

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/059393 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 201/02 (2006.01) *C08G 18/83* (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01) *C09D 5/03* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) *C09D 201/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/035313
- (22) 国際出願日: 2018年9月25日(25.09.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-183827 2017年9月25日(25.09.2017) JP
- (71) 出願人: 日清紡ケミカル株式会社(NISSHINBO CHEMICAL INC.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐々木 雄大 (SASAKI, Takahiro); 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ケミカル株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 有永 俊 (ARINAGA, Shun); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CURING AGENT FOR POWDER PAINT AND POWDER PAINT COMPOSITION INCLUDING SAID CURING AGENT FOR POWDER PAINT

(54) 発明の名称: 粉体塗料用硬化剤及び該粉体塗料用硬化剤を含む粉体塗料用組成物

(57) **Abstract:** This curing agent for a powder paint includes a modified polycarbodiimide compound that is obtained by modifying a polycarbodiimide compound derived from a diisocyanate compound, the modification carried out using an aromatic heterocyclic compound having an endocyclic secondary amine nitrogen.

(57) 要約: 環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物でジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物を変性して得られる変性ポリカルボジイミド化合物を含む粉体塗料用硬化剤。



WO 2019/059393 A1

明 細 書

発明の名称：

粉体塗料用硬化剤及び該粉体塗料用硬化剤を含む粉体塗料用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、粉体塗料用硬化剤及び該粉体塗料用硬化剤を含む粉体塗料用組成物に関する。

背景技術

[0002] 粉体塗料は有機溶剤を使用せず、また、未使用材料を再利用できる点から環境負荷の低い材料として注目されている。しかし、該粉体塗料は、通常180℃以上で高温焼付する必要がある、多量のエネルギーを必要とする。

[0003] 特許文献1には、ポリエステル樹脂とブロックイソシアネート系硬化剤とを用いる粉体塗料用樹脂組成物が提案されている。また、特許文献2には、カルボキシ基含有ポリエステル樹脂とβ-ヒドロキシアルキルアミド硬化剤とを用いる粉体塗料組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平04-275375号公報

特許文献2：特開2001-294804号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の粉体塗料用樹脂組成物は、焼付けに150～180℃の高温を必要とし、塗膜形成時に揮発成分が多く発生することから環境上好ましくないという問題があった。また、該樹脂組成物を用いた塗膜は、機械的な物性が不十分であるという問題もあった。さらに、特許文献2に記載の粉体塗料組成物では、β-ヒドロキシアルキルアミド特有の硬化時に発生する水により、得られた塗膜にピンホールが生じるという問題があった。

[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、保存安定性に優れ、低温での焼付が可能であり、硬化性及び密着性に優れた塗膜を得ることができる粉体塗料用硬化剤及び該粉体塗料用硬化剤を含む粉体塗料用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記の課題を解決するべく鋭意検討した結果、下記の発明により当該課題を解決できることを見出した。

[0008] すなわち、本願開示は、以下に関する。

[1] 環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物でジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物を変性して得られる変性ポリカルボジイミド化合物を含む粉体塗料用硬化剤。

[2] 前記芳香族ヘテロ環化合物における環内窒素の数は2以上である上記[1]に記載の粉体塗料用硬化剤。

[3] 前記芳香族ヘテロ環化合物が置換してもよいピラゾール及び置換してもよいイミダゾールからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ヘテロ環化合物である上記[1]または[2]に記載の粉体塗料用硬化剤。

[4] 前記芳香族ヘテロ環化合物が、3, 5-ジメチルピラゾール、2-メチルイミダゾール及び1H-イミダゾールからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ヘテロ環化合物である上記[3]に記載の粉体塗料用硬化剤。

[5] 前記ジイソシアネート化合物が芳香族ジイソシアネート化合物である上記[1]～[4]のいずれかに記載の粉体塗料用硬化剤。

[6] 前記芳香族ジイソシアネート化合物が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート及び2, 6-トリレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ジイソシアネート化合物である上記[5]に記載の粉体塗料用硬化剤。

[7] 前記ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物が、芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物と、該芳香族

ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物の末端のイソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物との共重合体である上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の粉体塗料用硬化剤。

〔8〕前記芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物の末端のイソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ひまし油系ポリオール及びポリブタジエンポリオールからなる群より選ばれる少なくとも1種である上記〔7〕に記載の粉体塗料用硬化剤。

〔9〕

上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の粉体塗料用硬化剤及びカルボキシル基含有樹脂を含む粉体塗料用組成物。

〔10〕前記カルボキシル基含有樹脂がポリエステル樹脂である上記〔9〕に記載の粉体塗料用組成物。

発明の効果

〔0009〕 本発明によれば、保存安定性に優れ、低温での焼付が可能であり、硬化性及び密着性に優れた塗膜を得ることができる粉体塗料用硬化剤及び該粉体塗料用硬化剤を含む粉体塗料用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0010〕〔粉体塗料用硬化剤〕

本発明の粉体塗料用硬化剤は、環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物でジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物を変性して得られる変性ポリカルボジイミド化合物を含む。

〔0011〕（芳香族ヘテロ環化合物）

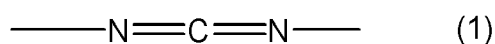
変性ポリカルボジイミド化合物に使用される芳香族ヘテロ環化合物は、環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物であれば特に限定されない。ここで、環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物とは、ヘテロ環内にアミンを有する芳香族ヘテロ環化合物をいう。このような環内2級ア

ミン窒素有する芳香族ヘテロ環化合物により前記ポリカルボジイミド化合物を変性することで得られる変性ポリカルボジイミド化合物は、粉体塗料用硬化剤として用いた場合に、粉体塗料用組成物の保存安定性を向上させることができる。

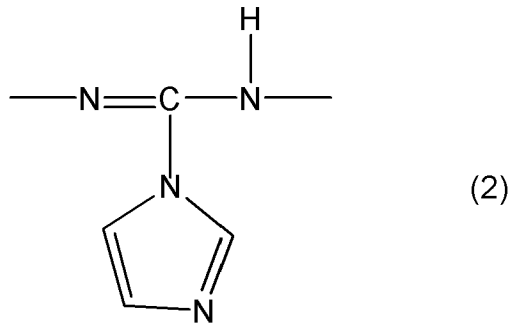
また、熔融混練時に反応してゲル化することなく粉体塗料用組成物を作製することができ、環内2級アミン窒素有する芳香族ヘテロ環化合物の変性ポリカルボジイミド化合物からの解離開始温度が低いと、低温でカルボジイミド変性基を反応性の高いカルボジイミド基に戻すことができるため、焼付け温度の低温化を図ることができる。また、環内2級アミン窒素有する芳香族ヘテロ環化合物の揮発性の低さより、焼付け時の揮発性物質の低減が可能で、焼き付け後の塗膜外観にピンホール等の欠点の無い、良好な塗膜を得ることができる。さらに、カルボジイミド基のカルボキシル基との反応性が非常に高いため、焼付けの際に速やかに反応し、得られる塗膜の硬化性及び密着性を高めることができる。このような観点から、環内2級アミン窒素有する芳香族ヘテロ環化合物は、好ましくは、環内窒素の数が2以上である芳香族ヘテロ環化合物であり、より好ましくは、置換してもよいピラゾール及び置換してもよいイミダゾールからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ヘテロ環化合物であり、さらに好ましくは、3, 5-ジメチルピラゾール、2-メチルイミダゾール及び1H-イミダゾールからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ヘテロ環化合物である。

[0012] 例えば、環内2級アミン窒素有する芳香族ヘテロ環化合物が1H-イミダゾールである場合、下記式(1)のカルボジイミド基を有する、ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物を1H-イミダゾールで変性すると、下記式(2)のカルボジイミド変性基が形成される。そして、1H-イミダゾールが解離すると、反応性の高い下記式(1)のカルボジイミド基に戻る。

[0013] [化1]



[0014] [化2]

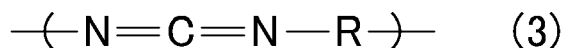


[0015] (ポリカルボジイミド化合物)

前記変性ポリカルボジイミド化合物に使用されるポリカルボジイミド化合物は、ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物であり、好ましくは、芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物である。ここで、芳香族ジイソシアネート化合物とは、分子中に存在する2つのイソシアネート基が芳香環の炭素原子に直結しているイソシアネート化合物のことをいう。ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物には、例えば、芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物と脂肪族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物とがある。芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物は、脂肪族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物と比較して耐熱性が優れているので、芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物が好ましい。

[0016] ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物は、例えば、下記一般式(3)に示す基を有する。

[0017] [化3]



(式中、Rはジイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基を示す。)

[0018] 前記変性ポリカルボジイミド化合物に使用されるポリカルボジイミド化合物の由来元となる芳香族ジイソシアネート化合物には、例えば、4, 4'—

ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4' -ジフェニルエーテルジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、3, 3' -ジメトキシ-4, 4' -ビフェニルジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3' -ジメチル-4, 4' -ジフェニルエーテルジイソシアネート等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。耐熱性の観点から、好ましい芳香族ジイソシアネート化合物は、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート及び2, 6-トリレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種である。

[0019] (ポリカルボジイミド共重合体)

また、本発明に使用するポリカルボジイミドは、前記芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物と、該ポリカルボジイミド化合物の末端のイソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物（以下、単にイソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物ともいう）との共重合体とすることができる。

前記イソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物が有する官能基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基等が挙げられ、中でも、水酸基が好ましい。イソシアネート基との反応性を有する官能基として水酸基を2つ以上有する化合物としては、ポリオールが挙げられる。

[0020] ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンジオール、ポリオレフィンポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートエステルポリオール、ポリカーボネートエーテルポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコーンジオール、ポリアルキレン

ジオール、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、N, N-ビスヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビスヒドロキシエチルアラニン、3, 4-ジヒドロキシブタンスルホン酸、3, 6-ジヒドロキシー-2-トルエンスルホン酸等が挙げられる。中でも、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ひまし油系ポリオール及びポリブタジエンポリオールからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

ポリカルボジイミド共重合体において、前記芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物に由来する構成単位100質量部に対する、イソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物に由来する構成単位の含有割合は、好ましくは40~120質量部、より好ましくは50~100質量部、更に好ましくは60~100質量部、より更に好ましくは80~100質量部、より更に好ましくは90~99質量部である。

[0021] (ポリカルボジイミド化合物の製造方法)

前記変性ポリカルボジイミド化合物に使用されるポリカルボジイミド化合物は、ジイソシアネート化合物を原料とした種々の方法で製造することができる。例えば、芳香族ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う脱炭酸縮合反応により、イソシアネート末端ポリカルボジイミドを製造する方法（米国特許第2941956号明細書、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem, 28, 2069-2075 (1963)、Chemical Review 1981, Vol. 81, No. 4, p 619-621等）が挙げられる。

[0022] 前記芳香族ジイソシアネート化合物の脱炭酸縮合反応は、カルボジイミド化触媒の存在下において進行するものである。このカルボジイミド化触媒としては、例えば、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド及びこれらの3-ホスホレン異性体等のホスホレンオキシド等を挙げることができ

、これらの中でも、反応性の面からは3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドが好適である。カルボジイミド化触媒の量は、カルボジイミド化に用いられる芳香族ジイソシアネート化合物に対して、通常0.1~3.0質量%である。

[0023] 芳香族ジイソシアネート化合物の脱炭酸縮合反応は、無溶媒でも行うことができ、溶媒中で行うこともできる。使用できる溶媒としては、テトラヒドロキシフラン、1,3-ジオキサン、ジオキソラン等の脂環式エーテル；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、パークレン、トリクロロエタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；及びメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。これらの中でも、シクロヘキサノン及びテトラヒドロキシフランが好ましい。

[0024] 前記脱炭酸縮合反応における温度としては、特に限定はされないが、好ましくは40~200℃、より好ましくは50~130℃である。溶媒中で反応を行う場合、40℃~溶媒の沸点までであることが好ましい。また、溶媒中で反応を行う場合、芳香族ジイソシアネート化合物の濃度としては、好ましくは5~55質量%、より好ましくは5~40質量%である。芳香族ジイソシアネート化合物の濃度が5質量%以上であれば、ポリカルボジイミドの合成に時間がかかり過ぎることがなく、55質量%以下であれば、反応中にゲル化するのを抑制できる。また、反応を行う際の固形分濃度としては、好ましくは反応系の総量の5~55質量%であり、より好ましくは20~50質量%である。

ポリカルボジイミド共重合体を製造する場合、前記芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物100質量部に対する、イソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物の配合割合は、好ましくは40~120質量部、より好ましくは50~100質量部、更に

好ましくは60～100質量部、より更に好ましくは80～100質量部、より更に好ましくは90～99質量部である。

[0025] (芳香族ポリカルボジイミドの末端封止)

また、本発明において、ポリカルボジイミドとして、モノイソシアネート等のポリカルボジイミドの末端イソシアネート基と反応する化合物を用いて、適当な重合度に分子量を制御したものを使用することができる。

このようにポリカルボジイミドの末端を封止してその重合度を制御するためのモノイソシアネートとしては、例えば、フェニルイソシアネート、p-及びm-トリルイソシアネート、p-イソプロピルフェニルイソシアネート等を用いることができる。特にフェニルイソシアネートが好適に用いられる。

また、この他にも、封止剤として末端イソシアネートと反応し得る化合物として、水酸基をもつメタノール、イソプロピルアルコール、フェノール、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル等；アミノ基をもつブチルアミン、ジエチルアミン等；カルボキシ基をもつプロピオン酸、安息香酸等及び酸無水物等を有する化合物を用いることができる。

[0026] (芳香族ヘテロ環化合物によるポリカルボジイミド化合物の変性)

上述したように、前記変性ポリカルボジイミド化合物は、環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物でポリカルボジイミド化合物を変性して得られる。環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物によるポリカルボジイミド化合物の変性は、例えば、無溶媒で行うこともできるが、前記ポリカルボジイミド化合物を有機溶媒と混合し、そこへ環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物をカルボジイミド基に対して下記範囲内の当量となるように添加し、攪拌して反応させることにより、合成することもできる。

[0027] 環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物の添加量としては、カルボジイミド基1当量に対して好ましくは1～2当量であり、過剰な芳香族ヘテロ環化合物量が少なく、加熱処理時にアミンが逸散しやすいという点か

らより好ましくは1～1.2当量である。また、環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物によるポリカルボジイミド化合物の変性の反応温度は、反応速度と変性中の副反応を抑える点から好ましくは常温（25℃程度）～120℃である。環内2級アミン窒素を有する芳香族ヘテロ環化合物によるポリカルボジイミド化合物の変性は攪拌しながら行うことが好ましく、反応時間は温度によって異なるが、好ましくは0.1～10時間程度である。

[0028] 本発明の粉体塗料用硬化剤中に含まれる、前記変性ポリカルボジイミド化合物の含有量は、好ましくは70～100質量%、より好ましくは80～100質量%、更に好ましくは90～100質量%である。

[0029] 本発明の粉体塗料用硬化剤は、前記変性ポリカルボジイミド化合物の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて他の従来の硬化剤、例えば、脂肪族或いは芳香族アミン、酸無水物、フェノール、ジヒドラジド、ジシアンジアミド、酸基含有ポリエステル、ブロックイソシアネート、二塩基酸等を併用してもよい。

[0030] 本発明の粉体塗料用硬化剤は、カルボジイミド基と架橋反応する樹脂組成物を硬化させることができる。そのような樹脂組成物には、例えば、分子中にカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂が挙げられる。カルボジイミド基との架橋反応のしやすさから、好ましいカルボキシル基含有樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂及びポリイミド樹脂等が挙げられる。

[0031] [粉体塗料用組成物]

本発明の粉体塗料用組成物は、上述の粉体塗料用硬化剤及びカルボキシル基含有樹脂を含む。これにより、粉体塗料用組成物の保存安定性が向上し、低温での焼付が可能となり、硬化性及び密着性に優れた塗膜を得ることができる。

[0032] 本発明の粉体塗料用組成物に使用される粉体塗料用硬化剤は、前述の [粉

体塗料用硬化剤] の項で説明したとおりである。

本発明の粉体塗料用組成物における粉体塗料用硬化剤の含有量は、例えば、後述するカルボキシル基含有樹脂の官能基当量に対し、0.5～1.5当量であり、好ましくは0.8～1.2当量である。粉体塗料用硬化剤の含有量を前記範囲内とすることで樹脂の硬化を十分に行うことができ、硬化性及び密着性に優れた塗膜を得ることができる。

粉体塗料用組成物中における、粉体塗料用硬化剤及びカルボキシル基含有樹脂の合計含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上、例えば100質量%である。

[0033] 本発明の粉体塗料用組成物に使用されるカルボキシル基含有樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂及びポリイミド樹脂等が挙げられる。中でも、耐候性の観点から、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂がより好ましく用いられる。

[0034] 本発明の粉体塗料用組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内で任意の添加剤を配合することができる。添加剤の具体例としては、例えば、顔料、充填剤、レベリング剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を挙げることができる。

[0035] 本発明の粉体塗料用組成物を調製するには、前記粉体塗料用硬化剤と、前記カルボキシル基含有樹脂とをドライブレンドする方法、前記粉体塗料用硬化剤と、前記カルボキシル基含有樹脂とを溶融混練し冷却した後、粉砕する方法等を採用することができる。

[0036] 本発明の粉体塗料用組成物を、静電塗装法、流動浸漬法、吹付法等の公知の塗装方法により、塗装する対象物に付着させた後、加熱し架橋反応させる、いわゆる焼付けをすることにより、塗膜を形成することができる。

[0037] 焼付け温度は、通常180℃以上の高温を必要とするが、本発明の粉体塗料用組成物を用いることで、好ましくは150℃以下、より好ましくは14

0℃以下とすることができる。焼付け時間は、焼付け温度、粉体塗料用組成物の塗布厚み等によるが、例えば5分～2時間の範囲で行えばよい。

実施例

[0038] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、実施例に記載の形態に限定されるものではない。

[0039] (合成例1：変性ポリカルボジイミド化合物(a)の合成)

ジイソシアネート化合物として、トリレンジイソシアネート(三井化学(株)製、コスモネート(登録商標)T-80、2,4-トリレンジイソシアネート：2,6-トリレンジイソシアネート=75-85%：15-25%の混合物)100質量部、ポリオールとして、ポリカーボネートジオール(旭化成(株)製、DURANOL T-5650E、分子量500)96.3質量部、モノイソシアネートとして、フェニルイソシアネート45.6質量部、及びカルボジイミド化触媒として、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキソド1.5質量部を還流管及び攪拌機付きの反応容器に投入し、窒素気流下、100℃で6時間攪拌し、赤外吸収(IR)スペクトル測定により波長 2270 cm^{-1} 前後のイソシアネート基による吸収ピークがほぼ消滅したことを確認するとともに、波長 2150 cm^{-1} 前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認して、重合度3のポリカルボジイミド化合物を得た。

このポリカルボジイミド化合物に、芳香族ヘテロ環化合物として、2-メチルイミダゾール(四国化成工業(株)製、キュアゾール2MZ)48.1質量部を添加して、80℃で1時間攪拌した。そして、赤外吸収(IR)スペクトル測定により波長 1660 cm^{-1} 前後にグアニジン基による吸収ピークが生成し、波長 2150 cm^{-1} 前後のカルボジイミド基による吸収ピークがほぼ消滅していることを確認して、合成例1の芳香族ヘテロ環化合物で変性されたポリカルボジイミド化合物(変性ポリカルボジイミド化合物(a))を得た。

[0040] (合成例2：変性ポリカルボジイミド化合物(b)の合成)

合成例 1 において、芳香族ヘテロ環化合物として 1H-イミダゾール（四国化成工業（株）製、キュアゾール S I Z）39.9 質量部を用いた以外は合成例 1 と同様にして、合成例 2 の変性ポリカルボジイミド化合物（b）を得た。

[0041]（合成例 3：変性ポリカルボジイミド化合物（c）の合成）

合成例 1 において、芳香族ヘテロ環化合物として 3,5-ジメチルピラゾール（日本ファインケム（株）製、DMP）56.3 質量部を用いた以外は合成例 1 と同様にして、合成例 3 の変性ポリカルボジイミド化合物（c）を得た。

[0042]（合成例 4：変性ポリカルボジイミド化合物（d）の合成）

合成例 1 において、ポリカーボネートジオールの配合量を 57.8 質量部、フェニルイソシアネートの配合量を 27.4 質量部、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシドの配合量を 1.3 質量部に変更し、カルボジイミド化反応時間を 5 時間とした以外は合成例 1 と同様にして、合成例 4 の変性ポリカルボジイミド化合物（d）を得た。

[0043]（合成例 5：変性ポリカルボジイミド化合物（e）の合成）

合成例 1 において、ポリオールとしてポリエステルポリオール（DIC（株）製、ポリライト OD-X-2171）97.9 質量部に変更した以外は合成例 1 と同様にして、合成例 5 の変性ポリカルボジイミド化合物（e）を得た。

[0044]（合成例 6：変性ポリカルボジイミド化合物（f）の合成）

合成例 1 において、ジイソシアネート化合物としてトリレンジイソシアネートをジフェニルメタンジイソシアネート（東ソー（株）製、ミリオネート（登録商標）MT、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）に、ポリカーボネートジオールの配合量を 96.4 質量部、2-メチルイミダゾールの配合量を 33.5 質量部に変更し、カルボジイミド化反応時間を 5 時間とした以外は合成例 1 と同様にして、合成例 6 の変性ポリカルボジイミド化合物（f）を得た。

[0045] (合成例7：変性ポリカルボジイミド化合物(g)の合成)

合成例1において、芳香族ヘテロ環化合物に変えて、ジイソプロピルアミン(東京化成工業社製)59.3質量部を用いた以外は合成例1と同様にし、合成例7の変性ポリカルボジイミド化合物(g)を得た。

[0046] (合成例8：ポリカルボジイミド化合物(1)の合成)

ジイソシアネート化合物として、トリレンジイソシアネート(三井化学(株)製、コスモネート(登録商標)T-80、2,4-トリレンジイソシアネート：2,6-トリレンジイソシアネート=75-85%：15-25%の混合物)100質量部、ポリオールとして、ポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ(株)製、DURANOL T-5650E、分子量500)96.3質量部、モノイソシアネートとして、フェニルイソシアネート45.6質量部、及びカルボジイミド化触媒として、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド1.5質量部を還流管及び攪拌機付きの反応容器に投入し、窒素気流下、100℃で6時間攪拌し、赤外吸収(IR)スペクトル測定により波長 2270 cm^{-1} 前後のイソシアネート基による吸収ピークがほぼ消滅したことを確認するとともに、波長 2150 cm^{-1} 前後のカルボジイミド基による吸収ピークを確認して、ポリカルボジイミド化合物(1)を得た。

このポリカルボジイミド化合物(1)は、芳香族ヘテロ環化合物による変性を行わなかった。

[0047] 前記合成例1～8で用いた各成分及び反応条件について表1に示す。なお、表1中、空欄は配合なしを表す。

[0048]

[表1]

		単位	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8
ジイソシアネート化合物	トリレンジイソシアネート	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100
	メタンジイソシアネート	質量部						100		
ポリオール	ポリカーボネートジオール	質量部	96.3	96.3	96.3	57.8		96.4	96.3	96.3
	ポリエステルポリオール	質量部					97.9			
モノイソシアネート	フェニレンジイソシアネート	質量部	45.6	45.6	45.6	27.4	45.6	45.6	45.6	45.6
カルボジイミド化触媒	3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシライド	質量部	1.5	1.5	1.5	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5
		°C	100	100	100	100	100	100	100	100
カルボジイミド化反応温度		HR	6	6	6	5	6	5	6	6
カルボジイミド化反応時間		—	3	3	3	5	3	3	3	3
アミン化合物	芳香族ヘテロ環化合物	2-メチルイミダゾール	質量部	48.1		48.1	48.1	33.5		
		1H-イミダゾール	質量部		39.9					
	芳香族ヘテロ環化合物以外のアミン化合物	3,5-ジメチルピラゾール	質量部			56.3				
		ジイソプロピルアミン	質量部						59.3	
カルボジイミド基1当量に対する		当量	1	1	1	1	1	1	1	
ポリカルボジイミド化合物の変性の反応温度		°C	100	100	100	100	100	100	100	
ポリカルボジイミド化合物の変性の反応時間		HR	1	1	1	1	1	1	1	

表1

[0049] (実施例 1)

粉体塗料用飽和ポリエステル樹脂（日本ユピカ（株）製、ユピコートGV-230）100質量部、硬化剤として合成例1で得られた変性ポリカルボジイミド化合物（a）45.0質量部をラボミキサー（東洋精機（株）製）にて100℃の条件下で5分間熔融混練したあと、卓上粉砕機（大阪ケミカル（株）製、WONDER BLENDER）にて粉砕して粉体塗料用組成物を得た。

[0050] (実施例 2)

実施例1において、硬化剤として合成例2で得られた変性ポリカルボジイミド化合物（b）43.7質量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施例2の粉体塗料用組成物を得た。

[0051] (実施例 3)

実施例1において、硬化剤として合成例3で得られた変性ポリカルボジイミド化合物（c）46.4質量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施例3の粉体塗料用組成物を得た。

[0052] (実施例 4)

実施例1において、硬化剤として合成例4で得られた変性ポリカルボジイミド化合物（d）35.3質量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施例4の粉体塗料用組成物を得た。

[0053] (実施例 5)

実施例1において、硬化剤として合成例5で得られた変性ポリカルボジイミド化合物（e）45.3質量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施例5の粉体塗料用組成物を得た。

[0054] (実施例 6)

実施例1において、硬化剤として合成例6で得られた変性ポリカルボジイミド化合物（f）52.5質量部に変更した以外は実施例1と同様にして実施例6の粉体塗料用組成物を得た。

[0055] (比較例 1)

実施例1において、硬化剤として合成例7で得られたポリカルボジイミド

化合物（g）37.0質量部に変更した以外は実施例1と同様にして比較例1の粉体塗料用組成物を得た。

[0056]（比較例2）

実施例1において、硬化剤として合成例8で得られたポリカルボジイミド化合物（1）37.0質量部に変更した以外は実施例2と同様にして比較例1の粉体塗料用組成物を得た。

[0057]（比較例3）

実施例1において、硬化剤としてブロックダイソシアネート化合物（エポニック社製、VESTAGON B1530）32.9質量部に変更した以外は実施例1と同様にして比較例3の粉体塗料用組成物を得た。

[0058]（比較例4）

粉体塗料用飽和ポリエステル樹脂（日本ユピカ（株）製、ユピカコートGV-230）100質量部をそのまま粉体塗料用樹脂として用いた。

[0059]（比較例5）

実施例1において、硬化剤としてN,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アジポアミド（東京化成工業社製）7.9質量部に変更した以外は実施例1と同様にして比較例5の粉体塗料用組成物を得た。

[0060] <評価項目>

（1）保存安定性評価

下記手順により評価した。前記実施例1～6及び比較例1～5で得られた各粉体塗料用組成物を、室温（25℃）で1週間放置した。1週間経過後の状態を目視にて観察し、ゲル化せずに安定だったものを「excellent」、ゲル化したものを「bad」として評価した。

[0061] <評価項目>

（2）外観評価

下記手順により評価した。前記実施例 1～6 及び比較例 1～5 で得られた各粉体塗料用組成物を、粉体塗料用組成物を PET フィルムと離形処理された PET フィルムとで挟み、ミニテストプレス-10 (東洋精機 (株) 製) にて表 2 に対応した硬化温度 (140℃もしくは180℃) にて5分間熱プレスをして厚み 10 μm の塗膜を得た。塗膜外観を目視にて観察し、ピンホールの無いものを「excellent」、ピンホールが発生したものを「bad」として評価した。なお、比較例 2 の粉体塗料用組成物は、100℃の条件下で5分間溶融混練中にゲル化した。結果を表 2 に示す。なお、表 2 中、空欄は配合なしを表し、(-) は、実施しなかったことを表す。

[0062] (3) 塗膜の耐溶剤性評価

前記実施例 1～6 及び比較例 1～5 で得られた各粉体塗料用組成物について、これらを用いて塗膜試料を作成して耐溶剤性評価を行った。結果を表 2 に示す。

塗膜の耐溶剤性は、粉体塗料の塗装、焼付け後の塗膜の硬化状態及び密着性を示すもので、優れた耐溶剤性を示すものが、粉体塗料としての硬化状態及び密着性に優れていることになる。

耐溶剤性評価試験は、以下のようにして作成した塗膜試料 (i) (ii) 及び (iii) について、下記試験条件にて行った。なお、塗膜試料 (i) は塗料作成時の溶融混練工程を想定し、塗膜試料 (ii) および (iii) は焼付け工程を想定している。

[0063] <塗膜試料>

(i) 粉体塗料用組成物を PET フィルムと離形処理された PET フィルムとで挟み、ミニテストプレス-10 (東洋精機 (株) 製) にて100℃で5分間熱プレスをして厚み 10 μm の塗膜を得た。

(ii) 粉体塗料用組成物を PET フィルムと離形処理された PET フィルムとで挟み、ミニテストプレス-10 (東洋精機 (株) 製) にて140℃で20分間熱プレスをして厚み 10 μm の塗膜を得た。

(iii) 粉体塗料用組成物を PET フィルムと離形処理された PET フィ

ルムとで挟み、ミニテストプレス-10（東洋精機（株）製）にて180℃で20分間熱プレスをして厚み10μmの塗膜を得た。

<試験条件>

試験機：摩擦試験機（ER-1B型、スガ試験機（株）製）

溶剤：トルエン、アセトン、メチルエチルケトン

溶剤を染み込ませた脱脂綿で塗膜試料表面を荷重900g/cm²でダブルラッピングを20回行った後の塗膜試料の状態を目視観察し、以下の評価基準にて評価を行った。

<評価>

A：ダメージなし、または薄く跡が残った

B：少し白化した

C：強く白化した

D：基材露出または膜溶解

E：塗膜を得られない

[0064] 塗料作成時の溶融混練工程では、硬化が進むと混練が困難になり、また出来た粉体塗料がすでに硬化しており使用ができなくなることから、100℃5分間のキュア（塗膜試料（i））ではDの状態が良く、焼付け工程では、所定温度で所定時間内に硬化が進んで強固な塗膜が形成されることが必要であることから、140℃20分間のキュア（塗膜試料（ii））および180℃20分間のキュア（塗膜試料（iii））ではAまたはBの状態が良いことになる。

[0065]

[0066] 実施例 1～6 の粉体塗料用組成物は、いずれも保存安定性に優れ、低温（150℃以下）での焼付けが可能であり、焼き付け後の外観が良好で、硬化性及び密着性に優れた塗膜が得られることが分かった。一方、芳香族ヘテロ環化合物で変性していないポリカルボジイミド化合物を硬化剤として用いた比較例 1 の粉体塗料用組成物は、低温での焼付けが可能であったが、焼き付け後の外観が不良であった。また、従来、粉体塗料用硬化剤として用いられているブロックダイソシアネート化合物を用いた比較例 3、及び粉体塗料樹脂のみを用いた比較例 4、従来、粉体塗料用硬化剤として用いられている N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アジポアミドを用いた比較例 5 では、焼付け温度が 150℃以下では不十分であり、塗膜の硬化性及び密着性が十分なものではなかった。さらに、比較例 5 では、180℃で焼き付けた際、良好な耐溶剤性を示したが、硬化反応で発生する微量の水分に由来するピンホールが発生し、焼き付け後塗膜の外観不良が発生した。

請求の範囲

- [請求項1] 環内2級アミン窒素有する芳香族ヘテロ環化合物でジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物を変性して得られる変性ポリカルボジイミド化合物を含む粉体塗料用硬化剤。
- [請求項2] 前記芳香族ヘテロ環化合物における環内窒素の数は2以上である請求項1に記載の粉体塗料用硬化剤。
- [請求項3] 前記芳香族ヘテロ環化合物が置換してもよいピラゾール及び置換してもよいイミダゾールからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ヘテロ環化合物である請求項1または2に記載の粉体塗料用硬化剤。
- [請求項4] 前記芳香族ヘテロ環化合物が、3, 5-ジメチルピラゾール、2-メチルイミダゾール及び1H-イミダゾールからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ヘテロ環化合物である請求項3に記載の粉体塗料用硬化剤。
- [請求項5] 前記ジイソシアネート化合物が芳香族ジイソシアネート化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の粉体塗料用硬化剤。
- [請求項6] 前記芳香族ジイソシアネート化合物が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート及び2, 6-トリレンジイソシアネートからなる群から選択される少なくとも1種の芳香族ジイソシアネート化合物である請求項5に記載の粉体塗料用硬化剤。
- [請求項7] 前記ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物が、芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物と、該芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合物の末端のイソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物との共重合体である請求項1～6のいずれか1項に記載の粉体塗料用硬化剤。
- [請求項8] 前記芳香族ジイソシアネート化合物由来のポリカルボジイミド化合

物の末端のイソシアネート基との反応性を有する官能基を2つ以上有する化合物が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ひまし油系ポリオール及びポリブタジエンポリオールからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項7に記載の粉体塗料用硬化剤。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の粉体塗料用硬化剤及びカルボキシル基含有樹脂を含む粉体塗料用組成物。

[請求項10] 前記カルボキシル基含有樹脂がポリエステル樹脂である請求項9に記載の粉体塗料用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D201/02(2006.01)i, C08G18/09(2006.01)i, C08G18/76(2006.01)i,
C08G18/83(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D201/08(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)

Int.Cl. C09D201/02, C08G18/09, C08G18/76, C08G18/83, C09D5/03, C09D201/08

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/163284 A1 (NISSHINBO CHEMICAL INC.) 13 October 2016, claims, paragraphs [0007], [0023], examples 1-5, paragraph [0043] & US 2018/0066098 A1 (claims, paragraphs [0008], [0027], examples 1-5, paragraph [0046]) & EP 3281962 A1 & CN 107531877 A & KR 10-2017-0134411 A & TW 201702285 A	1-10
Y	JP 11-035850 A (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) 09 February 1999, claims, paragraphs [0001]-[0004], examples 1-3, paragraph [0063] & US 6111017 A1 (claims, column 1, lines 7-50, examples 1-3, column 16, lines 1-15) & EP 881243 A1	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“I” 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
20 November 2018 (20.11.2018)

Date of mailing of the international search report
04 December 2018 (04.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035313

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-157588 A (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) 17 June 1997, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0042], examples 1-30 & EP 767188 A1 (claims, page 1, lines 1-55, page 7, lines 5-13, examples 1-30)	1-10
A	JP 2004-027035 A (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) 29 January 2004 (Family: none)	1-10
A	JP 2007-138080 A (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) 07 June 2007 & KR 10-0708503 B1 & CN 1970632 A & TW 200720322 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D201/02(2006.01)i, C08G18/09(2006.01)i, C08G18/76(2006.01)i, C08G18/83(2006.01)i, C09D5/03(2006.01)i, C09D201/08(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D201/02, C08G18/09, C08G18/76, C08G18/83, C09D5/03, C09D201/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2016/163284 A1 (日清紡ケミカル株式会社) 2016. 10. 13, 特許請求の範囲、【0007】、【0023】、実施例1-5、【0043】 & US 2018/0066098 A1 (CLAIMS, [0008], [0027], EXAMPLE 1-5, [0046]) & EP 3281962 A1 & CN 107531877 A & KR 10-2017-0134411 A & TW 201702285 A	1-10
Y	JP 11-035850 A (日清紡績株式会社) 1999. 02. 09, 特許請求の範囲、【0001】-【0004】、実施例1-3、【0063】 & US 6111017 A1 (CLAIMS, CULUMN 1 LINE7-50, EXAMPLE 1-3, COLUME16 LINE1-15)	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
20. 11. 2018	04. 12. 2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 上條 のぶよ 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 9454

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& EP 881243 A1	
Y	JP 9-157588 A (日清紡績株式会社) 1997.06.17, 特許請求の範囲、 【0001】-【0007】、【0042】、実施例1-30 & EP 767188 A1 (CLAIMS, PAGE 1 LINE 1-55, PAGE 7 LINE 5-13, EXAMPLE 1-30)	1-10
A	JP 2004-027035 A (日清紡績株式会社) 2004.01.29, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-138080 A (日清紡績株式会社) 2007.06.07, & KR 10-0708503 B1 & CN 1970632 A & TW 200720322 A	1-10