

(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2016-502571

(P2016-502571A)

(43) 公表日 平成28年1月28日(2016.1.28)

(51) Int.Cl.

C09D 175/04 (2006.01)
C09D 5/20 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)

F 1

C09D 175/04
C09D 5/20
B05D 5/00
B05D 7/24

テーマコード(参考)

4 D 075
4 J 038

C
3 O 2 T

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2015-539783 (P2015-539783)
(86) (22) 出願日 平成25年10月24日 (2013.10.24)
(85) 翻訳文提出日 平成27年4月24日 (2015.4.24)
(86) 国際出願番号 PCT/US2013/066573
(87) 国際公開番号 WO2014/066612
(87) 国際公開日 平成26年5月1日 (2014.5.1)
(31) 優先権主張番号 2012244167
(32) 優先日 平成24年10月24日 (2012.10.24)
(33) 優先権主張国 オーストラリア(AU)

(71) 出願人 505005049
スリーエム イノベイティブ プロパティ
ズ カンパニー
アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
-3427, セントポール, ポストオ
フィス ボックス 33427, スリーエ
ム センター
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100077517
弁理士 石田 敏
(74) 代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次
(74) 代理人 100128495
弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】可剥性で可撓性のコーティング、組成物、及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

主成分としてのポリウレタを含み、コーティングに可撓性及び可剥性特性を付与するために、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を少なくとも含む、ポリマーブレンド、を含む、表面用の可剥性で可撓性のコーティングが提供される。

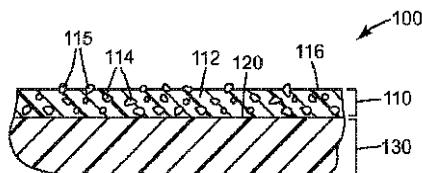


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

表面用の可剥性で可撓性のコーティングであって、
主成分としてのポリウレタンを含み、且つ、コーティングに可撓性及び可剥性特性を付
与するために、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる前記表面
に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を少なくとも含む、ポリマ
ーblend、
を含む、コーティング。

【請求項 2】

前記コーティングが、粘着付与層なしで、コーティングされる前記表面上に直接単一層
として形成される、請求項1に記載のコーティング。 10

【請求項 3】

前記コーティングのコーティングされる前記表面に対する剥離強度(ASTM D10
00)が、1N/25mm~10N/25mmである、請求項1又は2に記載のコーティ
ング。

【請求項 4】

前記ポリマーP2の破断点伸び率が、500%超であり、前記ポリマーP2のコーティ
ングされる前記表面に対する剥離強度が、20N/25mm超である、請求項1~3のい
ずれか一項に記載のコーティング。

【請求項 5】

前記コーティングが、60重量%~90重量%のポリウレタンと、10重量%~40重
量%のポリマーP2とを含む、請求項1~4のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項 6】

硬化させたとき、ポリマーP2よりもコーティングされる前記表面に対する剥離強度が
高い及び/又は破断点伸び率が高いポリマーP3を更に含む、請求項1~5のいずれか一
項に記載のコーティング。

【請求項 7】

前記コーティングが、60重量%~90重量%のポリウレタンと、5重量%~30重量
%のポリマーP2と、5重量%~30重量%のポリマーP3とを含む、請求項6に記載の
コーティング。 30

【請求項 8】

前記ポリマーP2が、ポリエステル、ポリウレタン-アクリレート(PUA)、ポリア
クリレート、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、アクリレート修飾ポリオレフィン
、ソフトセグメントドメインポリウレタン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択
される、請求項1~7のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項 9】

前記ポリマーP2が、前記コーティング中のポリウレタンのポリアクリレートに対する
重量比が1~10になるような量で存在するポリアクリレートを含む、請求項8に記載の
コーティング。

【請求項 10】

前記ポリマーブレンドに分散している粒子を更に含む、請求項1~9のいずれか一項に
記載のコーティング。 40

【請求項 11】

前記粒子が、滑り抵抗性顆粒を含む、請求項10に記載のコーティング。

【請求項 12】

前記滑り抵抗性顆粒が、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリエステル、ナイロン
、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、フルオロポリマー、スチレン、及びポリウレ
タンからなる群から選択される有機ポリマーを含む、請求項11に記載のコーティング。

【請求項 13】

前記滑り抵抗性顆粒が、10~1000マイクロメートルのサイズを有する、請求項1

10

20

30

40

50

1又は12に記載のコーティング。

【請求項14】

前記コーティングが、1重量%～10重量%の滑り抵抗性顆粒を含む、請求項11～13のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項15】

前記滑り抵抗性顆粒が、炭酸カルシウム、タルク、重晶石、粘土、シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、有機粘土、アルミナ、カーボンナノチューブ、ガラス、炭化ケイ素、水晶、酸化セリウム、シリカ、及びセラミック粒子からなる群から選択される無機材料を含む、請求項14に記載のコーティング。

【請求項16】

前記粒子が、以下の材料：乾燥剤、難燃剤、防汚剤、殺菌剤、紫外線吸収材料、熱吸収材料、光触媒、芳香族化合物、殺虫剤、乾燥剤、色顔料、反射性材料、及び高屈折率材料のうちの1つを含む、請求項1～15のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項17】

前記コーティングと前記表面との間に配置されたプライマー層を更に含む、請求項1～16のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項18】

前記プライマー層が、前記表面に対する前記コーティングの接着力を低下させるための剥離コーティングを含む、請求項17に記載のコーティング。

【請求項19】

前記剥離コーティングが、表面活性剤を含む、請求項18に記載のコーティング。

【請求項20】

前記プライマー層が、前記表面に対する前記コーティングの接着力を増大させるための接着促進剤を含む、請求項17に記載のコーティング。

【請求項21】

前記プライマーが、フッ素化化合物、フルオロポリマー又はフッ素修飾ポリマー、アクリルポリマー、ポリウレタン、ポリウレタンアクリレート、シリコーン化合物、シリコーン修飾ポリマー、パラフィンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、及びこれらの混合物のうちの少なくとも1つを含む、請求項17～20のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項22】

低表面エネルギー添加剤を更に含む、請求項1～21のいずれか一項に記載のコーティング。

【請求項23】

表面上に可剥性で可撓性のコーティングを形成するためのコーティング組成物であって、

主成分としてポリウレタンを含む第1のポリマー分散体D1と、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる前記表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を含む第2のポリマー分散体D2との水性ブレンドを含む、コーティング組成物。

【請求項24】

前記組成物が、可塑剤化合物を含まない、請求項23に記載の組成物。

【請求項25】

表面上に可剥性で可撓性のコーティングを形成する方法であって、

主成分としてポリウレタンを含む第1のポリマー分散体D1と、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる前記表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を含む第2のポリマー分散体D2との水性ブレンドを含むコーティング組成物を提供する工程と、

前記コーティング組成物を前記表面上に塗布する工程と、

周囲条件で前記コーティング組成物を硬化させる工程と、を含む、方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 6】

前記硬化工程が、0.5～1時間、標準的な周囲温度及び圧力（IUPAC）で前記コーティング組成物を乾燥させることを含む、請求項25に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本説明は、概して、床、壁、家具、及び表面保護を必要とする任意の設備等の表面用の組成物及びコーティングに関する。

【背景技術】**【0002】**

例えば、このような床、壁、家具、又は特殊な設備の様々な表面上に、滑り止め、光沢、及び色等の更なる機能を提供しながら、汚れ及び磨耗から表面を保護するために、様々な種類の保護ポリマーコーティングが用いられている。例えば、ビニル、リノリウム、木材、コンクリート、大理石、テラゾ、セラミック等の材料で作製されている床表面は、永久的なポリマー仕上げコーティングに基づいている。しかし、このようなコーティングは、熟練の技術者によって操作される洗浄機、及びバフ仕上げ又はバニシ仕上げ機等の工具の使用を通じたメンテナンスを必要とする。コーティングは、典型的に、摩擦による磨耗又は気象要素への曝露のいずれかによって経時に磨耗する。床仕上げを完全に除去することが必要になったとき、除去のためにコーティングを溶解させるために化学的ストリッパーが必要とされる。化学的ストリッパーの使用は、典型的に、不所望の臭気を伴う。エボキシ又はシラン技術を利用する他の種類の半永久的コーティングが開発されているが、同様に、これらコーティング系も、除去のために研磨、機械的磨耗を必要とすることが多い。除去の問題に加えて、ポリマー床コーティングは、濡れたときに滑りやすくなることがある。

10

20

【0003】

ポリウレタンは、従来、その硬度に起因してコーティングに使用されており、この硬度は、コーティングされた表面を磨耗から保護する能力を付与する。その剛性及び表面に対する低い接着強度に起因して、ポリウレタンコーティングは、経時に薄片状になったり、多くの場合引っ掻き傷がつくことにより磨滅した外観になったりするという問題を有する。従来法で、コーティングに可塑剤を配合して、コーティングの使用中の応力耐性をより高くすることによってポリウレタンの剛性を低下させることができるので、亀裂が入ったり薄片状になったりする傾向は低くなる。しかし、可塑剤は、コーティングから出て、蒸発し、化学的な臭いを生じさせることがあり、この臭いは、密閉空間において望ましくないことがある。更に、ポリウレタンは、概して、ポリウレタンの表面に対する接着強度が低いことに起因して、エボキシ等の接着剤に比べて剥離強度が比較的低い、即ち、表面に対する接着力が低いので、層間剥離する傾向がある。その結果、ポリウレタンコーティングは、典型的に、それを表面から除去しようと試みるときに、容易に膜が破損したり、コーティングされた表面から剥離したりする。表面に対する接着力を改善するために、表面プライマーが用いられている。しかし、プライマー塗布工程により更にダウンタイムが生じ、更に、プライマーに用いられている溶媒が、ポリウレタンに亀裂を生じさせことがある。場合によっては、コーティングの表面に対する接着力を改善するために高強度の適合性接着層が用いられるが、コスト及びダウンタイムが増大する。

30

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

したがって、上述の問題点を克服する改善されたコーティングが必要とされている。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

1つの態様では、主成分としてのポリウレタン、且つ、コーティングに可撓性及び可剥性特性を付与するために、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされ

50

る表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を少なくとも含む、ポリマーブレンド、を含む、表面用の可剥性で可撓性のコーティングを提供する。

【0006】

別の態様では、表面上に可剥性で可撓性のコーティングを形成するためのコーティング組成物であって、主成分としてポリウレタンを含む第1のポリマー分散体D1と、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を含む第2のポリマー分散体D2との水性ブレンドを含む、コーティング組成物を提供する。

【0007】

更なる態様では、表面上に可剥性で可撓性のコーティングを形成する方法であって、主成分としてポリウレタンを含む第1のポリマー分散体D1と、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を含む第2のポリマー分散体D2との水性ブレンドを含むコーティング組成物を提供する工程、コーティング組成物を表面上に塗布する工程、及び周囲条件でコーティング組成物を硬化させる工程を含む方法を提供する。

10

【0008】

本発明のこれらの態様及びその他の態様については、以下の「発明を実施するための形態」に記載する。いかなる場合も、上記概要は、請求される発明主題を制限するものとして解釈されるべきではなく、発明主題は、本明細書に記載される特許請求の範囲によってのみ定義されるものである。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

本明細書全体を通して、添付の図面を参照するが、ここでは、同様の参照番号が同様の要素を示す。

【図1】均一な平均粒径の粒子を含む、表面に塗布されたコーティングの断面図である。

【図2A】コーティング表面上に突出している粒子を含む、表面に塗布されたコーティングの断面図である。

【図2B】異なる粒径の粒子を含む、表面に塗布されたコーティングの断面図である。

【図3】部分的に剥がされたコーティングの写真を示す。

【図4】コーティングされていないビニルタイル表面の写真を示す。

30

【図5】マイクロメートルサイズのポリプロピレン粒子でコーティングされたビニルタイル表面の写真を示す。

【図6】マイクロメートルサイズのポリプロピレン粒子でコーティングされたビニルタイル表面の別の写真を示す。

【図7】コーティングの光沢度及び滑り抵抗を比較する棒グラフを示す。

【図8】コーティングの光沢度及び滑り抵抗を比較する棒グラフを示す。

【図9】湿潤条件下における滑り抵抗の変化を示す。

【0010】

図は、必ずしも縮尺通りに描かれているものではない。しかし、所定の図中の構成要素を指す数字の使用が、同じ数字を付けられた別の図中の構成要素を限定することを意図するものではないことが理解されよう。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書に記載する本発明の様々な態様は、可撓性で可剥性のコーティングを提供する。ポリウレタン系コーティングは、接着力及び剛性が低いという問題点を克服するために現在開発が行われている。理論に束縛されるものではないが、本発明者らは、ポリウレタンと、硬化させたとき、ポリウレタンの特性と比較して、剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いという特性を有する別のポリマーとをブレンドすることによって、亀裂が入ったり薄片状になったりすることなく接着性であるが可剥性で十分に可撓性の優れた可剥性の可撓性コーティング材料を得ることができ、それによって、除去がより容易になることを

50

見出した。これらコーティングは、直接接触によって引き起こされる従来の磨耗及び引裂から表面を保護しつつ、有利なことに、従来の化学的ストリッパー又は機械的研削機若しくは研磨機を必要とすることなく、一旦コーティングが磨滅したら、ユーザが容易に且つ安価にコーティングを除去できる手段を提供する。更に、様々な実施形態では、コーティングは、高光沢特性を維持しながら、湿潤／湿気条件下で滑り抵抗性等の様々な機能を示す粒子状材料のための結合剤である。また、好適な粒子状材料の添加を通して、抗菌特性、乾燥特性等の補助的特性を得ることもできる。

【0012】

本明細書は、本明細書に記載する具体例又はデータに限定されるものではない。本明細書に開示する組成物、コーティング、及び方法は、一旦本発明について理解すれば、当業者によって予測される様々な方法で作製、実施、使用、実行、及び／又は形成することができる。様々な構造又は方法工程に言及するために本説明及び特許請求の範囲で用いられるとき、第1の、第2の、及び第3の等の数値表示は、任意の特定の構造又は工程、あるいはこのような構造又は工程に関する任意の特定の順序又は構成を示すと解釈することを意味するものではない。本明細書に記載する全ての方法は、本明細書に別途記載のない限り、又は文脈によって明らかに矛盾していない限り、任意の好適な順序で実施してよい。本明細書に提供される任意の及び全ての例又は例示的な用語（例えば、「等」）の使用は、単に、本発明をより深く解明することを意図するものであって、別途請求しない限り、本発明の範囲を限定するものではない。明細書中の用語及び図中に示す構造は、いずれも、任意の請求されていない要素が本発明の実施に必須であることを示すと解釈すべきではない。用語「包含する（including）」、「含む（comprising）」、又は「有する（having）」及びこれらの変化形の本明細書における使用は、以後定義する特徴及びその等価物、並びに更なる品目を網羅することを意味する。

10

20

30

40

【0013】

本明細書における値の範囲についての詳細説明は、本明細書で別途記載のない限り、範囲内の各個別の値を個々に指すことを意図し、各個別の値は、本明細書に個別に引用されているかのように、明細書に組み込まれる。例えば、組成に関する範囲が1%～50%と記載されている場合、2%～40%、10%～30%、又は1%～3%等の値が本明細書に明示的に列挙されていることを意図する。具体的に意図されるものの例のみが存在し、列挙される最小値と最高値との間及びこれらを含む数値の全ての可能な組み合わせが、本開示に明示的に記載されているとみなすべきである。特定の引用された量又は量の範囲を記載するための用語「約」の使用は、引用された量に非常に近い値、例えば、製作公差、測定の際の機器及び人的誤差等に起因すると説明することができる又は必然的に説明される値がその量に含まれることを意味する。

【0014】

別途記載のない限り、本明細書における任意の文書の参照は、これら文書のいずれかが当該技術分野における共通の一般的知見の一部を形成することの承認を構成するものではない。参照文献の任意の議論は、著者が主張していることを記述しており、出願人は、本明細書に引用される文書のいずれかの正確性及び適切性に意義を申し立てる権利を確保している。本明細書に引用する全ての参照文献は、特に明示的に指示しない限り、参照により全体が本明細書に援用される。

【0015】

1つの態様では、本開示は、主成分としてのポリウレタンを含み、且つ、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を含む、ポリマーブレンド、を含む、可剥性で可撓性のコーティングを提供する。

【0016】

この文脈では、用語「ブレンド」とは、任意の形態のポリマーブレンドを指し、例えば、2つのガラス転移温度を有する不混和性ポリマーブレンド（又は不均質ポリマーブレンド）、成分ポリマー間の十分に強い相互作用に起因して巨視的に均一な物性を呈する相溶

50

性ポリマーブレンド、及び1つのガラス転移温度を有する単相構造がみられる混和性ポリマーブレンド（均質ポリマーブレンド）を含む。用語「可剥性」とは、剥離によって取り外し可能である特性を指す。剥離強度は、接着結合強度の尺度であり、分離角度が180度であり且つ分離速度が6インチ（15センチメートル）/分である場合の、25mm分離当たりの2つの結合している材料を引き離すのに必要な平均負荷、又は2つの結合している材料を引き離すのに必要なボンドラインの単位幅当たりの平均負荷（ASTM D-903）等の様々な測定値によって定義することができる。材料の破断点伸び率とは、その初期長さに対する百分率として表される破損歪みを指す。これは、重み又は力を印加したときに材料がどのように変形し、歪むかという観点における材料の可撓性の尺度であり、本願全体を通して言及される破断点伸び率の観点で表すことができる。定義上、可撓性材料は、破断点伸び率が高く、より剛性の材料は、破断点伸び率が低い。したがって、換言すれば、P2は、ポリウレタンよりも、可撓性が高く且つコーティングされる表面に対する接着結合強度が高いポリマーから選択される。

10

【0017】

可剥性コーティングを得るために、ポリマーP2は、ポリウレタンに比べて、コーティングされる表面に対する剥離強度が高いポリマーから選択される。例示的な実施形態では、ポリマーP2は、5N/25mm超、又はより好ましくは10N/25mm超、又は幾つかの例では20N/25mm超、又は25N/25mmの剥離強度を有し、その結果、ポリウレタンとブレンドしたとき、コーティングは、約1N/25mm～20N/25mm、又は場合によっては1～10N/25mmの、ポリウレタン単独よりも高い剥離強度を達成する。表面に対するコーティングの剥離強度が十分に低い幾つかの実施形態では、コーティングを剥離させる行為は、手によって手作業で実施することができる。表面に対するコーティングの接着結合強度が高い他の実施形態では、剥離は、用具を用いるか、又はコーティングの様々な部分に剥離タブを組み込むことによって実施することができる。例示的な実施形態では、表面に対するコーティングの剥離強度（ASTM D1000）は、約10N/25mm、又は好ましくは約5N/25mmである。様々な技術文献を参照すると、様々な3M Scotch Weldポリウレタン反応性接着剤又は構造接着剤は、比較すると、一般的に250～300N/25mmを超える剥離強度を呈する。

20

【0018】

可撓性コーティングを得るために、ポリマーP2は、剥離強度が高いという特性に加えて、ポリウレタンと比べて破断点伸び率が高い。具体的な处方に依存して、様々なポリウレタンコーティングは、25%未満、又は50%未満、又は100%未満の破断点伸び値を示し得る。したがって、ポリマーP2の破断点伸び特性は、一定ではなく、存在するポリウレタンに対して相対的なものである。例示的な実施形態では、ポリマーP2は、200%超、又はより好ましくは500%超の破断点伸び率を有する。

30

【0019】

幾つかの実施形態では、P2は、ポリエステル、ポリウレタン-アクリレート（PUA）、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、アクリレート修飾ポリオレフィン、及びこれらの組み合わせから選択される。また、ポリマーP2は、ウレタン結合を有するハードセグメントドメインを有するポリウレタンの主成分とブレンドされた、ポリオール/ポリエーテル/ポリエステル結合を有するソフトセグメントドメインを有する軟質又は弾性熱可塑性ポリウレタンから選択してよい。概して、ポリマーP2は、ポリウレタンと相溶性である、即ち、ポリウレタンと均質にブレンドすることができるポリマーから選択してよい。ポリウレタン及びポリマーP2は、いずれも、水分散性ポリマーを含んでよい。任意で、ポリマーP2の膜形成特性を考慮してよい。他の実施形態では、P2は、感圧性接着剤（PSA）ポリマーを含む。好適なPSAポリマーの例としては、アクリル等のエラストマー、エチレン酢酸ビニル、ビニルエーテル、及びスチレンブロックコポリマーを含有するPSAが挙げられる。

40

【0020】

上述の特性を有するポリマーP2とポリウレタンとをブレンドすることによって、形成

50

されるコーティングは可剥性且つ可撓性になる。この方法では、コーティングは、表面プライマー又は中間接着層又は粘着付与剤を必要としないので、コーティングされる表面に直接接着する単一層として形成することができる。単一層コーティングは、1つのコーティングの塗布を通して、又は複数のコーティングの塗布を通して形成することもできる。1つのコーティングは、薄層を形成するために好適であり得るが、連続的な2、3、4、又はそれ以上の複数のコーティングは、厚層を形成するために好適であり得る。これに関して、コーティングの厚みは、100マイクロメートル、又は10マイクロメートル以下の薄層から、1000マイクロメートル、又は10000マイクロメートル以上の厚層に及び得る。床コーティングの幾つかの実施形態では、コーティングの典型的な厚みは、100マイクロメートル～200マイクロメートルの範囲である。

10

【0021】

1つの実施形態では、コーティングは、可塑剤を含まないコーティング処方から形成される。可塑剤を含まないとは、コーティングが、コーティング組成物の可塑性又は流動性を高めるために用いられる従来の可塑剤を少なくとも実質的に、又は完全に含まないことを意味する。ポリウレタンの場合、ジイソオクチルフタレート(DIOP)又は他のフタレートエステル等のフタレート系可塑剤が、一般的に用いられている可塑剤である。このような化合物が存在しないことにより、コーティング組成物は、可塑剤を含まなくなる。人体に対するフタレートの有害な作用が実証されているので、フタレートを含まない処方が望ましい。例えば、0.1重量%未満、又はより好ましくは0.01重量%未満の含量等、少量又は微量のこのような可塑剤が意図せず存在することがあるが、本質的に可塑剤を含まないとみなしてよい。

20

【0022】

幾つかの実施形態では、コーティングは、硬化させたとき、ポリマーP2よりもコーティングされる表面に対する剥離強度が高い及び/又は破断点伸び率が高い第3のポリマーP3を更に含む。ポリマーP3は、P2において弱い特性を補うために、P2を補完する接着力及び弾性率調節剤として提供される。第3のポリマーP3の添加を用いて、ポリウレタン及びポリマーP2のみの組み合わせを通して達成できないコーティング特性を得ることができる。P3は、硬化させたとき、単独で非常に軟性且つ可撓性の膜を形成するポリマーから選択してよい。

30

【0023】

幾つかの実施形態では、コーティングは、3つの異なるポリマー、即ち、ポリウレタン、第2のポリマーP2、及び第3のポリマーP3を含んでよい。1つの例では、ポリマーP2は、ポリウレタンよりも剥離強度が高いが、破断点伸び率はポリウレタンと同程度であるか又はわずかに高く、ポリマーP3は、P2よりも破断点伸び率が高いので、P2の可撓性の低さを補う。別の例では、ポリマーP2は、ポリウレタンよりも破断点伸び率が高いが、特定の基材に対する接着力は同程度であるか又はわずかに高く、第3のポリマーP3は、P2よりも基材に対する接着力に優れているので、P2の剥離強度の低さを補う。したがって、ポリマーP3は、ポリマーP2の剥離強度の低さ及び/又は可撓性の低さを補うように選択してよい。補完が必要なP2の特性に応じて、P3は、700%、又は1000%超の破断点伸び、及び25N/25mm超、又は30N/25mm超の高い剥離強度を呈するポリマーから選択してよい。

40

【0024】

また、P3は、耐化学性及び耐熱性等の他の特性を有するポリマーから選択してもよく、ポリマーブレンドの最低膜形成温度(MFFT)、ガラス転移温度を調節するために選択してもよい。1つの実施形態では、P3は、約0以下のMFFT、及び最低膜形成温度と実質的に同程度のガラス転移温度を有するポリマーを含む。これにより、室温での膜形成が可能になる。1つの例では、P3は、共溶媒を添加することなく膜形成を促進するために、及び硬化コーティングに可撓性を付与するために、0未満のMFFTと1000%の破断点伸びとの組み合わせを有するポリマーを含む。

50

【0025】

ポリウレタン及びポリマーP2を含むコーティングの実施形態では、以下の例示的な組成範囲を用いてよい：コーティングは、60重量%～90重量%のポリウレタンと10重量%～40重量%のポリマーP2（乾燥固体分含量）を含んでよい。例示的な実施形態では、ポリマーP2は、コーティング中のポリウレタンのポリアクリレートに対する重量比が1～10になるような量で存在するポリアクリレートを含む。別の例示的な実施形態では、ポリマーP2は、ウレタン結合を有するハードセグメントドメインを有するポリウレタンとブレンドされた、ポリオール／ポリエーテル／ポリエステル結合を有するソフトセグメントドメインを有するポリウレタンを含む。上記に従って、コーティングは、以下の組成組み合わせのいずれかを含んでよい：(i) 60%ポリウレタン+40%ポリウレタン-アクリレート、(ii) 70%ポリウレタン+30%ポリアクリレート、(iii) 80%ポリウレタン+20%ポリウレタン、(iv) 90%ポリウレタン+10%ポリビニルアルコール。他の可能な組み合わせとしては、以下が挙げられる：(i) ポリオール／ポリエーテル／ポリエステル結合を有するソフトセグメントドメインを含むポリウレタン30%に共有結合している、ウレタン結合を有するハードセグメントドメインを含むポリウレタン70%、(ii) 70%ポリウレタン+30%ポリアクリレート、(iii) 70%ポリウレタン+30%ポリウレタン-アクリレート、(iv) 60%ポリウレタン+20%ポリウレタン+20%ポリウレタン-アクリレート、(v) 70%ポリウレタン+30%ポリ酢酸ビニル。

10

【0026】

ポリウレタン、ポリマーP2、及びポリマーP3を含む実施形態では、コーティングは、60重量%～90重量%のポリウレタン、5重量%～30重量%のポリマーP2、及び5重量%～30重量%のポリマーP3を含んでよい。例えば、コーティングは、以下の組成のいずれかを含んでよい：(i) 60%ポリウレタン+30%ポリウレタン-アクリレート+10%ポリ酢酸ビニル；(ii) 70%ポリウレタン+20%ポリアクリレート+ポリエステル。

20

【0027】

好ましい実施形態では、コーティングは、ポリマーブレンド中に分布又は分散している粒子を更に含む。ポリウレタンと、ポリマーP2と、任意でポリマーP3とのポリマーブレンドは、上記の通り、様々な機能を呈する様々な種類の粒子状材料を保持するための便利な可剥性で可撓性のマトリクスを提供する。意図される粒子状材料の例としては、乾燥剤、難燃剤、防汚剤、殺菌剤、紫外線吸収材料、熱吸収材料、光触媒、芳香族化合物、殺虫剤、色顔料、反射材料、及び高屈折率材料が挙げられる。

30

【0028】

1つの実施形態では、粒子状材料は、滑り抵抗性顆粒（又は粒子）を含む。滑り抵抗性顆粒の添加により、ポリマーコーティング単独では達成することができない高い牽引及び滑り抵抗性を提供する滑り抵抗性床コーティングが得られる。滑り抵抗性顆粒は、ポリオレフィン、ポリアクリレート、ポリエステル、ナイロン、ポリカーボネート、ポリオキシメチレン、フルオロポリマー、スチレン、及びポリウレタンからなる群より選択される有機物を含んでよい。滑り抵抗性顆粒は、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリメチルベンテン（PMP）、ボリブテン-1（PB-1）等の熱可塑性ポリオレフィンに加えて、ポリイソブチレン（PIB）、エチレンプロピレンゴム（EPR）、エチレンプロピレンジエンモノマー（M-クラス）ゴム（EPDMゴム）等のポリオレフィンエラストマーを含んでよい。

40

【0029】

好ましい実施形態では、滑り抵抗性顆粒は、ポリプロピレン（PP）顆粒を含む。PP顆粒は、安価に購入することができる。PP顆粒は、その密度及び非極性の性質に起因して、良好な組成安定性を提供することが見出された。硬化させたとき、ポリプロピレン顆粒は、高い滑り抵抗性に加えて、約1.4～1.5のポリウレタンと同程度の屈折率をもたらすことが見出されており、このことは、コーティング表面において高い光沢度を維持するのに役立ち得る。25で0.8g/ccという低密度により、沈殿なしで最終コー

50

ティング生成物の保存安定性を改善することができる。また、ポリプロピレン顆粒のブロックのような形状は、転落／折損事故の場合における損傷を防ぐのに役立つ。例示的な実施形態では、コーティングは、1重量%～10重量%のポリプロピレン顆粒、又は好ましくは1重量%～5重量%のポリプロピレン顆粒を含むコーティング組成物を用いて形成することができる。

【0030】

また、滑り抵抗性顆粒は、炭酸カルシウム、タルク、重晶石、粘土、シリカ、二酸化チタン、カーボンブラック、有機粘土、アルミナ、及びカーボンナノチューブ、気泡ガラス(glass bubbles)、炭化ケイ素、石英、酸化セリウム、シリカ、セラミック粒子、及び粉碎鉱物からなる群から選択される無機材料を含んでよい。アイオノマー、ゴム粒子、コアーシェル粒子等の他の種類の材料、又はポリエーテルエーテルケトン(PEEK)及びポリエーテルスルホン(PES)等の高温耐性を有するエンジニアリングプラスチックポリマーを用いて滑り抵抗性を得ることもできる。

10

【0031】

滑り抵抗性顆粒は、10～1000マイクロメートル、又は例示的な実施形態では、30～400マイクロメートルのサイズを有してよい。図中に示す通り、大きな粒子と小さな粒子との組み合わせを用いてもよい。幾つかの実施形態では、粒子は、塗布されるコーティングの厚みよりも小さなサイズであるように選択される。高い滑り抵抗性が必要な場合、粒子をコーティングから突出させるためにコーティングの厚みを超える大きな粒子を選択してよく、それによって、接触摩擦を高めるためにより大きな表面接触がもたらされる。特定のサイズ閾値を超えると、大きな粒子は光を散乱させる能力が低いので、粒子が、コーティングの光沢のある外観を失わせることがある。したがって、光沢が考慮事項である場合、滑り抵抗性と光沢との間の許容可能なバランスが得られ得る最適な範囲が存在する。1つの実施形態では、この最適な範囲は、約60～200マイクロメートルのサイズを有する粒子を含む処方で得られる。このような処方は、湿潤条件下でBritish Pendulum

20

滑り抵抗性試験機によって試験したとき、少なくとも20BNP、又は少なくとも25、又はより好ましくは少なくとも30BNPの滑り抵抗性と、標準的な光沢計(ISO 2813)によって測定したとき、60°において少なくとも20GU、又は少なくとも30GU、又は少なくとも40GU、又はより好ましくは少なくとも50GUの光沢度を呈し得る。

30

【0032】

場合によっては、コーティングされる表面上に既に存在する仕上げコーティングが、可剥性コーティングと表面との間の接着に干渉することがある。具体的には、コーティングと表面との間の接着レベルが異なることから可剥性の問題が生じる恐れがあり、コーティングと表面との間の接着レベルが過剰に高くなるか又は低くなる。例えば、床基材は、床保護のためのアクリルポリマー又はポリウレタンコーティング樹脂等のポリマー材料を含む様々な床仕上げコーティング製品でコーティングされていてよい。これら様々な床仕上げコーティングは、塗布される可剥性コーティングの剥離強度を上昇又は低下させがあるので、塗布されるコーティングの可剥性性能に影響を与える。既に存在する床仕上げに関係なく可剥性性能を一定に保つために、塗布される可剥性コーティングと既に存在する床仕上げとの間の中間層として、プライマーコーティング層を付加してよく、即ち、この実施形態では、コーティングは、コーティングと表面との間に配置されるプライマーレベルを更に含む。プライマーレベルは、可剥性コーティングに予測可能な界面を提供するので、存在する床仕上げコーティングに関係なく、一定の可剥性又は剥離強度が得られる。したがって、この文脈では、用語「プライマーレベル」を互換的に使用される用語「プライマーコーティング層」において言及されるとときの用語「プライマーレベル」とは、表面に対するコーティングの接着力を所望の可剥性性能に好適なレベルに上昇又は低下させることによって調節することにより、コーティングされた表面を下塗りする材料を意味する。

40

【0033】

1つの実施形態では、プライマーレベルは、表面に対するコーティングの接着力を低下させ

50

るための剥離コーティングを含む。剥離コーティングは、シリコーン又はフッ素修飾されているアクリルポリマー及びポリウレタンポリマー、又はフッ素によって炭素鎖の水素がある程度置換されているフッ素化モノマーから合成されるフルオロポリマーによって例示されるように、表面エネルギーの低いポリマー等の表面活性剤を含んでよい。パラフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の表面エネルギーの比較的低いポリマーコーティングも、剥離コーティングとして好適であり得る。また、3M Scottchgard(商標)ビニル床プロテクター、並びにシラン又はフルオロ含有化合物及びポリマー等の表面エネルギーの低い他の床仕上げ等の特定の市販の床仕上げが、剥離コーティングとして使用するのに好適であり得る。好ましい実施形態では、プライマーは、フッ素化化合物、フルオロポリマー又はフッ素修飾ポリマー、アクリルポリマー、ポリウレタン、ポリウレタンアクリレート、シリコーン化合物、シリコーン修飾ポリマー、パラフィンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、及びこれらの混合物の少なくとも1つを含む。

10

【0034】

また、床表面に対する可剥性コーティングの接着剥離強度は、プライマー層を用いることなくコーティングに直接、又は任意で、前述の段落において記載した通りプライマー層と組み合わせて、表面活性材、特に低表面エネルギー添加剤を配合することによって所望の範囲に調整することができる。例えば、プライマー層に用いられるものに類似する低表面エネルギーポリマーを、可剥性コーティングに、あるいは床仕上げに接着調節添加剤として添加してよい。好適な低表面エネルギー材の他の例としては、3M Novec(商標)フルオロ界面活性剤等のポリマーフルオロケミカル界面活性剤、Dow Corning Inc.から入手可能なシリコーンポリエーテル、スチレン/アクリル酸コポリマー/クロスフィア等の低粘着接着剤、及びヘキサフルオロプロピレンオキシド(HFPO)が挙げられる。

20

【0035】

別の実施形態では、プライマー層は、床表面に対するコーティングの接着力を高めるために接着促進剤を含む。これは、例えば、コーティングされる表面がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の低表面エネルギー材を含有する場合、又は例えば、経時的に表面に蓄積する床木材由来の樹脂/油/ワックスを有する場合に有用であり得る。他の例では、プライマー層は、保護層(例えば、ポリカーボネートプライマー層)として、又は可剥性層を例えば、基材表面若しくは着色層から凝集剥離させる裏材として機能するプライマー層等、接着調節以外の機能を有する界面又は中間層である。

30

【0036】

ベース添加剤は、特定の用途において必要とされる必須の物性又は化学的特性を得るためにコーティング中に存在し得る。下記の通り、ベース添加剤は、コーティングされる表面に塗布する前に液体コーティング組成物に添加してよい。添加剤は、コーティングの硬化中に蒸発する揮発性化合物を含んでもよく、硬化後もコーティング中に留まる不揮発性化合物を含んでもよい。ポリウレタンと部分的相溶性ブレンドを形成するようにポリマーP2を選択する場合、極性又は部分的に極性の有機共溶媒を添加して、存在するポリマー間の混和性を可能にし得る。組成物の粘度を制御するためにレオロジー調節剤を添加してもよい。例えば、特定の用途は、組成物が、滑り抵抗性粒子が組成物中に適切に懸濁するのに十分な粘度を有することを必要とすることがある。したがって、組成物の粘度は、実際に塗布する前にアプリケータに粒子を均一にロードするのを促進すべきである。また、組成物の粘度は、組成物が、塗布されているときには過剰に流動しないが、アプリケータが得られる床コーティングの最終厚みを制御できるような粘度であることが重要であることもある。ベース添加剤の更なる例としては、消泡剤、レベリング剤、及び有機ワックスエマルションが挙げられる。更なる機能を有するコーティングを提供するために、殺生物剤、顔料、充填剤、着色剤、染料、へこみ防止剤、及びたるみ防止剤等の添加剤をコーティングに添加してもよい。

40

50

【0037】

図1を参照すると、コーティングされた表面100の断面が示されている。コーティング110は、コーティングされる物品130の表面120上に直接形成されている。コーティング110は、ポリウレタンと、ポリマーP2と、任意でポリマーP3及びベース添加剤等の他の成分とのブレンドで構成されている硬化ポリマーマトリクス112、並びにマトリクス112全体に分散している滑り抵抗性粒子114を含む。粒子114は、コーティング110の厚みよりも小さい直径を有するので、大部分はコーティング110内に埋没した状態である。幾つかの表面粒子115が、表面116にランダムに存在していてよい。表面粒子115の比率は、より多量の粒子114を使用するにつれて増大し得、硬化ポリマーマトリクス112のみ、又は硬化ポリマーマトリクス112とより少量の粒子114とを含む表面116の摩擦係数に比べて、コーティング110の表面116の摩擦係数を増大させる。

10

【0038】

図2Aを参照すると、コーティングされる物品230上に直接形成されているコーティング210を含むコーティングされた表面200が示されている。コーティング210は、硬化ポリマーマトリクス212と、マトリクス112全体に存在している滑り抵抗性粒子218とを含む。粒子218は、コーティング210の厚み以上の直径を有するので、粒子218は、コーティング表面216から突出している。粒子218の突出部分222は、コーティング210の表面216の全体的な摩擦係数を著しく高めるのに役立ち得る。全ての粒子218が突出部分222を提供するので、摩擦係数は、コーティング210に添加される粒子218の量とともに増大する。図2Bでは、コーティング210は、硬化ポリマーマトリクス212と、マトリクス112全体に存在している2つの異なるサイズの粒子214、218とを含む。粒子218は、滑り抵抗性顆粒を含んでよいが、粒子214は、コーティングの光沢を高めるための反射性材料を含んでよい。粒子214は、コーティングの厚みよりも小さい直径を有するので、粒子214は、大部分がコーティング210に埋没した状態であるが、粒子218は、コーティング210の厚み以上の直径を有するので、粒子218は、コーティング210の表面216の全体的な摩擦係数を高めるためにコーティング表面216から突出している。

20

【0039】

別の態様では、コーティング組成物は、主成分としてポリウレタンを含む第1のポリマー分散体D1と、硬化させたとき、ポリウレタンと比較して、コーティングされる表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマーP2を含む第2のポリマー分散体D2との水性ブレンドを含む、前述の段落に記載した表面用の可剥性可撓性コーティングを形成するためのコーティング組成物を提供する。

30

【0040】

用語「分散体」とは、この文脈では、IUPAC Compendium of Chemical Terminology(2007)に準拠し、これは、相のうちの少なくとも1つが、連続相ドメイン全体に分布している、多くの場合コロイドのサイズ範囲の微細分散相ドメインからなる、2以上の相を含む材料であると分散体を定義している。第1のポリマー分散体D1は、Dow製(例えば、SYNTEGRA(登録商標)ポリウレタン分散体)又はBayer製(例えば、Bayhydrol(登録商標)水性ポリウレタン分散体又はDispercol(登録商標)水性ポリウレタン分散体)の市販のポリウレタン分散体等の水系ポリウレタン分散体(PUD)を含んでよい。ポリマーP2を含む第2のポリマー分散体D2は、D1とブレンドするのに適合している水系ポリマー分散体を含んでよい。ポリエステル、ポリウレタン-アクリレート(PUA)、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、アクリレート修飾ポリオレフィンについての市販の分散体は、BASF(例えば、Acronal(登録商標)水性ポリアクリレート分散体)又はBayer(例えば、Bayhaydrol A(登録商標)水性ポリアクリレート分散体)又はDSM(例えば、Neocryl(登録商標)アクリルコポリマー分散体又はNeopac(登録商標)ポリウレタン-アクリレート分散体)又はB

40

50

ayer (例えば、Bayhdrol (登録商標) E 水性ポリエステル分散体) 又は AcHEMA (例えば、PVAD (登録商標) ポリ酢酸ビニル分散体) 又は Nuplex (例えば、Acropol (登録商標) ポリ酢酸ビニル分散体) 等の様々な商品名によって特定することができる。ポリマー P3 を含む第3のポリマー分散体 D3 は、前述の段落に記載した通り、コーティング中にポリマー P3 を含むことが望ましい場合、存在してもよい。D3 は、D1 及び D2 とブレンドするのに適合している水系ポリマー分散体を含んでよい。

【0041】

コーティング組成物は、組成物の 20重量% ~ 60重量% の総ポリマー固形分含量を含んでよい。典型的な実施形態では、固形分含量は、約 30% ~ 45% である。ポリウレタンのポリマー P2 に対する比は、80重量% ~ 90重量% のポリウレタン及び 10重量% ~ 20重量% のポリマー P2 で変動し得る。ポリマー P3 がコーティング組成物中に存在する場合、ポリウレタンのポリマー P2 及び P3 に対する比は、例えば、80重量% ~ 90重量% のポリウレタン、5重量% ~ 10重量% のポリマー P2、及び 5重量% ~ 10重量% のポリマー P3 で変動し得る。

10

【0042】

極性有機共溶媒は、ポリウレタンと、ポリマー P2 と、任意でポリマー P3 とを共通相に持ち込むためにコーティング組成物において用いてよい。このような共溶媒の例としては、ブトキシジグリコール、ブチルグリコール、グリコールエチルエーテル、DEGエチルエーテル、アルキレンジグリコールエーテル、例えば、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノヘキシルエーテル、エチレンジグリコールモノエチルエーテル、エチレンジグリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレンジグリコールモノメチルエーテル、ジエチレンジグリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレンジグリコールモノメチルエーテル、ジプロピレンジグリコールモノメチルエーテル、トリプロピレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレンジグリコールモノイソブチルエーテル、プロピレンジグリコールモノイソブチルエーテル、エチレンジグリコールモノフェニルエーテル、プロピレンジグリコールモノフェニルエーテル、エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

20

【0043】

更なる態様では、ポリウレタンを含む第1のポリマー分散体 D1 を提供する工程と、硬化させたとき、ポリウレタンよりも、コーティングされる表面に対する剥離強度が高く且つ破断点伸び率が高いポリマー P2 を含む第2のポリマー分散体 D2 を提供する工程と、標準的な周囲温度及び圧力で D1 と D2 とをブレンドする工程とを含む、コーティング組成物を形成する方法が提供される。D1 及び D2 の量は、ポリウレタンが主成分であり且つ P2 がコーティングに対する可撓性及び可剥性特性を付与するための調節剤であるように提供される。

30

【0044】

D1 と D2 とのブレンドは、滑り抵抗性顆粒等の粒子状材料と更にブレンドしてよい。また、極性又部分的に極性の有機共溶媒、レオロジー調節剤、消泡剤、レベリング剤、及び有機ワックスエマルション、殺生物剤、たるみ防止剤、ヘコみ防止剤、色染料、並びにこれらの組み合わせ等の様々なベース添加剤と混合してもよい。接着及び弾性調節剤として第3のポリマー P3 をコーティング組成物に導入することが望ましい場合、D1 と D2 とのブレンドを、ポリマー P3 を含む第3のポリマー分散体 D3 と更に混合してもよい。ポリマー P3 は、例えば、硬化させたとき、ポリマー P2 よりもコーティングされる表面に対する剥離強度が高くてよい及び/又は破断点伸び率が高くてよい。

40

【0045】

1つの実施形態では、粒子状材料を組成物に混合する工程は、ポリマー分散体 D1、D2 のブレンドを実施した後、最後の工程として実施してよい。ポリマーブレンド内に粒子を良好に分布させるために、粒子が均質に分散するまで攪拌を実施する。これは、例えば、300 ~ 500 rpm で 5 分間以上、中速攪拌下で実施してよい。

50

【0046】

更なる態様では、表面上に可剥性保護コーティングを形成する方法も提供される。この方法は、上記の通りコーティング組成物を提供する工程と、アプリケータを用いて表面にコーティング組成物を塗布する工程と、標準的な周囲温度及び圧力でコーティング組成物を硬化させる工程とを含む。アプリケータは、任意でスキージを用いて、ブラシ、ローラ、又はスチールスプレッダを含んでよい。

【0047】

幾つかの実施形態では、塗布されるコーティングの厚みに依存して、コーティングされる表面 1 平方メートル当たり、0.05 ~ 1 リットルのコーティング組成物を塗布する。コーティング組成物の体積は、単一のコーティング上に塗布してもよく、幾つかの連続するコーティング上に塗布してもよい。コーティングの硬化は、揮発性溶媒を蒸発させ、それによって、組成物中に存在するポリマーを固化状態に相変化させることが必須である。幾つかの実施形態では、コーティング組成物中のポリマーブレンドのガラス転移温度（「 T_g 」）は、室温よりも高いか又ははるかに高い。幾つかの例示的な実施形態では、P2 及び / 又は P3 がゴム状エラストマーを含む場合、 T_g は、室温を下回ることがあるので、コーティングは、比較的軟性且つ可撓性である。標準的な周囲温度及び圧力 (IUPAC) におけるコーティングの乾燥は、0.5 ~ 1 時間実施してよい。

10

【実施例】

【0048】

実施例 1：PP 顆粒を含むポリウレタン - ポリアクリルブレンド分散体の調製

20

合成。商品名 Bay hydro 1 UH 2593 / 1、Bayer Material Science 及び NeoRez R-2180、DSM NeoResins 及び Bay hydro 1 UH 240、Bayer Material Science 及び Bay hydro 1、及び NeoPac E-122、DSM NeoResins、及び Bay hydro 1 A 2651、Bayer Material Science として知られている様々なポリウレタン及びポリウレタン - アクリレート分散体を、室温で 5 分間、穏やかに攪拌して混合した。次に、ブトキシジグリコール、ブチルグリコール、グリコールエチルエーテル、及びジエチレングリコールエチルエーテル等の少量の共溶媒を、5 分間 300 rpm で攪拌しながら、ポリマー分散体の混合物にゆっくり添加した。次いで、消泡剤、レベリング剤、及び有機ワックスエマルション等の幾つかの添加剤、更に、ポリウレタンに基づく増粘剤を、穏やかに攪拌しながら混合物に配合した。最後に、マイクロメートルサイズのポリプロピレン顆粒を添加した。均質にブレンドされたコーティング組成物を形成するための攪拌速度は、300 ~ 500 rpm で 5 分間であった。

30

【0049】

コーティング作業前に、床表面を清浄にして床上の塵埃及び汚れを除去した。コーティング組成物の量は、概して、床上に必要とされるコーティング膜の厚みに依存する。66.7 mm²、即ち、約 26 mm × 26 mm のタイル面積上に厚み 0.15 mm のコーティングを得るために、0.1 リットルのコーティング結合剤を用いた。コーティングのために、コーティング組成物を床のタイル上に注ぎ、ブラシ及び / 又はローラを用いて均一にコーティングした。床の表面を、室温で 0.5 ~ 1 時間、周囲空気乾燥を通して乾燥させた。コーティング膜の厚みに依存して、乾燥時間がより長くかかるてもよい。

40

【0050】

図 3 は、床表面から部分的に剥がれているコーティングの写真を示す。コーティングの可撓性が改善されているので、亀裂が入ることなく柔軟に曲がる。図 4 は、この実施例で用いたコーティングされていないビニルタイル表面を撮影した光学的拡大画像である。図 5 及び図 6 は、マイクロメートルサイズの有機ポリプロピレン粒子でコーティングされた同じビニルタイルの画像を示す。

【0051】

性能評価。コーティングされた表面の滑り抵抗性、光沢度及び剥離特性を決定するため

50

に、滑り抵抗性、光沢度、及び剥離特性と粒径との相関を評価するために、コーティングで様々な粒径を用いた。湿潤条件下で British Pendulum 滑り抵抗試験機によって滑り抵抗性を測定した。Munro Instruments Ltd 製の光沢計 (20° 及び 60°) によって光沢を測定した。表面膜を除去する能力を、Intron 試験機を用いて剥離強度について手動で試験し、コーティング膜の引裂特性を、剥離作業中に目視評価した。

【0052】

以下の表 1 は、様々な粒径を有するコーティングから得られた結果の表を示す。粒子を含まない 3M Scotchgard Stone Protector (商標) (比較例 1)、粒子を添加しないポリウレタン及びポリアクリレートから得られたコーティング組成物 (比較例 2)、及び様々な粒径のポリプロピレン粒子を含むポリウレタン及びポリアクリレートから得られたコーティング組成物 (実施例 1 ~ 5) を用いて、比較例を提供した。図 7 は、各実施例の光沢度値及び滑り抵抗性 (棒上の数字) を比較する棒グラフを示す。粒径を増大させると滑り抵抗性が増大することが分かる。粒子を含まないコーティングは、より低い滑り抵抗性を有していた。しかし、光沢度は、コーティングに粒子を含めることによって概して低くなかった。30 ~ 60 マイクロメートルサイズの粒子は、コーティングされた床表面の光沢度に大きな影響は与えなかったが、滑り抵抗性を改善することができた。90 ~ 400 マイクロメートルサイズの粒子はコーティングされた床表面の光沢度を低下させたが、滑り抵抗性は、BPN 値で 2 倍又は 3 倍になった。30 という 60° 光沢度値 (実施例 4 及び 5) は、床コーティング市場において良好な範囲の光沢度に属する。また、35 BPN という滑り抵抗性値は、湿潤条件下で非常に高い滑り抵抗性をもたらす。更に、全ての実験は、実施例 1 ~ 5 においてコーティングの容易な剥離特性を示す。

10

20

30

【0053】

【表 1】

表 1 一様な粒径を有するコーティングから得られた試験結果の表

実施例	ポリプロピレンの粒径 (マイクロメートル)	含量 (%)	滑り抵抗性 (BPN)	光沢度 (20° / 60°)	剥離	膜の引裂
比較例 1	粒子無し	0	15	13/45	N/A	N/A
比較例 2	粒子無し	0	13	22/55	容易	無
実施例 1	30	2.0	23	19/47	容易	無
実施例 2	60	2.0	25	21/51	容易	無
実施例 3	90	2.0	31	14/43	容易	無
実施例 4	200	2.0	43	11/30	容易	無
実施例 5	400	2.0	47	9/30	容易	無

【0054】

以下の表 2 は、様々な粒子含量を有する 200 マイクロメートルの粒子を含む様々なコーティングから得られた結果の表を示す。同様に、粒子を含まない 3M Scotchgard Stone Protector (商標) (比較サンプル 1)、粒子を添加しないポリウレタン及びポリアクリレートから得られたコーティング組成物 (比較サンプル 2)、及び 1 重量 % ~ 5 重量 % の範囲の様々なポリプロピレン粒子含量を有するポリウレタン及びポリアクリレートから得られたコーティング組成物 (サンプル 1 ~ 5) を用いて、比較例を提供した。図 8 は、各実施例の光沢度値及び滑り抵抗性 (棒上の数字) を比較する棒グラフを示す。4 % 超の粒子含量を有する処方は、より高い BPN 値に戻らなかったので、滑り抵抗性は、約 4 重量 % 以下の粒子の含量に相関していると考えられた。逆に、光沢度は、粒子含量と逆相関を示し、光沢度値は、粒子含量の増大とともに低下する。し

40

50

たがって、1重量%又は2重量%の粒子含量を有する処方は、許容可能な程度に高い滑り抵抗性(35BPN超)及び許容可能な光沢度(60°光沢度で30超)をもたらした。剥離特性とは関係なく、サンプル1~4におけるコーティングからは、許容可能な剥離を呈するコーティングが得られた。5%の粒子含量を有するサンプル5は、除去中の引裂に起因して剥離が困難であった。一般的に、粒子含量の増大によって、膜がより硬く且つ剛性になることが分かった。

【0055】

【表2】

10

表2—様々な粒子含量の200マイクロメートルの粒子を含む様々なコーティングから得られた試験の結果の表

実施例	ポリプロピレンの粒径 (マイクロメートル)	含量 (%)	滑り抵抗性 (BPN)	光沢度 (20° / 60°)	剥離	膜の引裂
比較例1	粒子無し	0	15	13/45	N/A	N/A
比較例2	粒子無し	0	13	22/55	容易	無
実施例6	200	1.0	37	15/46	容易	無
実施例7	200	2.0	43	11/30	容易	無
実施例8	200	3.0	47	7/16	容易	無
実施例9	200	4.0	50	3/11	容易	無
実施例10	200	5.0	51	3/9	容易では ない(破損)	部分的に 有

20

【0056】

200マイクロメートルの一定粒径を用いて、1重量%~5重量%の範囲で変動するポリプロピレン粒子含量に対して、一連の再現性試験(A、B、C)において滑り抵抗性の変動を測定した。粒子を含まないScotchgard Stone Protector(商標)コーティングを対照として用いた。図9は、湿潤条件下における滑り抵抗性の変動を示す。滑り抵抗性は、3つの試験を通して一定であり、これは、コーティング組成物が、調製したサンプル全体を通して均一な稠度であったことを示す。

30

【0057】

実施例2: HDPE顆粒を含むポリウレタン-ポリ酢酸ビニルブレンド分散体の調製合成。ポリウレタン分散体(Bayhydrol UH 2593/1、Bayer Material Science)及びポリ酢酸ビニル分散体(Acropol 63893、Nuplex Industries Ltd)を室温で5分間、穏やかに攪拌することによって混合した。次に、ブトキシジグリコール、ブチルグリコール、グリコールエチルエーテル、及びジエチレングリコールエチルエーテル等の少量の共溶媒を、5分間300rpmで攪拌しながら、ポリマー分散体の混合物にゆっくり添加した。消泡剤、レベリング剤、及び有機ワックスエマルション等の添加剤、更に、ポリウレタンに基づく増粘剤を、穏やかに攪拌しながら混合物に配合した。最後に、マイクロメートルサイズの高密度ポリエチレン(HDPE)顆粒を添加した。均質なコーティング組成物が得られるまでの攪拌速度は、300~500rpmで5分間であった。コーティング組成物を床表面に塗布し、放置して乾燥させた。形成されたコーティングは可撓性且つ軟性であり、非常に滑らかでクッション性のある感触を有していた。

40

【0058】

実施例3: 無機気泡ガラス顆粒を含むポリウレタン-ポリウレタンブレンド分散体の調製

合成。第1のポリウレタン分散体(Bayhydrol UH 2593/1、Bayer Material Science)及び第2のポリウレタン分散体(NeoRe

50

z R - 2180、DSM Neoresons)を室温で5分間、穏やかに搅拌することによって混合した。次に、ブトキシジグリコール、ブチルグリコール、グリコールエチルエーテル、及びジエチレングリコールエチルエーテル等の少量の共溶媒を、5分間300 rpmで搅拌しながら、ポリマー分散体の混合物にゆっくり添加した。次いで、消泡剤、レベリング剤、及び有機ワックスエマルション等の幾つかの添加剤、更に、ポリウレタンに基づく増粘剤を、穏やかに搅拌しながら混合物に配合した。最後に、マイクロメートルサイズの無機気泡ガラス顆粒(Glass Bubble K 46、3M)を添加した。均質なコーティング組成物が得られるまでの搅拌速度は、300~500 rpmで5分間であった。コーティング組成物を床表面に塗布し、放置して乾燥させた。形成されたコーティングは、膜硬度を示し、透明ではないが、若干曇った(少し白色の)有色膜であった。

10

【0059】

実施例4:(無機気泡ガラス)を含むポリウレタン-(ポリアクリレート)ブレンド分散体の調製

合成。ポリウレタン分散体(Bayhydrol UH 240、Bayer Material Science)及びポリアクリレート分散体(Bayhydrol A 2651、Bayer Material Science)を室温で5分間、穏やかに搅拌することによって混合した。次に、ブトキシジグリコール、ブチルグリコール、グリコールエチルエーテル、及びジエチレングリコールエチルエーテル等の少量の共溶媒を、5分間300 rpmで搅拌しながら、ポリマー分散体の混合物にゆっくり添加した。次いで、消泡剤、レベリング剤、及び有機ワックスエマルション等の幾つかの添加剤、更に、ポリウレタンに基づく増粘剤を、穏やかに搅拌しながら混合物に配合した。最後に、マイクロメートルサイズの無機ガラスピース(Glass bead W-210、3M)を添加した。均質なコーティング組成物が得られるまでの搅拌速度は、300~500 rpmで5分間であった。コーティング組成物を床表面に塗布し、放置して乾燥させた。実施例3と同様に、形成されたコーティングは、膜硬度を示し、透明ではないが、若干曇った(少し白色の)有色膜であった。

20

【0060】

実施例5:無機シリカビーズを含むポリウレタン-ポリアクリレートブレンド分散体の調製

30

合成。ポリウレタン分散体(Bayhydrol UH 240、Bayer Material Science)及びポリアクリレート分散体(Bayhydrol A 2651、Bayer Material Science)を室温で5分間、穏やかに搅拌することによって混合した。次に、ブトキシジグリコール、ブチルグリコール、グリコールエチルエーテル、及びジエチレングリコールエチルエーテル等の少量の共溶媒を、5分間300 rpmで搅拌しながら、ポリマー分散体の混合物にゆっくり添加した。次いで、消泡剤、レベリング剤、及び有機ワックスエマルション等の幾つかの添加剤、更に、ポリウレタンに基づく増粘剤を、穏やかに搅拌しながら混合物に配合した。最後に、マイクロメートルサイズの無機シリカビーズ(Aerosil R 8125、Evonik Industries)を添加した。均質なコーティング組成物が得られるまでの搅拌速度は、300~500 rpmで5分間であった。コーティング組成物を床表面に塗布し、放置して乾燥させた。実施例3及び4と同様に、形成されたコーティングは、膜硬度を示し、透明ではないが、若干曇った(少し白色の)有色膜であった。

40

【0061】

本明細書に記載するコーティングは、保護、清浄性、光沢、擦り抵抗性、及び/又は滑り抵抗性が望ましい任意の表面における使用に好適である。このような表面としては、床、食品調理表面、壁、仕切り、カウンター、浴室備品等が挙げられる。仕上げられる表面は、アクリルタイル、セラミックタイル、大理石、石材、金属、及び木材積層板、テラゾ、セラミック、リノリウム、プラスチック、ゴム、コンクリート、ビニル組成物タイル('VCT')及びガラスが挙げられるが、これらに限定されない多様な材料から作製して

50

よい。

【0062】

本発明は、本明細書に例示する好ましい実施形態に対する具体的な参照を用いて説明するが、当業者は、その変形例及び改良例を実施することができ、それらも以下に記載される「特許請求の範囲」によって定義される本発明の範囲内であることを理解する。

【図1】

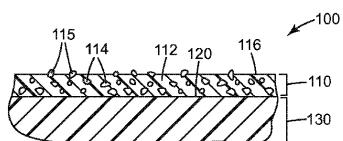


Fig. 1

【図2A】

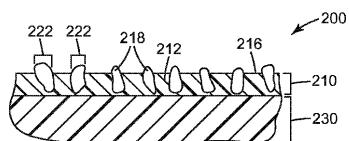


Fig. 2A

【図2B】

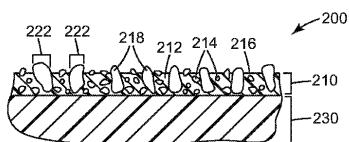


Fig. 2B

【図3】

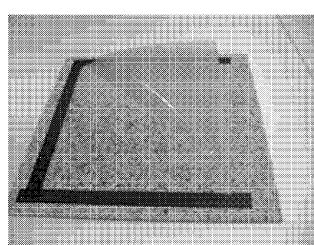


Fig. 3

【図4】



Fig. 4

【図5】

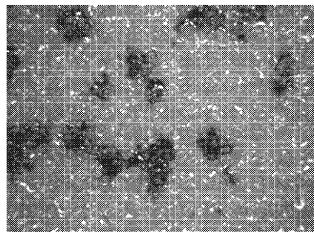


Fig. 5

【図6】

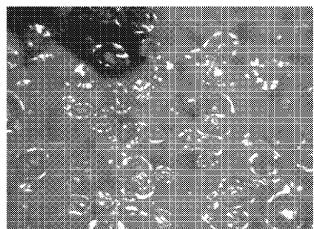


Fig. 6

【図7】

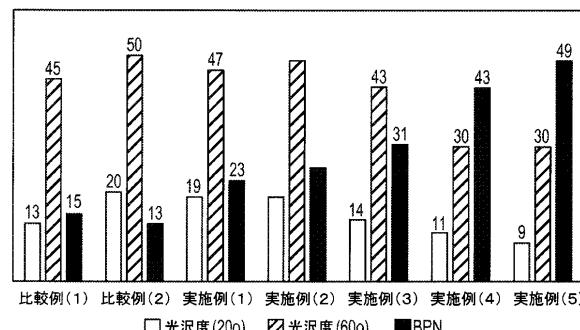


Fig. 7

【図8】

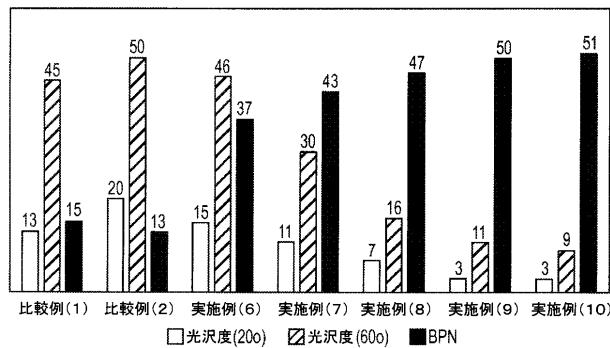


Fig. 8

【図9】

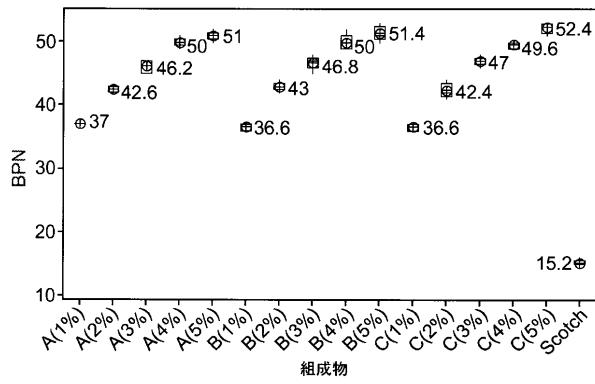


Fig. 9

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2013/066573										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09D 175/04 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01) C09D 5/20 (2006.01) C09D 133/12 (2006.01) C09D 129/04 (2006.01) C09D 123/06 (2006.01) C09D 123/12 (2006.01)</i>												
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)												
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) WPI; EPODOC; IPC: C09D175/04, C09D5/00, C09D5/20 and keywords: (coat, surface, substrate, polyurethane, peel, strength, polyester, acrylate, polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate) and like terms												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">Category*</td> <td style="width: 75%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</td> <td style="width: 10%;">Relevant to claim No.</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Documents are listed in the continuation of Box C</td> <td></td> </tr> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex</p>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		Documents are listed in the continuation of Box C					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
	Documents are listed in the continuation of Box C											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 30%; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance </td> <td style="width: 30%; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "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 </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date </td> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "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 </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "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) </td> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "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 </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means </td> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "&" document member of the same patent family </td> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td></td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	<input type="checkbox"/> "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	<input type="checkbox"/> "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	<input type="checkbox"/> "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	<input type="checkbox"/> "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)	<input type="checkbox"/> "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	<input type="checkbox"/> "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	<input type="checkbox"/> "&" document member of the same patent family	<input type="checkbox"/> "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
<input type="checkbox"/> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	<input type="checkbox"/> "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											
<input type="checkbox"/> "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	<input type="checkbox"/> "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											
<input type="checkbox"/> "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)	<input type="checkbox"/> "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											
<input type="checkbox"/> "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	<input type="checkbox"/> "&" document member of the same patent family											
<input type="checkbox"/> "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 16 December 2013	Date of mailing of the international search report 16 December 2013											
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA Email address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No.: +61 2 6283 7999	Authorised officer Edgar Torres AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No. 0262832503											

INTERNATIONAL SEARCH REPORT C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International application No. PCT/US2013/066573
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/066404 A2 (DIVERSEY, INC.) 03 June 2011 abstract; paragraphs 0047, 0051, 0063	1-26
A	WO 2008/144535 A2 (JOHNSON DIVERSEY, INC.) 27 November 2008 paragraphs 0008-0009, 0035, 0037, 0050	1-26
A	JP 09-031433 A (SUNSTAR ENG INC., NISSAN MOTOR CO LTD) 04 February 1997 abstract	1-26
A	WO 2011/086555 A1 (PAZKAR LTD.) 21 July 2011 abstract; page 3, lines 9-14; page 9, lines 9-13; Table 9 (page 29)	1-26

Form PCT/ISA/210 (fifth sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members		International application No. PCT/US2013/066573	
Patent Document/s Cited in Search Report		Patent Family Member/s	
Publication Number	Publication Date	Publication Number	Publication Date
WO 2011/066404 A2	03 Jun 2011	CA 2779374 A1 CN 102639326 A EP 2504165 A2 JP 2013512094 A KR 20120115245 A US 2012276381 A1 WO 2011066404 A2	03 Jun 2011 15 Aug 2012 03 Oct 2012 11 Apr 2013 17 Oct 2012 01 Nov 2012 03 Jun 2011
WO 2008/144535 A2	27 Nov 2008	AU 2008254809 B2 AU 2009206382 A1 CA 2687613 A1 CA 2712875 A1 CN 101688094 A CN 101932781 A CN 101932781 B EP 2147070 A2 EP 2235288 A2 JP 2010530318 A JP 2011511184 A KR 20100019521 A KR 20100121627 A US 2010307532 A1 US 8251117 B2 US 2012318464 A1 US 8567470 B2 US 2010330372 A1 WO 2008144535 A2 WO 2009094542 A2	27 Jun 2013 30 Jul 2009 27 Nov 2008 30 Jul 2009 31 Mar 2010 29 Dec 2010 10 Oct 2012 27 Jan 2010 06 Oct 2010 09 Sep 2010 07 Apr 2011 18 Feb 2010 18 Nov 2010 09 Dec 2010 28 Aug 2012 20 Dec 2012 29 Oct 2013 30 Dec 2010 27 Nov 2008 30 Jul 2009
JP 09-031433 A	04 Feb 1997	None	
WO 2011/086555 A1	21 Jul 2011	EA 201290640 A1 EP 2523987 A1 US 2012321872 A1 WO 2011086555 A1	28 Feb 2013 21 Nov 2012 20 Dec 2012 21 Jul 2011
End of Annex			
Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001. Form PCT/ISA/210 (Family Annex)(July 2009)			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,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,R,S,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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,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 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100142387

弁理士 斎藤 都子

(72)発明者 トウ - ヒヨン リ

オーストラリア国, ニューサウスウェールズ 2113, ノース ライド, リベット ロード 1
, ビルディング エー

(72)発明者 ファーハド フタヒ

オーストラリア国, ニューサウスウェールズ 2113, ノース ライド, リベット ロード 1
, ビルディング エー

(72)発明者 クイ チェン - ホ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 シアッド エム . アフメド

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 カサム ゴセイン

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 フォン バイ

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 4D075 AE03 AE07 BB26Z BB93Z CA03 DC02 DC38 EA10 EB13 EB19

EB22 EB35 EB38 EB52 EB53 EB56 EC03 EC11 EC13 EC24

EC33 EC53 EC54

4J038 CB002 CE022 CF022 CG142 DD002 DG002 MA08 MA10 NA10 PA18

PB02 PB05