

(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2005-509760  
(P2005-509760A)

(43) 公表日 平成17年4月14日(2005.4.14)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>  
**D21D 1/28**  
**D21H 11/18**  
**// C09D 7/12**  
**C09D 201/00**

F 1  
D 21 D 1/28  
D 21 H 11/18  
C 09 D 7/12  
C 09 D 201/00

テーマコード(参考)

4 J 038  
4 L 055

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2003-545865 (P2003-545865)  
(86) (22) 出願日 平成14年11月15日 (2002.11.15)  
(85) 翻訳文提出日 平成16年5月17日 (2004.5.17)  
(86) 國際出願番号 PCT/US2002/036887  
(87) 國際公開番号 WO2003/044250  
(87) 國際公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)  
(31) 優先権主張番号 60/333,079  
(32) 優先日 平成13年11月16日 (2001.11.16)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

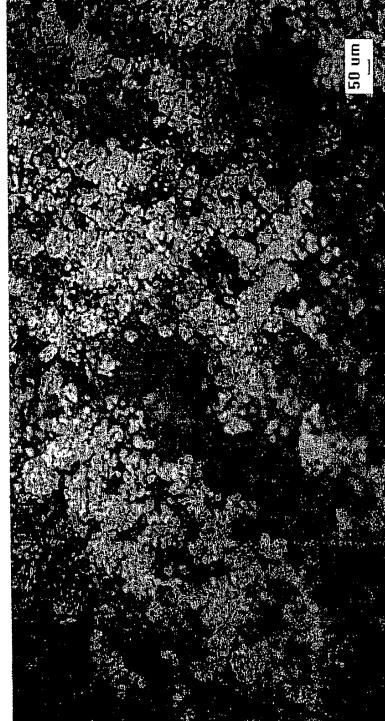
(71) 出願人 390023674  
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ  
ントン、マーケット・ストリート 100  
7  
(74) 代理人 100077481  
弁理士 谷 義一  
(74) 代理人 100088915  
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】微細パルプの製造方法およびそれから製造された微細パルプ

## (57) 【要約】

本発明は微細パルプの製造方法に関する。本方法は、有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程と、媒体と有機纖維とを攪拌して有機纖維を媒体中に分散された微細パルプへ変換する工程とを含む。必要に応じて、液体成分中の微細パルプのスラリーを使用することができ、または微細パルプを媒体から分離することができる。微細パルプは、自動車OEMまたは塗装用途で使用されるもののようなコーティング組成物中へ容易に組み込むことができる。微細パルプはまた、粉体コーティング用途へまたはチキソトローブもしくは強化材としてポリマー配合物に組み込むこともできる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

微細パルプの製造方法であって、  
有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程と、  
前記媒体と前記有機纖維とを攪拌して前記有機纖維を前記媒体中に分散された前記微細  
パルプへ変換する工程と、  
を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 2】

前記微細パルプが 0.01 マイクロメートルから 100 マイクロメートルの範囲の体積  
平均長さを有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

前記微細パルプが、1 グラム当たり 25 から 500 平方メートルの範囲の平均表面積を  
有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記攪拌工程の間に、前記有機纖維が前記微細パルプへ増加的に変換されることを特徴  
とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記攪拌工程が摩碎機で行われることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 のいずれか  
一項に記載の方法。 20

## 【請求項 6】

前記攪拌工程がミルで行われることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 のいずれか  
一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記固体成分が、可塑性樹脂、ガラス、アルミナ、酸化ジルコニアム、ケイ酸ジルコニアム、  
セリウム安定化酸化ジルコニアム、融解ジルコニアシリカ、スチール、ステンレス  
スチール、砂、炭化タンゲステン、窒化ケイ素、炭化ケイ素、めのう、ムライト、ひうち  
石、ガラス状シリカ、硝酸ボラン、セラミックス、クロム鋼、炭素鋼、キャストステンレス  
スチール、またはそれらの組合せから製造される、回転橈円体、ダイアゴナル、不規則  
形状粒子またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記液体成分が水性液体、1 種もしくは複数種の液体ポリマー、1 種もしくは複数種の  
溶媒、またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。 30

## 【請求項 9】

前記接触工程が  
前記纖維を前記媒体の前記液体成分と混合してプレミックスを形成する工程と、  
前記プレミックスを前記固体成分に加える工程と  
を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記有機纖維が連続纖維、非連続纖維、パルプまたはフィブリドを含むことを特徴とす  
る請求項 1 に記載の方法。 40

## 【請求項 11】

前記有機纖維が脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニル  
アルコール、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポ  
リフロオロカーボン、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリフェニレントリア  
ゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキサジアゾール、ポリイミド、芳香族ポリア  
ミド、またはそれらの混合物から製造されることを特徴とする請求項 1 または 10 に記載  
の方法。

## 【請求項 12】

前記芳香族ポリアミドが、ポリ (p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリ (m-フェ  
ニレンイソフタルアミド)、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 11 に 50

記載の方法。

【請求項 1 3】

前記固体成分を、前記微細パルプを含有する前記液体成分から分離してスラリーを形成する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記微細パルプを前記液体成分から分離し、かつ、乾燥する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 または 1 4 に記載の方法に従って製造されることを特徴とする微細パルプ。

【請求項 1 6】

0.01 マイクロメートルから 100 マイクロメートルの範囲の体積平均長さを有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする微細パルプ。

【請求項 1 7】

1 グラム当たり 25 から 500 平方メートルの範囲の平均表面積を有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする微細パルプ。

【請求項 1 8】

前記纖維状有機材料が脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリフルオロカーボン、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリフェニレントリアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキサジアゾール、ポリイミド、芳香族ポリアミド、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 6 または 1 7 に記載の微細パルプ。

【請求項 1 9】

芳香族ポリアミドがポリ(パラ-フェニレンテレフタルアミド)であることを特徴とする請求項 1 8 に記載の微細パルプ。

【請求項 2 0】

纖維状有機材料がクモの巣状構造、樹枝状構造、分枝状構造、キノコ状構造またはフィブリル構造の 2 つもしくは複数のかみ合った組合せを含むことを特徴とする請求項 1 6 または 1 7 に記載の微細パルプ。

【請求項 2 1】

液体成分と請求項 1 6 または 1 7 に記載の微細パルプとを含むことを特徴とするスラリー。

【請求項 2 2】

前記液体成分が水性液体、1種もしくは複数種の液体ポリマー、1種もしくは複数種の溶媒、またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載のスラリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細パルプの分散系の製造方法および本発明の方法に従って製造された微細パルプの分散系を含むコーティング組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車塗装または OEM (相手先商標製造会社) 用途で使用されるもののような、コーティング組成物に関連した問題の一つは、砂利および石によってしばしば引き起こされる自動車塗料のチッピングに関する。自動車 OEM および塗装塗料の耐衝撃性を大きくするための幾つかの方法が知られてきた。(特許文献 1) に開示された一方法は、道路表面に暴される車体の床の耐衝撃性を改善するためにコーティング組成物中に有機纖維を含むことに関する。しかしながら、かかるコーティング組成物は、従来の噴霧技術を用いて塗布するのが困難であり、塊の多いまたは粗い表面を有するコーティングを生み出す傾向がある。従って、従来の噴霧技術を用いて塗布することが容易であり、かつ、DOI (画像の

10

20

30

40

50

明確さ)のような、許容できる表面外観特性を依然として有する一方で、改善された耐衝撃性を有するコーティングをもたらすコーティング組成物を求める要求はまだ存在する。

【0003】

【特許文献1】特公昭40-53878号公報

【特許文献2】米国特許第5,474,842号明細書

【特許文献3】米国特許第5,028,372号明細書

【特許文献4】米国特許第5,209,877号明細書

【特許文献5】米国特許第5,026,456号明細書

【特許文献6】米国特許第3,018,091号明細書

【特許文献7】米国特許第2,999,788号明細書

10

【特許文献8】米国特許第3,869,430号明細書

【特許文献9】米国特許第3,869,429号明細書

【特許文献10】米国特許第3,767,756号明細書

【特許文献11】米国特許第5,527,936号明細書

【特許文献12】米国特許第5,928,577号明細書

【特許文献13】米国特許第5,472,649号明細書

【特許文献14】米国特許第3,933,954号明細書

【特許文献15】国際公開第98/27141号パンフレット

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

20

【0004】

本発明は、微細パルプの製造方法であって、

有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程と、

前記媒体と前記有機纖維とを攪拌して前記有機纖維を前記媒体中に分散された前記微細パルプへ変換する工程と

を含む方法に関する。

【0005】

本発明は、本発明の方法に従って製造された微細パルプにさらに関する。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0006】

本発明の方法は、当該技術で公知である有機纖維を利用する。有機纖維は、連続フィラメント、直接製造されたか連続フィラメントから切断されたかのどちらかの短纖維、パルプまたはフィブリドの形であることができる。

【0007】

フロックは、有意なフィブリル化なしに連続フィラメント纖維を短い長さへ切断することによって製造された一般に短い纖維を含み、短纖維の長さはほとんどいかなる長さであることができるが、典型的にはそれらは、強化纖維向けには約1mmから12mm、糸へ紡績されるステーピルファイバー向けには数センチメートルまで変わる。本発明での使用に好適な短纖維は、参照により本明細書に援用される米国特許公報(特許文献2)に開示されている強化纖維である。図1の顕微鏡写真は、デラウェア州ウィルミントン(Wilmington)の本願特許出願人によって供給された1.5mmケブラー(Kevlar)(登録商標)6F561フロックのような、典型的なフロックの物理的構造を例示する。

40

【0008】

パルプは、纖維を精製して纖維材料の短い部分をフィブリル化することによって製造することができる。パルプはまた、ポリマー材料の重合溶液をキャストすること、およびいったん凝固した溶液を磨碎および精製することによって製造することもできる。かかる方法は米国特許公報(特許文献3)に開示されている。パルプ粒子は、各パルプ粒子の本体から伸びる多数のフィブリルまたは触糸を有することで短纖維とは異なる。これらのフィブリルまたは触糸は、強化複合材料に微細な毛のようなアンカーを提供し、かつ、パルプ

50

に非常に高い表面積を持たせる。図2の顕微鏡写真は、デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給されたケブラー（登録商標）1F361のような典型的なパルプの物理的構造を例示する。

【0009】

フィブリドは、参照により本明細書にすべて援用される米国特許公報（特許文献4）、同公報（特許文献5）、同公報（特許文献6）および同公報（特許文献7）に開示された方法に従って製造することができる、実質的にシートのような構造物である。本方法は、激しく攪拌しながら、ポリマーの非溶媒であり、かつ、該溶液の溶媒と混和性である液体に有機ポリマーの溶液を加えて、フィブリドの凝集をもたらす工程を含み、凝集したフィブリドは湿式微粉碎されて液体から分離され、分離されたフィブリドは、高い表面積を有するフィブリドの凝集塊を生じるのに適切な方法によって乾燥され、凝集塊は粒子フィブリド製品を生じるために開かれる。カナダ国オンタリオ州ミシサウガ（Mississauga）のデュポン・カナダ（DuPont Canada）社によって発行されたH-67192 10/98として特定される製品情報パンフレットは、F20Wデュポンフィブリドとして知られる典型的なフィブリドのフィルム様の物理的構造を例示している。

【0010】

本発明での使用に好適な有機纖維は、脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリフルオロカーボン、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリフェニレントリアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキサジアゾール、ポリイミド、芳香族ポリアミド、またはそれらの混合物から製造することができる。より好ましいポリマーは、芳香族ポリアミド、ポリベンゾオキサジアゾール、ポリベンゾイミダゾール、またはそれらの混合物から製造される。さらにより好ましい有機纖維は芳香族ポリアミド（ポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）、ポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）、またはそれらの混合物）である。

【0011】

より具体的には、そのすべてが参照により本明細書に援用される米国特許公報（特許文献8）、同公報（特許文献9）、同公報（特許文献10）、同公報（特許文献7）に開示されている芳香族ポリアミド有機纖維が好ましい。かかる芳香族ポリアミド有機纖維およびこれらの纖維の様々な形態は、ケブラー（登録商標）アラミドパルプ1F543、1.5mmケブラー（登録商標）アラミドフロック6F561、デュポンノメックス（Nomex）（登録商標）アラミドフィブリドF25Wのような、商標ケブラー（登録商標）纖維で、デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人から入手可能である。

【0012】

他の好適な商業ポリマー纖維には、すべてが日本国、東洋紡によって供給されるザイロン（Zylon）（登録商標）PBO-AS（ポリ（p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール））纖維、ザイロン（登録商標）PBO-HM（ポリ（p-フェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール））纖維、ダイネーマ（Dyneema）（登録商標）SK60およびSK71超高強度ポリエチレン纖維、コネチカット州シェルトン（Sheilton）のエンジニアリング・ファイバーズ・テクノロジー（Engineering Fibers Technology）によって提供されるセラニーズ・ベクタラン（Celanese Vectran）（登録商標）HSパルプ、EFT1063-178、フロリダ州ペイス（Pace）のスターリング・ファイバーズ（Sterling Fibers）社によって供給されるCFFフィブリル化アクリル纖維（Fibrillated Acrylic Fiber）、日本国埼玉市鉄砲町1のダイセル化学工業株式会社によって供給されるタイアラ・アラミド（Tiara Aramid）KY-400Sパルプが含まれる。

【0013】

本発明での使用に好適な有機纖維には、セルロース、木綿および羊毛纖維のような天然纖維も含まれる。

## 【0014】

出願者は、前記の有機纖維が0.01マイクロメートルから100マイクロメートルの範囲、好ましくは1マイクロメートルから50マイクロメートルの範囲、より好ましくは0.1マイクロメートルから10マイクロメートルの範囲の体積平均長さを有する微細パルプへ変換できることを意外にも発見した。より好ましい範囲は、光沢のあるコーティング組成物での使用に特に好適である。本明細書で用いるところでは、体積平均長さは、

## 【0015】

## 【数1】

$$\frac{\sum (\text{与えられた長さの纖維の数}) \times (\text{各纖維の長さ})^4}{\sum (\text{与えられた長さの纖維の数}) \times (\text{各纖維の長さ})^3}$$

10

## 【0016】

一般に、纖維状有機材料を含む微細パルプは、1グラム当たり25から500平方メートルの範囲、好ましくは1グラム当たり25から200平方メートルの範囲、より好ましくは1グラム当たり30から80平方メートルの範囲の平均表面積を有する。出願者はまた、コーティング組成物中に微細パルプを含むことがコーティング外観への何の評価されるほどの悪影響もなしに改善された耐衝撃性のコーティングをもたらすことを意外にも発見した。さらに、かかるコーティング組成物は、噴霧、刷毛塗り、またはローラー塗りのような従来の塗布技術を用いて塗布するのも容易である。

20

## 【0017】

図3および4の顕微鏡写真は、デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給されたケブラー（登録商標）1F543パルプから本発明の方法によって製造された微細パルプの代表例の物理的構造を例示する。微細パルプの物理的構造が、下に記載される、様々な用途に微細パルプが与える特性において極めて重大な役割を演じることは理解されるべきである。これらの特性は、当該技術で公知の有機纖維を利用することによっては得ることができなかった。

30

## 【0018】

本発明の微細パルプの製造方法は、有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程を含む。

## 【0019】

本発明での使用に好適な液体成分は、水性液体、1種もしくは複数種の液体ポリマー、1種もしくは複数種の溶媒、またはそれらの組合せを含むことができる。搅拌中である有機纖維のタイプ、所望の最終製品および/または最終用途に応じて、液体成分は選ばれる。水性溶媒には、水、またはアルコールのような1種もしくは複数種の混和性溶媒を含有する水が含まれる。好適な溶媒には、石油ナフサもしくはキシレのような芳香族炭化水素；メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンもしくはアセトンのようなケトン；酢酸ブチルもしくは酢酸ヘキシルのようなエステル；プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル；またはそれらの組合せが含まれる。好適な液体ポリマーの幾つかにはポリエステルおよびアクリルポリマーが含まれる。

40

## 【0020】

本発明での使用に好適な固体成分は、回転楕円体、ダイアゴナル、不規則形状粒子またはそれらの組合せのような様々な形状を有することができる。回転楕円体が好ましい。固体成分の最大平均サイズは、10マイクロメートルから127,000マイクロメートルの範囲であることができ、それは、本発明の微細パルプを製造するのに用いられる搅拌装置のタイプに依存する。例えば、摩碎機が用いられる場合、サイズは一般に約0.6mm直径から約2.5.4mmと変わる。媒体ミルが用いられる場合、サイズは一般に約0.1

50

から 2.0 mm、好ましくは 0.2 から 2.0 mm と変わる。ボールミルが用いられる場合、サイズは一般に約 3.2 mm (1/8 インチ) から 76.2 mm (3.0 インチ)、好ましくは 3.2 mm (1/8 インチ) から 9.5 mm (3/8 インチ) と変わる。

【0021】

固体成分は、可塑性樹脂、ガラス、アルミナ、酸化ジルコニアム、ケイ酸ジルコニアム、セリウム安定化酸化ジルコニアム、融解ジルコニアシリカ、スチール、ステンレススチール、砂、炭化タンクス、窒化ケイ素、炭化ケイ素、めのう、ムライト、ひうち石、ガラス状シリカ、硝酸ボラン、セラミックス、クロム鋼、炭素鋼、キャストステンレススチール、またはそれらの組合せから製造することができる。固体成分に好適な可塑性樹脂の幾つかには、ポリスチレン、ポリカーボネート、およびポリアミドが含まれる。固体成分に好適なガラスの幾つかには、鉛を含まないソーダライム、ホウケイ酸塩および黒ガラスが含まれる。ケイ酸ジルコニアムは融解または焼結することができる。

【0022】

本方法での使用に好適な固体成分は、好ましくは、炭素鋼、ステンレススチール、炭化タンクスまたはセラミックから製造されたボールである。必要に応じて、同じサイズを有するまたは異なるサイズを有するこれらのボールの好適な混合物もまた本発明での使用に好適である。ボールの直径は一般に、約 0.1 ミリメートルから 76.2 ミリメートル、好ましくは約 0.4 ミリメートルから 9.5 ミリメートル、より好ましくは約 0.7 ミリメートルから 3.18 ミリメートルの範囲である。より具体的には、3.18 ミリメートルの直径を有するスチールボールおよび 0.7 から 1.7 ミリメートルの範囲の直径を有するセラミックボールが好ましい。

【0023】

固体成分は様々な製造元から容易に入手可能であり、製造元の幾つかにはニュージャージー州クリifton (C l i f t o n) のグレン・ミルズ (G l e n n M i l l s) 社、ニュージャージー州フェアフィールド (F a i r f i e l d) のフォックス・インダストリーズ (F o x I n d u s t r i e s) 社およびオハイオ州アクロン (A k r o n) のユニオンプロセス (U n i o n P r o c e s s) が含まれる。

【0024】

接触工程は、好ましくは、有機纖維を媒体の液体成分と混合してプレミックスを形成することを含む。必要に応じて、プレミックスは、有機纖維を液体媒体とさらに混合するために、エアミキサーのような従来ミキサー中でさらに混合されてもよい。次にプレミックスは、摩碎機またはミルのような攪拌装置中で攪拌状態に好ましくは保持されている固体成分へ加えられる。必要に応じて、有機纖維と接触させる前に、または固体成分、液体成分および有機纖維を攪拌装置に同時に移送するために、液体成分を固体成分と混合することができる。接触工程がまた固体成分への有機纖維の添加、引き続く攪拌装置への媒体の添加をも含み得ることは理解される。一般に、スチールボールのような固体成分が摩碎機チャンバ中へ注ぎ込まれ、次に、プレミックスが摩碎機チャンバへ加えられる前に摩碎機の攪拌アームによって攪拌される。

【0025】

好ましくは、有機纖維は前記の接触工程の前に乾燥される。有機纖維が乾燥される継続期間および温度は、有機纖維の物理的および化学的構成に依存する。

【0026】

攪拌工程は、例えば、纖維をかみ碎くための摩碎機の 1 つまたは複数の攪拌アームによって攪拌状態に維持された、スチールボールのような固体成分と有機纖維が繰り返し接触するサイズ減少および纖維改質工程である。表面積の幾らかの増加およびフィブリル化付きではあるが、纖維長さを減少させる傾向がある従来の磨碎または細断方法とは異なり、摩滅プロセスでのサイズ減少は、実質的により小さい直径纖維への有機纖維の縦分離および長さ減少の両方から生じる。1 枝、2 枝またはさらにより大きい枝の纖維長さ減少を達成することができる。攪拌工程は、有機纖維を微細パルプへ変換するのに十分な期間続行される。本発明の攪拌工程の間に生み出された微細パルプは、クモの巣状構造、樹枝状構

造、分枝状構造、キノコ状構造またはフィブリル構造の2つもしくは複数のかみ合った組合せを含む、特許性があるほどに別の纖維状有機材料である。

【0027】

搅拌工程は、バッチまたは連続運転されてもよい、摩碎機またはミルのような、様々な搅拌装置で成し遂げられてもよい。バッチ摩碎機は当該技術では公知である。例えば、オハイオ州アクロンのユニオンプロセス社によって供給される摩碎機モデル01、1-S、10-S、15-S、30-S、100-Sおよび200-Sは本発明の方法に好適である。別の供給業者はニュージャージー州クリフトンのグレン・ミルズ社である。媒体ミルは、ペンシルバニア州リーディング(Reading)のプレミール・ミルズ(Premier Mills)によって供給される。好適なモデルの幾つかには、スーパーミル(Supermill)HMおよびEHPモデルが含まれる。さらに、有機纖維を含有する媒体を繰り返し媒体ミルに通すことによってなど、有機纖維を微細パルプへ増やしつつ変換することが望ましいかもしない。

【0028】

好ましくは、固体成分は搅拌チャンバ中へ注ぎ込まれ、次に搅拌アームによるなどで搅拌され、有機纖維の液体成分とのプレミックスが次にチャンバ中へ注ぎ込まれる。変換の速度を加速するために、固体成分は、垂直媒体ミル用チャンバのボトムおよびトップの近くに典型的には連結されている外部通路を通して搅拌工程の間ずっと循環される。固体成分が搅拌される速度は、所望の微細パルプのサイズだけでなく、変換中の有機纖維の物理的および化学的構成、固体成分のサイズおよびタイプ、変換の継続期間にも依存する。摩碎機中での固体成分の搅拌は一般に、搅拌アームの先端速度と摩碎機中に備えられた搅拌アームの数とによって制御される。典型的には、4~12個のアームが備えられ、好ましくは6アームが備えられ、搅拌アームの先端速度は、一般に約150fpmから約1200fpm、好ましくは約200fpmから約1000fpm、より好ましくは約300fpmから約500fpmの範囲である。一般に、摩碎機のチャンバを取り囲む冷却ジャケットが、有機纖維と媒体とを含有する摩碎機のチャンバを冷却する。媒体ミルについては搅拌アームの先端速度は一般に約1500fpmから約3500fpm、好ましくは約2000fpmから約3000fpmの範囲である。

【0029】

固体成分の負荷は嵩容積を意味し、搅拌チャンバの実容積を意味しない。このように、かなりのエアポケットが固体成分内に存在するので、100%負荷はチャンバ容積の約60%を意味する。媒体ミルまたは摩碎機についての負荷は、全負荷を基準にして40%から90%、好ましくは75%から90%の範囲である。ボールミルについての負荷は全負荷を基準して30%から60%の範囲である。

【0030】

有機纖維が微細パルプへ変換された後、固体成分は従来方法によって分離されて液体成分中の微細パルプのスラリーを形成することができる。従来の分離方法の幾つかには、微細パルプを含有する液体成分は通過するが、固体成分はメッシュスクリーン上に保持されるほど十分に小さい開口部を有するメッシュスクリーンが含まれる。その後、分散された微細パルプを含有するスラリーを直接使用することができる。254ミクロン(10ミル)でガラス上に引き降ろされた好ましい微細パルプのスラリーは、目視により観察された時に、無視してもよい粗粒子またはシードしか含有しない。

【0031】

必要に応じて、微細パルプは液体成分から濾過され、次に乾燥されるか、または液体成分は蒸発濃縮されて微細パルプの乾燥形を製造することができる。

【0032】

本発明の方法はまた、異なるおよび/または同じ固体成分と異なるおよび/または同じ有機纖維とを後続段階で用いることによって徐々に有機纖維を変換する工程をも含む。なおその上に、本発明は、徐々に有機纖維を増やしつつ変換して微細パルプを製造する工程を含む。こうして、追加量の有機纖維を微細パルプ含有液体成分に加えて、液体成分中に

10

20

30

40

50

分散された微細パルプの固形分レベルを増やすことができる。

【0033】

出願者は、OEM自動車または自動車塗装用途で使用されるもののようなコーティング組成物中に本発明の方法によって製造された微細パルプを含むことによって、コーティングの外観に実質的に悪影響を及ぼすことなく、それから生じたコーティングの耐衝撃性を改善し得ることを意外にも発見した。一般に、最終用途に応じて、コーティング組成物は組成物の全重量を基準にして50重量部まで、一般に0.01~25重量部、好ましくは0.02~15重量部、より好ましくは0.05~5重量部の微細パルプを含むことができる。

【0034】

着色コーティングの耐衝撃性は、コーティング組成物中に存在する顔料粒子のような不活性材料の量によって影響を及ぼされ得る。許容できる程度の耐衝撃性を達成するために、コーティング組成物中に存在する不活性材料の量は、臨界顔料容積濃度(CPVC)未満であるべきである。この濃度は、顔料粒子が互いに触れ合うことなくフィルム形成バインダー成分が各顔料粒子をちょうど取り囲む不活性材料のレベルと定義される。不十分な量のフィルム形成バインダー成分が存在する場合、顔料粒子は互いに触れ合い、脆いまたは非粘着性のコーティングをもたらす、すなわち、不活性材料の濃度は臨界顔料容積濃度よりも大きい。臨界顔料容積濃度は顔料ごとにおよびバインダーごとに変わるであろうことが指摘されるべきである。任意の特定の着色コーティング組成物についての具体的な臨界顔料容積濃度は、実験によって得ることができる。

【0035】

特定の着色コーティング組成物のCPVCはまた、該着色コーティング組成物からのコーティングから得られる隠蔽度または不透明度にも依存する。かかる着色組成物は典型的には自動車用途または装飾商業用途での単層または多層の魅惑塗装で使用される。こうして、白色顔料のようなより高い隠蔽特性の顔料を含有する着色コーティング組成物は、赤色顔料のようなより低い隠蔽特性の顔料と比べた場合に、同程度の隠蔽を達成するために必要とされるより低いPVCを必要とする。着色コーティング組成物のCPVCは、その表面の半分が白色で、他の半分が黒色でコートされた試験ブラーク上に増加したPVCを有する一連のコーティングを作り出すことによって測定される。試験ブラークの黒色および白色表面を等しく隠蔽するPVCレベルが、該着色コーティング組成物の臨界顔料容積濃度(CPVC)である。

【0036】

こうして、臨界比(PVC/CPVC)と言われる、許容できる耐衝撃性を与えるPVC対着色コーティング組成物のCPVCの比は、使用中の顔料タイプに依存する。それは好ましくは0.01から0.99に変動する。臨界比は、より低い隠蔽特性の顔料よりも、より高い隠蔽特性の顔料に対して低い。許容できる程度の隠蔽を達成するためにはより高いPVCが使用されなければならないので、赤色のようなより低い隠蔽特性の着色組成物の耐衝撃性は、より高い隠蔽特性を有する顔料を含有する着色コーティング組成物のものよりも低い耐衝撃性を有する傾向がある。出願者は、赤色顔料のような、より低い隠蔽特性を有する着色コーティング組成物中に本発明の方法によって製造された微細パルプを含むことによって、コーティング外観に実質的に影響を及ぼすことなく耐衝撃性が改善され得ることを意外にも発見した。

【0037】

出願者はさらに別の意外な発見を行った。コーティング組成物中の微細パルプの存在は、特に、アルミニウムフレークのような金属フレークを含有する金属化コーティング組成物において、より多量なワックスのような抗モットリング剤を含む必要性を減少させる。結果として、着色コーティング組成物中に使用されるワックスの量を減らすまたはさらに排除することによって、配合者は、コーティング組成物中に他の成分を添加することについて、より大きい配合柔軟性を有する。

【0038】

10

20

30

40

50

出願者はさらに別の意外な発見を行った。コーティング組成物中の微細パルプの存在は、その偽可塑性挙動を改善する。組成物粘度は、剪断、すなわち、コーティング組成物が噴霧ノズルから出る時、またはブラシもしくはローラーで塗布される時に生み出される剪断を受ける時に低くなる。かかる組成物は、噴霧するのが容易であるが、なおかつ、粘性の塗料で典型的に見られる塗布後特性を与える。こうして、コーティング組成物は、沈降を防ぎ、かつまた、その湿った状態での塗料層の垂下りを防ぐ高い缶中粘度を有する。本発明のコーティング組成物からのコーティングは、改善された耐衝撃性、垂れ防止性、耐モットリング性、フレーク制御、またはそれらの組合せを有する。

## 【0039】

さらに、微細パルプを含有する着色コーティング組成物の塗料層は、フレーク配向に影響を及ぼすことなく、または垂下り、オレンジピールもしくはフィッシュアイの増加なしに、より高い温度で容易にベーキングすることができる。特に、コーティング組成物が自動車塗装用途で使用される場合、それはより良好な研磨仕上げ特性を与えることができる、すなわち、ユーザーは噴霧塗布の直後にコーティングを研磨仕上げすることができる。

## 【0040】

典型的には、前に記載されたスラリー、またはそのアリコートは、上に記載されたそのコーティング特性を改善するためにコーティング組成物に加えられる。本発明はまた、改善された耐衝撃性を有するコーティングを生み出すために、本発明のスラリー層を塗布することも熟考している。本発明の微細パルプは、自動車OEMおよび塗装で使用されるような、様々な用途でのクリアコーティング組成物に使用することができる。

## 【0041】

一般に、コーティング組成物は、その中に微細パルプが分散されるバインダー成分を含む。幾つかの好適なバインダー成分は、アクリルポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、エポキシ、シリコーン、ビニルエステル、フェノール樹脂、アルキドまたはそれらの組合せである。

## 【0042】

本発明のコーティング組成物のバインダー成分は、メタアクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの重合生成物であり、かつ、約1,000～20,000の重量平均分子量を有する約0.1から50重量%のアクリルポリマーを含有することができる。スチレンおよび他の、-エチレン系不飽和モノマーもまた、アクリルポリマー中に上記モノマーと共に使用されてもよい。分子量は、標準としてポリメタクリル酸メチルを用いたゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される。

## 【0043】

典型的なアクリルポリマーは、1種もしくは複数種の次グループのモノマー、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルをはじめとするアクリルエステルモノマー；アクリルアミドまたは置換アクリルアミド；スチレンまたはアルキル置換スチレン；ブタジエン；エチレン；酢酸ビニル；「バーサティック(Versatilic)」酸(C<sub>9</sub>、C<sub>10</sub>およびC<sub>11</sub>鎖長を有する第三級モノカルボン酸、そのビニルエステルは「ビニルバーサティレン(versatilen)」として公知である)のビニルエステルまたは他のビニルエステル；例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンのようなビニルモノマー；例えば、N,N'-ジメチルアミノ(メタ)アクリレートのようなアミノモノマー；クロロブレンおよびアクリロニトリルまたはメタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸モノメチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノブチル、無水マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、およびメタクリル酸ホスホ

10

20

30

40

50

エチルなどから調製される。

【0044】

好ましくは、アクリルポリマーは、すべての重量百分率がモノマー固形分の全重量を基準にして、約5重量%～30重量%スチレン、10重量%～40重量%メタクリル酸ブチル、10重量%～40重量%アクリル酸ブチル、15重量%～50重量%のアクリル酸ヒドロキシエチルまたはアクリル酸ヒドロキシプロピルのモノマー混合物から重合される。アクリルポリマーは好ましくは約3,000～15,000の重量平均分子量を有する。アクリルポリマーは、モノマー混合物、通常の溶媒、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)またはペルオキシアセテートのような重合開始剤が約70～175に約1～12時間加熱される溶液重合によって調製することができる。

10

【0045】

本発明のコーティング組成物のバインダー成分は、脂肪族または芳香族ジカルボン酸、少なくとも3個の反応性ヒドロキシル基を有するポリオール、ジオール、芳香族または脂肪族の環状酸無水物および環状アルコールのエステル化生成物である、約0.01重量%から40重量%のポリエステルポリマーを含有することができる。好ましいポリエステルは、アジピン酸、トリメチロールプロパン、ヘキサンジオール、ヘキサヒドロフタル酸無水物およびシクロヘキサンジメチロールのエステル化生成物である。

【0046】

本発明での使用に好適なコーティング組成物は、架橋性バインダー成分および架橋成分を含有することができ、それらは別々の容器中に保管され、使用する前に混合されてポットミックスを形成し、(いわゆる2パックコーティング組成物)、プレミックスは次に基材一面に層として塗布される。硬化の間に、架橋成分の官能性は架橋性バインダー成分の官能性と反応して基材上にコーティングを形成する。あるいはまた、架橋成分はブロックされていてもよく、それは両成分が同じ容器中に保管されるのを可能にする。基材表面上への塗布の後、層はより高いベーキング温度に曝され、その温度は架橋成分の官能性を非ブロック化し、架橋成分は次に架橋性バインダー成分の官能性と反応してコーティングを形成する。

20

【0047】

好適な架橋成分の幾つかには、平均2～10個、好ましくは2.5～6個、より好ましくは3～4個のイソシアネート官能性を有するポリイソシアネートが含まれる。コーティング組成物は、百分率が組成物固形分の全重量を基準にした重量百分率で、0.01パーセントから70パーセントの範囲の、好ましくは10パーセントから50パーセントの範囲の、より好ましくは20パーセント～40パーセントの範囲のポリイソシアネートを含むことができる。

30

【0048】

好適な脂肪族ポリイソシアネートの例には、1,2-プロピレンジイソシアネート、トリメ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、2,3-ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、オメガ-ジプロピルエーテルジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,2-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4-メチル-1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、トランス-ビニリデ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、3,3'-ジメチル-ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、およびメタ-テトラメチルキシリレンジイソシアネートのような、エチレン系不飽和であってもなくてもよい、脂肪族または脂環式ジ、トリまたはテトライソシアネートが挙げられる。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およびイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートのようなイソシアヌレート構造単位を有するもの、ヘキサメチレンジイソシアネートのようなジイソシアネートの2分子の付加体、ヘキサメチレン

40

50

ジイソシアネートのウレチジオン、イソホロンジイソシアネートのウレチジオンまたはイソホロンジイソシアネート、およびエチレングリコールのようなジオール、3分子のヘキサメチレンジイソシアネートと1分子の水との付加体(ペンシルバニア州ピツツバーグ(Pittsburgh)のバイエル・コーポレーション(Bayer Corporation)の商標デスマデュール(Desmodur)(登録商標)Nで入手可能)を含むことができる。ポリイソシアネートはまた、UV光に対する高レベルの安定性を必要としない塗料での使用に好適な芳香族ポリイソシアネートを含むこともできる。かかる好適な芳香族ポリイソシアネートの幾つかは、トルエンジイソシアネートおよびジフェニルメタンジイソシアネートを含むことができる。必要に応じて、ポリイソシアネートのイソシアネート官能性は、ワンパック組成物での早すぎる架橋を防ぐために一価アルコールでブロックすることができる。好適な低分子アルコールの幾つかには、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノールおよびシクロヘキサノールが含まれる。

#### 【0049】

ポリイソシアネート含有コーティング組成物は、好ましくは、硬化中に成分の架橋を増進するための1種もしくは複数種の触媒を含む。好適な触媒には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクタン酸第一錫、およびジブチル錫オキシドのような、1種もしくは複数種の有機錫触媒が含まれる。ジブチル錫ジラウレートが好ましい。添加される有機錫触媒の量は、百分率が組成物固形分の全重量を基準にした重量百分率で、一般に0.001パーセントから0.5パーセント、好ましくは0.05パーセントから0.2パーセント、より好ましくは0.01パーセントから0.1パーセントの範囲である。

#### 【0050】

好適な架橋成分の幾つかには、低分子または高分子メラミン・ホルムアルデヒド樹脂(メラミン)またはその組合せも含まれる。コーティング組成物は、百分率が組成物固形分の全重量を基準にした重量百分率で、0.1パーセントから40%の範囲の、好ましくは15%から35%の範囲の、最も好ましくは20パーセント~30パーセントの範囲のメラミンを含むことができる。低分子メラミンは、メタノール、n-ブタノール、またはイソブタノールのようなC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>一価アルコールでエーテル化された、平均してトリアジン核当たり3個以上のメチロール基を含有する低分子量メラミンを含み、約2までの、好ましくは約1.1~約1.8の範囲の平均縮合度を有し、約50重量パーセント以上の单核種の割合を有する。それに反して、高分子メラミンは1.9よりも大きい平均縮合度を有する。幾つかのかかる好適な低分子メラミンには、メチル化、ブチル化、イソブチル化メラミンおよびそれらの混合物のようなアルキル化メラミンが含まれる。これら的好適な低分子メラミンの多くは商業的に供給されている。例えば、ニュージャージー州ウェストパターソン(West Patterson)のサイテック・インダストリーズ(Cytic Industries)社は、すべて低分子メラミンであるサイメル(Cymel)(登録商標)301(1.5の重合度、95%メチルおよび5%メチロール)、サイメル(登録商標)350(1.6の重合度、84%メチルおよび16%メチロール)、303、325、327および370を供給している。好適な高分子メラミンには、ミズーリ州セントルイス(St. Louis)のソルチア(Solutia)社によって供給されるレジメン(Resimene)(登録商標)BMP5503(分子量690、1.98の多分散性、56%ブチル、44%アミノ)として知られる高アミノ(部分アルキル化された、-N、-H)メラミン、またはニュージャージー州ウェストパターソンのサイテック・インダストリーズ社によって提供されるサイメル(登録商標)1158が含まれる。サイテック・インダストリーズ社はまた、その両方とも高分子メラミンである、80パーセント固形分のサイメル(登録商標)1130(2.5の重合度)、サイメル(登録商標)1133(48%メチル、4%メチロールおよび48%ブチル)も供給している。

#### 【0051】

好適な架橋成分には、ミズーリ州セントルイスのソルチア社によって供給される、メチ

10

20

30

40

50

ル化尿素ホルムアルデヒド・レジメン(登録商標)980およびブチル化尿素ホルムアルデヒドU-6329のような尿素ホルムアルデヒドポリマーが含まれる。

【0052】

メラミン含有コーティング組成物は、好ましくは、硬化時に成分の架橋を増進するための1種もしくは複数種の触媒を含む。一般に、コーティング組成物は、百分率が組成物固形分の全重量を基準にした重量百分率で、0.1パーセントから5パーセントの範囲、好ましくは0.1から2パーセントの範囲、より好ましくは0.5パーセントから2パーセントの範囲、最も好ましくは0.5パーセントから1.2パーセントの範囲の触媒を含む。幾つかの好適な触媒には、芳香族スルホン酸、例えば、そのすべてがジメチルオキサゾリジンおよび2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N,N-ジメチルエタノールアミンまたはそれらの組合せのようなアミンでロックされていないか、ロックされているかのどちらかである、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラ-トルエンスルホン酸およびジノニルナフタレンスルホン酸のような通常の酸触媒が含まれる。使用することができる他の酸触媒は、リン酸、より具体的には、アミンでロックされていなくても、ロックされていてもよいフェニル酸ホスフェート(phenyl acid phosphate)のような強酸である。

【0053】

前記のイソシアネート、メラミン、尿素ホルムアルデヒド架橋成分に好適な架橋性バインダー成分の幾つかには、ヒドロキシ官能性、またはカーボネートおよびオルソエステルのような、加水分解するとヒドロキシ基を形成することができる基、アミン官能性、またはケチミン、アルジミンもしくはオキサゾリンおよびかかる官能性の任意の組合せのような、加水分解するとアミン官能性を形成することができる基を含有するポリマーおよびオリゴマーが含まれる。

【0054】

好適な架橋成分の幾つかには、少なくとも1個の反応性シラン基を備えたシランポリマーまたはオリゴマーが含まれる。コーティング組成物は、百分率が組成物固形分の全重量を基準にした重量百分率で、0.1%から45%の範囲の、好ましくは10%から40%の範囲の、最も好ましくは15%から35%の範囲のシランポリマーを含むことができる。本発明での使用に好適なシランポリマーは、約500～30,000の範囲の、好ましくは約750～25,000の範囲の、より好ましくは約1000～7,500の範囲の重量平均分子量を有する。本明細書で開示されるすべての分子量は、ポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される。本明細書で好適なシランポリマーは、シランポリマーの重量を基準にして、約30～95重量%、好ましくは40～60重量%のエチレン系不飽和非シラン含有モノマーと、約5～70重量%、好ましくは40～60重量%のエチレン系不飽和シラン含有モノマーとの重合生成物である。好適なエチレン系不飽和非シラン含有モノマーは、アルキル基が1～12個の炭素原子、好ましくは3～8個の炭素原子を有する、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびそれらの任意の混合物である。

【0055】

アクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルに加えて、硬度、外観、および表面損傷抵抗のような所望の特性を達成する目的のために、ポリマーの約50重量%までの他の重合性非シラン含有モノマーをシランポリマー中に使用することができる。スチレン、メチルスチレン、アクリルアミド、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルが、かかる他のモノマーを代表するものである。スチレンは、シランポリマーの0.1～50重量%、好ましくは5重量%～30重量%の範囲で使用することができる。シラン重合用のシラン含有モノマーの典型的な例は、-アクリルオキシプロピルトリメトキシシランのようなアクリラトアルコキシシランならびに-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランおよび-メタクリルオキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シランのようなメタクリラトアルコキシシランである。他の好適なアルコキシシランモノマーは、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリス(2-メトキシエト

10

20

30

30

40

50

キシ)シランのようなビニルアルコキシシランである。さらに他の好適なシラン含有モノマーは、アクリラトオキシシラン、メタクリラトオキシシランならびにビニルメチルジアセトキシシラン、アクリラトプロピルトリアセトキシシランおよびメタクリラトプロピルトリアセトキシシランのようなビニルアセトキシシランをはじめとするアシルオキシシランである。上述のシラン含有モノマーの組合せもまた好適であることは理解される。

#### 【0056】

コーティング組成物で有用なシランポリマーの好ましい一例は、約15～25重量%スチレン、約30～60重量%メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、および約25～50重量%メタクリル酸トリメチルシクロヘキシルから重合される。別の好ましいシランポリマーは、約30重量%スチレンと、約50重量%メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランと、メタクリル酸トリメチルシクロヘキシル、アクリル酸ブチルおよびメタクリル酸イソブチルならびにそれらの任意の混合物のような、約20重量%の非官能性アクリレートまたはメタクリレートとを含有する。

#### 【0057】

シラン官能性モノマーはまた、シランポリマーを形成するのに使用することもできる。これらのモノマーは、エポキシドまたはイソシアネートのような反応性基を有するシラン含有化合物と、シランモノマーと共に反応性である反応性基、典型的にはヒドロキシル、酸またはエポキシド基を有するエチレン系不飽和非シラン含有モノマーとの反応生成物である。

#### 【0058】

1-トリメトキシシリル-4-トリメトキシシリルメチルシクロヘキサンのような、本コーティング組成物で有用な、好適なシランオリゴマーは、参照により本明細書に援用される米国特許公報(特許文献11)に教示されているものを含むが、それらに限定されない。

#### 【0059】

シラン含有コーティング組成物は、好ましくは、シランポリマーのシラン部分のそれ自身でのおよび組成物の他の成分での架橋を増進するための1種もしくは複数種の触媒を含有する。かかる触媒の典型的なものは、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオキシド、ジブチル錫ジオクトエート、酢酸錫、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート(デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給されるタイゾール(Tyzor)(登録商標)RTM)、アルミニウムチタネートのようなチタネート、アルミニウムキレート化合物、およびジルコニウムキレート化合物である。アミンおよび酸、またはそれらの組合せもまたシラン結合を触媒するのに有用である。好ましくは、これらの触媒は組成物の約0.1～5.0重量%の量で使用される。

#### 【0060】

前記のシラン架橋成分にとって好適な架橋性バインダー成分の幾つかには、ヒドロキシ官能性、またはカーボネートおよびオルソエステル、アルコキシリケートならびにかかる基の任意の組合せのような、ヒドロキシ基を形成することができる基を含有するポリマーまたはオリゴマーが含まれる。

#### 【0061】

好適な架橋成分の幾つかには、少なくとも2個のエポキシ基を含有し約2500未満の分子量を有する約0.1から40重量%のエポキシ架橋剤が含まれる。好適なエポキシ架橋剤の幾つかには、ソリビトールポリグリシジルエーテル、マニトールポリグリシジルエーテル、ペニタエリスリトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、エピクロロヒドリンとビスフェノール-Aとのエポキシ樹脂のような低分子量エポキシ樹脂、ポリカルボン酸のジ-およびポリグリシジルエステル、日本国の大瀬産業からのデネコール(DENECOL)(登録商標)EX301ポリグリシジルエーテルのようなイソシアヌレートのポリグリシジルエーテル、テキサス州のジキシイ・ケミカル(Dixie Chemical)からのDEC-358(登録商標)ポリグリシジルエーテル。

10

20

30

40

50

ルのようなソルビトールポリグリシジルエーテル、ならびにニューヨーク州のチバ - ガイギー ( C i b a - G e i g y ) からのアラルダイト ( A R A L D I T E ) ( 登録商標 ) C Y - 1 8 4 ポリグリシジルエステルのような酸のジ - およびポリグリシジルエステル、またはミシガン州のダウ・ケミカル・カンパニー ( D o w C h e m i c a l C o m p a n y ) からの X U - 7 1 9 5 0 ポリグリシジルエステルが含まれる。ユニオン・カーバイド ( U n i o n C a r b i d e ) からの E R L - 4 2 2 1 のような脂環式エポキシも使用することができる。

#### 【 0 0 6 2 】

エポキシ含有コーティング組成物は、好ましくは、硬化時に成分の架橋を増進するための 1 種もしくは複数種の触媒を含む。一般に、コーティング組成物は、百分率が組成物固形分の全重量を基準にした重量百分率で、0.1 パーセントから 5 パーセントの範囲の、好ましくは 0.1 パーセントから 2 パーセントの範囲の、より好ましくは 0.5 パーセントから 2 パーセントの範囲の、最も好ましくは 0.5 パーセントから 1.2 パーセントの範囲の触媒を含む。幾つかの好適な触媒には、トリエチレンジアミン、ビス ( 2 - ジメチルアミノエチル ) エーテルおよび N , N , N <sup>1</sup> , N <sup>1</sup> - テトラメチルエチレンジアミンのような第三級アミン、および第四級ホスホニウムおよび第四級アンモニウムをはじめとするオニウム化合物が含まれる。触媒ブレンドに使用することができるホスホニウム触媒の例は、塩化ベンジルトリフェニルホスホニウム、臭化エチルトリフェニルホスホニウム、塩化テトラブチルホスホニウム、臭化テトラブチルホスホニウム、沃化ベンジルトリフェニルホスホニウム、臭化ベンジルトリフェニルホスホニウム、および沃化エチルトリフェニルホスホニウムである。

#### 【 0 0 6 3 】

前記のシラン架橋成分にとって好適な適した架橋性バインダー成分の幾つかには、ポリカルボン酸、ポリアミンおよびポリアミドのようなポリマーおよびオリゴマーが含まれる。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明のコーティング組成物は、すべての百分率が組成物固形分の全重量を基準にして 0.1 パーセントから 50 パーセントの範囲で、周知の非水性分散系 ( N A D ) のような改質樹脂を任意に含有することができる。改質樹脂の重量平均分子量は一般に 20,000 から 100,000 の範囲で、好ましくは 25,000 から 80,000 の範囲で、より好ましくは 30,000 から 50,000 の範囲で変わることができる。

#### 【 0 0 6 5 】

非水性分散系タイプポリマーは、ポリマー分散安定剤および有機溶媒の存在下に少なくとも 1 種のビニルモノマーを分散重合することによって調製される。ポリマー分散安定剤は、非水性分散系の分野で一般に使用される公知の安定剤の任意のものであってもよい。

#### 【 0 0 6 6 】

必要に応じて、コーティング組成物はまた、中空ガラスピーブル、強化纖維またはそれらの組合せを含むこともできる。好ましくは、コーティング組成物は、前記組成物の全重量を基準にして 0.05 部 ~ 40 部、好ましくは 0.1 部 ~ 30 部、より好ましくは 0.2 部 ~ 25 部の前記ガラスピーブルを含有する。

#### 【 0 0 6 7 】

本発明のコーティング組成物はまた、顔料、UV 吸収剤、安定剤、レオロジー制御剤、流動化剤、金属フレーク、強化剤および充填材のような、通常の添加剤を含有することができる。かかる追加の添加剤は、もちろん、コーティング組成物の意図される用途に依存するであろう。硬化したコーティングの透明性に悪影響を及ぼすであろう充填材、顔料および他の添加剤は、組成物がクリアコーティングとして意図される場合には、典型的には含まれない。顔料のような、これらの通常の添加剤の 1 つもしくは複数を攪拌工程の前に、その間にまたはその終わりに添加できることは理解される。好ましくは、これらの添加剤の 1 つもしくは複数を液体成分に添加することができる。

#### 【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

コーティング組成物の透明仕上げの耐候性を改善するために、組成物固形分の重量を基準にして約0.1～5重量%の紫外線安定剤または紫外線安定剤と吸収剤との組合せが添加されてもよい。これらの安定剤には、紫外線吸収剤、遮蔽剤、失活剤および特殊なヒンダードアミン光安定剤が含まれる。また、組成物固形分の重量を基準にして約0.1～5重量%の酸化防止剤も添加することができる。前述の安定剤のほとんどは、ニューヨーク州タリータウン(Tarrytown)のチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(Ciba Specialty Chemicals)によって供給されている。

#### 【0069】

本発明のコーティング組成物は1種もしくは複数種の有機溶媒を含有することができる。好適な溶媒の幾つかには、石油ナフサまたはキシレンのような芳香族炭化水素；メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたはアセトンのようなケトン；酢酸ブチルまたは酢酸ヘキシルのようなエステル；およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステルが含まれる。加えられる有機溶媒の量は、組成物の所望量のVOCだけでなく所望の固形分レベルにも依存する。

10

#### 【0070】

本発明はまた、硬化するとそれからのコーティングが改善された耐衝撃性を有するコーティング組成物の製造方法にも関する。本方法は、

有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程と、

媒体と有機纖維とを攪拌して前記有機纖維を媒体中に分散された微細パルプへ変換する工程と、

20

固体成分を媒体から分離してスラリーを形成する工程と、

スラリーまたはそのアリコートをコーティング組成物に加える工程とを含む。

#### 【0071】

必要に応じて、接触工程は、

有機纖維を媒体の液体成分と混合してプレミックスを形成する工程と、

先に議論されたように、プレミックスが加えられる前に、摩碎機またはミルのような攪拌装置中で攪拌状態に好ましくは保持されている固体成分にプレミックスを加える工程とを含む。

30

#### 【0072】

必要に応じて、前記のスラリーは、それ自体、基材上にコーティングを形成するのに使用することもできよう。

#### 【0073】

本発明はまた、硬化するとそれからのコーティングが改善された耐衝撃性を有するコーティング組成物のさらに別の製造方法にも関する。本方法は、

第1有機纖維を、第1水性液体、1種もしくは複数種の第1液体ポリマー、第1有機溶媒またはそれらの混合物を含有する第1液体成分と第1固体成分と含む第1媒体と接触させる工程と、

第1媒体と第1有機纖維とを攪拌して第1有機纖維を第1媒体中に分散された第1微細パルプへ変換する工程と、

40

第1媒体を、第2有機纖維および第2液体成分と第2固体成分とを含む第2媒体と接触させてブレンドを形成する工程であって、第2液体成分が1種もしくは複数種の第2液体ポリマーと第2水性液体、第2有機溶媒またはそれらの混合物とを含む工程と、

ブレンドを攪拌して第2有機纖維をブレンド中に分散された第2微細パルプへ変換する工程と、

第1および第2固体成分をブレンドから分離してスラリーを形成する工程と、

スラリーまたはそのアリコートを噴霧可能なコーティング組成物のバインダー成分に加える工程とを含む。

50

## 【0074】

本発明はまた、硬化するとそれからのコーティングが改善された耐衝撃性を有するコーティング組成物のさらに別の製造方法にも関する。本方法は、

第1有機纖維を、第1液体ポリマー、第1水性液体、第1有機溶媒またはそれらの混合物を含有する第1液体成分と第1固体成分とを含む第1媒体と接触させる工程と、

第1媒体を搅拌して第1有機纖維を第1媒体中に分散された第1微細パルプへ変換する工程と、

第1微細パルプを含有する第1液体媒体から第1固体成分を分離する工程と、

第1媒体を、第2有機纖維および第2液体成分と第2固体成分とを含む第2媒体と接触させてブレンドを形成する工程であって、第2液体成分が1種もしくは複数種の第2液体ポリマーと第2水性液体、第2有機溶媒またはそれらの混合物とを含む工程と、

ブレンドを搅拌して第2有機纖維をブレンド中に分散された第2微細パルプへ変換する工程と、

第2固体成分をブレンドから分離してスラリーを形成する工程と、

スラリーまたはそのアリコートをコーティング組成物のバインダー成分に加える工程とを含む。

## 【0075】

必要に応じて、第1有機纖維、第1固体成分、第1有機溶媒、および第1ポリマーはそれぞれ、第2有機纖維、第2固体成分、第2有機溶媒、および第2ポリマーと同じものであることができる。前記の接触工程中に、第1または第2有機纖維がそれぞれ第1または第2成分に加えられた後に、第1または第2固体成分を加えることができるところがさらに熟考される。さらに、スラリー中の微細パルプの固形分レベルを増やすために追加量の第1または第2有機纖維を前述の搅拌工程の間に徐々に加えることは、本発明の熟考の範囲内である。出願者は、液体ポリマーの存在下に有機纖維を徐々に微細パルプへ変換することによって、剪断下の粘度を下げることができる一方で、コーティング組成物の缶中粘度を上げることができることを意外にも発見した。こうして、かかる組成物は、貯蔵中に顔料のような成分の沈降を減らし、組成物の効率のよい塗布を依然として可能にするので、生じたコーティング組成物は非常に望ましいものである。

## 【0076】

本発明はまた、基材上へのコーティングの製造方法にも関する。本発明のコーティング組成物は、架橋化学に応じて2パックコーティング組成物または1パックの形で供給することができる。一般に、15マイクロメートル～75マイクロメートルの範囲の厚さを有するコーティング組成物層が、車体または電着プライマーのような下塗層を有する車体のような基材の一面に塗布される。前述の塗布工程には、噴霧、静電噴霧、ローラー塗り、浸漬塗りまたははけ塗りが含まれる。塗布後の層は典型的には層から溶媒含有率を下げるために乾燥され、次に周囲温度から204の範囲の温度で硬化される。周囲条件下の硬化は約30分～24時間で、一般に約30分～4時間で起こり、基材上に所望のコーティング特性を有するコーティングを形成する。実際の硬化時間は、塗布された層の厚さ、硬化温度、湿度およびファンのような、硬化速度を加速するためにコートされた基材の一面に連続的に通気するのを助ける任意の追加の機械器具に依存し得ることは理解される。組成物の乾燥された層は、2パックコーティング組成物として配合された場合には、50から160の範囲の高温で約10～60分硬化させることができる。組成物の乾燥された層は、1パックコーティング組成物として配合された場合には、60から200の範囲の、好ましくは80から160の範囲の高温で約10～60分硬化させることができる。実際の硬化温度は、触媒およびその量、硬化中の層の厚さならびにコーティング組成物に利用されたメラミン、シランおよび／またはエポキシ架橋剤のブロックされたイソシアネート官能性に依存して変わるであろうことは理解される。前述の硬化工程の使用は、特にOEM（相手先商標製造会社）状況下で有用である。

## 【0077】

コーティング組成物は顔料、中空ガラスビーズ、強化纖維またはそれらの組合せを含む

10

20

30

40

50

ことができる。好適な基材には、車体、道路表面、壁、木材、セメント表面、船舶表面、コイルコーティング；橋、塔のような屋外構造物；プリント回路基板、およびガラス繊維構造物が含まれる。

#### 【0078】

出願者は、本発明の微細パルプをコーティング組成物中に含むことによって、かかる組成物の層が改善された垂れ防止性、耐モットリング性、フレーク制御、またはそれらの組合せを示すことを発見した。

#### 【0079】

必要に応じて、微細パルプは、参照により本明細書に援用される米国特許公報(特許文献12)、同公報(特許文献13)および同公報(特許文献14)に記載されているもののような粉体コーティングに組み込むことができる。必要に応じて、微細パルプの水性スラリーは、参照により本明細書に援用される、1996年12月18日に出願されたBASF出願(特許文献15)に記載されている粉体スラリーに組み込むことができる。

#### 【0080】

出願者は、本発明の微細パルプが様々なポリマーでの強化材およびチキソトローブとしての使用に好適であることを意外にも発見した。商業的に入手可能なパルプが、ポリエステル、エポキシおよびアスファルトをはじめとする様々なポリマーで強化材およびチキソトローブとして使用できることは公知であった。ヒュームドシリカもまたたいていのポリマーでチキソトローブとして広く使用されているが、それは、例えば、ヒュームドシリカ充填樹脂の生じた粘度が剪断(例えば、混合)によってまたは時間と共に永久に低下するというような、多くの欠陥を有する。パルプは、これらの欠陥の何も持たず、約10対1の置換比でヒュームドシリカと置き換わるので、ヒュームドシリカよりも実際にはるかにより費用効果的である。しかしながら、技術的有利さおよび費用有効性にもかかわらず、パルプは、強化材およびチキソトローブとして商業的に使用されるヒュームドシリカの多くに置き換わらなかった。その第一の理由は、パルプがはるかに長すぎて粗すぎ、それがほとんどのポリマー中に非常にうまく分散しない傾向があることである。繊維の比較的大きなサイズおよびそれらの粗さのために、生じたコーティングは、表面模様付きの粗い仕上りを有する傾向がある。これらの塗料は、より長い繊維がフィルターおよびスプレイガンを閉塞する傾向があるので、塗布するのもまた困難である。これらの商業繊維はまた、ヒュームドシリカよりも樹脂から分離する可能性が大きい。本発明によって製造された微細パルプは、商業パルプで観察される前記の欠陥すべてを意外にも排除し、実際により有効なチキソトローブである。本発明によって製造された微細パルプは、商業パルプで観察される前記の欠陥をすべて意外にも排除する。結果として、本発明の微細パルプは、ポリエステルポリマー、エポキシ、ポリウレタン、およびアスファルトのようなポリマー用の強化材およびチキソトローブとして使用することができる。好適な一微細パルプは、デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給されるケブラー(登録商標)パルプ・マージ(Merge)1F543から製造される。

#### 【実施例】

#### 【0081】

##### (ポリマー1)

反応器に、229.12重量部のキシレンを装入し、138から142の還流へ加熱した。73.64重量部スチレン、98.19重量部メタクリル酸メチル、220.93重量部メタクリル酸イソブチル、および98.19重量部メタクリル酸2-ヒドロキシエチルのモノマー・プレミックスを、11.78重量部の75%重量固形分過酢酸t-ブチル開始剤および49.10重量部キシレンからなる開始剤・プレミックスと同時に3時間にわたって反応器中へ供給した。いったんこの供給が完了すれば、2.95重量部の75%重量固形分過酢酸t-ブチル開始剤および49.10重量部メチルエチルケトンからなる別のプレミックスを1時間にわたって反応器中へ供給し、還流に1時間保持した。生じたアクリルポリマーを次に冷却し、取り出した。

#### 【0082】

10

20

30

40

50

## (ポリマー2)

反応器に、19.553重量部キシレン、93.582重量部ペンタエリスリトールおよび167.893重量部安息香酸を装入し、およそ190の還流へ加熱した。バッチを段階的に215へ加熱し、酸数が全バッチについて最大33になるまで保持した。次にバッチを80より下に冷却した。次に、296.205重量部ネオベンチルグリコール、142.804重量部イソフタル酸、127.294重量部無水フタル酸、62.780重量部アジピン酸、および15.261重量部キシレンを反応器に加え、およそ175の還流へ加熱した。次にバッチを215へ加熱し、3から7の酸数に達するまで水を集めた。生じたポリエステルポリマーを80へ冷却し、113.508重量部酢酸エチルで薄めた。

10

## 【0083】

## (ポリマー3)

反応器中へ、116.411重量部メタクリル酸メチル、115.952重量部メタクリル酸n-ブチル、および72.477重量部トルエンを入れた。バッチを113(235°F)での沸騰へ加熱し、20分間還流し、次に加熱を止めた。次に、7.498重量部2-メルカプトエタノールを反応器に加え、引き続き7.500重量部トルエンを加えた。供給タンク(フィード1)中へ、85.200重量部メタクリル酸メチルおよび85.629重量部メタクリル酸n-ブチルを入れて混合した。別の供給タンク(フィード2)中へ、1.152重量部2,2'-アゾビスイソブチロニトリルおよび60.294重量部トルエンを入れた。フィード1を0.534部/分の速度で320分にわたって供給して、これら2つのフィードを同時に反応器に加えた。還流を維持するのに必要なだけ熱を加えた。フィード2の一部(19.90%)を200分の間に、71.60%を次の140分の間に、そして残りの8.5%を340分の連続供給後に一気に加えた。フィード1タンクを直ちに4.000部のトルエンでリーンスし、リーンス液を反応器に供給した。次にフィード2タンクを3.000部のトルエンでリーンスし、リーンス液を反応器に供給し、次に10分間還流に保持した。次に、207.414重量部トルエンを反応器に加え、沸騰および還流させ、含水率が250ppmになるまでトルエン/水を共沸させた。ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル・コーポレーションによって供給されたデスマデュール(登録商標)N75BA/Xイソシアネート(63.784重量部)を反応器にできるだけ速く加え、引き続き5.000重量部トルエンを加えた。1.000重量部トルエンと0.088重量部ジブチル錫ジラウレートとのプレミックスを加え、引き続き1.00重量部トルエンを加えた。バッチを117(243°F)で30分間還流し、102(216°F)に冷却した。次に、3.251重量部のアンモニアを1.5時間にわたってバッチに加え、反応器の圧力を68KPa(10psig)から103KPa(15psig)に、および102(216°F)のバッチ温度に維持した。1.5時間のアンモニア化期間後に、バッチを1時間還流し、次に49(120°F)に冷却し、濾過してポリマーを生じた。

20

30

30

## 【0084】

## (スラリー1)

缶中に、147.99グラムの59.6%重量固形分のポリマー1、293.01グラムのメチルアミルケトン、および100で1時間乾燥した9.00グラムのケブラー(登録商標)パルプ1F543(デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された)を一緒に加え、手で振盪して2.00%重量固体ケブラー(登録商標)プレミックス(21.60%の全重量固形分)をもたらした。プレミックスを、緩いがまだ塊の多い稠度を有するまで、高速分散機(HSD)で高速度(750rpm)で5分間さらに混合した。1816グラムの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体からなる固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機(オハイオ州アクロンのユニオンプロセスによって供給された)をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を350rpmに調節した。混合物を攪拌して72時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシ

40

50

ユスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は 27.9 マイクロメートル (1.1 ミル) 以下であった。

【0085】

(スラリー 2)

缶中に、145.42 グラムの 59.6% 重量固形分のポリマー 1、287.93 グラムのメチルアミルケトン、および 100 で 1 時間乾燥した 16.65 グラムのケブラー (登録商標) パルプ 1F543 (デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された) を一緒に加え、手で振盪して 3.70% 重量固体ケブラー (登録商標) プレミックス (22.96% の全重量固形分) をもたらした。プレミックスを、緩いがまだ塊の多い稠度を有するまで、高速分散機 (HSD) で高速度 (750 rpm) で 5 分間さらに混合した。181.6 グラムの 0.32 cm (1/8 インチ) 鋼弾媒体からなる固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ 350 グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を 350 rpm に調節した。混合物を搅拌して 72 時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は 101.6 マイクロメートル (4.0 ミル) よりも大きかった。

10

【0086】

(スラリー 3)

缶中で、7087.50 グラムのメチルアミルケトンと、100 で 1 時間乾燥した 412.50 グラムのケブラー (登録商標) パルプ 1F543 をエアミキサーで一緒に混合し、5.50% 重量固形分ケブラー (登録商標) プレミックスをもたらした。プレミックスを高速分散機 (HSD) で高速度 (750 rpm) で 5 分間さらに混合した。27240 グラムの 0.32 cm (1/8 インチ) 鋼弾媒体からなる固体成分を含有するユニオンプロセス「1S」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ 3000 グラムのスラリーを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を 350 rpm に調節した。混合物を搅拌して 72 時間摩滅させ、次に鋼弾をミル中にそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度読みは 25.4 マイクロメートル (1.0 ミル) 以下であった。パーセント重量固形分は、3.10 から 3.16 グラムのスラリーをアルミニウム皿に加え、次にメチルアミルケトンで希釈することによってスラリーについて 3 回実施した。試料 / 溶媒入りのアルミニウム皿を穏やかにぐるぐる回してアルミニウム皿の底に一様にコートした。次にこれらの試料を高温 (110 ± 10) で 60 分間加熱して揮発分を追い出した。得られた最終検体重量を平均し、重量パーセント固形分を計算した。スラリーの最終平均 % 重量固形分は 6.60% であった。メチルイソアミルケトンで % 重量固形分を 5.50% の理論 % 重量固形分へ調整し直した。

20

30

30

【0087】

(スラリー 4)

缶中で、1090.17 グラムの 59.6% 重量固形分のポリマー 1、1019.38 グラムのメチルアミルケトン、および 1205.45 グラムのスラリー 3 をエアミキサーで中程度の速度で混合して 2.00 重量 % 固体ケブラー (登録商標) ブレンド (21.60% の全重量固形分) を与えた。ブレンドの半分をわきに置いた。181.6 グラムの 0.32 cm (1/8 インチ) 鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ 350 グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を 350 rpm に調節した。混合物を搅拌して 72 時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は 0 マイクロメートルであった。

40

【0088】

(スラリー 5)

缶中で、1078.37 グラムの 59.6% 重量固形分のポリマー 1、13.72 グラムのメチルアミルケトン、および 2244.91 グラムのスラリー 3 をエアミキサーで中

50

程度の速度で混合して3.70重量%固体ケブラー(登録商標)ブレンド(22.96%の全重量固形分)を与えた。ブレンドの半分をわきに置いた。1816グラムの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を350rpmに調節した。混合物を攪拌して72時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は0マイクロメートルであった。

## 【0089】

## (スラリー6)

缶中で、6352.71グラムの85.00%重量固形分のポリマー2、7340.57グラムのメチルアミルケトン、516.73グラムの55.00%重量固形分のポリマー3、および100で1時間乾燥した290.00グラムのケブラー(登録商標)パルプ1F543をエアミキサーで中程度の速度で混合し、2.00%重量固体ケブラー(登録商標)プレミックスをもたらした。プレミックスを、緩いがまだ塊の多い稠度を有するまで、HSDで高速度(750rpm)で5分間さらに混合した。360ポンドの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「10S」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、プレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を185rpmに調節した。混合物を攪拌して72時間摩滅させ、次に鋼弾をミル中にそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーのガラス上への254マイクロメートル(10ミル)垂下りで、粗いが一様なきめがあった。

## 【0090】

## (スラリー7)

缶中に、2835.00グラムの8685Sイムロン(Imron)(登録商標)5000希釈剤(Reducer)と、100で1時間乾燥した165.00グラムのケブラー(登録商標)パルプ1F543とと一緒に加え、手で振盪して5.50%重量固体ケブラー(登録商標)プレミックスをもたらした。プレミックスをHSDで高速度(750rpm)で5分間さらに混合した。27240グラムの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「1S」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、プレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を350rpmに調節した。混合物を攪拌して72時間摩滅させ、次に鋼弾をミル中にそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーのガラス上への254マイクロメートル(10ミル)垂下りで、粗いが一様なきめがあった。固形分重量百分率を先にスラリー3で記載した方法によって分散系について3回実施した。最終平均パーセント重量固形分は6.88であり、それを8685Sイムロン(登録商標)5000希釈剤で5.50%の理論%重量固形分へ調整し直した。

## 【0091】

## (スラリー8)

缶中に、425.25グラムのメチルアミルケトンと、100で2時間乾燥したコネチカット州シェルトンのエンジニアリング・ファイバーズ・テクノロジーによって供給された24.75グラムのセラニーズ・ベクトラン(登録商標)HSPALPUEFT1063-178と一緒に加え、手で振盪して5.50%重量固体ベクトラン(登録商標)プレミックスをもたらした。プレミックスをHSDで高速度(750rpm)で5分間さらに混合した。1816グラムの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を500rpmに調節した。混合物を攪拌して96時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は78.7マイクロメートル(3.1ミル)以下であった。固形分重量百分率を先にスラリー3で記載した方法によってスラリーについて3回実施した。最終平均パーセント重量固形分は6.6

2であり、それをメチルアミルケトンで5.50%の理論%重量固形分へ調整し直した。

【0092】

(スラリー9)

クオート缶中に、425.25グラムのメチルアミルケトンと、100で1時間乾燥した24.75グラムのスターリング・アクリルパルプCFF(フロリダ州ペイスのスターリング・ファイバーズ社によって供給された)と一緒に加え、手で振盪して5.50%重量固体スターリング・プレミックスをもたらした。プレミックスをHSDで高速度(750rpm)で5分間さらに混合した。1816グラムの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を500rpmに調節した。混合物を攪拌して96時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は76.2マイクロメートル(3.0ミル)以下であった。固形分重量百分率を、先にスラリー3で記載した方法によってスラリーについて3回実施した。最終平均パーセント重量固形分は6.23であり、それをメチルアミルケトンで5.50%の理論%重量固形分へ調整し直した。

【0093】

(スラリー10)

缶中に、425.25グラムのメチルアミルケトンと、100で1時間乾燥した24.75グラムのナイロンフロック(デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された1.5dpfのN6,6ナイロン、50/1000)と一緒に加え、手で振盪して5.50%重量固体ナイロンプレミックスをもたらした。プレミックスをHSDで高速度(750rpm)で5分間さらに混合した。1816グラムの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を500rpmに調節した。混合物を攪拌して96時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は53.3マイクロメートル(2.1ミル)から55.9マイクロメートル(2.2ミル)であった。固形分重量百分率を先にスラリー3で記載した方法によってスラリーについて3回実施した。最終平均パーセント重量固形分は5.93であり、それをメチルアミルケトンで5.50%の理論%重量固形分へ調整し直した。

【0094】

(スラリー11)

缶中に、147.99グラムのポリマー1、293.01グラムのメチルアミルケトン、および100で2時間乾燥した、コネチカット州シェルトンのエンジニアリング・ファイバーズ・テクノロジーによって供給された9.00グラムのセラニーズ・ベクトラン(登録商標)HSPアルプEFT1063-178と一緒に加え、手で振盪して2.00%重量固体ベクトラン(登録商標)プレミックス(21.60%の全重量固形分)をもたらした。プレミックスを、緩いがまだ塊の多い稠度を有するまで、HSDで高速度(750rpm)で5分間さらに混合した。1816グラムの0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、およそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を500rpmに調節した。混合物を攪拌して96時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は20.3マイクロメートル(0.8ミル)以下であった。固形分重量百分率を先にスラリー3で記載した方法によってスラリーについて3回実施した。最終平均パーセント重量固形分は23.62であり、それをメチルアミルケトンで21.60%の理論%重量固形分へ調整し直した。

【0095】

(スラリー12)

10

20

30

40

50

缶中に、147.99グラムのポリマー1、293.01グラムのメチルアミルケトン、および100で1時間乾燥した9.00グラムのスターリング・アクリルパルプCFF（フロリダ州ペイスのスターリング・ファイバーズ社によって供給された）を一緒に加え、手で振盪して2.00%重量固体スターリング・プレミックス（21.60%の全重量固体分）をもたらした。プレミックスを、緩いがまだ塊の多い稠度を有するまで、HSDで高速度（750 rpm）で5分間さらに混合した。1816グラムの0.32cm（1/8インチ）鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、おおよそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を500 rpmに調節した。混合物を攪拌して96時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は0マイクロメートルであった。固体分重量百分率を先にスラリー3で記載した方法によってスラリーについて3回実施した。最終平均パーセント重量固体分は23.62であり、それをメチルアミルケトンで21.60%の理論%重量固体分へ調整し直した。

10

20

30

40

50

## 【0096】

(スラリー13)

缶中に、147.99グラムのポリマー1、293.01グラムのメチルアミルケトン、および100で1時間乾燥した9.00グラムのナイロンフロック（デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された1.5dpfのN6,6ナイロン、50/1000）とを一緒に加え、手で振盪して2.00%重量固体ナイロンプレミックス（21.60%の全重量固体分）をもたらした。プレミックスを、緩いがまだ塊の多い稠度を有するまで、HSDで高速度（750 rpm）で5分間さらに混合した。1816グラムの0.32cm（1/8インチ）鋼弾媒体の固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、おおよそ350グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を500 rpmに調節した。混合物を攪拌して96時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は71.1マイクロメートル（2.8ミル）以下であった。固体分重量百分率を先にスラリー3で記載した方法によってスラリーについて3回実施した。最終平均パーセント重量固体分は23.66であり、それをメチルアミルケトンで21.60%の理論%重量固体分へ調整し直した。

## 【0097】

(スラリー14)

缶中で、166.25グラムのn-ブタノール、166.25グラムのメチルi-ブチルケトン、および100で1時間乾燥した17.50グラムのケブラー（登録商標）パルプ1F543を一緒に混合した。1816グラムの3.175mm（1/8インチ）鋼弾媒体からなら固体成分を含有するユニオンプロセス「01」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、おおよそ300グラムのプレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を350 rpmに調節した。混合物を攪拌して24時間摩滅させ、次に鋼弾をそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。固体分重量百分率を先にスラリー3で記載した方法によってスラリーについて3回実施した。最終平均パーセント重量固体分は5%であった。

## 【0098】

(スラリー15)

缶中に、2792.57グラムの59.6%重量固体分のポリマー1、5869.27グラムのメチルアミルケトン、および100で1時間乾燥した138.16グラムのケブラー（登録商標）パルプ1F543（デラウェア州ウィルミントン（Wilmington）の本願特許出願人によって供給される）を一緒に加え、エアミキサーで混合して1.57%重量固体ケブラー（登録商標）プレミックス（20.48%の全重量固体分）をもたらした。プレミックスを、緩いがまだ塊の多い稠度を有するまで、高速度分散機（HSD）で高速度（750 rpm）で5分間さらに混合した。163.3kg（360ポン

ド)の0.32cm(1/8インチ)鋼弾媒体からなる固体成分を含有するユニオンプロセス「10S」摩碎機をセットアップした。摩碎機ジャケットに冷却水を流して、プレミックスを摩碎機中へ注ぎ込み、スピンドル速度を185rpmに調節した。混合物を攪拌して24時間摩滅させ、次に鋼弾をミル中にそのままにしておくためにメッシュスクリーンを通して排液した。生じたスラリーの細度は10.2マイクロメートル(0.4ミル)以下であった。

## 【0099】

## (バインダー成分A)

95.53グラムの酢酸エチル、85.06グラムのエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、33.39グラムのセバシン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジニル)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズによって供給されたチヌビン(Tinuvin)(登録商標)292)、0.22グラムのフルオロ脂肪族高分子エステルの50.01%溶液(3Mコーポレーション(Corporation)によって供給されたフルオラッド(Fluorad)(登録商標)FC-430)、16.76グラムのジブチル錫ジラウレートの2.00%溶液、および1621.04グラムの85.00重量%固体分のポリマー-2をエアミキサーで一緒に混合することによってバインダー成分を調製した。

## 【0100】

## (バインダー成分B)

1665.34グラムのエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、228.79グラムのセバシン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジニル)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズによって供給されたチヌビン(登録商標)292)、228.79グラムの2(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-第3アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバ・スペシャルティ・ケミカルズによって供給されたチヌビン(登録商標)328)、2.42グラムのフルオロ脂肪族高分子エステルの50.01%溶液(3Mコーポレーションによって供給されたフルオラッド(登録商標)FC-430)、163.32グラムのジブチル錫ジラウレートの2.00%溶液、14539.42グラムの85.00重量%固体分のポリマー-2、および1771.92グラムの酢酸エチルをエアミキサーで一緒に混合することによってバインダー成分を調製した。

## 【0101】

## (バインダー成分C)

2109.53グラムのスラリー-6、158.79グラムのエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、94.17グラムのセバシン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジニル)(チバ・スペシャルティ・ケミカルズによって供給されたチヌビン(登録商標)292)、94.17グラムの2(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-第3アミルフェニル)ベンゾトリアゾール(チバ・スペシャルティ・ケミカルズによって供給されたチヌビン(登録商標)328)、1.00グラムのフルオロ脂肪族高分子エステルの50.01%溶液(3Mコーポレーションによって供給されたフルオラッド(登録商標)FC-430)、67.22グラムのジブチル錫ジラウレートの2.00%溶液、4962.16グラムの85.00重量%固体分のポリマー-2、および168.97グラムの酢酸エチルをエアミキサーで一緒に混合することによってバインダー成分を調製した。

## 【0102】

## (下塗配合物)

次の成分を適度の攪拌下に次に順に加えた。すべての量はグラム単位である。

## 【0103】

10

20

30

40

【表1】

成分	量	供給業者
分枝アクリル樹脂*	122.72	
サイメル <sup>®</sup> 1168 メラミン樹脂	153.45	サイテック・インダストリーズ
ナキュア <sup>®</sup> XP-221	10.43	キング・インダストリーズ
ポリエステル樹脂**	99.30	
メタキュア <sup>®</sup> T-1 触媒	18.57	エア・プロダクツ
レオロジー、安定剤、流動添加剤 および着色顔料を含む 標準商業用 添加剤パッケージ***	463.33	
合計	777.78	

理論バインダー固形分: 50.7%

理論非揮発性固形分: 63.3%

\* 米国特許第 5,244,959 号の実施例 3 列 13 および 14 に基づく

\*\* 米国特許第 4,442,269 号の実施例 4 の列 6 に基づく

\*\*\* この塗料用の第一の着色顔料は 1.24/1.37/1.00 の顔料比および 0.27 の顔料/バインダー比でのペルリンド・マルーン R-6436(バイエル・コーポレーション)、ルセット 459Z/MND およびスーパー・コッパー-359Z/MND(両方ともエンゲルハード・ミネラルズ・アンド・ケミカルズ製)であった

10

20

30

40

50

## 【0104】

(プライマーの性能)

(実施例 1 (対照))

両方ともデラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された、600グラムの 615S バリプライム (V a r i p r i m e) (登録商標) 自己エッティング性プライマーを 400 グラムの 616S コンバーター (C o n v e r t e r) と一緒に混合することによってプライマーを調製した。

## 【0105】

(実施例 2)

実施例 1 のプライマーを 17.50 グラムのスラリー 3 と混合して実施例 2 を作り出した。

## 【0106】

(実施例 3 (対照))

すべてデラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人から供給された、954.40 グラムの 4004S 超生産性 2K プライマー - 充填材 (U l t r a P r o d u c t i v e 2 K P r i m e - F i l l e r) (グレイ (G r a y))、85.31 グラムの 1085S クロマシステム (C h r o m a S y s t e m) (登録商標) 中温度希釈剤 (M i d - T e m p R e d u c e r)、および 143.40 グラムの 4075S 超生産性中温度活性化剤 (U l t r a P r o d u c t i v e M i d T e m p A c t i v a t o r) を一緒に混合することによって 2 パック・プライマーを調製した。

## 【0107】

(実施例 4)

954.40 グラムの 4004S 超生産性 2K プライマー - 充填材 (グレイ)、90.27 グラムのスラリー 3、および 143.40 グラムの 4075S 超生産性中温度活性化剤を一緒に混合することによって 2 パック・プライマーを調製した。

## 【0108】

## (試験パネルの調製)

クロマベース (Chrom a Base) (登録商標) 下塗 (Base coat) カラーコード B 8 7 1 3 K アルターネート (Alternate) A を調製し、7 1 7 5 S 中温度クロマシステム (Mid Temp Chroma System) (登録商標) ベースメーカー (Base maker) (登録商標) で容積で 1 対 1 に薄めた。2 セットの冷たいロール化スチールパネル (セット 1 および 2) にノートン (Norton) 80 - D サンドペーパーをかけ、デュポン 3900 S ファースト・クリーン (First Clean) <sup>TM</sup> で 2 回清浄にした。パネル 1 セット (対照) を実施例 1 で、引き続き実施例 3 (対照) でコートした。パネル 2 セットを実施例 2 で、引き続き実施例 4 でコートした。次に、上に記載したクロマベース (登録商標) 下塗をパネルに塗布し、引き続きクロマクリア (Chroma Clear) (登録商標) マルチ (Multi) - V - 7500 S を塗布した (すべての層をクロマシステム <sup>TM</sup> 技術マニュアル (Tech Manual) の使用説明に従って塗布した)。パネルを 140 °F で 30 分間ベーキングし、次に 25 および 50 % 相対湿度で 7 日間風乾した。前記の成分はすべてデラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された。

10

20

30

40

50

## 【0109】

## (グラベルメーター (Gravelometer) 試験)

チップ化する前に最低 2 時間フリーザー中に保管したパネルおよび石を使って、55 度パネル角度を用いて ASTM - D - 3170 - 87 のもとに、コートしたパネルをそれらの耐衝撃性について試験した。パネル 1 および 2 の 1 セットを、60 (140 °F) で 30 分間のベーキング、次に追加の 7 日間風乾後 (風乾後) に、1 パイントおよび 3 パイントの石で試験した。パネル 1 および 2 の第 2 セットを、60 (140 °F) で 30 分間のベーキング、次に追加の 7 日間風乾、引き続き 100 % 相対湿度の湿度キャビネット (ASTM - D - 2247 - 99) 中での追加の 96 時間の後に 1 パイントおよび 3 パイントの石で試験した。結果を下の表 1 に示す。

## 【0110】

## 【表 2】

表 1

プライマー	風乾後		湿度暴露後	
	1 パイント	3 パイント	1 パイント	3 パイント
パネル 1 (対照)	6	5-	5+	5+
パネル 2	7	6	7	7

## 【0111】

表 1 は、プライマー中の本発明のスラリーの存在が生じたコートィングの耐衝撃性を高めることを明らかに示している。

## 【0112】

## (クリアコートの性能)

## (実施例 5 (対照))

714.0 グラムの V - 7500 S クロマクリア (登録商標) V - シリーズマルチ - ユースを 194.5 グラムの V - 7575 S パネル・活性化剤 - 希釈剤 (Panel Activator - Reducer) と一緒に混合することによってクリアコートィング組成物を調製した。

## 【0113】

## (実施例 6)

実施例 5 の組成物を 47.1 グラムのスラリー 3 と混合して実施例 6 を作り出した。

## 【0114】

## (試験パネルの調製)

クロマプレミール ( Chroma Premier ) (登録商標) 下塗カラーコード B 8 7 1 3 F アルターネート A を調製し、7 1 7 5 S 中温度クロマシステム (登録商標) ベースメーカー (登録商標) で容積で 1 対 1 に薄めた。冷たいロール化スチールパネルにノートン 8 0 - D サンドペーパーをかけ、デュポン 3 9 0 0 S ファースト・クリーン<sup>TM</sup> で 2 回清浄にした。次にこれらのパネルを、6 1 5 S バリプライム (登録商標) 自己エッチングプライマーおよび 4 0 0 4 S 超生産性 2 K プライマー - 充填材 (グレイ) でコートし、次に上に記載したクロマプレミール (登録商標) 下塗でコートし、引き続き実施例 5 および 6 のクリアコートで上塗りした (すべての層をクロマシステム<sup>TM</sup> 技術マニュアルの使用説明に従って塗布した)。次にパネルを 6 0 (140°F) で 30 分間ベーキングし、次に 25 および 50 % 相対湿度で追加の 7 日間風乾した。前記の成分すべてはデラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された。

10

20

30

40

50

## 【0115】

(グラベロメーター試験)

前記のグラベロメーター試験を用いることによって実施例を耐衝撃性について試験した。結果を下の表 2 に示す。

## 【0116】

## 【表 3】

表2

クリアコート	風乾後 (1 パイント/3 パイント)	湿度暴露後 (1 パイント/3 パイント)
実施例 5(対照)	3/2	0/0
実施例 6	4/4	4/4

## 【0117】

表 2 は、クリアコーティング組成物中の本発明のスラリーの存在が生じたコーティングの耐衝撃性を劇的に高めることを明らかに示している。

## 【0118】

(光沢度および画像の明確さ (DOI))

実施例 5 および 6 のクリアコートしたパネルを、それらの光沢度 (BYK - ガードナー (Gardner) 光沢計を用いて) および DOI (ドリゴン (Dragon) II メーターを用いて) についても試験した。結果を下の表 3 に示す。

## 【0119】

## 【表 4】

表3

クリアコート	20° 光沢度	60° 光沢度	DOI
実施例 5(対照)	87.1	92.9	97.6
実施例 6	88.2	93.2	98.2

## 【0120】

表 3 は、クリアコーティング組成物中の本発明のスラリーの存在が生じたコーティングの耐衝撃性を劇的に改善するのに対して、光沢度および DOI には評価されるほどには影響を及ぼさないことを明らかに示している。

## 【0121】

(コーティング硬度)

A C T によって供給された、電着され磨かれていないスチールパネル（パネルを非常に微細な 3 M スコッチブライト（S c o t c h B r i t e）パッドで擦り、紙タオルを用いたデュポン 3 0 0 1 S ファイナル・クリーン（F i n a l K l e a n）<sup>TM</sup> で清浄にした）を、V - 7 5 0 0 S クロマクリア（登録商標）V - シリーズ・マルチ・ユース用のクロマシステム<sup>TM</sup> 技術マニュアルの使用説明に従って実施例 5 および 6 でクリアコートし、フィッシャースコープ（F i s c h e r s c o p e）H 1 0 0 微小硬度試験を用いることによってそれらの硬度について試験した（用いられたサイクルによって試験中のヌープ（K n o o p）硬度は A S T M D 1 4 7 4 およびフォード（F o r d）研究所試験方法 B I 1 1 2 - 0 2 に類似している。フィッシャースコープ H 1 0 0 試験は V D E / V D I ガイドライン 2 6 1 6 に従ってユニバーサル硬度を測定するのに日常的に用いられる）。結果を下の表 4 に示す。

10

20

【0 1 2 2】

【表 5】

表4

クリアコート	硬度 (N/mm <sup>2</sup> 単位で補正)	%比較弾性回復
実施例 5(対照)	65	22.76
実施例 6	118	35.50

【0 1 2 3】

表 4 は、クリアコーティング組成物中の本発明のスラリーの存在がコーティング硬度を改善するだけでなく、改善された弾性回復も示すことを明らかに示している。

【0 1 2 4】

(コーティング耐引撃性)

A C T によって供給された、電着され磨かれていないスチールパネル（パネルを非常に微細な 3 M スコッチブライト・パッドで擦り、紙タオルを用いたデュポン 3 0 0 1 S ファイナル・クリーン<sup>TM</sup> で清浄にした）を、V - 7 5 0 0 S クロマクリア（登録商標）V - シリーズマルチ・ユース用のクロマシステム<sup>TM</sup> 技術マニュアルの使用説明に従って実施例 5 および 6 でクリアコートし、ナノ・引撃試験機（N a n o - S c r a t c h T e s t e r）（イスラエルの C S E M インスツルメンツ株式会社製の C S E M ナノ・引撃試験機（登録商標））でそれらの耐引撃性について試験した。加えた前スキャン力および後スキャン力は 0.1 ミリニュートン（mN）であった。引撃速度は 3 mm / 分であり、荷重速度は 40 mN / 分であった。インデンター先端は 2 μm 半径のダイアモンド・ロックウェル（D i a m o n d R o c k w e l l）型であった。塑性抵抗は 5 mN の加えた垂直力で評価した。結果を下の表 5 に示す。

30

【0 1 2 5】

【表 6】

40

表5

クリアコート	耐破壊性 (mN)	塑性抵抗 (mN/μm)
実施例 5(対照)	10.70	7.030
実施例 6	10.41	10.495

【0 1 2 6】

50

表5は、クリアコーティング組成物中の本発明のスラリーの存在が塑性抵抗を改善し、こうしてコーティングを変形後に回復により応じやすくすることを明らかに示している。

【0127】

(コーティング外観試験)

(実施例7(対照))

9486.72グラムの506Hグリーン高強度(Green High Strength) L/F M/Mティント(Tint)、966.84グラムの513Hマゼンタ(Magenta)高強度L/F M/Mティント、2191.50グラムの522H特別粗アルミニウム(Extra Coarse Aluminum) M/Mティントおよび2918.09グラムの504Hブルー(Blue)高強度L/F M/Mティントを混合し、エアミキサーでブレンドすることによって複合グリーン金属色合いを調製した。実施例7の塗料は、128.56グラムのバインダー成分A、1285.26グラムのバインダー成分B、933.39グラムの前記の複合グリーン金属色合い、および152.79グラムの8685Sイムロン(登録商標)5000希釈剤をエアミキサーと一緒に混合することによって調製した。噴霧については、371.60グラムの実施例7を128.40グラムの193Sイムロン(登録商標)5000活性化剤(Activator)と混合し、試験パネル(非常に微細な3Mスコッチブライト・パッドで擦り、デュポン3900Sファースト・クリーン<sup>TM</sup>で2回清浄にしたアルミニウムパネル)上に、デュポンOEM/フリート仕上げ技術マニュアル(Fleet Finishes Technical Manual)の使用説明に従って空気噴霧した。本明細書でリストしたアイテムは、デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された。

【0128】

(実施例8)

1414.05グラムのバインダー成分C、924.64グラムの実施例7で上に記載した複合グリーン金属色合い、および161.31グラムの8685Sイムロン(登録商標)5000希釈剤をエアミキサーで一緒に混合することによって実施例8の塗料を調製した。噴霧については、370.44グラムの実施例8を129.57グラムの193Sイムロン(登録商標)5000活性化剤と混合し、試験パネル(非常に微細な3Mスコッチブライト・パッドで擦り、デュポン3900Sファースト・クリーン<sup>TM</sup>で2回清浄にしたアルミニウムパネル)上に、デュポンOEM/フリート仕上げ技術マニュアルの使用説明に従って空気噴霧した。本明細書でリストしたアイテムは、デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給された。

【0129】

(耐モットリング性)

実施例7および8からの試験パネルを、それらの耐モットリング性について0から3の格付け尺度(0=何の観察されたモットリングもなし、1=わずかな観察されたモットリング、2=中くらいの観察されたモットリング、3=厳しい観察されたモットリング)で分析した。結果を下の表6に示す。

【0130】

【表7】

表6

塗料	モットリング格付け
実施例7(対照)	3
実施例8	1

【0131】

表6は、塗料中の本発明のスラリーの存在が生じたコーティングの耐モットリング性を

10

20

30

40

50

劇的に改善することを明らかに示している。

【0132】

(コーティング外観、フロップ、光沢度およびDOI)

実施例7および8からの試験パネルを、それらの明度値についてデラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給される金属絶対色彩計(Metallic Absolute Colorimeter)を用いて3つの異なる角度で分析した。結果を下の表7に示す。

【0133】

【表8】

表7

塗料	近スペックL	平らなし	高いL
実施例7(対照)	25.70	19.16	13.75
実施例8	46.49	25.53	13.62

10

【0134】

実施例7および8からの試験パネルを、それらのフロップ読みについてデラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって製造された金属絶対色彩計を用いて分析した。結果を下の表8に示す(フロップ読みが高ければ高いほど、金属塗料のフロップは良好である)。

【0135】

【表9】

表8

塗料	フロップ
実施例7(対照)	3.32
実施例8	7.96

20

30

【0136】

実施例7および8からの試験パネルを、それらの光沢度についてBYK-ガードナー光沢度計を用いて、それらのDOIについてドリゴンIIメーターを用いて分析した。結果を下の表9に示す(読みが高ければ高いほど、金属塗料の光沢度およびDOIは良好である)。

【0137】

【表10】

表9

40

塗料	20°光沢度	60°光沢度	DOI
実施例7(対照)	67.7	89.7	65.9
実施例8	75.6	93.1	78.7

【0138】

実施例7および8からの試験パネルを、コーティング上に観察される波打ちの程度についてBYK-ガードナー波走査計(Wave Scan meter)を用いて分析した

50

。結果を下の表10に示す(読みが低ければ低いほど、塗料の流延性および外観は良好である)。

【0139】

【表11】

表10

塗料	長波	短波
実施例7(対照)	10.3	28.1
実施例8	13.2	23.5

10

20

30

40

50

【0140】

表6から表10から分かるように、カラー読みは、本発明のスラリーを含有する一段階塗料の金属フレーク制御での改善を計器的に実証している。光沢度およびDOIは、スラリーの添加によって傷つけられなかった。さらに、波走査短波読みは、スラリーを含有する一段階塗料について低いままであり、良好な流延性および外観を示した。

【0141】

(コーティング耐摩耗性)

(実施例9(対照))

成分がデラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人から入手できる、114.71グラムの573Hイムロン(登録商標)5000バインダー、54.60グラムの574Hイムロン(登録商標)5000金属バインダー(Metallic Binder)、0.16グラムの506Hグリーン高強度L/F M/Mティント、1.66グラムの515Hイエロー・オキシド(Yellow Oxide)高強度L/F M/Mティント、4.38グラムの501Hブラック(Black)高強度(LS)L/F M/Mティント、および624.48グラムの516Hホワイト高固体分(White High Solids)L/F M/Mティントをエアミキサーでブレンドすることによって白色一段階塗料を調製した。223.64グラムの前記の白色一段階塗料、17.38グラムの8685Sイムロン(登録商標)5000希釈剤、および58.98グラムの193Sイムロン(登録商標)5000活性化剤をブレンドして振盪し、次にデュポンOEM/フリート仕上げ技術マニュアルの使用説明に従ってティバー摩耗(Taber Abrasion)試験パネル(検体プレート(Specimen Plates)、ティバー・カタログNo. S-16、ニューヨーク州アミティビル(Amityville)、400ベイ・ビュー・アベニュー(Bay View Ave.)のテスティング・マシンズ(Testing Machines)社)上に空気噴霧することによって活性化された実施例9(対照)塗料を調製した。

【0142】

(実施例10)

上の実施例9に記載した222.88グラムの白色一段階塗料、18.34グラムのスラリー7、および58.78グラムの193Sイムロン(登録商標)5000活性化剤をブレンドして振盪し、デュポンOEM/フリート仕上げ技術マニュアルの使用説明に従ってティバー摩耗試験パネル(検体プレート)、ティバー・カタログNo. S-16、ニューヨーク州アミティビル、400ベイ・ビュー・アベニューのテスティング・マシンズ社)上に空気噴霧することによって活性化された実施例10を調製した。

【0143】

実施例9および10の塗料でコートした試験パネルを、ティバー・モデル503摩耗試験機使用説明マニュアル(Abraser Instruction Manual)に従ってティバー耐摩耗性試験にかけた。減量が少なければ少ないほど、耐摩耗性は大きいであろう。CS-10キャリブレイスホイール(Calibrase Wheel)(テ

イバー・カタログNo. キャリブレイスホイールCS-10、ニューヨーク州アミティビル、400ベイ・ビュー・アベニューのテスティング・マシンズ社)で500グラム試験重量を用いた様々なサイクルでのパーセント減量を下の表11に示す。

【0144】

【表12】

表11

テイバーサイクル	%減量	
	実施例9(対照)	実施例10
500	0.03	0.03
1000	0.07	0.05
1500	0.10	0.08
2000	0.13	0.10
2500	0.16	0.13
3000	0.19	0.16
3500	0.20	0.18
4000	0.25	0.21

10

20

30

40

【0145】

表11は、塗料中の本発明のスラリーの存在が生じたコーティングの耐摩耗性の改善を示すことを明らかに示している。

【0146】

(実施例11)

次の成分を適度な攪拌下に混合した。すべての成分を加えた後、塗料を追加の2時間攪拌した。

【0147】

【表13】

成分	塗料A(比較) 微細パルプなし	塗料B 0.54%微細パルプ
下塗配合物	260.0	260.0
スラリー14	0.0	31.1
n-ブタノール	15.5	0.0
メチルイソブチルケトン	15.5	0.0
合計	291.0	291.1

理論非揮発性固形分=55.75%

【0148】

標準の淡赤色溶媒希釈型相溶性メラミン/ポリエステルプライマー下地塗で前にコートした冷たいロール化スチールパネルに塗料AおよびBの層を塗布した。28ミクロンから33ミクロン(1.1ミルから1.3ミル)下塗のフィルム構造へと通常の空気噴霧手動

50

塗布によって各塗料層を試験パネルに塗布し、6分間フラッシュし、次に商業的に入手可能な一成分エナメルクリアコート(ゲン(Gen)IV<sup>TM</sup>クリアコートとしてデュポン・ハーバーツ・オートモーティブ・システムズ(DuPont-Herberts Automotive Systems)から入手可能な)でクリアコートした。次にクリアコートしたパネルを電気炉中141(285°F)で30分間ベーキングして下塗の第1コーティングを形成した。

【0149】

上の工程で調製した試験パネルをもう一度塗料AおよびBでコートした。新たな塗料層は、通常の空気噴霧手動塗布によって25ミクロンから33ミクロン(1.0ミルから1.3ミル)下塗に塗布した。パネルを6分間フラッシュし、商業的に入手可能な一成分エナメルクリアコート(ゲンIV<sup>TM</sup>クリアコートとしてデュポン・ハーバーツ・オートモーティブ・システムズから入手可能な)で再びクリアコートした。パネルを電気炉中141(285°F)で30分間ベーキングした。

【0150】

コートしたパネルを自動車技術者協会(Society of Automotive Engineers)規格、SAE J400に概説された標準方法に従って耐衝撃性について試験した。試験は、室温で2パイントの標準砂利で水平に対して45度のパネル角度で実施した。耐衝撃性結果は、A) 2mmよりも大きい、かつ、B) 下塗の両層を除去してしまって淡赤色プライマー下地塗層を示すのに十分に深いチップの数をカウントすることによって分析した。

【0151】

コートしたパネルをまた、ミシガン州アン・アーバー(Ann Arbor)のオートスペック(AutoSpec)社から入手可能な品質測定システム(QMS)分析を用いて外観について試験した。下に報告する外観数は、光沢度、画像の明確さ(DOI)、およびオレンジピールきめの測定値をブレンドする、組合せ外観格付け(Combined Appearance Rating)である。結果を下の表12に示す。

【0152】

【表14】

表12

塗料	嫌なチップの数	組合せ外観
比較塗料A(微細パルプなし)	10	46.4*
塗料B(0.54%微細パルプ)	0	50.9*

\* 塗料塗布のこの方法にとって、これらの数は等しいと考えられる

【0153】

表12から、OEM溶媒希釈型塗料中の本発明の微細パルプの存在が外観の損害なしにその耐衝撃性を改善することが容易に明らかである。

【0154】

(スラリーのレオロジー分析)

スラリー1、3、4、実施例7(活性化されていない対照)および実施例8(活性化されていない)について、レオメトリック・サイエンティフィック(Rheometric Scientific)ARES流体分光計(ニュージャージー州ピスカタウェイ(Piscataway)のレオメトリック・サイエンティフィック)を用いてレオロジーデータを収集した。試料特性に応じて、幾つかの異なる測定ジオメトリー(クエット、25mm平行プレート、または50mm平行プレート)を用いた。安定した剪断粘度対剪断速度データを標準平衡流動モードで収集した。100秒<sup>-1</sup>の剪断速度で60秒間試料を安定した剪断に曝し、次に安定した剪断の休止と同時に振動剪断実験を直ちに開始すること

10

20

30

40

50

によって振動剪断チキソトロピーキャラクタリゼーションを行った。研究中の特定試料について線形粘弹性領域にある歪みを用いて10ラジアン/秒でチキソトロピーの振動剪断セグメント測定を行った。研究中の特定試料について線形粘弹性領域にある歪みを用いて0.1から100ラジアン/秒で振動周波数走査データを収集した。

【0155】

図5から、本発明のスラリー3がかなり高いおよび安定した粘度を有することを理解することができる。

【0156】

図6から、剪断下にある時に本発明のスラリー3の粘度が急速に低くなることを理解することができる。結果として、本発明のスラリーを含有するコーティング組成物は、噴霧ノズルによって圧力下に噴霧するような、従来の塗布技術によって容易に噴霧可能であろう。

10

【0157】

図7は、時間対スラリー4のブレンド(ブレンドの再攪拌前)の複素粘性率C、スラリー4のB(ブレンドの再攪拌後)の複素粘性率およびスラリー1のA(ポリマーを含有する液体成分中で攪拌された有機纖維)の複素粘性率の比較グラフである。図7から、有機纖維を溶媒のみ中で攪拌し、次にポリマーと混合してブレンドを形成する場合(曲線C)、ブレンドの複素粘性率はブレンドを再攪拌した場合(曲線B)ほど高くないことを理解することができる。図7はまた、再攪拌したスラリー4(曲線B)が、ポリマー含有液体成分中で有機纖維を攪拌することから調製したスラリー1のレオロジー(曲線A)に近いことも示している。本発明の適切に調製されたスラリーを含有するコーティング組成物は、高い缶中粘度のために顔料の沈降を防ぐのを助け、改善された耐垂下り性、耐モットリング性、および塗料塗布後のフレーク制御を与えるであろう。

20

【0158】

図8から、その再攪拌前のスラリー4のブレンド(曲線C)と比べた時に再攪拌がスラリー4の剪断下の粘度を改善することを容易に理解することができる。スラリー1(曲線A)は、有機纖維がポリマー含有液体成分中で攪拌されたスラリーである。

30

【0159】

図9から、実施例8の塗料中の本発明の微細パルプの存在(曲線A)が微細パルプを含有しない同じ塗料実施例7(対照)と比較した場合に複素粘性率の著しい増加を示すことを容易に理解することができる。剪断下の粘度の改善はまた、実施例7(対照)よりも実施例8について観察された。

30

【0160】

図10から、スラリー15のスラリー温度を高めることはその粘度も高め、それはスラリー含有コーティング組成物の層がベーキング温度のような高温で硬化される場合に非常に有利であることを理解することができる。典型的には、高温はコーティング組成物の粘度を低くする傾向がある。結果として、かかる組成物は、より低い耐垂下り性および金属フレーク制御を有する傾向がある。それに反して、本発明の組成物で観察される高温での塗料粘度の意外な増加は、従来のコーティング組成物よりも改善された耐垂下り性および金属フレーク制御を有するであろう。

40

【0161】

(実施例12)

有機纖維(デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給されたケブラー(登録商標)パルプ)を有機纖維の1重量%の固形分レベルで液体成分(アッシュランド・ケミカル(Ashland Chemical)によって供給されたアロポル(Aropol)(登録商標)559999不飽和ポリエステルポリマー)に加えて9.092リットル(2ガロン)プレミックスを形成し、それを次にプレミール・ミル社によって供給されたA4Pディスク構造のSM1.5スーパーミル中で攪拌した。使用した固体成分は、80容積%負荷のセリウム安定化酸化ジルコニウム1.0mm媒体であった。701から731.5メートル毎分(2300から2400フィート毎分)のディスク速度でミル

50

を運転した。20.82から21.95リットル毎時(5.5から5.8ガロン毎時)の処理量で混合物を微粉碎した。ミルを通した混合物の第1、第2、第3および第5パス後に試料を集め、次に約2.273リットル(半ガロン)の混合物がまだミル中に残っている状態で、再循環モードで続行した。再循環の10分、20分および60分後に試料を集めた。集めた試料の分析は、各パス後にスラリーのきめおよび外観が改善されていることを示唆した。幾つかのポイントで、微粉碎プロセスが止められる十分に前に、繊維の何のきめも外観ももはやなく、それでもレオロジーは大いに改善された。次の表13はそのデータを提供する。

【0162】

【表15】

10

表13

	粘度 (0.1 秒 <sup>-1</sup> での cp)	粘度 (100 秒 <sup>-1</sup> での cp)
ポリエステルポリマー	370*	390
プレミックス	1.7E6	6.4E3
3パス後のスラリー	1.1E6	5.2E3
5パス後のスラリー プラス1時間再循環	2.2E6	9.8E3

\* 我々は該ポリマーについて 0.27 秒<sup>-1</sup> の剪断速度までしか測定できなかったので、値はグラフから外挿された

20

【0163】

表13に示されるように、ポリマーは約380cpの粘度のニュートン型であった。1%ケブラー(登録商標)パルプのポリマーとのプレミックスは、低い剪断速度で1,700,000cpの粘度で、より高い剪断速度で6,400cpの粘度で偽可塑性になった。微細パルプが形成された時(3パス)、粘度は35%だけ低くなった。しかし、微細パルプが短くされた時、粘度は10分再循環の第5パスによって再び増加し始めた。搅拌プロセスが終わった時、生じたスラリーの粘度は、出発パルプの等しい量での粘度よりも微細パルプで約30%高かった。

30

【0164】

(実施例13)

有機繊維(デラウェア州ウィルミントンの本願特許出願人によって供給されたケブラー(登録商標)パルプ、マージ1F543; 1.5mmケブラー(登録商標)フロックマージ6F561; およびノメックス(登録商標)フィブリドマージF25W)をアイテムすべてについて1.3%の固形分レベルで水に別々に加えた。次にこれらのプレミックスを、プレミール・ミル社によって供給された1.5リットルのプレミール媒体ミル中で搅拌した。使用した固体成分は、80容積%負荷の0.7から1.2mmセリウム安定化ジルコニアであった。914.4メートル毎分(3000fpm)の搅拌機先端速度でミルを運転した。混合物を2.51/分の処理量で微粉碎した。運転を通して定期的に試料を採取して、試料を約500分間再循環でランさせた。繊維長さ測定は、英国のマルベルン・インスツルメンツ社(Malvern Instruments, Ltd)によって供給されたマルベルン・マスターサイザー(Mastersizer)2000レーザー回折を用いて行い、一点窒素 BET 表面積測定は、ストローレイン面積計(Strohlein Area Meter) (イスラエルのストローレインによって供給された)を用いて行った。表14はその結果をリストする。

40

【0165】

【表16】

表14

繊維	分単位での ミル時間	マイクロメートル単位 での長さ*	m <sup>2</sup> /g 単位での 表面積
ケブラーパルプ (1.3%) マージ 1F543	スタート	612	9.0
	15	81	23.3
	115	81	26.8
	497	8.5	37.6
ノメックスフィブリド (1.3%) (精製**マージ F25W)	スタート	319	-
	25	94	-
	100	28	-
	490	8.3	-
ケブラーフロック (1.3%) (1.5mm マージ 6F561)	15	71	-
	90	23	-
	330	10	80.0

\* 容積平均中央長さ

\*\* この試行で使用されたフィブリドは精製により既にサイズが減らされていた

## 【図面の簡単な説明】

## 【0166】

【図1】ロックの物理的構造を例示する顕微鏡写真である。

【図2】パルプの物理的構造を例示する顕微鏡写真である。

【図3】本発明の方法によって製造された典型的な微細パルプの物理的構造を例示する顕微鏡写真である。

【図4】より高倍率で微細パルプの物理的構造を例示する顕微鏡写真である。

【図5】本発明のスラリー3についての複素粘性率対時間のグラフである。

【図6】本発明のスラリー3についての粘度対剪断速度のグラフである。

【図7】スラリー1、4および再攪拌前のスラリー4中のブレンドについての複素粘性率対時間の比較グラフである。

【図8】スラリー1、4および再攪拌前のスラリー4中のブレンドについての粘度対剪断速度の比較グラフである。

【図9】実施例7(対照)および実施例8の塗料についての複素粘性率対時間の比較グラフである。

【図10】25および35での本発明のスラリー15についての複素粘性率対周波数のグラフである。

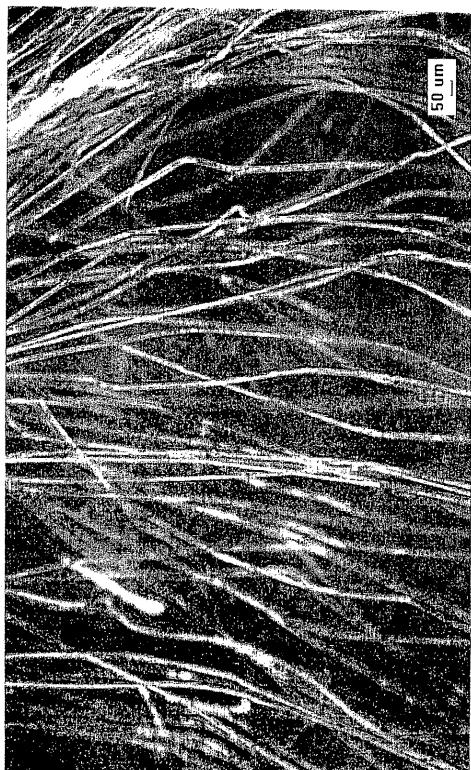
10

20

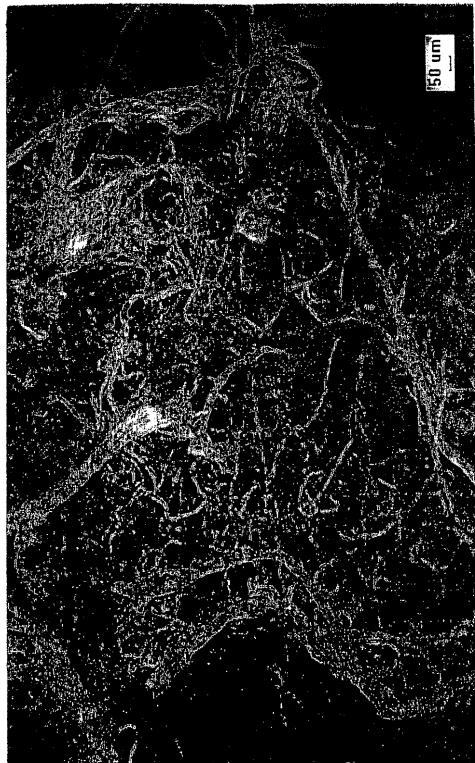
30

40

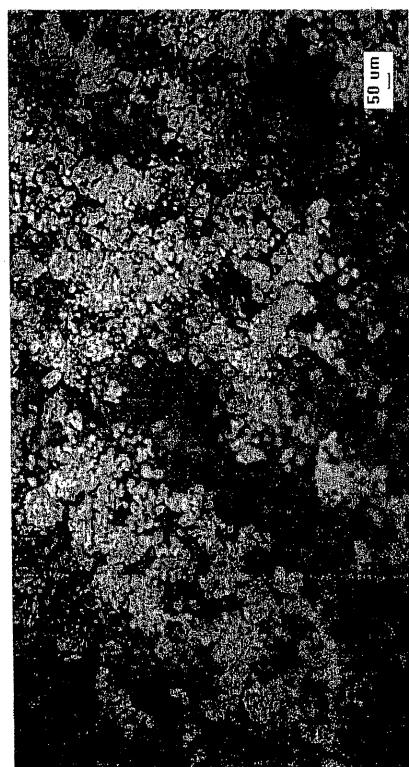
【図1】



【図2】



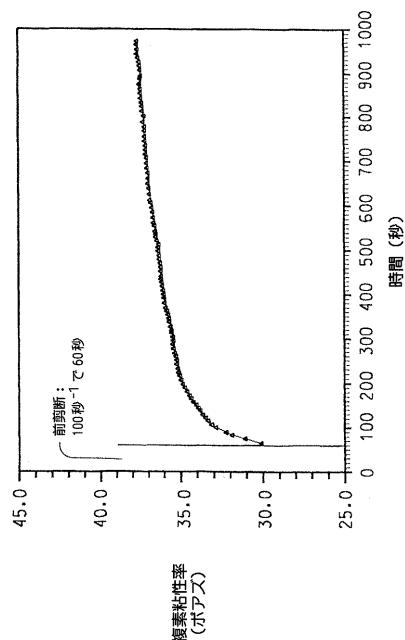
【図3】



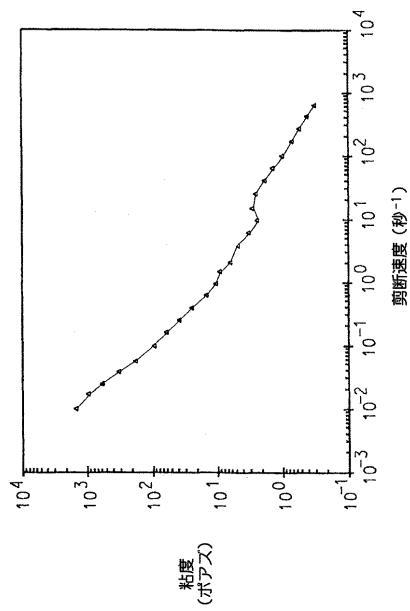
【図4】

 $1 \mu\text{m}$

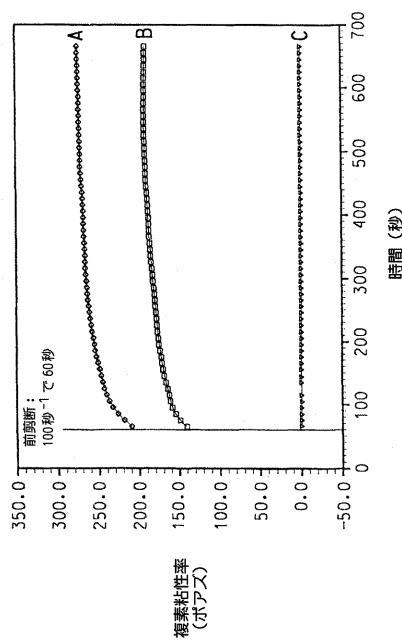
【図5】



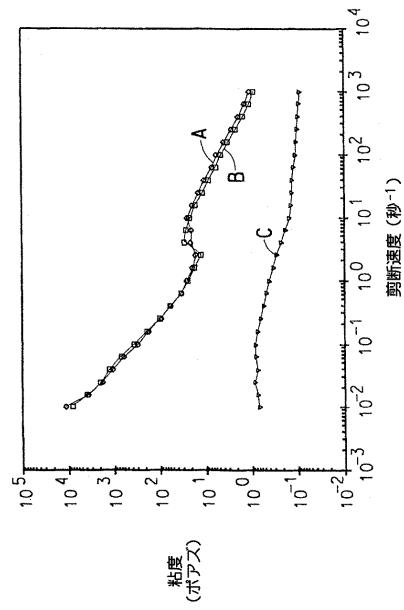
【図6】



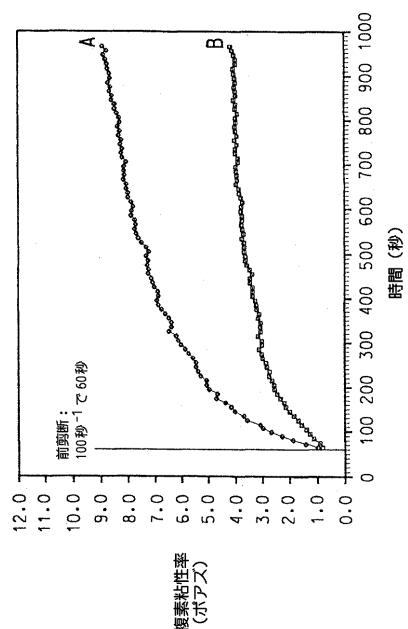
【図7】



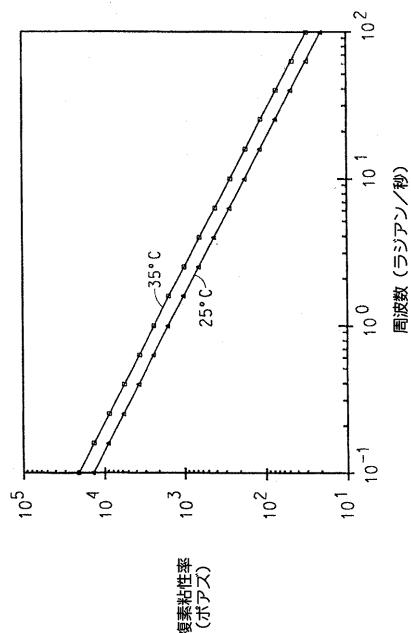
【図8】



【図9】



【図10】



## 【手続補正書】

【提出日】平成15年11月21日(2003.11.21)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

微細パルプの製造方法であって、

有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程と、

前記媒体と前記有機纖維とを攪拌して前記有機纖維を前記媒体中に分散された前記微細パルプへ変換する工程と

を含み、前記微細パルプが、0.01マイクロメートルから50マイクロメートルの範囲の体積平均長さを有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする方法。

## 【請求項2】

前記微細パルプが、1グラム当たり25から500平方メートルの範囲の平均表面積を有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

前記攪拌工程の間に、前記有機纖維が前記微細パルプへ増加的に変換されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項4】

前記攪拌工程が摩碎機で行われることを特徴とする請求項1、2または3のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項5】

前記攪拌工程がミルで行われることを特徴とする請求項1、2または3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

前記固体成分が、可塑性樹脂、ガラス、アルミナ、酸化ジルコニアム、ケイ酸ジルコニアム、セリウム安定化酸化ジルコニアム、融解ジルコニアシリカ、スチール、ステンレススチール、砂、炭化タングステン、窒化ケイ素、炭化ケイ素、めのう、ムライト、ひうち石、ガラス状シリカ、硝酸ボラン、セラミックス、クロム鋼、炭素鋼、キャストステンレススチール、またはそれらの組合せから製造される、回転楕円体、ダイアゴナル、不規則形状粒子またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項7】

前記液体成分が、水性液体、1種もしくは複数種の液体ポリマー、1種もしくは複数種の溶媒、またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項8】

前記接触工程が  
前記纖維を前記媒体の前記液体成分と混合してプレミックスを形成する工程と、  
前記プレミックスを前記固体成分に加える工程と  
を含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項9】

前記有機纖維が、連続纖維、非連続纖維、パルプまたはフィブリドを含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項10】

前記有機纖維が、脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリフロオロカーボン、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリフェニレントリアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキサジアゾール、ポリイミド、芳香族ポリアミド、またはそれらの混合物から製造されることを特徴とする請求項1または9に記載の方法。

【請求項11】

前記芳香族ポリアミドが、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項10に記載の方法。

【請求項12】

前記固体成分を、前記微細パルプを含有する前記液体成分から分離してスラリーを形成する工程をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記微細パルプを前記液体成分から分離し、かつ、乾燥する工程をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項14】

請求項1または13に記載の方法に従って製造されることを特徴とする微細パルプ。

【請求項15】

0.01マイクロメートルから100マイクロメートルの範囲の体積平均長さを有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする微細パルプ。

【請求項16】

1グラム当たり25から500平方メートルの範囲の平均表面積を有する纖維状有機材料を含むことを特徴とする微細パルプ。

【請求項17】

前記纖維状有機材料が、脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリフルオロカーボン、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリフェニレントリアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキサジアゾール、ポリイミド、芳香

族ポリアミド、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の微細パルプ。

【請求項 18】

芳香族ポリアミドが、ポリ(パラ-フェニレンテレフタルアミド)であることを特徴とする請求項 17 に記載の微細パルプ。

【請求項 19】

繊維状有機材料が、クモの巣状構造、樹枝状構造、分枝状構造、キノコ状構造またはフィブリル構造の 2 つもしくは複数のかみ合った組合せを含むことを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の微細パルプ。

【請求項 20】

液体成分と請求項 15 または 16 に記載の微細パルプとを含むことを特徴とするスラリー。

【請求項 21】

前記液体成分が、水性液体、1種もしくは複数種の液体ポリマー、1種もしくは複数種の溶媒、またはそれらの組合せを含むことを特徴とする請求項 20 に記載のスラリー。

【請求項 22】

微細パルプの製造方法であって、  
有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程と、  
前記媒体と前記有機纖維とを攪拌して前記有機纖維を前記媒体中に分散された前記微細パルプへ変換する工程と  
を含み、前記有機纖維が脂肪族ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、ポリフルオロカーボン、フェノール樹脂、ポリベンゾイミダゾール、ポリフェニレントリアゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリオキサジアゾール、ポリイミド、またはそれらの混合物から製造されることを特徴とする方法。

【請求項 23】

前記混合物が芳香族ポリアミドを含有することを特徴とする請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の方法に従って製造されることを特徴とする微細パルプ。

【請求項 25】

微細パルプの製造方法であって、  
有機纖維を液体成分と固体成分とを含む媒体と接触させる工程と、  
前記媒体と前記有機纖維とを攪拌して前記有機纖維を前記媒体中に分散された前記微細パルプへ変換する工程と  
を含み、前記液体成分が 1 種もしくは複数種の液体ポリマー；あるいは 1 種もしくは複数種の前記液体ポリマーと、水性液体、1種もしくは複数種の溶媒、またはそれらの組合せとを含むことを特徴とする方法。

【請求項 26】

請求項 25 に記載の方法に従って製造されることを特徴とする微細パルプ。

【請求項 27】

微細パルプの製造方法であって、  
有機纖維を媒体の液体成分と混合してプレミックスを形成する工程と、  
前記プレミックスを前記媒体の固体成分に加える工程と、  
前記媒体と前記有機纖維とを攪拌して前記有機纖維を前記媒体中に分散された前記微細パルプへ変換する工程と  
を含むことを特徴とする方法。

【請求項 28】

微細パルプの製造方法であって、  
有機纖維を、溶媒と固体成分とを含有する第 1 液体成分を含む第 1 媒体と接触させる工程と、

前記第1媒体と前記有機纖維とを搅拌して第1有機纖維を前記第1媒体中に分散された第1微細パルプへ変換する工程と、

前記第1媒体を、ポリマー、前記溶媒、および前記固体成分を含む第2液体成分と接触させてブレンドを形成する工程と、

前記ブレンドを搅拌して前記第1微細パルプを前記第2媒体中に分散された第2微細パルプへ変換する工程と

を含むことを特徴とする方法。

【請求項29】

前記固体成分を前記第2媒体から除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項28に記載の方法。

【請求項30】

請求項28または29に記載の方法に従って製造されることを特徴とする微細パルプ。

【請求項31】

スラリーの製造方法であって、

第1有機纖維を、第1水性液体、1種もしくは複数種の第1液体ポリマー、第1有機溶媒またはそれらの混合物を含有する第1液体成分と第1固体成分とを含む第1媒体と接触させる工程と、

第1媒体と第1有機纖維とを搅拌して第1有機纖維を第1媒体中に分散された第1微細パルプへ変換する工程と、

第1媒体を、第2有機纖維および第2液体成分と第2固体成分とを含む第2媒体と接触させてブレンドを形成する工程であって、第2液体成分が、1種もしくは複数種の第2液体ポリマーと、第2水性液体、第2有機溶媒またはそれらの混合物とを含む工程と、

ブレンドを搅拌して第2有機纖維をブレンド中に分散された第2微細パルプへ変換する工程と、

第1および第2固体成分をブレンドから分離して前記スラリーを形成する工程とを含むことを特徴とする方法。

【請求項32】

前記第1有機纖維、前記第1固体成分、前記第1有機溶媒および前記第1ポリマーが、前記第2有機纖維、前記第2固体成分、前記第2有機溶媒および前記第2ポリマーと同じものであること特徴とする請求項31に記載の方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/36887

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 D01F6/60 D06M23/00 C09D7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 D01F D06M C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30 September 1997 (1997-09-30) & JP 09 119018 A (OJI PAPER CO LTD), 6 May 1997 (1997-05-06) abstract ----	1-22
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 066525 A (SUMITOMO BAKELITE CO LTD), 11 March 1997 (1997-03-11) abstract ---- -/-	1-22

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the international search report

11 March 2003

21/03/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/36887

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 01333 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 21 January 1993 (1993-01-21) the whole document & US 5 209 877 A 11 May 1993 (1993-05-11) cited in the application	1-22

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 02/36887

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 09119018	A 06-05-1997	NONE		
JP 09066525	A 11-03-1997	NONE		
WO 9301333	A 21-01-1993	AU 2270392 A DE 69205427 D1 DE 69205427 T2 EP 0592542 A1 JP 3242921 B2 JP 6508877 T KR 212121 B1 MX 9203903 A1 WO 9301333 A1 US 5209877 A		11-02-1993 16-11-1995 25-04-1996 20-04-1994 25-12-2001 06-10-1994 02-08-1999 01-01-1993 21-01-1993 11-05-1993

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N 0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 レニー ジェイ・ケリー

アメリカ合衆国 19063 ペンシルベニア州 メディア ミスティック レーン 218

(72)発明者 アーノルド フランシス

アメリカ合衆国 23059 ヴァージニア州 グレン アレン リアブルック ウェイ 590  
8

F ターム(参考) 4J038 CG131 DA162 DD001 EA011 KA08 KA19 MA05 MA08 NA09 NA11  
PB07

4L055 AF15 AF21 AF23 AF24 AF25 AF27 AF29 AF30 AF32 AF33  
AF34 AF35 AF36 AF44 AF46 BB01 BB03 EA16 EA17 FA04