

(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2017-534477

(P2017-534477A)

(43) 公表日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B29C 45/16 (2006.01)</b>	B29C 45/16	4F202
<b>C08G 18/42 (2006.01)</b>	C08G 18/42	4F206
<b>C09D 175/06 (2006.01)</b>	C09D 175/06	4J034
<b>C09D 183/12 (2006.01)</b>	C09D 183/12	4J038
<b>C09D 127/18 (2006.01)</b>	C09D 127/18	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-510375 (P2017-510375)	(71) 出願人	516284183 コベストロ・エルエルシー
(86) (22) 出願日	平成27年8月12日 (2015. 8. 12)		アメリカ合衆国、15205-9741・
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月28日 (2017. 3. 28)		ペンシルバニア、ピッツバーグ、コベスト
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/044833		ロ・サークル・1
(87) 国際公開番号	W02016/028568	(74) 代理人	100114188
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		弁理士 小野 誠
(31) 優先権主張番号	62/040, 801	(74) 代理人	100119253
(32) 優先日	平成26年8月22日 (2014. 8. 22)		弁理士 金山 賢教
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明
		(74) 代理人	100129713
			弁理士 重森 一輝
		(74) 代理人	100137213
			弁理士 安藤 健司
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 複数の型穴を有する型を使用したインモールドコーティングのための方法、およびそれによりコーティングされた基板

(57) 【要約】

プラスチック基板のインモールドコーティング方法が開示される。方法は、(a)少なくとも2つの穴を備える型の第1の型穴内でプラスチック基板を成形し、成形プラスチック基板を形成するステップと；(b)成形プラスチック基板を、型の第2の型穴に導入するステップと；(c)成形プラスチック基板をコーティングするために、基板を含有する第2の型穴にコーティング組成物を導入するステップであって、コーティング組成物が、(i)イソシアネート反応性基を含むポリマーと；(ii)ポリイソシアネートとを含むステップと；(d)第2の型穴内で組成物を硬化させるステップと；(e)型穴を開放するステップとを含む。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

インモールドコーティングのための方法であって、

(a) 少なくとも 2 つの穴を備える型の第 1 の型穴内でプラスチック基板を成形し、成形プラスチック基板を形成するステップと；

(b) 前記成形プラスチック基板を、前記型の第 2 の型穴に導入するステップと；

(c) 前記成形プラスチック基板をコーティングするために、前記基板を含有する前記第 2 の型穴にコーティング組成物を導入するステップであって、前記コーティング組成物が、

(i) イソシアネート反応性基を含むポリマーと；

(ii) ポリイソシアネートと

を含むステップと；

(d) 前記第 2 の型穴内で、 $62 \sim 105$  の型温度および少なくとも  $100 \text{ kg/m}^2$  の外部型圧力で少なくとも 60 秒の期間の硬化条件で、前記組成物を硬化させるステップと；

(e) 前記型穴を開放し、コーティングされた成形基板が、重力のみにより、または吸引力のみにより前記第 2 の型穴から解放されるステップと

を含む方法。

10

## 【請求項 2】

前記基板が、PC / ABS ブレンドを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 3】

前記第 1 の型穴内で前記基板を成形するステップが、イソシアネート反応性官能基を含むシリコンの存在下で行われる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記コーティング組成物が、100% 固形分組成物である、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

イソシアネート反応性基を含む前記ポリマーが、(i) 芳香族分岐ポリエステルポリオール；および(ii) 脂肪族ポリカーボネートポリオール、例えばポリカーボネートジオールを含む、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 6】

前記芳香族分岐ポリエステルポリオールが、400 から 1000 グラム / モルの  $M_n$ 、1.9 から 2.5 のヒドロキシル官能価、DIN EN ISO 3219 / A3 に従って測定され、回転式粘度計 - Visco Tester (登録商標) 550 (Thermo Haake GmbH) を使用して決定された場合の、3000 から 5000 mPa · s の 23 における粘度、DIN 53 240 / 2 に従って測定される、15.4 ~ 16.6% のヒドロキシル含量、および 100 から 200 mg KOH / グラムのヒドロキシル価を有する、請求項 5 に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記コーティング組成物中の (i) および (ii) の重量比が、1 : 4 から 4 : 1 の範囲内である、請求項 5 に記載の方法。

40

## 【請求項 8】

前記ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートを含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記ポリイソシアネートが、DIN EN ISO 3219 / A3 に従って測定され、回転式粘度計 - Visco Tester (登録商標) 550 (Thermo Haake GmbH) を使用して決定された場合の、800 から 1400 mPa · s の 23 および 100% 固形分における粘度；DIN EN ISO 11909 に従う 22.5 ~ 23.5% のイソシアネート基含量；2.8 から 3.2 の NCO 計算官能価；および 1 wt. % 未満のモノマーイソシアネートの含量を有する、請求項 8 に記載の方法。

50

## 【請求項 10】

イソシアネート反応性基を含む前記ポリマーおよび前記ポリイソシアネートが、前記コーティング組成物が1:1から1.8:1のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の比を有するような相対量で組み合わせられる、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記比が、少なくとも1.3:1である、請求項10に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記組成物が、前記コーティング組成物の総重量を基準として0.1から1.0重量パーセントの量で前記組成物中に存在するポリエーテル修飾シリコンをさらに含む、請求項1に記載の方法。

10

## 【請求項 13】

前記組成物が、30ダイン/cm以下の表面張力を有する硬化したコーティングを提供するのに十分な量で前記組成物中に存在するシリコンをさらに含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記第2の型穴の表面上に外部離型剤が存在し、前記外部離型剤は、無電解ニッケルおよびポリテトラフルオロエチレンを含むコーティングを含む、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記コーティングが、

(a) 75から105の型温度で、

(b) 少なくとも110(10787パール)の外部型圧力で；および/または

(c) 少なくとも70秒の期間

硬化される、請求項1に記載の方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複数の型穴を有する型を使用したインモールドコーティングのための方法、およびそのような方法によりコーティングされた基板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

2成分ポリウレタン形成コーティング組成物は、それが示す多くの有利な特性のために広く使用されている。これらのコーティング組成物は、一般に、液体結合剤成分および液体硬化剤/架橋剤成分を含む。液体結合剤成分は、イソシアネート反応性成分、例えばポリオールを含んでもよく、また液体架橋剤成分は、ポリイソシアネートを含んでもよい。周囲条件下で生じ得るポリイソシアネートのイソシアネート反応性成分との付加反応は、コーティングフィルムを形成する架橋ポリウレタンネットワークを生成する。ポリウレタンコーティングは様々な様式で使用されるが、その1つは、しばしば「インモールド」コーティングと呼ばれる。

30

## 【0003】

インモールドコーティング用途において、コーティングフィルムは、成形プラスチック基板の表面上に成形される。複数の型穴を有する金型を使用するインモールドコーティング法において、成形プラスチック部品が型の1つの穴内で形成され、成形プラスチック部品が型の第2の穴に導入されて、そこにコーティングフィルムが射出される。そのようなプロセスは、1個取りインモールドコーティングプロセスに勝る利点を有し得る。例えば、サイクル時間は、個々のプロセスステップの時間の合計で構成されないことからより短く、またプロセスパラメータは、各穴に対して独立して選択され得る。

40

## 【0004】

複数の型穴を有する金型を使用するプロセス等の2成分ポリウレタン形成組成物を使用するものを含むインモールドコーティングプロセスに関する従来の問題は、コーティングが塗布され、硬化され、型が開放された後の不十分な「離型性」の問題である。「離型性

50

」は、金型が開放された際に、コーティング成形プラスチック基板が金型から容易に解放される能力を指す。低い離型性は、コーティングされた基板を型から取り出すために大きな外力が必要とされるように、コーティングされたプラスチック基板が金型の表面に接着することを意味する。この外力は、しばしば、例えば製品の品質および生産性の問題を引き起こす。当然ながら、成形プラスチック基板へのコーティングの接着等の他の重要なコーティング特性、ならびに物理的特性、例えば引っかき抵抗性、耐汚染性、および耐薬品性もまた重要である。

#### 【0005】

結果として、良好な物理的特性、例えば引っかき抵抗性、耐汚染性、および耐薬品性を示す高い品質の仕上がり有するコーティングされた基板を提供すると共に、成形プラスチック基板に十分に接着しながら、コーティングされた成形基板が型からの取り出しにより変形または別様に損傷されないように、優れた離型特性を示す、すなわち、コーティングプラスチック成形基板が、型が開放された際に重力のみ、または最小限の外力（例えば吸引力）によりコーティング型穴から解放される、すなわち離型する、複数の型穴を有する金型を使用するインモールドコーティングのための方法を提供することが望ましい。

10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明は、上記を鑑みて考案された。

#### 【課題を解決するための手段】

20

#### 【0007】

いくつかの点において、本発明は、インモールドコーティングのための方法であって、(a)少なくとも2つの穴を備える型の第1の型穴内でプラスチック基板を成形し、成形プラスチック基板を形成するステップと；(b)成形プラスチック基板を、型の第2の型穴に導入するステップと；(c)成形プラスチック基板をコーティングするために、基板を含有する第2の型穴にコーティング組成物を導入するステップであって、コーティング組成物が、(i)イソシアネート反応性基を含むポリマーと；(ii)ポリイソシアネートとを含むステップと；(d)第2の型穴内で、62～105の型温度および少なくとも100kg/mm<sup>2</sup>の外部型圧力で少なくとも60秒の期間、組成物を硬化させるステップと；(e)型穴を開放し、コーティングされた成形基板が、重力のみにより、または吸引力のみにより第2の型穴から解放されるステップとを含む方法に関する。

30

#### 【0008】

本発明はまた、中でも、そのような方法によりコーティングされた成形プラスチック物品に関する。

#### 【0009】

本明細書において開示および説明される本発明は、この発明の概要において要約される実施形態に限定されないことが理解される。読者には、本明細書による様々な非限定的および非包括的な実施形態の以下の詳細な説明を考慮した上で、上記詳細およびその他の詳細が理解される。

#### 【発明を実施するための形態】

40

#### 【0010】

開示される生成物および方法の構造、機能、動作、製造、および使用の全体的な理解を提供するために、本明細書において様々な実施形態が説明および例示される。本明細書において説明および例示される様々な実施形態は、非限定的および非包括的である。したがって、本発明は、本明細書において開示される様々な非限定的および非包括的な実施形態の説明により限定されない。むしろ、本発明は、特許請求の範囲によってのみ定義される。様々な実施形態に関連して例示および/または説明される特徴および特性は、他の実施形態の特徴および特性と組み合わせられてもよい。そのような修正および変形例は、本明細書の範囲内に含まれることが意図される。したがって、特許請求の範囲は、本明細書において明示的もしくは本質的に説明される、または別様にはそれにより明示的もしくは本質

50

的に裏付けられる任意の特徴または特性を列挙するように補正され得る。さらに、出願人は、先行技術に存在し得る特徴または特性の請求権を断定的に放棄するように、特許請求の範囲を補正する権利を有する。したがって、任意のそのような補正は、35 U.S.C. § 112 および 35 U.S.C. § 132 (a) の要件に適合する。本明細書において開示および説明される様々な実施形態は、本明細書において様々に説明されるような特徴および特性を含んでもよく、それらからなってもよく、または本質的にそれらからなってもよい。

#### 【0011】

本明細書において特定される任意の特許、出版物、または他の開示資料は、別段に指定されない限り、組み込まれた資料が本明細書に明示的に記載された現在の定義、記述、または他の開示資料に矛盾しない範囲内で、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。したがって、また必要な範囲内で、本明細書に記載のような明示的開示は、参照により本明細書に組み込まれる任意の矛盾する資料に優先される。参照により本明細書に組み込まれると言及されるが、本明細書に記載の現在の定義、記述または他の開示資料に矛盾する任意の資料またはその一部は、その組み込まれた資料と現在の開示資料との間に矛盾が生じない程度にのみ組み込まれる。出願人は、参照により本明細書に組み込まれる任意の主題またはその一部を明示的に列挙するように本明細書を補正する権利を有する。

10

#### 【0012】

本明細書において、「ある特定の実施形態」、「いくつかの実施形態」、「様々な非限定的実施形態」等の言及は、特定の特徴または特性が実施形態に含まれ得ることを意味する。したがって、本明細書において、そのような語句および同様の語句の使用は、一般的な実施形態を指すとは限らず、異なる実施形態を指す可能性がある。さらに、特定の特徴または特性は、1つまたは複数の実施形態において任意の好適な様式で組み合わせられてもよい。したがって、様々な実施形態に関連して例示または説明される特定の特徴または特性は、全体的または部分的に、1つまたは複数の他の実施形態の特徴または特性と組み合わせられてもよい。そのようは修正および変形例は、本明細書の範囲内に含まれることが意図される。このようにして、本明細書において説明される様々な実施形態は、非限定的および非包括的である。

20

#### 【0013】

本明細書において、別段に指定されない限り、全ての数値パラメータは、全ての場合において「約」という用語により前置され修飾されるものとして理解されるべきであり、数値パラメータは、パラメータの数値を決定するために使用される根本的な測定技術の固有の変動特性を有する。少なくとも、また特許請求の範囲への均等論の適用を限定しようとするものとしてではなく、本明細書に記載の各数値パラメータは、少なくとも、報告される有効桁数に照らして、および通常の端数処理技術を適用することにより解釈されるべきである。

30

#### 【0014】

また、本明細書において列挙される任意の数値範囲は、列挙された範囲内に包含される全ての部分範囲を含む。例えば、「1から10」の範囲は、列挙された最小値1と、列挙された最大値10との間（これらの値を含む）の、すなわち1以上の最小値および10以下の最大値を有する全ての部分範囲を含む。本明細書において列挙される任意の最大数値限定は、それに包含される全てのより低い数値限定を含むことを意図し、本明細書において列挙される任意の最小数値限定は、それに包含される全てのより高い数値限定を含むことを意図する。したがって、出願人は、特許請求の範囲を含む本明細書を、明示的に列挙された範囲内に包含される任意の部分範囲を明示的に列挙するように補正する権利を有する。全てのそのような範囲は、任意のそのような部分範囲を明示的に列挙するように補正が35 U.S.C. § 112 および 35 U.S.C. § 132 (a) に適合するように、本質的に本明細書に記載される。

40

#### 【0015】

文法的な冠詞「ある」および「その」は、本明細書において使用される場合、別段に指

50

定されない限り、「少なくとも1つ」または「1つまたは複数」がある特定の場合において明示的に使用されている場合でも、「少なくとも1つ」または「1つまたは複数」を含むことを意図する。したがって、冠詞は、本明細書において、冠詞の文法的目的語の1つまたは2つ以上（すなわち「少なくとも1つ」）を指すように使用される。さらに、使用される文脈により別の意味が必要とされない限り、単数名詞の使用は複数を含み、複数名詞の使用は単数を含む。

**【0016】**

本明細書において使用される場合、「ポリマー」は、プレポリマー、オリゴマー、ならびにホモポリマーおよびコポリマーの両方を包含し、これに関して、接頭辞「ポリ」は、2つ以上を指す。本明細書において使用される場合、別段に指定されない限り、「分子量」は、ポリマーに関連して使用される際には、数平均分子量（「 $M_n$ 」）を指す。本明細書において使用される場合、ポリオール等の官能基を含有するポリマーの $M_n$ は、当業者に周知のような末端基分析により決定されるヒドロキシル価等の官能基数から計算され得る。

10

**【0017】**

本明細書において使用される場合、「脂肪族」という用語は、構成炭素原子の置換または非置換の直鎖、分岐鎖および/または環状鎖配置により特徴付けられる有機化合物を指す。脂肪族化合物は、その分子構造の一部として芳香環を含有しない。本明細書において使用される場合、「脂環式」という用語は、閉じた環構造内の炭素原子の配置により特徴付けられる有機化合物を指す。脂環式化合物は、その分子構造の一部として芳香環を含有しない。したがって、脂環式化合物は、脂肪族化合物の部分集合である。したがって、「脂肪族」という用語は、脂肪族化合物および/または脂環式化合物を包含する。

20

**【0018】**

本明細書において使用される場合、「ジイソシアネート」は、2つのイソシアネート基を含有する化合物を指す。本明細書において使用される場合、「ポリイソシアネート」は、2つ以上のイソシアネート基を含有する化合物を指す。したがって、ジイソシアネートは、ポリイソシアネートの部分集合である。

**【0019】**

以前に示されたように、本発明のいくつかの実施形態は、インモールドコーティングのための方法に関する。そのような方法は、(a) 少なくとも2つの穴を有する型の第1の型穴内でプラスチック基板を成形し、成形プラスチック基板を形成するステップと；(b) 成形プラスチック基板を、型の第2の型穴に導入するステップと；(c) 成形プラスチック基板をコーティングするために、基板を含有する第2の型穴にコーティング組成物を導入するステップであって、コーティング組成物が、(i) イソシアネート反応性基を含むポリマーと；(ii) ポリイソシアネートとを含むステップと；(d) 第2の型内で、62~105 の型温度および少なくとも100 kg/mm<sup>2</sup>の外部型圧力で少なくとも60秒の期間、組成物を硬化させるステップと；(e) 型穴を開放し、コーティングされた成形基板が、重力のみにより、または吸引力のみにより第2の型穴から解放されるステップとを含む。

30

**【0020】**

本発明の方法の実施形態は、基板を成形およびコーティングする2つの方法ステップが異なる穴内で行われるように、2つ以上の型穴を有する型内で行われる。穴の表面は、同じまたは異なる材料、例えばガラス、セラミック、プラスチック、金属または合金等から生成されてもよい。

40

**【0021】**

第1の型穴内での基板の成形は、例えば、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、反応射出成形(RIM)または発泡により行われてもよい。熱可塑性および熱硬化性プラスチックが基板材料として使用され得るが、その具体例は、これらに限定されないが、ポリカーボネート(PC)、ポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレート(PBT)またはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアミド(PA)、ポリエチレン(PE)、

50

ポリプロピレン ( P P )、ポリスチレン ( P S )、ポリ ( アクリロニトリル - c o - ブタジエン - c o - スチレン ) ( A B S )、ポリ ( アクリロニトリル - c o - スチレン - c o - アクリル酸エステル ) ( A S A )、ポリ ( スチレン - アクリロニトリル ) ( S A N )、ポリオキシメチレン ( P O M )、環状ポリオレフィン ( C O C )、ポリフェニレンオキシド ( P P O )、ポリメチルメタクリレート ( P M M A )、ポリフェニレンスルフィド ( P P S )、ポリウレタン ( P U R )、エポキシ樹脂 ( E P )、ポリ塩化ビニル ( P V C ) およびそれらのブレンドを含む。基板は、機器が対応できる任意の所望の形状であってもよい。

#### 【 0 0 2 2 】

ある特定の実施形態において、第 1 の型穴内で基板を成形するステップは、熱可塑性物質からの射出成形プロセスにより行われる。好適な熱可塑性物質は、これらに限定されないが、P C、P B T、P A、P E、P P、P S、A B S、A S A、S A N、P E T、P O M、C O C、P P O / P A または P P O / P S ブレンド、P M M A、P P S 熱可塑性ポリウレタン ( T P U )、E P、P V C およびそれらのブレンドを含む。いくつかの実施形態において、熱可塑性物質は、Bayer Material Science AG からの P C / A B S ブレンド、例えば Bayblend (登録商標) T 8 5 S G を含む。

10

#### 【 0 0 2 3 】

本発明のいくつかの実施形態において、第 1 の型穴内で基板を成形するステップは、イソシアネート反応性官能基、例えばチオール、アミン、および / またはヒドロキシル基等を有するシリコン等の化合物の存在下で行われる。その結果、またその後塗布されるコーティング組成物中のイソシアネート基と反応性の基を含むため、そのような化合物は、基板自体の一部を形成することができる。それによって、この化合物は現在、成形基板のコーティングへの接着を改善し得ると考えられている。化合物がシリコンである場合、シリコンは、成形基板の第 1 の型穴からの解放を助長する離型剤として機能し得る。本発明における使用に好適なそのような化合物の例は、これらに限定されないが、ビス ( 3 - アミノプロピル ) 末端ポリ ( ジメチルシロキサン ) およびポリカプロラクトン - ポリ ( ジメチルシロキサン ) を含む。

20

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の方法の実施形態によれば、基板の成形後、基板は、同じ型の第 2 の穴に導入される。このために、型は開放され、基板が第 2 の穴内に移送される。基板の移送は、様々な方法のいずれかにより行うことができる。好適な方法の具体例は、これらに限定されないが、ロータリーテーブル、回転プレート、摺動穴およびインデックスプレート、ならびに基板がコア上に維持される同等の方法による移送を含む。基板が移送のためにコア上に維持される場合、これは、その位置が移送後にもまた正確に画定されるという利点を有する。一方、基板が、例えば取扱いシステムの補助により 1 つの穴から取り出され、別の穴の中に置かれる基板の移送方法もまた好適である。

30

#### 【 0 0 2 5 】

本発明の方法の実施形態によれば、成形プラスチック基板をコーティングするために、基板を含有する第 2 の型穴にコーティング組成物が導入される。本発明の方法において利用されるコーティング組成物は、( i ) イソシアネート反応性基を含むポリマーと ; ( i i ) ポリイソシアネートとを含む。ある特定の実施形態において、コーティング組成物は、高固形分組成物であり、これは、本明細書において使用される場合、コーティング組成物が、組成物の総重量を基準として 1 0 w t . % 以下、例えば 2 w t . % 以下、1 w t . % 以下の揮発性材料 ( 例えば有機溶媒または水 ) を含むことを意味する。ある特定の実施形態において、組成物は、比較的低い粘度 ( この粘度は、本明細書において使用される場合、D I N E N I S O 3 2 1 9 / A 3 に従って測定され、回転粘度計 - V i s c o T e s t e r (登録商標) 5 5 0 ( T h e r m o H a a k e G m b H ) を使用して決定された場合の、1 2 , 0 0 0 m P a ・ s 以下の 2 3 における粘度を意味する )、1 5 . 4 ~ 1 6 . 6 % のヒドロキシル価 ( D I N 5 3 2 4 0 / 2 に従って測定 ) を有する 1 0 0 % 固形分組成物である。

40

50

## 【0026】

イソシアネート反応性基を含む好適なポリマーは、中でも、例えばポリマーポリオール、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、および/またはポリカーボネートポリオール等を含む。

## 【0027】

好適なポリエーテルポリオールは、限定されることなく、100から4,000g/モルの $M_n$ を有するものを含む。反復するエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド単位から形成されるポリエーテルポリオール、例えば35から100%のプロピレンオキシド単位、例えば50から100%のプロピレンオキシド単位の含量を有するもの等が時折使用される。これらは、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのランダムコポリマー、グラジエントコポリマー、または交互もしくはブロックコポリマーであってもよい。反復するプロピレンオキシドおよび/またはエチレンオキシド単位から得られる好適なポリエーテルポリオールは、市販されており、例えば、Bayer Material Science AG等から入手可能なもの(例えば、Desmophen(登録商標)3600Z、Desmophen(登録商標)1900U、Acclaim(登録商標)Polyol 2200、Acclaim(登録商標)Polyol 40001、Arcol(登録商標)Polyol 1004、Arcol(登録商標)Polyol 1010、Arcol(登録商標)Polyol 1030、Arcol(登録商標)Polyol 1070、Baycoll(登録商標)BD 1110、Bayfill(登録商標)VPPU 0789、Baygal(登録商標)K55、PET(登録商標)1004、Polyether(登録商標)S180等)を含む。

10

20

## 【0028】

本発明のある特定の実施形態において、ポリマーポリオールは、ポリエステルポリオール、例えば200から4,500g/モルの $M_n$ を有するものを含む。ある特定の実施形態において、ポリエステルポリオールは、700から50,000mPa・sの23における粘度、および200から800mg KOH/gのヒドロキシル価を有する。ある特定の実施形態において、ポリエステルポリオールは、2超、例えば3以上の平均ヒドロキシル官能価、および350から700mg KOH/g、例えば450から600mg/KOH/gの平均ヒドロキシル価、および1000から30000mPa・sの23における粘度を有する芳香族カルボン酸ポリエステルをベースとする。好適なポリエステルポリオールは、理解されるように、多価アルコールを化学量論的量の多価カルボン酸、カルボン酸無水物、ラクトン、または $C_1 \sim C_4$ アルコールのポリカルボン酸エステルと反応させることにより調製され得る。

30

## 【0029】

ある特定の実施形態において、ポリエステルポリオールは、任意選択で1種または複数の脂肪族または脂環式多価カルボン酸またはその誘導体との混合物としての、芳香族多価カルボン酸またはその無水物、エステル誘導体、 $\epsilon$ -カプロラクトンの1つまたは複数から得られる。

## 【0030】

ポリエステルポリオールの調製における使用に好適な、118から300g/モルの数平均分子量、および2超の平均カルボキシル官能価を有する好適な化合物は、これらに限定されないが、アジピン酸、無水フタル酸、およびイソフタル酸を含み、またはそれらの混合物が使用される。

40

## 【0031】

ポリエステルポリオールの調製のために、好適な多価アルコールは、いくつかの実施形態において、62~400g/モルの数平均分子量を有するもの、例えば1,2-エタンジオール、1,2および1,3-プロパンジオール、異性体ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、ならびにオクタンジオール、1,2および1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、4,4'-(1-メチルエチリデン)-ビスシクロヘキサノール、1,2,3-プロパントリオール

50

、1, 1, 1 - トリメチロールエタン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、2, 2 - (ビス(ヒドロキシメチル) - 1, 3 - プロパンジオールを含む。ある特定の実施形態において、多価アルコールは、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールおよび/またはトリメチロールプロパン、例えば1, 3 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコールおよび/またはトリメチロールプロパンを含む。ある特定の実施形態において、ポリエステルポリオールは、分岐ポリエステルポリオールを含み、その例は、Desmophen (登録商標) XP 2488 (Bayer Material Science LLC) である。

#### 【0032】

本発明のある特定の実施形態において、ポリマーポリオールは、脂肪族ポリカーボネートポリオール、例えばポリカーボネートジオール、例えば、200から5000グラム/モル、例えば150から4,500グラム/モル、300から2000グラム/モル、300から2,500グラム/モルまたは400から1000グラム/モルの $M_n$ 、および1.5から5、例えば1.7から3または1.9から2.5のヒドロキシル官能価を有するものを含む。そのようなポリカーボネートポリオールはまた、ある特定の実施形態において、DIN EN ISO 3219/A3に従って測定され、回転粘度計 - Viscometer (登録商標) 550 (Thermo Haake GmbH) を使用して決定された場合の、2000から30,000 mPa·s、例えば2500から16000 mPa·s もしくは3000から5000 mPa·s の23における粘度、15.4 ~ 16.6%のヒドロキシル含量 (DIN 53240/2に従って測定)、および/または、当該技術分野において十分理解されているように末端基分析により測定された場合の、40から300 mg KOH/グラム、例えば50から200 mg KOH/グラムもしくは100から200 mg KOH/グラムのヒドロキシル価を有する。

#### 【0033】

そのような脂肪族ポリカーボネートポリオールは、例えば、モノマージアルキルカーボネート、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートまたはジフェニルカーボネートと、少なくとも2.0のヒドロキシル官能価を有するポリオール、例えば1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、シクロヘキサジメチロール、トリメチロールプロパン、および/またはこれらのいずれかの混合物と - カプロラクトン等のラクトンとのトランエステル化により調製され得る。本発明のある特定の実施形態において、脂肪族ポリカーボネートポリオールは、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、またはそれらの2つ以上の混合物と - カプロラクトンとから調製される。例えば、Bayer Material Science AGからのDesmophen (登録商標) Cの種類、例えばDesmophen (登録商標) C1100またはDesmophen C2200等が、ポリカーボネートジオールとして使用され得る。

#### 【0034】

本発明のある特定の実施形態において、イソシアネート反応性基を含むポリマーは、(i) ポリエステルポリオール、例えば分岐ポリエステルポリオール、ならびに(ii) ポリカーボネートポリオール、例えばポリカーボネートジオール、例えばポリカーボネートポリエステルジオール、例えば1, 6 - ヘキサジオールおよび - カプロラクトンをベースとしたものを含む。ある特定の実施形態において、本発明の方法において使用されるコーティング組成物中の(i) および(ii) の重量比は、1:10から10:1、例えば1:5から5:1、1:4から4:1、1:3から3:1、1:2から2:1の範囲内であり、または、いくつかの場合においては、この比は1:1である。ある特定の実施形態において、イソシアネート反応性基を含むポリマー(または上述のような2種以上のそのようなポリマーの混合物)は、10,000 mPa·s以下、または、いくつかの場合においては9,000 mPa·s以下もしくは8,000 mPa·s以下等の、比較的

10

20

30

40

50

い 2 3 における粘度 (D I N E N I S O 3 2 1 9 / A . 3 に従って測定される) を有するように選択される。

【 0 0 3 5 】

示されたように、本発明の方法において使用されるコーティング組成物は、ポリイソシアネートをさらに含む。好適なポリイソシアネートは、芳香族、芳香脂肪族、脂肪族または脂環式ジ - および / またはポリイソシアネート、ならびにそれらの混合物を含む。ある特定の実施形態において、ポリイソシアネートは、式  $R(NCO)_2$  (式中、R は、4 から 1 2 個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素残基、6 から 1 5 個の炭素原子を有する脂環式炭化水素残基、6 から 1 5 個の炭素原子を有する芳香族炭化水素残基、または 7 から 1 5 個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素残基を表す) のジイソシアネートを含む。好適なジイソシアネートの具体例は、キシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 4 - ジイソシアナトブタン、1, 1 2 - ジイソシアナトドデカン、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 3, 3 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルジイソシアネート、1 - ジイソシアナト - 3, 3, 5 - トリメチル - 5 - イソシアナトメチルシクロヘキサン - e (イソホロンジイソシアネート)、1, 4 - フェレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、2, 4' - または 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、, , ' , ' - テトラメチル - m - または - p - キシリレンジイソシアネート、およびトリフェニルメタン 4, 4' , 4' ' - トリイソシアネート、ならびにそれらの混合物を含む。モノマートリイソシアネート、例えば 4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタメチレンジイソシアネートもまた好適である。

10

20

【 0 0 3 6 】

イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン、ウレタン、ビウレット、アロファネート、ウレチジオンおよび / またはカルボジイミド基を含有するポリイソシアネート付加物もまた、本発明の方法において使用されるコーティング組成物における使用に好適である。そのようなポリイソシアネートは、3 以上のイソシアネート官能価を有してもよく、また、例えば、ジイソシアネートの三量化もしくはオリゴマー化により、またはジイソシアネートとヒドロキシルもしくはアミン基を含有する多官能性化合物との反応により調製され得る。1 つの具体的実施形態において、ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートであり、これは、米国特許第 4, 3 2 4, 8 7 9 号、3 段目の第 5 行から 6 段目の第 4 7 行に従って調製することができ、この引用部分は、参照により本明細書に組み込まれる。

30

【 0 0 3 7 】

本発明のある特定の実施形態において、コーティング組成物は、D I N E N I S O 3 2 1 9 / A 3 に従って測定され、回転粘度計 - V i s c o T e s t e r (登録商標) 5 5 0 (T h e r m o H a a k e G m b H) を使用して決定された場合の、2 0 0 0 m P a · s 未満、例えば 1 5 0 0 m P a · s 未満、または、いくつかの場合においては 8 0 0 から 1 4 0 0 m P a · s の 2 3 および 1 0 0 % 固形分における粘度 ; 8 . 0 から 2 7 . 0 w t . %、例えば 1 4 . 0 ~ 2 4 . 0 w t . % または 2 2 . 5 ~ 2 3 . 5 % のイソシアネート基含量 (D I N E N I S O 1 1 9 0 9 に従う) ; 2 . 0 から 6 . 0、例えば 2 . 3 から 5 . 0 または 2 . 8 から 3 . 2 の N C O 計算官能価 ; ならびに 1 w t . % 未満、例えば 0 . 5 w t . % 未満のモノマージイソシアネートの含量を有する低粘度ポリイソシアネートを含む。

40

【 0 0 3 8 】

これらのポリイソシアネートの例は、反応混合物が 4 2 から 4 5、例えば 4 2 . 5 から 4 4 . 5 w t . % の N C O 含量を有するまでヘキサメチレンジイソシアネートを三量化し、その後反応を停止させて未反応ヘキサメチレンジイソシアネートを 0 . 5 w t . % 未満の残留含量まで蒸留により除去することによって調製される、イソシアヌレート基含有ポ

50

リイソシアネート；イソシアヌレート基含有ポリイソシアネートと混合して存在してもよいウレトジオン基含有ポリイソシアネート；米国特許第3,124,605号；米国特許第3,358,010号；米国特許第3,903,126号；および米国特許第3,903,127号に開示されているプロセスに従って調製され得るビウレット基含有ポリイソシアネート；米国特許第5,124,427号、米国特許第5,208,334号および米国特許第5,235,018号に記載のプロセスに従って調製され得るイソシアヌレートおよびアロファネート基含有ポリイソシアネート；ならびに、DE-A19611849に記載のような特殊フッ素含有触媒の存在下で調製され得るイミノオキサジアジンジオンおよび任意選択でイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを含む。

#### 【0039】

環式および/または直鎖ポリイソシアネート分子が有用に使用され得る。耐候性の改善および黄変の軽減のために、イソシアネート成分の(1または複数の)ポリイソシアネートは、典型的には脂肪族である。

#### 【0040】

本発明のある特定の実施形態において、ポリイソシアネートは、ビウレット基を含有するポリイソシアネート、例えば、Bayer Material Science LLCからDesmodur(登録商標)N-100の商品名で入手可能なヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のビウレット付加物、イソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート、例えば、Bayer Material Science LLCからDesmodur(登録商標)N-3300の商品名で入手可能なもの、および/またはウレタン基、ウレトジオン基、カルボジイミド基、アロファネート基等を含有するポリイソシアネートを含むか、または、いくつかの場合においては、本質的にそれらからなる、もしくはそれらからなる。これらの誘導体は、ポリマーである、非常に低い蒸気圧を示す、およびイソシアネートモノマーを実質的に含まないことから好ましい。

#### 【0041】

ポリイソシアネートとヒドロキシ基含有材料との予備反応は、ポリイソシアネート単独よりも高い分子量および低いイソシアネート含量を有する修飾ポリイソシアネートをもたらず。これはしばしば、修飾ポリイソシアネートにおけるより高い粘度をもたらず。多くの場合、修飾ポリイソシアネートの粘度が低いこと、例えば、25 から70 の範囲の温度でBrookfield粘度が約10,000cps未満、例えば5,000cps未満、または、いくつかの場合においては4,000cps未満であるものが望ましい。例示的なそのようなポリイソシアネートは、25 で800~1400mPa·sの粘度を有する、Bayer Material Science LLCからDesmodur(登録商標)N-3600の商品名で市販されているものを含む。

#### 【0042】

ある特定の実施形態において、本発明の方法において使用されるコーティング組成物を形成する際に、イソシアネート反応性基を含む(1または複数の)ポリマー、例えば以前に言及された(1または複数の)ポリオール、および(1または複数の)ポリイソシアネートは、コーティング組成物が、0.8から3.0:1、例えば0.8から2.0:1、または、いくつかの場合においては1:1から1.8:1もしくは1:1から1.5:1のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の比を有するような相対量で組み合わせられる。いくつかの実施形態において、この比は、1.2:1超、例えば少なくとも1.3:1および/または最大1.4:1である。実際に、現在、本発明の方法において使用される高温および高圧硬化条件下において、イソシアネート反応性基、例えばヒドロキシル基の全て、または実質的に全てが、水分への曝露により硬化するか、またはアロホネート基を形成し、それによりコーティング組成物のより完全な硬化を提供するため、イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基のそのような「過剰の指数付け」は、コーティング組成物が硬化した後にコーティングされた成形基板が重力のみにより、または吸引力のみにより第2の型穴から離型する能力に大きく寄与し得ると考えられている。

#### 【0043】

10

20

30

40

50

ある特定の実施形態において、本発明のプロセスにおいて使用されるコーティング組成物は、イソシアネート反応性基、例えばヒドロキシル基と、イソシアネート基との間の反応のための触媒をさらに含む。好適なそのような触媒は、金属および非金属触媒を含み、その具体例は、これらに限定されないが、アミン触媒、例えば1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)またはトリエタノールアミン、ならびにルイス酸化合物、例えばジラウリン酸ジブチルスズ、オクタン酸鉛、オクタン酸スズ、チタンおよびジルコニウム錯体、カドミウム化合物、ビスマス化合物、例えばネオデカン酸ビスマスおよび鉄化合物を含む。ある特定の実施形態において、触媒は、コーティング組成物中に、組成物の全固形分含量を基準として1.0wt.%以下の量で存在する。

10

**【0044】**

ある特定の実施形態において、本発明のコーティング組成物はシリコンを含み、これは現在、コーティング組成物中の内部離型剤として機能し、それによって、型が開放された際に、硬化したコーティングが重力のみにより、または吸引力のみにより第2の型穴から解放されるのを促進し得ると考えられている。

**【0045】**

実際に、驚くべきことに、ポリエーテル修飾シリコン化合物は、型が開放された際に、コーティングされた成形基板が重力のみにより、または吸引力のみにより第2の型穴から解放される可能性を高める傾向があるため、本発明の方法における使用に特に好適であることが判明している。

20

**【0046】**

本発明における使用に好適なポリエーテル修飾シリコンの例は、ポリエーテル鎖がポリシロキサンの端部および/または側鎖に含まれる化合物を含み、また、異なる有機基もまたポリシロキサン内に含まれる共修飾ケイ素化合物も含む。また、ポリエーテル修飾シリコンが分子内に(メタ)アクリロイル基を含むことも可能である。

**【0047】**

本発明における使用に好適なポリエーテル修飾シリコン化合物の例は、これに限定されないが、BYK(登録商標)シリコン、例えば、これに限定されないが、BYK(登録商標)-377を含み、これは、BYK USA Inc.からの溶媒不含ポリエーテル修飾ヒドロキシル官能性ポリジメチルシロキサンである。

30

**【0048】**

本発明における使用に好適な他の内部離型剤の例は、ポリエステル鎖がポリシロキサンの端部および/または側鎖に含まれるポリエステル修飾シリコン化合物を含み、また、異なる有機基もまた共にポリシロキサン内に含まれる共修飾ケイ素化合物も含む。また、ポリエステル修飾シリコンが分子内に(メタ)アクリロイル基を含むことも可能である。

**【0049】**

本発明における使用に好適なポリエステル修飾シリコン化合物の例は、これに限定されないが、BYK(登録商標)シリコン、例えば、これに限定されないが、BYK-370を含み、これは、BYK USA Inc.からの、キシレン、アルキルベンゼン、シクロヘキサノン、およびモノフェニルグリコール中の75%固形分含量のポリエステル修飾ヒドロキシル官能性ポリジメチルシロキサンの溶液である。

40

**【0050】**

本発明の方法において使用されるコーティング組成物のある特定の実施形態において、上述のシリコン等の内部離型剤は、コーティング組成物の総重量を基準として0.1から5重量%、例えば0.1から1.0重量パーセントの量で組成物中に存在する。本発明のある特定の実施形態において、内部離型剤は、極性および分散性成分を含む全固体表面エネルギーが、Owens Wendt手順に従い前進角を使用して計算され、試料が表面保護なしで互いにスタックされ、分析前に塵を除去するために表面が軽くブラッシングされるRame-Hartゴニオメータを使用して測定した場合、30ダイン/cm以下

50

、例えば25ダイン/cm以下の表面張力を有する硬化したコーティングを提供するのに十分な量で組成物中に存在する。

【0051】

本発明の方法において使用されるコーティング組成物は、塗料技術における任意の慣例的な補助剤および添加剤、例えば消泡剤、増粘剤、顔料、分散補助剤、触媒、皮張り防止剤、沈降防止剤または乳化剤等を含んでもよい。

【0052】

以前に示されたように、本発明の方法において、コーティング組成物は、成形プラスチック基板をコーティングするために、基板を含有する第2の型穴に導入され、組成物は、第2の型穴内で、高圧および高温の硬化条件下で硬化される。2成分コーティング組成物、特に、十分な量の硬化触媒の存在に起因してポットライフが短いものが使用される場合、これらの成分は、ポットライフおよび設備技術に依存して、射出ノズル内、例えば高圧向流混合ヘッド内、または供給ライン内で、スタティックミキサ、またはダイナミックミキサで補助された能動的混合により、完全に混合され得る。例えば任意の硬化触媒が存在しない、または硬化触媒の量が十分に少ないことによりポットライフが長い場合、2成分の混合はまた、設備の外で行われてもよく、混合は、1成分系のように処理されてもよい。この場合、例えば、処理時間は、射出前に成分を冷却することにより長期化されてもよく、また第2の穴内の型温度を増加させることにより、短い反応時間が達成され得る。

10

【0053】

本発明の実施形態において、コーティングステップは、加圧下で行われる。これは、成形プラスチック基板へのコーティング組成物の塗布が、加圧下で行われることを意味する。ある特定の実施形態において、コーティングは、基板の表面と、穴の内壁との間のギャップに、加圧下でコーティング組成物を射出することにより塗布される。圧力は、クランプ（以下でより詳細に説明される）等の外部圧力デバイスにより加圧された穴が、コーティング組成物のポットライフが終わりに達する前に充填されるのに十分高い。同時に、圧力は、コーティング組成物のフローフロントにおける気泡の形成を防止する。

20

【0054】

コーティング組成物の硬化もまた加圧下で行われる。本発明に関連して、コーティング組成物の硬化は、型の開放時、型が開放された際にコーティングされた成形基板が重力のみ、または吸引力のみにより型から解放される、すなわち離型するように、十分な程度までコーティングが硬化したことを意味する。硬化時間の最後に、穴内の圧力は、周囲圧力まで降下していてもよい。

30

【0055】

実際に、現在、驚くべきことに、第2の型穴の開放時、型が開放された際にコーティングされた成形プラスチック基板が重力のみ、またはせいぜい吸引力のみにより、およびコーティングされた成形基板を穴から取り出すのにいかなる追加的な力または労力も必要とせず、第2の型の内側表面から解放される、すなわち離型する、インモールドコーティングプロセスを実行する能力に、いくつかの因子が寄与すると考えられている。特に、現在、型温度、外部型圧力、硬化時間、コーティングの組成自体（上述のような内部離型剤の存在、および前述のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の比を含む）、ならびに後述の外部離型剤の存在のそれぞれの組合せが、コーティング組成物が硬化して型が開放された後にコーティングされた成形基板が重力のみ、または吸引力のみにより第2の型穴から離型する能力に大きく寄与し得ると考えられている。

40

【0056】

より具体的には、いかなる理論にも束縛されないが、現在、本発明の方法において、コーティング組成（上述のような内部離型剤の存在、および前述のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の比を含む）、ならびに、使用される硬化時間、型温度および外部型圧力の選択された組合せが、硬化したコーティングにおけるポリウレタン鎖の尿素基がコーティング中で互いに架橋し、それによりポリウレタンポリマーネットワークの架橋密度を増加させるように選択されると考えられている。現在、このポリウレタン鎖の架

50

橋は、型が開放された際の硬化したコーティングにおける遊離尿素基の含量を分析することにより測定され得ると考えられている。

【0057】

以前に示されたように、本発明の方法のある特定の実施形態において、コーティング組成物は、第2の型穴に射出される。第2の型穴は、コーティング層が所望により基板の表面全体にわたり同じ厚さであるように、任意の所望のデザインであってもよい。他の場合において、所望により、穴は、コーティング層が基板の様々な領域において異なる厚さであるような形状であってもよい。いくつかの場合において、第2の型穴は、テクスチャ化された表面を有してもよく、またはコーティングに含まれることが求められる所望のデザインもしくはロゴを有してもよい。このようにして、基板の任意の点で所望のコーティング層厚が達成され得る。本発明のある特定の実施形態において、外部離型剤は、穴の一方または両方の表面上に存在する。特に、無電解ニッケルおよびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含むコーティングが、本発明の方法における外部離型剤として特に好適であることが判明している。そのようなコーティングは、Poly-Plating, Inc. から Poly-Ond (登録商標) の商品名で市販されている。本発明のある特定の実施形態において、型穴は、生成されるコーティング層の乾燥フィルム厚が0.02から10ミリメートル、例えば0.02から0.3ミリメートルであるように設計される。

10

【0058】

第2の型穴へのコーティング組成物の射出は、成形基板の表面と型内壁との間のギャップがコーティング組成物により完全に充填されるように、1つまたは複数のノズルを介して穴に組成物を射出することにより達成され得る。コーティング組成物の最適な射出のために、射出点の数および位置が、当業者に知られた様式で適切に選択され得る。ある特定の実施形態において、第2の型穴は、穴内に存在する空気の制御された排除、および射出中の分割線または通気チャネルを介したその除去を提供するように設計される。このために、既知の計算プログラムが使用され得る。コーティング組成物の射出のための湯口デザインは、例えば、RIM成型品の製造に関して先行技術から知られている湯口の変形例に従ってもよい。

20

【0059】

ある特定の実施形態において、コーティングは、1個取りでのRIMプロセスにより行われる。これは、2成分系のコーティング組成物の2つの成分が、穴への射出直前にのみ組み合わせられるという利点を有する。ある特定の実施形態において、これは、イソシアネート反応性樹脂(上述の通り)を含む成分およびポリイソシアネート(上述の通り)を含む成分を、RIM設備から衝突混合ヘッド内に供給することにより達成され、そこで成分が混合されてから第2の型穴に射出される。本発明のある特定の実施形態において、混合物は、15~20グラム/秒の流速、2500から2800 psi (176から197 kg/cm<sup>2</sup>、172~193 パール)のライン圧力、および120~125 °F (49~52)の温度で、第2の型穴に射出される。典型的には、そのような圧力を達成するために、成分のそれぞれが、例えば1.0 μm以下等の直径を有する小径オリフィスを通して衝突混合ヘッドに供給される。

30

【0060】

コーティング組成物は、第2の型穴内に入れられると、高い温度および外部型圧力の硬化条件に曝露される。

40

【0061】

本発明における使用に好適な型温度は、例えば、62から105、例えば75から105の範囲であることが判明している。本明細書において使用される場合、「外部型圧力」は、(第2の穴が配置されている)型の対向面が互いに押し付けられる際の、型の対向面に対して印加される外部印加圧力を意味する。そのような圧力の源は、クランプ、ラム、または別のデバイスであってもよい。現在、驚くべきことに、この外部圧力は、本発明の重要な特徴(本明細書に記載の他の因子、例えば第2の穴の型温度、硬化時間およびコーティング組成自体と相互作用する)であると考えられている。ある特定の実施形態に

50

において、外部型圧力は、少なくとも  $100 \text{ kg/mm}^2$  (9807 パール)、例えば少なくとも  $110$  (10787 パール)、または少なくとも  $120 \text{ kg/mm}^2$  (11768 パール) である。これらの実施形態のいくつかにおいて、外部型圧力は、 $200 \text{ kg/mm}^2$  (19613 パール) 以下、例えば  $180$  (17652 パール) 以下、または  $160 \text{ kg/mm}^2$  (15691 パール) 以下である。ある特定の実施形態において、外部型圧力は、コーティング硬化プロセスを通して比較的一定に維持される。ある特定の実施形態において、反応時間、すなわち硬化時間は、少なくとも  $60$  秒、例えば少なくとも  $70$  秒である。これらの実施形態のいくつかにおいて、硬化時間は、 $120$  秒以内である。

#### 【0062】

理解されるように、本発明によるプロセスはまた、3つ以上の穴を有する型においても行うことができる。したがって、例えば、任意選択で特定の特性を有するさらなるコーティング層が、その独自の穴に各コーティング層を適用することにより塗布され得る。さらに、それぞれの1つの穴内で並行していくつかの成形プラスチック基板を生成し、次いで、1つの穴内で連続して、またはそれぞれの1つの穴内で並行してこれらをコーティングすることが可能である。

10

#### 【0063】

本発明による方法は、先行技術と比較して重要な利点を提供する。特に、コーティング組成物および硬化条件(型温度、外部型圧力、および硬化時間)の適切な選択により、第2の型穴が開放された際に、成形プラスチック部品が重力のみにより、または吸引力のみにより第2の型から解放される、すなわち離型するように、成形プラスチック部品上に十分に硬化したコーティングを提供することが可能であることが観察されている。換言すれば、成形基板の変形または他の損傷の可能性のリスクに曝すのに十分な外力を使用して、第2の型穴の内部表面からコーティングされた成形基板を引き出す必要がない。

20

#### 【0064】

本発明による型の射出成形デバイスは、型の第1の穴内での射出成形を用いた熱可塑性物質または熱硬化性物質からの基板の製造に役立つ。好適な射出成形デバイスは、当業者に知られている。好適な射出成形デバイスは、基板の処理のための可塑化ユニット、ならびに型の移動、開放および閉鎖運動を担う閉鎖ユニット、温度制御装置、ならびに任意選択で基板の乾燥装置を備える、標準的な射出成形機構造を含む。

#### 【0065】

本発明による型内の第2の穴に接続されたコーティング射出デバイスは、基板のコーティングに役立つ。好適なコーティング射出デバイスは、個々の成分用の1つまたは複数の貯蔵容器、攪拌器、供給ポンプ、温度を確立するための温度制御デバイス、供給ライン、および任意選択で2つ以上のコーティング成分を混合するための混合デバイス、例えば高圧対向噴流混合用の混合ヘッドを含んでもよい。

30

#### 【0066】

本発明の方法により製造されたコーティングされた成形プラスチック基板は、例えば、自動車内装部品、例えばピラーライニング、トリム、グローブボックスカバー、覆い、ライトシェード、計器パネル、空気供給システムの部品等、ならびに工業的に製造されたプラスチック部品、例えば電装品、携帯電話および家庭用品の筐体等に好適である。

40

#### 【0067】

上記説明により理解されるように、本発明の実施形態は、インモールドコーティングのための方法であって、(a) 少なくとも2つの穴を備える型の第1の型穴内でプラスチック基板を成形し、成形プラスチック基板を形成するステップと；(b) 成形プラスチック基板を、型の第2の型穴に導入するステップと；(c) 成形プラスチック基板をコーティングするために、基板を含有する第2の型穴にコーティング組成物を導入するステップであって、コーティング組成物が、(i) イソシアネート反応性基を含むポリマーと；(ii) ポリイソシアネートとを含むステップと；(d) 第2の型穴内で、 $62 \sim 105$  の型温度および少なくとも  $100 \text{ kg/mm}^2$  の外部型圧力で少なくとも  $60$  秒の期間、組成物を硬化させるステップと；(e) 型穴を開放し、コーティングされた成形基板が、重

50

力のみにより、または吸引力のみにより第2の型穴から解放されるステップとを含む方法に関する。

【0068】

本発明の実施形態は、前段落の方法に関し、型穴の表面は、同じまたは異なる材料、例えばガラス、セラミック、プラスチック、金属または合金等から生成されてもよい。

【0069】

本発明の実施形態は、前の2段落のいずれかの方法に関し、第1の型穴内で基板を成形するステップは、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、反応射出成形(RIM)または発泡により行われる。

【0070】

本発明の実施形態はまた、前の3段落のいずれかの方法に関し、基板は、熱可塑性および/または熱硬化性プラスチック、例えばポリカーボネート、ポリエステル、例えばポリブチレンテレフタレートもしくはポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(アクリロニトリル-co-ブタジエン-co-スチレン)、ポリ(アクリロニトリル-co-スチレン-co-アクリル酸エステル)、ポリ(スチレン-アクリロニトリル)、ポリオキシメチレン、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンオキシド、ポリメチルメタクリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、またはそれらのブレンド、例えばPPO/PA、PPO/PS、もしくはPC/ABSブレンドを含む。

【0071】

いくつかの実施形態において、本発明は、前の4段落のいずれかの方法に関し、第1の型穴内で基板を成形するステップは、イソシアネート反応性官能基、例えばチオール、アミン、および/またはヒドロキシル基を有するシリコン、例えばビス(3-アミノプロピル)末端ポリ(ジメチルシロキサン)および/またはポリカプロラクトン-ポリ(ジメチルシロキサン)等の化合物の存在下で行われる。

【0072】

本発明の実施形態は、前の5段落のいずれかの方法に関し、コーティング組成物は、組成物の総重量を基準として10wt.%以下、例えば2wt.%以下、1wt.%以下の揮発性材料(例えば有機溶媒または水)を含むか、または100%固形分組成物である。

【0073】

ある特定の実施形態において、本発明は、上の6段落のいずれかの方法に関し、コーティング組成物は、DIN EN ISO 3219/A3に従って測定され、回転粘度計-Visco Tester(登録商標)550(Thermo Haake GmbH)を使用して決定された場合の、12,000mPa·s以下の23における粘度、15.4~16.6%のヒドロキシル含量(DIN 53240/2に従って測定)を有する。

【0074】

本発明の実施形態は、前の7段落のいずれかの方法に関し、イソシアネート反応性基を含むポリマーは、(i)ポリエステルポリオール、例えば芳香族分岐ポリエステルポリオール、例えば200から4,500g/モルの $M_n$ 、700から50,000mPa·sの23における粘度、200から800mg KOH/gのヒドロキシル価、2超、例えば3以上の平均ヒドロキシル官能価、350から700mg KOH/g、例えば450から600mg KOH/gの平均ヒドロキシル価、および/または1000から3000mPa·sの23における粘度を有するもの；ならびに(ii)脂肪族ポリカーボネートポリオール、例えばポリカーボネートジオール、例えば200から5000グラム/モル、例えば150から4,500グラム/モル、300から2000グラム/モル、300から2,500グラム/モルもしくは400から1000グラム/モルの $M_n$ 、1.5から5、例えば1.7から3もしくは1/9から2.5のヒドロキシル官能価、DIN EN ISO 3219/A3に従って測定され、回転粘度計-Visco Tester(登録商標)550(Thermo Haake GmbH)を使用して決定された

10

20

30

40

50

場合の、2000から30,000 mPa・s、例えば2500から16000 mPa・sもしくは3000から5000 mPa・sの23における粘度、15.4~16.6%のヒドロキシル含量(DIN 53 240/2に従って測定)、および/または、当該技術分野において十分理解されているように末端基分析により測定された場合の、40から300 mg KOH/グラム、例えば50から200 mg KOH/グラムもしくは100から200 mg KOH/グラムのヒドロキシル価を有するものを含み、いくつかの実施形態において、本発明の方法において使用されるコーティング組成物中の(i)および(ii)の重量比は、1:10から10:1、例えば1:5から5:1、1:4から4:1、1:3から3:1、1:2から2:1の範囲内であり、または、いくつかの場合においては、この比は1:1である。

10

**【0075】**

ある特定の実施形態において、本発明は、前の8段落のいずれかの方法に関し、ポリイソシアネートは、イソシアヌレート、イミノオキサジアジンジオン、ウレタン、ピウレット、アロファネート、ウレチジオンおよび/またはカルボジイミド基を含有するポリイソシアネート付加物、例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を含み、DIN EN ISO 3219/A3に従って測定され、回転粘度計-Visco Tester(登録商標)550(Thermo Haake GmbH)を使用して決定された場合の、2000 mPa・s未満、例えば1500 mPa・s未満、もしくは、いくつかの場合においては800から1400 mPa・sの23および100%固形分における粘度;8.0から27.0 wt. %、例えば14.0~24.0 wt. %もしくは22.5~23.5%のイソシアネート基含量(DIN EN ISO 11909に従う);2.0から6.0、例えば2.3から5.0もしくは2.8から3.2のNCO計算官能価;ならびに/または1 wt. %未満、例えば0.5 wt. %未満のモノマーイソシアネートの含量を有する低粘度ポリイソシアネートを含む。

20

**【0076】**

本発明の実施形態はまた、前の9段落のいずれかの方法に関し、イソシアネート反応性基を含む(1または複数の)ポリマーおよび(1または複数の)ポリイソシアネートは、コーティング組成物が、0.8から3.0:1、例えば0.8から2.0:1、1:1から1.8:1、1:1から1.5:1、1.2超:1、少なくとも1.3:1、および/または最大1.4:1のイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の比を有する

30

**【0077】**

ある特定の実施形態において、本発明は、前の10段落のいずれかの方法に関し、組成物は、シリコン、例えばコーティング組成物の総重量を基準として0.1から5重量%、例えば0.1から1.0重量パーセントの量で組成物中に存在し得、また極性および分散性成分を含む全固体表面エネルギーが、Owens Wendt手順に従い前進角を使用して計算され、試料が表面保護なしで互いにスタックされ、分析前に塵を除去するために表面が軽くブラッシングされるRame-Hartゴニオメータを使用して測定した場合、30ダイン/cm以下、例えば25ダイン/cm以下の表面張力を有する硬化したコーティングを提供するのに十分な量で組成物中に存在し得る、ポリエーテル修飾シリコンをさらに含む。

40

**【0078】**

本発明の実施形態はまた、前の11段落のいずれかの方法に関し、第2の型穴の表面上に外部離型剤が存在し、外部離型剤は、無電解ニッケルおよびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含むコーティングを含む。

**【0079】**

ある特定の実施形態において、本発明は、前の12段落のいずれかの方法に関し、コーティングは、75から105の型温度で、ならびに/あるいは少なくとも110(10787パール)、もしくは少なくとも120 kg/mm<sup>2</sup>(11768パール)、および/または200 kg/mm<sup>2</sup>(19613パール)以下、例えば180(17652パー

50

ル)以下もしくは $160\text{ kg/mm}^2$ (15691パール)以下の外部型圧力で、ならびに/あるいは少なくとも70秒の期間硬化される。

【0080】

[実施例]

[実施例1]

表1に列挙された構成成分および量を使用して、コーティング組成物を調製した。それぞれの場合において、Desmophen(登録商標)ポリオールを高速分散機内で約2000rpmでブレンドすることにより、成分Iを調製した。成分Iの残りの構成成分を別個に秤量し、混合中のポリオールに直接添加した。約15分間の混合後、成分Iをパッケージ化した。

10

【表1】

表1

構成成分	実施例1A		実施例1B	
	重量パーセント	体積パーセント	重量パーセント	体積パーセント
成分1				
Desmophen(登録商標)XP 2488 <sup>1</sup>	23.90	24.25	23.98	24.28
Desmophen(登録商標)C 1100 <sup>2</sup>	23.90	24.62	23.98	24.73
Dabco(登録商標)T-12 <sup>3</sup>	0.53	0.63	0.53	0.59
BYK(登録商標)-377 <sup>4</sup>	0.32	0.38	--	--
FC 983 <sup>5</sup>	0.21	0.25	0.21	0.24
成分2				
Desmodur(登録商標)N-3600 <sup>6</sup>	51.13	50.00	51.29	50.16
計算配合物データ				
重量%固形分	100%		100%	
体積%固形分	100%		100%	
NCO:OH	1.02:1		1.02:1	
混合比(体積)	1.00:1		0.99:1	
VOC	0		0	

20

30

<sup>1</sup> 分岐イソブチル酸含有ポリエステルポリオール(供給形態は溶媒不含軽質液体)、OH価528、OH等価重量約106、23°Cにおける粘度12,000~14,500mPa·s(DIN EN ISO 3219/A3に従って測定され、回転粘度計-Visco Tester(登録商標)550(Thermo Haake GmbH)を使用して決定)、ヒドロキシル含量15.4~16.6%(DIN 53 240/2に従って測定)、酸価≤4.0mgKOH/グラム(DIN EN ISO 2114に従って測定)、Bayer MaterialScience LLC

<sup>2</sup> 1,6-ヘキサジオールおよびε-カプロラク톤をベースとした直鎖脂肪族ポリカーボネートポリエステル（供給形態は溶媒不含）、Mnは約1,000（OH等価重量約500）、ヒドロキシル含量3.0から3.6%（DIN 53 240/2に従って測定）、ヒドロキシル価約110mgKOH/gおよび23°Cにおける粘度1,900~4,500mPa·s（DIN EN ISO 3219/A3に従って測定され、回転粘度計-Visco Tester（登録商標）550（Thermo Haake GmbH）を使用して決定され、DIN EN ISO 3219/A.3に従って測定）、Bayer MaterialScience LLC.

<sup>3</sup> シラウリン酸ジブチルス（DBTDL）触媒、Air Products and Chemicals, Inc.

<sup>4</sup> ポリエーテル修飾ポリシメチルシロキサン、BYK USA Inc.

<sup>5</sup> 消泡剤、Enterprise Specialty Products Inc.

<sup>6</sup> イソシアレート基を含有し、ヘキサメチレンジイソシアネートをベースとした溶媒不含低粘度疎水性ポリイソシアネート、平均NCO等価重量183、NCO含量22.5~23.5%（DIN EN ISO 11909に従う）、および25°Cにおける粘度800から1400mPa·s（DIN EN ISO 3219/A3に従い、回転粘度計-Visco Tester（登録商標）550（Thermo Haake GmbH）を使用して決定）、およびNCO官能性3.1（GPC測定により決定される）、NCO含量および数平均分子量から計算）、Bayer MaterialScience AG

10

## 【0081】

### [実施例2]

195.5cm<sup>2</sup>の投影面積を有するインモールドコーティングされたプラスチック基板を、射出成形機において、2つの穴（プラスチック基板を成形するための第1の型穴、およびRIM設備に連結された成形プラスチック基板をインモールドコーティングするための第2の型穴）を有する射出型内で製造した。それぞれの場合において、成形プラスチック基板は、長方形のブランクの形態であり、基板成形物の壁厚は約3ミリメートルであり、コーティング乾燥フィルム厚は0.1から1ミリメートルであった。

20

## 【0082】

それぞれの場合において、成形プラスチック基板は、第1のステップにおいて製造された。このために、PC+ABSブレンド（Bayer Material Science AGからのBayblend（登録商標）T85SG）の顆粒を射出成形シリンダ内で溶融した。溶融操作後、溶融熱可塑性物質を、閉鎖された型の第1の型穴に、165~200°F（74~93°C）の型設定温度、および200トン/in<sup>2</sup>（315kg/mm<sup>2</sup>、30888パール）の外部クランプ圧力で射出した。約45秒の保持および冷却時間が経過した後、型を開放した。この間、製造された基板は、射出成形型のエジェクタ側に保持され、スライドにより型コアと一緒に第2の型穴内に移動された。いくつかの例において、表2に示されるように、第2の型穴を、無電解ニッケルおよびポリテトラフルオロエチレン（Poly-Plating, Inc.からのPoly-Ond（登録商標））のコーティングで事前にコーティングした。基板が第2の型穴内に位置付けられたら、射出成形型を再び閉鎖し、外部クランプ圧力（表2に記載の量）を印加し、溶媒不含コーティング組成物（表2に記載の通り）を第2の型穴に射出した。コーティング組成物の成分Iおよび成分IIをRIM設備から衝突混合ヘッドに供給し、そこで混合してから、15~20グラム/秒の流速、2500から2800psi（176から197kg/cm<sup>2</sup>、172~193パール）のライン圧力、および120~125°F（49~52°C）の温度で射出した。成分Iは、RIM設備から0.00032インチ（8.1μm）の直径を有するオリフィスを通して供給し、成分IIは、RIM設備から0.00028インチ（7.1μm）の直径を有するオリフィスを通して供給した。第2の型穴内での75秒の反応時間が経過した後、型を開放し、型が開放された際に、コーティングされた成形基板が重力のみにより第2の型穴から解放されたか、すなわち離型したかどうかに関して決定した。これらの例において、表2に示されるように、外部型クランプ圧力、およびコーティング側の第2の型穴の型表面温度を変化させた。その結果を表2に記載する。

30

40

【表 2】

表2

例	型温度	外部型クランプ 圧力	コーティング型 上の Poly-Ond (登録商標) コーティング	コーティング例	結果 <sup>7</sup>
2A	104.4 °C	157.5 kg/mm <sup>2</sup> (15445ハール)	あり	1A	合格
2B	104.4 °C	110.2 kg/mm <sup>2</sup> (10807ハール)	あり	1A	合格
2C	104.4 °C	157.5 kg/mm <sup>2</sup> (15445ハール)	あり	1B	合格
2D	104.4 °C	110.2 kg/mm <sup>2</sup> (10807ハール)	あり	1B	合格
2E	76.7 °C	157.5 kg/mm <sup>2</sup> (15445ハール)	あり	1A	合格
2F	76.7 °C	110.2 kg/mm <sup>2</sup> (10807ハール)	あり	1A	不合格
2G	76.7 °C	157.5 kg/mm <sup>2</sup> (15445ハール)	なし	1B	不合格
2H	76.7 °C	110.2 kg/mm <sup>2</sup> (10807ハール)	なし	1B	不合格

10

20

30

表2(続き)

例	型温度	外部型クランプ 圧力	コーティング型 上の Poly-Ond (登録商標) コーティング	コーティング例	結果 <sup>7</sup>
2I	76.7 °C	157.5 kg/mm <sup>2</sup> (15445ハール)	なし	1A	合格
2J	76.7 °C	110.2 kg/mm <sup>2</sup> (10807ハール)	なし	1A	不合格
2K	104.4 °C	157.5 kg/mm <sup>2</sup> (15445ハール)	なし	1B	不合格
2L	104.4 °C	110.2 kg/mm <sup>2</sup> (10807ハール)	なし	1B	不合格

<sup>7</sup>「合格」は、型が開放された際に、コーティングされた基板が重力により（触れられずに）第2の型から解放された、すなわち離型したことを意味する。「不合格」は、コーティングされた基板が、「合格」に必要なように第2の型から解放されなかったことを意味する。

【 0 0 8 3 】

[ 実施例 3 ]

表 3 に列挙された構成成分および量を使用して、コーティング組成物を調製した。成分 I は、実施例 1 において上述された様式で調製した。

10

20

30

【表 3】

表3

構成成分	実施例3	
	重量パーセント	体積パーセント
成分1		
Desmophen(登録商標)XP 2488 <sup>1</sup>	20.98	21.35
Desmophen(登録商標)C 1100 <sup>2</sup>	20.98	21.68
Dabco(登録商標)T-12 <sup>3</sup>	0.47	0.55
BYK(登録商標)-377 <sup>4</sup>	0.28	0.33
FC 983 <sup>5</sup>	0.19	0.22
成分2		
Desmodur(登録商標)N-3600 <sup>6</sup>	57.11	55.97
計算配合物データ		
重量%固形分	100 %	
体積%固形分	100 %	
NCO:OH	1.3:1	
混合比(体積)	0.79:1	
VOC	0	

【0084】

[実施例4]

195.5 cm<sup>2</sup>の投影面積を有するインモールドコーティングされたプラスチック基板を、射出成形機において、2つの穴(プラスチック基板を成形するための第1の型穴、およびRIM設備に連結された成形プラスチック基板をインモールドコーティングするための第2の型穴)を有する射出型内で製造した。成形プラスチック基板は、長方形のブランクの形態であり、基板成形物の壁厚は約3ミリメートルであり、コーティング乾燥フィルム厚は0.1から1ミリメートルであった。

【0085】

成形プラスチック基板は、第1のステップにおいて製造された。このために、PC+ABSブレンド(Bayer Material Science AGからのBayblend(登録商標)T85 SG)の顆粒を射出成形シリンダ内で溶融した。溶融操作後、溶融熱可塑性物質を、閉鎖された型の第1の型穴に、165~200°F(74~93)の型設定点温度、および200トン/in<sup>2</sup>(315 kg/mm<sup>2</sup>)の外部クランプ圧力で射出した。約45秒の保持および冷却時間が経過した後、型を開放した。この間、製造された基板は、射出成形型のエジェクタ側に保持され、スライドにより型コアと一緒に第2の型穴内に移動された。第2の型穴を、無電解ニッケルおよびポリテトラフルオロエチレン(Poly-Plating, Inc.からのPoly-Ond(登録商標))のコーティングで事前にコーティングした。基板が第2の型穴内に位置付けられたら、射出

成形型を再び閉鎖し、 $100 \text{ トン} / \text{in}^2$  ( $157 \text{ kg} / \text{mm}^2$ ) の外部型クランプ圧力を印加し、実施例3の溶媒不含コーティング組成物を、 $220^\circ \text{F}$  ( $104^\circ \text{C}$ ) の型温度を有する第2の型穴に射出した。コーティング組成物の成分Iおよび成分IIをRIM設備から衝突混合ヘッドに供給し、そこで混合してから、 $17 \text{ グラム} / \text{秒}$  の流速、 $2500$  から  $2800 \text{ psi}$  ( $176$  から  $197 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ) のライン圧力、および  $120 \sim 125^\circ \text{F}$  ( $49 \sim 52^\circ \text{C}$ ) の温度で射出した。成分Iは、RIM設備から  $0.00032$  インチ ( $8.1 \mu\text{m}$ ) の直径を有するオリフィスを通して供給し、成分IIは、RIM設備から  $0.00028$  インチ ( $7.1 \mu\text{m}$ ) の直径を有するオリフィスを通して供給した。第2の型穴内での75秒の反応時間が経過した後、型を開放し、型が開放された際に、コーティングされた成形基板は、重力のみにより第2の型穴から解放された、すなわち離型した。

10

**【0086】**

本明細書は、様々な非限定的および非包括的な実施形態を参照しながら記述された。しかしながら、当業者には、開示された実施形態（もしくはその一部）のいずれかの様々な置換、修正、または組合せが、本明細書の範囲内で行われてもよいことが理解される。したがって、本明細書は、本明細書に明示的に記載されていない追加的な実施形態を支持することが企図され、理解される。そのような実施形態は、例えば、本明細書に記載される様々な非限定的実施形態の開示されるステップ、成分、要素、特徴、態様、特性、限度等のいずれかを組み合わせる、修正する、または再編成することにより得ることができる。このようにして、出願人は、出願経過中に、本明細書において様々に説明されるような特徴を追加するように、特許請求の範囲を補正する権利を有し、またそのような補正は、 $35 \text{ U.S.C.} \text{ } \S 112$ 、第1段落、および  $35 \text{ U.S.C.} \text{ } \S 132(a)$  の要件に適合する。

20

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/044833
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08G18/79 B29C37/00 B29C67/24 C08G18/24 C08G18/42 C08G18/44 C09D175/06 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G B29C 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/072366 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; ZOELLNER OLAF [DE]; JUST THORSTEN [DE];) 13 July 2006 (2006-07-13) page 1, lines 2-3 page 2, line 26 - page 3, line 5 page 3, lines 21-26 page 5, lines 20-23; claims; examples -----	1-15
X	WO 2011/076728 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]; MECHTEL MARKUS [DE]; KLIMMASCH THOMAS []) 30 June 2011 (2011-06-30) page 1, lines 3-5 page 3, line 1 - page 4, line 14 page 9, lines 1-4; claims; examples ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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		Date of mailing of the international search report
2 December 2015		10/12/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Eigner, Markus

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/US2015/044833

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 24 42 227 A1 (GEN TIRE & RUBBER CO) 6 March 1975 (1975-03-06) page 1, lines 1-6 page 4, lines 24-34 page 3, lines 17-31 page 10, lines 7-16; claims; examples -----	1-15

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/044833

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006072366 A1	13-07-2006	BR P10516418 A	02-09-2008
		CN 101128299 A	20-02-2008
		DE 102004062510 A1	06-07-2006
		DE 102004062511 A1	13-07-2006
		EP 1841579 A1	10-10-2007
		JP 5094409 B2	12-12-2012
		JP 2008525212 A	17-07-2008
		KR 20070100320 A	10-10-2007
		US 2006151911 A1	13-07-2006
		WO 2006072366 A1	13-07-2006
		WO 2011076728 A1	30-06-2011
TW 201139587 A	16-11-2011		
WO 2011076728 A1	30-06-2011		
DE 2442227 A1	06-03-1975	CA 1023913 A	10-01-1978
		DE 2442227 A1	06-03-1975
		FR 2245477 A1	25-04-1975
		GB 1457935 A	08-12-1976
		JP S5051170 A	07-05-1975
		JP S5413273 B2	29-05-1979

## 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  
**B 2 9 C 33/60 (2006.01)** B 2 9 C 33/60

(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74) 代理人 100143823  
 弁理士 市川 英彦  
 (74) 代理人 100151448  
 弁理士 青木 孝博  
 (74) 代理人 100183519  
 弁理士 櫻田 芳恵  
 (74) 代理人 100196483  
 弁理士 川崎 洋祐  
 (74) 代理人 100203035  
 弁理士 五味淵 琢也  
 (74) 代理人 100185959  
 弁理士 今藤 敏和  
 (74) 代理人 100160749  
 弁理士 飯野 陽一  
 (74) 代理人 100160255  
 弁理士 市川 祐輔  
 (74) 代理人 100202267  
 弁理士 森山 正浩  
 (74) 代理人 100146318  
 弁理士 岩瀬 吉和  
 (74) 代理人 100127812  
 弁理士 城山 康文

(72) 発明者 ウェイド, ロバート・エー  
 アメリカ合衆国、 1 5 0 7 1 ・ ペンシルバニア、 オークデール、 ファームクレスト・ドライブ・ 4  
 1 6

(72) 発明者 ベスト, カート・イー  
 アメリカ合衆国、 1 5 1 4 3 ・ ペンシルバニア、 セウィクリー、 ノーマン・ドライブ・ 1 6 4 1

(72) 発明者 マッキャン, ジェシー  
 アメリカ合衆国、 1 5 0 5 9 ・ ペンシルバニア、 ミッドランド、 セーラム・チャーチ・ロード・ 1  
 2 3

F ターム (参考) 4F202 AA13 AA24 AA28 AA31 AA33 AC05 AM32 AR03 AR06 AR11  
 AR15 CA11 CA13 CB01 CC01 CM46 CM69 CM82  
 4F206 AA13 AA24 AA28 AA31 AA33 AC05 AM32 AR03 AR06 AR11  
 AR15 JA01 JA07 JB22 JB28 JC01 JL02 JN12 JQ81  
 4J034 BA07 DF01 DF02 DF12 DF16 DF21 DF22 DG03 DG04 DG08  
 DG10 DG12 HA01 HA02 HA06 HA07 HA08 HB05 HB06 HB07

HB08	HC03	HC12	HC13	HC33	HC34	HC35	HC61	HC64	HC67	
HC71	HC73	JA32	JA33	KA01	KB02	KC08	KC16	KC17	KC18	
KC23	KD02	KD11	KD12	KE02	QA01	QA02	QA03	QA05	QC03	
QD03	RA05	RA07								
4J038	CD121	DG111	DG121	DG262	DL152	KA03	MA09	NA01	NA04	NA05
	NA10	PA19	PC08							