 g の Standard Carpet dry Soil SPS 2001 (3 M) と 4 g の NaCl と 81 g のヘプタンとを混合することにより、実験用汚れ混合物を調製した。汚れを撒くためにポンプスプレーを使用して、実験用汚れ混合物を試験プレート上に噴霧した。

【0183】

第三工程では、汚れた試験パネルを 80 度湿度が 98 % である加湿槽の中に 210 時間にわたって定置した。

【0184】

最後に、汚れた試験パネルを室温にて 2 日間にわたって調湿した。乾燥した拭き取り紙で汚れを除去した。試験結果は、-1 (未処理サンプルよりも悪化)、0 (未処理サンプルと同等、シミを除去できない)、1 (一部のシミを除去できる)、2 (ほとんどのシミを除去できる) 及び 3 (全てのシミを除去できる) として記録した。

【0185】

汚れ試験 2

1 g の標準 Bitumen 5070 (Dortmunder Gussasphalt GmbH, Germany から入手可能) と 12 g の Standard Carpet soil SPS 2001 と 5 g の塩化ナトリウムと 1 g のブレーキダストとを 81 g のヘプタン中で混合したものを調製した。ピペットを用いてコーティングされた試験パネル上に溶液を撒き、1 時間にわたって乾燥させた。試験パネルを 80 度湿度が 98 % である人工気候室の中に 24 時間にわたって置いた。

【0186】

時効処理工程後、プレートを少なくとも 2 時間にわたって調湿させ、市販のスチームブロスターを使用して洗浄した (洗浄は、自動車洗浄機にて行った)。

【0187】

視覚的格付けを -1 ~ +3 まで様々に与えた (上記汚れ試験についてと同じ)。

【0188】

高压洗浄サイクル (HP洗浄)

高压洗浄サイクルにて、汚れ試験を使用したが、但し、試験パネルを洗浄するのに拭き取り紙を使用する代わりに、高压ウォータージェットを 1 回通過させることでパネルを洗浄した。続く高压洗浄での汚れを 1 サイクルとして同定した。1 サイクル後に (HP洗浄 1 として示す)、又は、2 回の汚れ / 洗浄サイクル後に (HP洗浄 2 として示す)、視覚的格付けを -1 ~ +3 まで様々に与えた (上記汚れ試験 1 についてと同じ)。

【0189】

実施例 1 ~ 6、対照 C - 1 及び C - 2、並びに参考 Ref - 1

実施例 1 ~ 6 では、9 部 (固形分による) の SIL - 1 (エタノール中 42 % 固形分) を 1 部 (固形分による) のポリマー PHSIL - 3 ~ PHSIL - 8 (全て MEK 中 50 % 固形分) とそれぞれブレンドすることによりコーティング組成物を作製した。PHSIL - 4 を用い、SIL - 1 を添加せずに、対照 1 (C - 1) を作製した。SIL - 1 を用い、PHSIL - 5 を添加せずに、対照 2 (C - 2) を作製した。粉末コーティングされたアルミニウムプレートに、一般的のコーティング手順に記載のように、コーティング混合物を適用した。参考として、未処理試験パネルを使用した。歴青試験及び汚れ試験 1 についての手順に従って、パネルを試験した。結果を下表に示す。

【0190】

【表4】

実施例	処理組成物	歴青試験	汚れ試験1
1	PHSIL-3+SIL-1	3	3
2	PHSIL-4+SIL-1	3	2
3	PHSIL-5+SIL-1	3	2
4	PHSIL-6+SIL-1	3	2
5	PHSIL-7+SIL-1	2	2
6	PHSIL-8+SIL-1	3	3
C-1	PHSIL-4	1	1
C-2	SIL-1	2	0
Ref-1	/	0	0

10

【0191】

(実施例7~9)

実施例7を以下のように作製した。攪拌機と温度計と凝縮器と加熱マントルとを取り付けた500mL三口フラスコに133gの無水エタノールと0.0522モル(83.1g)のSIL-3と0.165モル(19.8g)のDDSと27.3gのPHSIL-3と0.0606モル(12.6g)のTEOSと0.0936モル(20.7g)のAPTESとを配置した。激しく攪拌しながら、2.49gの脱塩水と1.26gのギ酸を添加した。反応は窒素雰囲気下で50℃にて20時間にわたって持続した。反応混合物を室温まで冷却した。

20

【0192】

実施例8及び9と同じ手順に従って作製したが、但し後続の工程で室温にて攪拌しながらAPTESを添加した。実施例の組成を表3に示す。

【0193】

粉末コーティングされたアルミニウムパネルに、一般の方法に従って、処理組成物を適用した。歴青試験及び汚れ試験1の結果を下表に示す。

30

【0194】

【表5】

化合物\重量%	実施例7	実施例8	実施例9
PHSIL-3	9.1	9.1	8.7
SIL-3	27.7	27.5	23.1
DDS	6.6	6.6	6.9
TEOS	4.2	4.1	5.8
Al[OCH(CH ₃) ₂ H ₅] ₃	/	5.5	5.8
APTES	6.9	2.1	2.2
無水乙OH	44.3	44	46.2
H ₂ O	0.83	0.82	0.87
HCOOH	0.42	0.41	0.43
歴青試験	3	3	3
汚れ試験1	3	3	3

40

【0195】

(実施例10~13)

50

実施例 10 ~ 13 では、SIL-2 と下表に示されている通りのポリマーとを含有する混合物を作製した。全てのサンプルは、SIL/PHSIL の固形分の比が 10 : 1 であった。粉末コーティングされたアルミニウムパネルへの上記の一般の方法に従う適用に先立って、24 時間にわたって組成物を調湿した。処理したサンプルをコーティングの 24 時間後に試験した。歴青試験及び汚れ試験 2 の結果を下表に示す。

【0196】

【表 6】

実施例	SIL	PHSIL	歴青試験	汚れ試験 2
10	SIL-2	PHSIL-1	3	1
11	SIL-2	PHSIL-10	3	1
12	SIL-2	PHSIL-11	3	3
13	SIL-2	PHSIL-2	3	3

10

【0197】

(実施例 14 ~ 23)

実施例 14 ~ 23 では、下表に示したように SIL-2 と PHSIL-3 又は PHSIL-9 とを所望により界面活性剤と組み合わせて含有する混合物を作製した。全てのサンプルは、SIL/PHSIL の固形分比が 10 : 1 であった、又は、SIL/PHSIL/SURF の固形分比が 10 : 1 : 1 であった。100% の SIL-2 を用いて対照例 C-3 を作製した。粉末コーティングされたアルミニウムパネルへの上記の一般の方法に従う適用に先立って、24 時間にわたって組成物を調湿した。処理したサンプルをコーティングの 24 時間後に試験した。歴青試験及び高圧試験の結果を下表に示す。

20

【0198】

【表7】

実施例	SIL	PHSIL	SURF	歴青試験	高压洗浄1	高压洗浄2
14	SIL-2	PHSIL-3	/	3	2	1
15	SIL-2	PHSIL-3	SURF-1	3	3	2
16	SIL-2	PHSIL-3	SURF-2	3	2	2
17	SIL-2	PHSIL-3	SURF-3	3	2	2
18	SIL-2	PHSIL-3	SURF-4	3	2	1
19	SIL-2	PHSIL-9	/	3	2	2
20	SIL-2	PHSIL-9	SURF-1	3	3	2
21	SIL-2	PHSIL-9	SURF-2	3	3	3
22	SIL-2	PHSIL-9	SURF-3	3	3	3
23	SIL-2	PHSIL-9	SURF-4	3	3	3
C-3	SIL-2	/	/	0	1	1

10

20

30

【0199】

40

(実施例24~28)

実施例24~28では、SIL-2とPHSIL-12~PHSIL-16とを下表に示したように含有する混合物を作製した。全てのサンプルは、SIL/PHSILの固形分の比が10:1であった。粉末コーティングされたアルミニウムパネルへの上記の一般の方法に従う適用に先立って、24時間にわたって組成物を調湿した。処理したサンプルをコーティングの24時間後に試験した。歴青試験の結果を下表に示す。

【0200】

【表8】

実施例	SIL	PHSIL	歴青試験
24	SIL-2	PHSIL-12	3
25	SIL-2	PHSIL-13	3
26	SIL-2	PHSIL-14	3
27	SIL-2	PHSIL-15	2
28	SIL-2	PHSIL-16	3

10

本出願では、以下の態様が提供される。

1. (i) ホイールリムの表面の少なくとも一部に処理組成物を適用することと、(ii) そのように適用された前記処理組成物を硬化させることと、を含む処理方法であって、前記処理組成物は、有機溶媒中に溶解又は分散した以下のもの：(a) ポリシロキサン部分又はフッ素化されている部分を含む少なくとも1種のポリマーであって、前記ポリマーは少なくとも1つの- SiY 官能基（式中、Yは加水分解性基を表す）を有し、前記- SiY 基は前記ポリマーの末端基及び/又は前記ポリマーの側基に含まれる、ポリマー、並びに、(b) 式(I)： Q_nSiG_4-n (I)（式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である）に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれに加えて、(c) (i) 前記ポリマーと、(ii) 式(I)に従う前記加水分解性シラン又は式(I)に従う前記加水分解性シランの加水分解生成物又は縮合体と、の縮合生成物を含む、方法。

2. 前記ポリマーがポリシロキサン部分を含み、前記部分が5～200のSiO単位の平均数を有する、態様1に記載の方法。

3. 前記組成物がポリシロキサン系界面活性剤を更に含む、態様1又は2に記載の方法。

4. 前記ポリマーが式- $(\text{R})_2\text{SiO}$ -（式中、Rは1～4個の炭素原子のアルキル基又はアリール基を表す）の繰り返し単位を含むポリシロキサン系ポリマーである、態様1～3のいずれか一項に記載の方法。

5. 前記ポリマーが、(i) 末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii) ディイソシアネートと、(iii) (a) 少なくとも1つの- SiY 基（式中、Yは態様1～4のいずれか一項において定義された通りの意味を有する）と(b) イソシアネート反応性基とを有する有機化合物と、の1種以上の反応生成物を含む、態様1～4のいずれか一項に記載の方法。

6. 前記ポリマーが、2つ以上のメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの- SiY 基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応の、1種以上の反応生成物を含む、態様1～4のいずれか一項に記載の方法。

7. 前記ポリマーが、オキシアルキレン単位が1～4個の炭素原子を有するポリオキシアルキレンの1つ以上の部分を更に含む、態様1～6のいずれか一項に記載の方法。

8. 前記組成物を適用する前記ホイールリムの前記表面が、有機コーティングを含む、態様1～7のいずれか一項に記載の方法。

9. 前記組成物が少なくとも1つの- $\text{Si}-\text{G}^1$ 官能基（式中、 G^1 は加水分解性基を表す）を有する化合物を更に含み、前記化合物がポリシロキサン部分又はフッ素化されている部分を含有しない、態様1～8のいずれか一項に記載の方法。

10. メルカプト基及びイソシアネート反応性基を含む連鎖移動剤の存在下での、少なくとも1つの- SiY 官能基（式中、Yは加水分解性基を表す）を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合により入手可能である、化合物。

11. (i) 末端基がイソシアネート反応性基を含むポリシロキサンと、(ii) ディイソシアネートと、(iii) 態様10に定義された通りの化合物と、の1種以上の反応生

20

30

40

50

成物を含む、化合物。

12. 末端基の各々においてメルカプト基を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの- SiY 官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応により入手可能である、化合物。

13. 少なくとも1つがポリマーの側基に含有されるより多くのメルカプト基のうちの2つを有するポリシロキサンであって前記ポリシロキサンが5~200の SiO 単位の平均数を有するポリシロキサンの存在下における、少なくとも1つの- SiY 官能基を有するエチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル反応により入手可能な、化合物。

14. 有機溶媒中に分散又は溶解した以下のもの：(a) 態様11、12又は13のいずれか一項に定義された通りの少なくとも1種の化合物、並びに、(b) 式(I)： $\text{Q}_n\text{SiG}_{4-n}$ (I) (式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である)に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて、(c)(i)前記化合物と、(ii)式(I)に従う前記加水分解性シラン又は式(I)に従う前記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物を含む、コーティング組成物。

15. 有機溶媒中に分散又は溶解した以下のもの：(a) ポリシロキサン部分を含み、複数の- SiY 官能基(式中、Yは加水分解性基を表す)を有する少なくとも1種のポリマーであって、前記- SiY 基は前記ポリマーの末端基及び/又は側基に含まれ、 Si 原子に結合した加水分解性基Yの量は平均してポリマー当たり6超である、ポリマー、並びに、(b)式(I)： $\text{Q}_n\text{SiG}_{4-n}$ (I) (式中、Qは、所望により置換できる炭化水素基を表し、Gは加水分解性基を表し、nは0、1又は2である)に対応する少なくとも1種の加水分解性シラン又はその加水分解生成物若しくは縮合体、あるいは、成分(a)及び(b)に代わって又はそれらに加えて、(c)(i)前記ポリマーと、(ii)式(I)に従う前記加水分解性シラン又は式(I)に従う前記加水分解性シランの加水分解生成物若しくは縮合体と、の縮合生成物を含む、コーティング組成物。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 D 183/06 (2006.01)	C 0 9 D 183/06
B 0 5 D 7/14 (2006.01)	B 0 5 D 7/14 P
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24 3 0 2 F
	B 0 5 D 7/24 3 0 2 Y

(74)代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

(72)発明者 ダムス, ルドルフ イエー.

ベルギー国, 1831 ディーゲム, ヘルメスラーン 7

(72)発明者 クーネベーク, ベルント

ドイツ連邦共和国, 41453 ノイス, カール-シュルツ-シュトラーセ 1

(72)発明者 デーレン, レオナルドウス

ドイツ連邦共和国, 41453 ノイス, カール-シュルツ-シュトラーセ 1

(72)発明者 ケーラー, フランク

ドイツ連邦共和国, 41453 ノイス, カール-シュルツ-シュトラーセ 1

(72)発明者 フルタク, クリストフ

ドイツ連邦共和国, 41453 ノイス, カール-シュルツ-シュトラーセ 1

(72)発明者 オーデネールト, フランス アー.

ベルギー国, ベー-1831 ディーゲム, ヘルメスラーン 7

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開昭62-285970 (JP, A)
 特開平08-003237 (JP, A)
 特開平09-137123 (JP, A)
 特開平02-041307 (JP, A)
 特開昭58-059202 (JP, A)
 特開2004-026939 (JP, A)
 特開2004-043559 (JP, A)
 特開2008-150457 (JP, A)
 特開2008-163205 (JP, A)
 特開2001-011364 (JP, A)
 特開2002-012621 (JP, A)
 特公昭61-046021 (JP, B1)
 特表平10-510307 (JP, A)
 国際公開第2008/090812 (WO, A1)
 国際公開第2008/051789 (WO, A1)
 国際公開第2008/098825 (WO, A1)
 特開平03-091571 (JP, A)
 特開2007-099953 (JP, A)
 特開2002-348536 (JP, A)
 特表2007-505169 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 6 0 B 2 1 / 0 0 ~ B 6 0 B 2 1 / 1 2

B 0 5 D 1 / 0 0 ~ B 0 5 D 7 / 2 6

C 0 9 D 1 / 0 0 ~ C 0 9 D 2 0 1 / 1 0