

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6503094号  
(P6503094)

(45) 発行日 平成31年4月17日 (2019. 4. 17)

(24) 登録日 平成31年3月29日 (2019. 3. 29)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 9 D 175/12 (2006. 01)** C O 9 D 175/12  
**C O 9 D 171/02 (2006. 01)** C O 9 D 171/02  
**C O 9 D 7/65 (2018. 01)** C O 9 D 7/65

請求項の数 15 (全 20 頁)

|               |                               |           |                       |
|---------------|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2017-567327 (P2017-567327)  | (73) 特許権者 | 500286643             |
| (86) (22) 出願日 | 平成28年6月8日 (2016. 6. 8)        |           | アクゾ ノーベル コーティングス イン   |
| (65) 公表番号     | 特表2018-524446 (P2018-524446A) |           | ターナショナル ビー ヴィ         |
| (43) 公表日      | 平成30年8月30日 (2018. 8. 30)      |           | オランダ アルンヘム 6 8 2 4 ベー |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2016/062968             |           | エム フェルベルウェッヒ 7 6      |
| (87) 国際公開番号   | W02017/005441                 | (74) 代理人  | 100092783             |
| (87) 国際公開日    | 平成29年1月12日 (2017. 1. 12)      |           | 弁理士 小林 浩              |
| 審査請求日         | 平成30年2月5日 (2018. 2. 5)        | (74) 代理人  | 100095360             |
| (31) 優先権主張番号  | 15175724. 2                   |           | 弁理士 片山 英二             |
| (32) 優先日      | 平成27年7月7日 (2015. 7. 7)        | (74) 代理人  | 100120134             |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                    |           | 弁理士 大森 規雄             |
|               |                               | (74) 代理人  | 100128484             |
|               |                               |           | 弁理士 井口 司              |
|               |                               | (74) 代理人  | 100104282             |
|               |                               |           | 弁理士 鈴木 康仁             |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可剥性の耐化学薬品性コーティングを製造するためのコーティング剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 種のバインダー成分 A および少なくとも 1 種の硬化剤成分 B を含有するコーティング剤組成物であって、

前記バインダー成分 A が以下を含有し、

A 1 ポリ (オキシアルキレン) グリコールの少なくとも 1 種のポリエーテルポリオール成分、

A 2 少なくとも 1 種の芳香族ジアミン、

A 3 シリコーンエラストマー粒子および

A 4 少なくとも 1 種のポリウレタンウレア

前記硬化剤成分 B が以下を含有し、

B 1 ブロックされていないイソシアネート基を含有する少なくとも 1 種のウレタン基含有成分および

B 2 メチレンジ (フェニルイソシアネート) の少なくとも 1 種の芳香族ジイソシアネート

前記硬化剤成分 B が 10 から 30 重量%のブロックされていないイソシアネート基の含有量を有し、

コーティング剤組成物の固形分含有量が 95 重量%超である、コーティング剤組成物。

【請求項 2】

コーティング剤組成物の総重量に対して、それぞれ、

10

20

成分 A 1 が 8 から 7 6 重量%の量で存在し、  
成分 A 2 が 1 から 8 重量%の量で存在し、  
成分 A 3 が 0. 2 から 9 重量%の量で存在し、  
成分 A 4 が 0. 5 から 1 1 重量%の量で存在し、  
前記硬化剤成分 B が 2 0 から 4 0 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載のコーティング剤組成物。

【請求項 3】

前記ポリ（オキシアルキレングリコール）のポリエーテルポリオール成分 A 1 が、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドの少なくとも 1 種のポリ（オキシアルキレン）グリコールを含有する、請求項 1 または 2 に記載のコーティング剤組成物。

10

【請求項 4】

前記ポリエーテルポリオール成分 A 1 が、少なくとも 1 種のプロポキシル化ポリエチレングリコール A 1. 1、少なくとも 1 種のポリプロピレングリコール A 1. 2 および少なくとも 1 種のプロポキシル化トリメチロールプロパン A 1. 3 を含む、請求項 3 に記載のコーティング剤組成物。

【請求項 5】

前記ウレタン基含有成分 B 1 が、ヒドロキシル基含有成分 B 1. 1 とイソシアネート成分 B 1. 2 とを反応させることによって調製され、前記ヒドロキシル基含有成分 B 1. 1 がポリ（オキシアルキレン）グリコールのポリエーテルポリオール成分であり、前記イソシアネート成分 B 1. 2 がメチレンジ（フェニルイソシアネート）の芳香族ジイソシアネートであり、前記イソシアネート成分 B 1. 2 の N C O 基に対する成分 B 1. 1 の O H 基の比が 1 : 1. 0 5 から 1 : 2. 0 5 の範囲である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

20

【請求項 6】

前記硬化剤成分 B に対して、成分 B 2 の割合が 4 0 から 6 0 重量%である、請求項 1 から 5 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

【請求項 7】

前記芳香族ジアミン A 2 が単環芳香族化合物である、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

【請求項 8】

30

前記シリコンエラストマー粒子が、架橋ポリシロキサンを含有するコアおよび反応性基を有するシェルを有するコア-シェル型粒子である、請求項 1 から 7 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

【請求項 9】

コーティング剤組成物の前記固形分含有量が 9 7 重量%超である、請求項 1 から 8 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

【請求項 1 0】

充填剤として中空微小球の形態の低アルカリホウケイ酸ガラスを含む、請求項 1 から 9 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

【請求項 1 1】

40

請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載のコーティング剤組成物を、金属基材および／またはプラスチック基材に、1 0 0 から 6 0 0  $\mu$ mの湿潤膜厚で、1 コート噴霧操作で塗布し、次いで1 5 から 6 0  $^{\circ}$ Cの温度範囲で化学的架橋によって硬化することによって得られる、可剥性塗膜を製造する方法。

【請求項 1 2】

金属基材をケミカルミーリングする方法であって、i) 前記金属基材を部分的にコーティングする請求項 1 1 に記載の可剥性塗膜を製造するステップであり、前記可剥性塗膜による前記部分的なコーティングが、コーティングしない領域を事前に被覆することによって達成されるか、またはまず前記基材に可剥性塗膜を塗布して前記基材を完全に被覆し、その後前記可剥性塗膜を部分的に除去することによって達成される、ステップ、および

50

i i) 前記可剥性塗膜で部分的にコーティングされた前記基材をアルカリ性または酸性のケミカルミーリング浴中に浸漬するステップを含む、方法。

【請求項 1 3】

金属基材および／またはプラスチック基材用の可剥性の耐化学薬品性コーティングを製造するための、請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載のコーティング剤組成物の使用。

【請求項 1 4】

航空機建造用の構成部品を薄くするためのケミカルミーリング浴において基材を保護するための、請求項 1 3 に記載の使用。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 0 のいずれかに記載の化学的に架橋したコーティング剤組成物でコーティングされた、または請求項 1 1 に記載の方法によって得られた、1 種または複数の金属および／またはプラスチック材料製の基材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、金属およびプラスチック基材用の可剥性の耐化学薬品性コーティング、ならびにそれらの製造に必要なコーティング剤組成物に関する。本発明はさらに、そのようなコーティングを製造するための方法、ならびに航空機建造 (aircraft construction) の分野における金属およびプラスチック基材の保護コーティングのためのコーティング剤組成物の使用に関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

航空機建造の分野では、多様な金属および金属合金が航空機の外殻を建造するためのベース材料として使用される。これらのベース材料から製造された個々の構成部品は、それらの耐荷重能および全体としての航空機の構造に応じて、様々な厚さに調整可能でなければならない。さらに、航空機の最終的な重量は、航空機その後の経済的実行可能性に決定的な役割を果たす。このため、航空機の建造段階においても、個々の構成部品の品質および安定性を維持しながら、その重量を低減することを可能とするために相当な努力がなされている。多くの構成部品において、耐荷重能または構造に悪影響を与えることなく、特定の部分における構成部品の厚さを低減できる可能性があることが計算によって示されている。このため、構成部品の特定の部分を選択的に薄くすることによって、航空機の総重量を低減できる可能性がきわめて大きい。

30

【0 0 0 3】

アルミニウム構成部品またはアルミニウム合金製の構成部品が、例えば可撓性がありながら高強度および高耐食性であることなどのそれらの傑出した特性、およびそれらが比較的軽重量であることから、航空機建造において好ましく使用される。

【0 0 0 4】

技術的制約のために、構成部品の様々な部分の厚さを調整するのに機械的研削は用いられない。代わりに、ケミカルミーリング浴が用いられる。これらのケミカルミーリング浴はアルカリ性または酸性であり得る。アルカリ性ミーリング浴が主に用いられる。アルカリ性ミーリング浴は、濃度 5 から 3 5 % の  $\text{NaOH}$  溶液を含み、6 0 から 1 0 0 °C の範囲の温度を有している。アルカリ性ミーリング浴中のミーリングプロセスは通常 4 から 6 時間続く。酸性  $\text{pH}$  を有するミーリング浴は、一般に 3 2 % 濃度の硝酸を含み、従来のミーリング時間はおよそ 3 0 分である。

40

【0 0 0 5】

ミーリング浴中に加工する構成部品を完全に浸漬することによって、ミーリングは実施される。構成部品全体が、ミーリング浴中に浸漬されることによって化学薬品で完全に被覆されるので、ミーリングすべきでない領域は保護しなければならない。これは主にコーティングによって実施され、コーティングはミーリングプロセスの前に構成部品に塗布さ

50

れる。それによって、構成部品はまず完全にコーティングされ、次いでミーリングする構成部品の部分を被覆除去する。

#### 【0006】

ケミカルミーリング浴中で使用するためのコーティングを製造するのに、これまで知られており実用されているコーティング剤組成物は主に、例えば米国特許第3,661,840号明細書または米国特許第3,544,400号明細書に開示されているような従来のコーティング剤組成物である。これらのコーティング剤組成物は、およそ20から40%と比較的少ない不揮発性画分を有する、OHまたはSH修飾ポリブタジエン、ポリイソシアネートまたはジアミンを含む。これらのコーティング剤組成物は、不揮発性画分に対して、易揮発性溶剤の高い画分ならびにきわめて高い充填剤含有量を有している。コーティングの接着性を改善するために、コーティング剤組成物中にフェノールまたはエポキシ樹脂をさらに使用することができる。

10

#### 【0007】

これらのコーティング剤組成物の不利な点は、きわめて高い有機溶剤画分であり、溶剤の高い揮発性のために、組成によっては有害であり得るか／または火災のリスク増大を伴い得る相当な排出を引き起こす。さらに、基材上に必要な、コーティングの膜厚を達成するために、複数の乾燥時間を含む多段階の塗布プロセスがしばしば必要であり、その結果、コーティングを製造するためのプロセス全体がきわめて時間および費用集約的である。さらに、得られたコーティングは、ピンホール、ワキ (popping) および／または膨れの形態の主要な品質欠陥を呈し、その結果、下にある基材の十分な保護が確保できない。

20

#### 【0008】

少ない溶剤画分および高い固形分含有量を有するコーティング剤組成物はすでに文献に記載されている。例えば、国際公開第97/35932号パンフレットには、「solventless two-component peelable lacquer for metal surfaces」ならびに該可剥性塗料による金属部品、特にアルミニウム部品の表面コーティング方法が開示されている。しかしながら、これらの「無溶剤」コーティング剤組成物も同様に比較的高い充填剤含有量を有しており、その結果、その保存安定性が大きく低下している。先行技術から公知のコーティングは表面下移動 (subsurface migration) の顕著な傾向も有しており、表面下移動はミーリングプロセス中の基材からのコーティングの制御されない剥離につながり得る。従来技術のコーティングは通常2から5mmの範囲の不均一な表面下移動侵入 (subsurface migration incursion) を呈する。従来技術から公知のコーティングのさらなる問題は、刃の切り口の不良な視認性であり、これが切り口の辺を意図的に合わせるのをより困難にしている。

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明の根底にある目的は、先行技術の上述の不利な点を除去することであった。特に、金属およびプラスチック基材用の可剥性の耐化学薬品性コーティングの製造を可能とするコーティング剤組成物が提供されるべきである。これらのコーティング剤組成物は、環境保護の観点から溶剤排出を可能な限り低く抑えるために、可能な限り少ない溶剤画分を有するものである。さらに、コーティング剤組成物は、必要なコーティングの膜厚を一段階の塗布プロセスによって得ることを可能とするものであり、結果として、時間および費用集約的な多段階の塗布プロセスは必要とされない。さらに、コーティング剤組成物は改善した保存安定性を有するものである。

40

#### 【0010】

コーティング剤組成物から製造されたコーティングは、ピンホール、ワキおよび／または膨れの発生低減という点で改善した品質を有するものであり、その結果、下にある基材の改善した保護が確保される。さらに、コーティングは、ケミカルミーリング浴中の表面下移動の傾向が低減しているものであり、その結果、ミーリングプロセス中の基材からのコーティングの制御されない剥離が起こらない。本発明のさらなる目的は、切り口の辺を

50

合わせることを容易にするために、刃の切り口の視認性を改善することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

驚くべきことに、本発明の根底にある目的は、少なくとも1種のバインダー成分Aおよび少なくとも1種の硬化剤成分Bを含むコーティング剤組成物であって、バインダー成分Aが、

A1 ポリ（オキシアルキレン）グリコールの少なくとも1種のポリエーテルポリオール成分、

A2 少なくとも1種の芳香族ジアミン、

A3 シリコーンエラストマー粒子および

A4 少なくとも1種のポリウレタンウレア

を含有し、

硬化剤成分Bが、

B1 ブロックされていないイソシアネート基を含有する少なくとも1種のウレタン基含有成分および

B2 メチレンジ（フェニルイソシアネート）の少なくとも1種の芳香族ジイソシアネートを含有し、

硬化剤成分Bが、10から30重量%のブロックされていないイソシアネート基の含有量を有し、

コーティング剤組成物の固形分含有量が95重量%超である、

コーティング剤組成物を提供することによって達成することが可能となった。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明によるコーティング剤組成物は、少なくとも1種のバインダー成分Aおよび少なくとも1種の硬化剤成分Bを含有する。「バインダー成分A」および「硬化剤成分B」という選択された表現にもかかわらず、本発明の意義内のバインダーという概括的な用語は、顔料および充填剤を含まないコーティング材料の不揮発性画分（＝固形分）を表している。したがって、バインダーには例えば、例えば硬化剤成分B中に含有されるような架橋剤も含まれ、また例えば湿潤および／または分散剤、消泡剤、流動添加剤、レオロジー添加剤や触媒などの添加剤が含まれるが、ただし、これらはバインダー含有量を測定する条件下で揮発性ではないことを条件とする。コーティング剤のバインダー含有量はソックスレー抽出法（ISO 13944：2012；2012年11月）によって測定される。

【0013】

コーティング剤組成物の固形分含有量は、ISO 3251：2008に準拠して、1gのコーティング剤組成物を105℃で60分間乾燥させることによって測定される。乾燥後に残存している不揮発性画分が最初に測定した量に関して設定され、コーティング剤組成物の固形分含有量パーセントが得られる。

【0014】

本発明によれば、コーティング剤組成物の固形分含有量は95重量%超である。好ましくは、固形分含有量は、97重量%超であり、特に好ましくは98重量%超であり、最も好ましくは99重量%超である。

【0015】

本発明によるコーティング剤組成物の固形分含有量におけるバインダー画分は、好ましくは80から98重量%であり、特に好ましくは85から95重量%である。固形分含有量におけるバインダー画分が100重量%であれば、これは固形分含有量が顔料も充填剤も含まないことを意味する。

【0016】

使用されるポリマーのヒドロキシル価（OH価）はDIN EN ISO 4629に準拠して測定される。

【0017】

使用されるポリイソシアネートのイソシアネート基含有量はD I N E N I S O 1 1 9 0 9に準拠して測定される。

【0018】

ポリマーの示された分子量は重量平均分子量 $M_w$ である。重量平均分子量はD I N 5 6 7 2-1:2007-08に準拠して測定される。

【0019】

本明細書で別段の指示がない限り、基準への全ての参照は、本発明の出願時に施行されている基準に関する。

【0020】

示された成分AおよびBならびにその中に含有される成分に関して物質パラメータに関する全てのパーセントおよびデータは、従来のように、別段の明示がない限り、有機溶剤画分を含まない当該の特定の成分に関する。例えば、本発明によるコーティング剤組成物が、溶剤中50重量%溶液の形態でポリエーテルポリオールを含有するポリエーテルポリオール市販配合物を10重量%含有する場合、これは、本発明によるコーティング剤組成物が5重量%のポリエーテルポリオール（すなわち、10重量%の50重量%）を含有することを意味する。したがって、市販配合物を介して導入された溶剤は、ポリエーテルポリオールのパーセントの構成ではなく、溶剤の画分に含まれる。

【0021】

バインダー成分A

本発明によるコーティング剤組成物は少なくとも1種のバインダー成分Aを含有し、バインダー成分Aは、ポリ（オキシアルキレン）グリコールの少なくとも1種のポリエーテルポリオール成分A1、少なくとも1種の芳香族ジアミンA2、シリコーンエラストマー粒子A3および少なくとも1種のポリウレタンウレアA4を含有する。

【0022】

ポリエーテルポリオール成分A1

本発明によるコーティング剤組成物は、バインダー成分A中に、ポリ（オキシアルキレン）グリコールの少なくとも1種のポリエーテルポリオール成分A1を含有する。エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドのポリ（オキシアルキレン）グリコールが好ましくは使用される。ポリ（オキシアルキレングリコール）のポリエーテルポリオール成分A1は、好ましくは、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドの少なくとも1種のポリ（オキシアルキレン）グリコールを含有する。

【0023】

特に好ましい一実施形態では、ポリエーテルポリオール成分A1は、少なくとも1種のプロポキシ化ポリエチレングリコールA1.1、少なくとも1種のポリプロピレングリコールA1.2および少なくとも1種のプロポキシ化トリメチロールプロパンA1.3を含有する。この特に好ましい実施形態では、プロポキシ化ポリエチレングリコールA1.1は6,000から7,000 g/molの間の重量平均分子量 $M_w$ を有し、ポリプロピレングリコールA1.2のOH価は25から35 mg KOH/gの間である。

【0024】

ポリエーテルポリオール成分A1は、好ましくは、本発明によるコーティング剤組成物中に、コーティング剤組成物の総重量に対して8から76重量%の量で、特に好ましくは20から70重量%の量で存在する。

【0025】

芳香族ジアミンA2

本発明によるコーティング剤組成物は、バインダー成分A中に、少なくとも1種の芳香族ジアミンA2を含有する。

【0026】

芳香族ジアミンA2は好ましくは単環芳香族化合物である。芳香族ジアミンA2の2個のアミン基は、好ましくは、芳香族化合物にそれぞれ直接結合している。単環芳香族化合物の残りの置換位置の好ましくは1つ、2つ、3つまたは4つ、特に好ましくは残りの置

10

20

30

40

50

換位置のちょうど3つが、アルキル基を有している。特に好ましい一実施形態では、アルキル基はメチル基および／またはエチル基であり、最も特に好ましい一実施形態では、芳香族ジアミンA2は、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンおよび／または3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンである。適切な芳香族ジアミンA2は例えばAldrichによって供給される。

#### 【0027】

芳香族ジアミンA2は、好ましくは、本発明によるコーティング剤組成物中に、コーティング剤組成物の総重量に対して、1から8重量%の量で、特に好ましくは3から5重量%の量で存在する。

#### 【0028】

少なくとも1種の芳香族ジアミンA2は、本発明によるコーティング剤組成物中で架橋剤として使用される。コーティング剤組成物の総重量における芳香族ジアミンA2の重量パーセント割合が低減すれば、得られるコーティングの引裂伝播抵抗の低下につながる。コーティング剤組成物の総重量における芳香族ジアミンA2の重量パーセント割合が増加すれば、得られるコーティングの耐化学薬品性の低減およびコーティング剤組成物の加工性の低下につながる。

#### 【0029】

#### シリコンエラストマー粒子A3

本発明によるコーティング剤組成物は、バインダー成分A中に、シリコンエラストマー粒子A3をさらに含有する。本発明の範囲内では、シリコンエラストマー粒子はバインダーに含まれる。本発明によって使用されるシリコンエラストマー粒子A3は、好ましくはコア-シェル型粒子である。IUPACの定義によれば、コア-シェル型粒子は少なくとも2つの相からなる。コア-シェル系は、いわゆるコアと呼ばれる内側部分と、いわゆるシェルと呼ばれる外側部分とで構成されている。

#### 【0030】

シリコンエラストマー粒子A3は、好ましくは、架橋ポリシロキサンを含有するコアおよび反応性基を有するシェルを有する。コアは、好ましくは、ジアルキルシロキサン繰り返し単位を含有する架橋ポリオルガノシロキサンであり、アルキルという用語はC<sub>1</sub>基からC<sub>18</sub>基を示す。コアは好ましくはジメチルシロキサン繰り返し単位を含有する。シェルの反応性基は、好ましくは、エポキシ基、エチレン性不飽和基および／またはヒドロキシル基を含有する。特に好ましくは、シェルの反応性基はヒドロキシル基を含有する。

#### 【0031】

シリコンエラストマー粒子A3は、好ましくは、本発明によるコーティング剤組成物中に、コーティング剤組成物の総重量に対して、0.2から9重量%の量で、特に好ましくは3から7重量%の量で存在する。

#### 【0032】

コーティング剤組成物の総重量におけるシリコンエラストマー粒子A3の重量パーセント割合が低減すれば、得られるコーティングの耐化学薬品性の低下につながる。コーティングの耐化学薬品性の低減は、表面下移動の傾向の増大に現れ、これはケミカルミリーングプロセス中のコーティングの剥離によって明らかとなる。

#### 【0033】

シリコンエラストマー粒子A3は、好ましくは、0.05から5 μm、好ましくは0.1から3 μmの範囲のD<sub>50</sub>値を有する体積粒径を有する。シリコンエラストマー粒子の粒径は一般に、ISO 13320:2009-10に準拠して、静的光散乱法（レーザー回折）によって測定することができる。

#### 【0034】

シリコンエラストマー粒子A3は、特に好ましくは、ポリ（オキシアルキレン）グリコールのポリエーテルポリオール成分A1中に分散されている。プロポキシ化トリメチロールプロパンA1.3が分散媒体として使用されることが最も特に好ましい。この最も特に好ましい実施形態では、分散体は、分散体の総重量に対して、20から60重量%、

10

20

30

40

50

好ましくは35から45重量%の分散されたシリコンエラストマー粒子を含有する。

【0035】

この特に好ましい実施形態の適切な市販製品は、Evonikから製品ラインAlbidur（登録商標）で入手可能である。

【0036】

ポリウレタンウレアA4

さらなる構成要素として、本発明によるコーティング剤組成物は、バインダー成分A中に、少なくとも1種のポリウレタンウレアA4を含有する。

【0037】

ポリウレタンウレアA4は、好ましくは、本発明によるコーティング剤組成物中に、コーティング剤組成物の総重量に対して、0.5から11重量%の量で、特に好ましくは3から8重量%の量で存在する。

【0038】

本発明によるコーティング剤組成物中にポリウレタンウレアA4を使用することは、得られるコーティングの耐化学薬品性にとって不可欠である。コーティング剤組成物中のポリウレタンウレアの重量パーセント含有量が低減すれば、ケミカルミーリング浴における本発明によるコーティングの耐化学薬品性の低減につながり、その結果、コーティングされた基材からコーティングが剥離し得る。

【0039】

最も特に好ましい実施形態では、ポリウレタンウレアA4がポリ（オキシアルキレン）グリコールのポリエーテルポリオール成分A1中に存在する配合物が使用される。ポリウレタンウレアA4がポリプロピレングリコールA1.2中に存在することが最も特に好ましい。この最も特に好ましい実施形態では、ポリプロピレングリコールA1.2とポリウレタンウレアA4との混合物は、この配合物の総重量に対して、20から40重量%、好ましくは18から22重量%のポリウレタンウレアA4を含有する。

【0040】

A4のこの最も特に好ましい実施形態の適切な市販製品は、Bayer Material Scienceから製品ラインDesmophen（登録商標）で入手可能である。

【0041】

硬化剤成分B

本発明によるコーティング剤組成物は少なくとも1種の硬化剤成分Bを含有し、硬化剤成分Bは、ブロックされていないイソシアネート基を含有する少なくとも1種のウレタン基含有成分B1およびメチレンジ（フェニルイソシアネート）の少なくとも1種の芳香族ジイソシアネートB2を有する。本発明によれば、硬化剤成分Bは、10から30重量%、好ましくは15から30重量%のブロックされていないイソシアネート基の含有量を有する。

【0042】

硬化剤成分Bは、好ましくは、本発明によるコーティング剤組成物中に、コーティング剤組成物の総重量に対して、20から40重量%の量で、特に好ましくは24から32重量%の量で存在する。

【0043】

硬化剤混合物Bのウレタン基含有成分B1は、好ましくは、ヒドロキシル基含有成分B1.1とイソシアネート成分B1.2とを反応させることによって調製される。ヒドロキシル基含有成分B1.1は好ましくはポリ（オキシアルキレン）グリコールのポリエーテルポリオール成分である。好ましくは、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドのポリ（オキシアルキレン）グリコールが使用される。成分B1.1は特に好ましくはエトキシ化ポリプロピレングリコールである。適切な市販製品はBayer Material Scienceから製品ラインDesmophen（登録商標）で入手可能である。

10

20

30

40

50



## 【0044】

ウレタン基含有化合物B1を調製するためのイソシアネート成分B1.2は、好ましくは、芳香族ジイソシアネートであり、好ましくはメチレンジ（フェニルイソシアネート）の芳香族ジイソシアネートである。

## 【0045】

遊離イソシアネート基を含有するウレタン基含有化合物B1の調製において、成分B1.1のOH基の成分B1.2のNCO基に対する比は好ましくは、OH:NCOの比について、 $OH < NCO$ が当てはまるように選択される。OH:NCOの比は好ましくは1:1.05から1:2.05の範囲である。OH:NCOの比は特に好ましくは1:2である。OH基に対するNCO基の過剰により、ウレタン基含有成分B1が、バインダー成分Aとのその後の架橋反応に利用可能なブロックされていないNCO基を有するという結果になる。成分B1.1の全てのOH基が成分B1.2のイソシアネート基と反応してウレタン基を形成しており、ウレタン基含有成分B1がOH基を有さないことが特に好ましい。

10

## 【0046】

好ましくは、ウレタン基含有化合物B1は、4,000から6,000 g/mol、特に好ましくは2,000から3,000 g/molの重量平均分子量 $M_w$ を有する。

## 【0047】

ウレタン基含有成分B1の調製のために、最も特に好ましくは、イソシアネート成分B1.2として、硬化剤成分B中に本発明によって含有されるメチレンジ（フェニルイソシアネート）の芳香族ジイソシアネートB2が使用される。

20

## 【0048】

本発明によれば、硬化剤成分Bは、成分B1に加えて、メチレンジ（フェニルイソシアネート）の少なくとも1種の芳香族ジイソシアネートB2を含有する。芳香族ジイソシアネートB2は好ましくは2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくは2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたはこれらの組合せである。

## 【0049】

硬化剤成分Bは、好ましくは、30から80重量%、特に好ましくは40から70重量%のメチレンジ（フェニルイソシアネート）の芳香族ジイソシアネートB2を含有する。

## 【0050】

30

硬化剤成分Bは、ウレタン基含有成分B1をまず合成することによって調製することができる。次のステップで、硬化剤成分Bを調製するために、成分B1のメチレンジ（フェニルイソシアネート）の芳香族ジイソシアネートB2が添加される。

## 【0051】

成分B1.2が成分B2と同一である、最も特に好ましい実施形態では、硬化剤成分Bの調製は、ヒドロキシル基含有化合物B1.1とメチレンジ（フェニルイソシアネート）の芳香族ジイソシアネートB2とを直接混合することによって行われる。成分を混合したら、OH基はNCO基と反応して、ブロックされていないイソシアネート基を含有するウレタン基含有成分B1を形成する。この最も特に好ましい実施形態では、成分B1.1のOH基と成分B2のNCO基との最初の比は、0.5:4から1.5:4、好ましくは0.8:4から1.2:4の範囲である。

40

## 【0052】

本発明によるコーティング剤組成物に基づいて、バインダー成分Aの全ての成分のヒドロキシル基の硬化剤成分Bのイソシアネート基に対する比OH:NCOが1:0.9から1:1.4の範囲であることがさらに好ましく、この比は特に好ましくは1:1.1である。

## 【0053】

コーティング剤組成物中でイソシアネート基と比較してOH基が過剰であれば、得られるコーティングの表面下移動の傾向が増大する。イソシアネート基が過剰であれば、結果としてコーティングの表面下移動の傾向が低減する。しかしながら、イソシアネート基の

50

過剰が上記の比を超えれば、基材への接着性が増加することによって、得られるコーティングの除去性が減少する。

#### 【0054】

コーティング剤組成物のさらなる構成要素

#### 顔料および充填剤

D I N E N I S O 4618によれば、顔料は、コーティング材料の液相に不溶性である微粒子からなる色素であり、それらの光学、保護および／または装飾特性のために使用される。本明細書における色素という用語は黒色または白色色素を含む。好ましい顔料は、着色顔料および／または効果顔料および防食顔料である。効果顔料は、特に光反射に基づいた光学的効果を生じるものであると理解される。本出願の意義内の典型的な効果顔料は、高い耐化学薬品性および耐熱性を有する顔料である。

10

#### 【0055】

一方、充填剤は、D I N E N I S O 4618によれば、コーティング材料の液相に不溶性である顆粒または粉末形態の材料であり、特定の物理的特性を達成するまたはそれに影響を与えるために使用される。顔料と充填剤はそれらの使用意図に関して重複し得るので、これらを区別するのに屈折率がよく使用される。充填剤の場合、屈折率は1.7未満であるので、この製品クラスは顕著な散乱および被覆能力をもたらさない。しかしながら、区別は本発明の範囲内で必ずしも不可欠であるわけではない。

#### 【0056】

顔料は、バインダー成分Aおよび硬化剤成分Bを着色することで、塗布中に視覚的に混合制御するために、本発明によるコーティング剤組成物中に好ましくは使用される。顔料を選択する際には、ケミカルミーリング浴の化学薬品に対するそれらの耐化学薬品性が好ましくは考慮される。

20

#### 【0057】

好ましい顔料は（モノ）アゾ基（ $-N=N-$ ）に基づいており、好ましくは黄色である。例えば顔料C. I. ピグメントイエロー74をこの目的のために使用することができる。特に好ましい顔料は黒色であり有機カーボンブラックに基づいている。例えば顔料C. I. ピグメントブラック7をこの目的のために使用することができる。本発明によるコーティング剤組成物中に使用することができるさらなる典型的な顔料は、例えばルチル形態の二酸化チタンなどの白色顔料、または銅フタロシアニンをベースとする青色顔料である。

30

#### 【0058】

中空微小球の形態の低アルカリホウケイ酸ガラスが充填剤として好ましくは使用される。本発明によるコーティング組成物中の中空微小球の好ましい使用は、刃の切り口の視認性の改善に寄与する。滑石、マイカ、硫酸バリウム、シリケート系成分ならびに第4級アルキルアンモニウム粘土を充填剤として本発明によるコーティング剤組成物中にさらに使用することができる。

#### 【0059】

さらなる構成要素

本発明によるコーティング剤組成物は、すでに存在しているバインダーに加えて、さらなるバインダーを含むことができる。これらのさらなるバインダーには、例えば、典型的なコーティング添加剤、例えば、ポリシロキサンの脱気剤、グリシドキシプロピルトリメトキシシランの接着促進剤、チキソトロピー剤などのレオロジー添加剤、ならびにアミン、スズ、ジアザビスクロオクタンおよび／または亜鉛、ジルコニウムおよびアルミニウム化合物の触媒などが含まれる。本発明によるコーティング剤組成物は、充填剤中に含まれるゼオライトの分子ふるいも含有することができる。

40

#### 【0060】

特に好ましくは、本発明によるコーティング剤組成物は、ヒドロキシル基とイソシアネート基との間の反応を触媒することが可能なジルコニウム、スズおよび／または亜鉛錯体および／またはビスマス塩および／またはアルミニウム化合物の触媒を含有する。

50

## 【0061】

さらなる特に好ましい実施形態では、本発明によるコーティング剤組成物は、コーティング剤組成物の総質量に対して、0.05から0.15重量%、好ましくは0.08から0.10重量%の脱気剤、0.10から1.00重量%、好ましくは0.20から0.50重量%の接着促進剤、0.01から0.40重量%、好ましくは0.04から0.23重量%のレオロジー添加剤、0.01から5.00重量%、好ましくは1.50から2.50重量%の分子ふるい、および0.10から1.00重量%、好ましくは0.35から0.45%の触媒を含有する。

## 【0062】

可剥性塗膜を製造するための本発明による方法

10

本発明は、本発明によるコーティング剤組成物を金属基材またはプラスチック基材に塗布することによって得ることが可能な可剥性塗膜を製造するための方法をさらに提供する。

## 【0063】

基材は好ましくは金属基材、特に好ましくはアルミニウムおよび／またはアルミニウム合金の基材である。

## 【0064】

EN ISO 4618:2006 (2007年4月)によれば、可剥性コーティングは、一時的な保護として塗布された基材から剥がすことによって再び除去することができるコーティング材料と定義される。したがって、可剥性塗膜は、剥がすことによって基材から再び除去することができるコーティングである。この文脈における剥がすことという用語は、機械的引張力の作用による基材からのコーティングの残留物のない除去のことを言う。好ましくは、コーティングの残留物のない除去が、剥がしたときに無傷で起こる。

20

## 【0065】

本発明による可剥性塗膜を製造するために、本発明によるコーティング剤組成物が、金属基材またはプラスチック基材に、1コート噴霧操作 (one-coat spraying operation) で100から600  $\mu\text{m}$ 、好ましくは150から450  $\mu\text{m}$ の湿潤膜厚で塗布される。コーティング剤組成物は、バインダー成分Aおよび硬化剤成分Bが個別に塗布ユニットに供給される2成分ユニットによって好ましくは塗布される。2つの成分AおよびBは、塗布ユニットに入るまで好ましくは混合されない。例えば、内蔵型スタティックミキサーユニットを有するエアレススプレーガンがこの目的のために使用することができる。本発明によるコーティング剤組成物は、20から80℃の温度で好ましくは塗布される。周囲温度を超える塗布温度は、塗布ユニットを加熱することによって、場合によっては保存容器を加熱することによって達成される。

30

## 【0066】

本発明によるコーティング剤組成物を基材に塗布した後、バインダー成分Aと硬化剤成分Bとの化学的架橋が起こる。化学的架橋は、15から60℃の温度で、好ましくは15から25℃で実施される。

## 【0067】

本発明によるコーティング剤組成物の高い固形分含有量のために、コーティング剤組成物の硬化後の体積縮小はごくわずかと考えることができる。体積縮小は対応する膜厚の測定誤差の許容範囲内である。硬化したコーティング剤組成物の膜厚測定は、Qnix (登録商標) 8500からのモジュール式膜厚測定システムによって行われる。

40

## 【0068】

本発明は、金属基材および／またはプラスチック基材、好ましくは金属基材、特に好ましくはアルミニウムおよび／またはアルミニウム合金の基材用の可剥性の耐化学薬品性コーティングを製造するための本発明によるコーティング剤組成物の使用をさらに提供する。アルミニウム合金は好ましくは鍛造合金である。コーティングは、航空機建造における構成部品を薄くするためのケミカルミーリング浴において基材を保護するのに好ましくは使用される。

50

## 【0069】

本発明は、本発明による化学的に架橋したコーティング剤組成物でコーティングされたまたは可剥性塗膜を製造するための本発明による方法によって得られた、1種もしくは複数の金属および／またはプラスチック材料製の基材をさらに提供する。

## 【0070】

本発明は、金属基材を部分的にコーティングする可剥性塗膜を本発明によってまず製造して、次いで可剥性塗膜で部分的にコーティングされた基材をケミカルミーリング浴中に浸漬する、金属基材のケミカルミーリング方法をさらに提供する。好ましい基材はアルミニウムおよび／またはアルミニウム合金の基材である。基材は特に好ましくは航空機建造の構成部品である。ケミカルミーリング浴は、アルカリ性または酸性ミーリング浴とすることができる。金属基材の部分的なコーティングは、コーティングしない領域を被覆することによって、または最初は金属基材を完全に被覆する可剥性塗膜を塗布した後、この可剥性塗膜を部分的に除去することによって、達成することができる。

10

## 【0071】

本願発明には以下の態様が含まれる。

## 項1.

少なくとも1種のバインダー成分Aおよび少なくとも1種の硬化剤成分Bを含有するコーティング剤組成物であって、

前記バインダー成分Aが以下を含有し、

A1 ポリ（オキシアルキレン）グリコールの少なくとも1種のポリエーテルポリオール成分、

A2 少なくとも1種の芳香族ジアミン、

A3 シリコーンエラストマー粒子および

A4 少なくとも1種のポリウレタンウレア

前記硬化剤成分Bが以下を含有し、

B1 ブロックされていないイソシアネート基を含有する少なくとも1種のウレタン基含有成分および

B2 メチレンジ（フェニルイソシアネート）の少なくとも1種の芳香族ジイソシアネート

前記硬化剤成分Bが10から30重量%のブロックされていないイソシアネート基の含有量を有し、

コーティング剤組成物の固形分含有量が95重量%超である、コーティング剤組成物。

20

30

## 項2.

コーティング剤組成物の総重量に対して、それぞれ、

成分A1が8から76重量%の量で存在し、

成分A2が1から8重量%の量で存在し、

成分A3が0.2から9重量%の量で存在し、

成分A4が0.5から11重量%の量で存在し、

前記硬化剤成分Bが20から40重量%の量で存在する、項1に記載のコーティング剤組成物。

40

## 項3.

前記ポリ（オキシアルキレングリコール）のポリエーテルポリオール成分A1が、エチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドの少なくとも1種のポリ（オキシアルキレン）グリコールを含有する、項1または2に記載のコーティング剤組成物。

## 項4.

前記ポリエーテルポリオール成分A1が、少なくとも1種のプロポキシ化ポリエチレングリコールA1.1、少なくとも1種のポリプロピレングリコールA1.2および少なくとも1種のプロポキシ化トリメチロールプロパンA1.3を含む、項3に記載のコーティング剤組成物。

## 項5.

50

前記ウレタン基含有成分 B 1 が、ヒドロキシル基含有成分 B 1. 1 とイソシアネート成分 B 1. 2 とを反応させることによって調製され、前記ヒドロキシル基含有成分 B 1. 1 がポリ（オキシアルキレン）グリコールのポリエーテルポリオール成分であり、前記イソシアネート成分 B 1. 2 がメチレンジ（フェニルイソシアネート）の芳香族ジイソシアネートであり、前記イソシアネート成分 B 1. 2 の N C O 基に対する成分 B 1. 1 の O H 基の比が 1 : 1. 0 5 から 1 : 2. 0 5 の範囲である、項 1 から 4 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

項 6.

前記硬化剤成分 B に対して、成分 B 2 の割合が 4 0 から 6 0 重量%である、項 1 から 5 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

10

項 7.

前記芳香族ジアミン A 2 が単環芳香族化合物であり、前記芳香族ジアミン A 2 が好ましくはアルキル化されており、アミン基が特に好ましくは前記芳香族化合物に直接結合している、項 1 から 6 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

項 8.

前記シリコーンエラストマー粒子が、架橋ポリシロキサンを含有するコアおよび反応性基を有するシェルを有するコア-シェル型粒子である、項 1 から 7 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

項 9.

コーティング剤組成物の前記固形分含有量が 9 7 重量%超であり、好ましくは 9 8 重量%超であり、特に好ましくは 9 9 重量%超である、項 1 から 8 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

20

項 1 0.

充填剤として中空微小球の形態の低アルカリホウケイ酸ガラスを含む、項 1 から 9 のいずれかに記載のコーティング剤組成物。

項 1 1.

項 1 から 1 0 のいずれかに記載のコーティング剤組成物を、金属基材および／またはプラスチック基材に、1 0 0 から 6 0 0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 1 5 0 から 3 5 0  $\mu\text{m}$  の湿潤膜厚で、1 コート噴霧操作で塗布し、次いで 1 5 から 6 0  $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは 1 5 から 2 5  $^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で化学的架橋によって硬化することによって得られる、可剥性塗膜を製造する方法。

30

項 1 2.

金属基材をケミカルミーリングする方法であって、i) 前記金属基材を部分的にコーティングする項 1 1 に記載の可剥性塗膜を製造するステップであり、前記可剥性塗膜による前記部分的なコーティングが、コーティングしない領域を事前に被覆することによって達成されるか、またはまず前記基材に可剥性塗膜を塗布して前記基材を完全に被覆し、その後前記可剥性塗膜を部分的に除去することによって達成される、ステップ、および ii) 前記可剥性塗膜で部分的にコーティングされた前記基材をアルカリ性または酸性のケミカルミーリング浴中に浸漬するステップを含む、方法。

項 1 3.

金属基材および／またはプラスチック基材、好ましくは金属基材、特に好ましくはアルミニウムおよび／またはアルミニウム合金の基材用の可剥性の耐化学薬品性コーティングを製造するための、項 1 から 1 0 のいずれかに記載のコーティング剤組成物の使用。

40

項 1 4.

航空機建造用の構成部品を薄くするためのケミカルミーリング浴において基材を保護するための、項 1 3 に記載の使用。

項 1 5.

項 1 から 1 0 のいずれかに記載の化学的に架橋したコーティング剤組成物でコーティングされた、または項 1 1 に記載の方法によって得られた、1 種または複数の金属および／またはプラスチック材料製の基材。

50

本発明を例によって下記でさらに詳細に説明する。

【0072】

別段の指示がない限り、部のデータは重量部であり、パーセントのデータは重量パーセントである。

【0073】

バインダー成分Aの本発明による実施例BM1からBM6の調製

【0074】

【表 1】

表 1: 実施形態 BM1 から BM3 の組成

| バインダー成分 A                                                                                |        |        |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
|                                                                                          | BM1    | BM2    | BM3    |
| 装入物                                                                                      |        |        |        |
| プロポキシシル化ポリエチレングリコール A1.1                                                                 | 13.75  | 13.75  | 13.75  |
| 配合物に対して 20 重量%のポリウレタンウレ<br>ア A4 を含有するプロピレングリコール A1.2<br>の配合物                             | 11.00  | 11.00  | 11.00  |
| プロポキシシル化トリメチロールプロパン A1.3<br>中に 40 重量%のシリコーンエラストマー粒子<br>A3 を含有する 40 重量%シリコーンエラストマ<br>ー分散液 | 10.00  | 20.00  | 10.00  |
| 変性ポリアミド増粘剤                                                                               | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| 有機変性鉱物増粘剤                                                                                | 0.35   | 0.35   | 0.35   |
| 緑泥石、マイカおよび石英を含有する充填剤                                                                     | 5.50   | 5.50   | 5.50   |
| 水分捕捉剤としての分子ふるい                                                                           | 4.00   | 4.00   | 4.00   |
|                                                                                          |        |        |        |
| プロポキシシル化ポリエチレングリコール A1.1                                                                 | 20.00  | 10.00  | 16.00  |
| 有機触媒                                                                                     | 0.28   | 0.28   | 0.28   |
| ジアザビシクロオクタンおよびトリス(ジメチ<br>ルアミノプロピルアミン)を含有する促進剤 2                                          | 0.24   | 0.24   | 0.24   |
| 亜鉛をベースとする金属錯体触媒                                                                          | 0.28   | 0.28   | 0.28   |
| 芳香族ジアミン A2                                                                               | 6.00   | 6.00   | 10.00  |
| シリコーン含有消泡剤                                                                               | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
|                                                                                          |        |        |        |
| 配合物に対して 20 重量%のポリウレタンウレ<br>ア A4 を含有するプロピレングリコール A1.2<br>の配合物                             | 26.00  | 26.00  | 26.00  |
|                                                                                          |        |        |        |
| ガンマ-グリシドキシ-プロピルトリメトキシシ<br>ラン                                                             | 0.40   | 0.40   | 0.40   |
| 中空微小球                                                                                    | 2.00   | 2.00   | 2.00   |
|                                                                                          |        |        |        |
| バインダー成分 A 合計                                                                             | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

【 0 0 7 5 】

【表 2】

表 2: 実施形態 BM4 から BM6 の組成

| バインダー成分 A                                                                               |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|
|                                                                                         | BM4    | BM5    | BM6    |
| 装入物                                                                                     |        |        |        |
| プロポキシシ化ポリエチレングリコール A1.1                                                                 | 13.75  | 13.75  | 13.75  |
| 配合物に対して 20 重量%のポリウレタンウレ<br>ア A4 を含有するプロピレングリコール A1.2<br>の配合物                            | 21.00  | 11.00  | 11.00  |
| プロポキシシ化トリメチロールプロパン A1.3<br>中に 40 重量%のシリコーンエラストマー粒子<br>A3 を含有する 40 重量%シリコーンエラストマ<br>ー分散液 | 10.00  | 20.00  | 10.00  |
| 変性ポリアミド増粘剤                                                                              | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
| 有機変性鉱物増粘剤                                                                               | 0.35   | 0.35   | 0.35   |
| 緑泥石、マイカおよび石英を含有する充填剤                                                                    | 5.50   | 5.50   | 5.50   |
| 水分捕捉剤としての分子ふるい                                                                          | 4.00   | 4.00   | 4.00   |
|                                                                                         |        |        |        |
| プロポキシシ化ポリエチレングリコール A1.1                                                                 | 10.00  | 10.00  | 19.40  |
| 有機触媒                                                                                    | 0.28   | 0.28   | 0.28   |
| ジアザビシクロオクタンおよびトリス(ジメチ<br>ルアミノプロピルアミン)を含有する促進剤 2                                         | 0.24   | 0.24   | 0.24   |
| 亜鉛をベースとする金属錯体触媒                                                                         | 0.28   | 0.28   | 0.28   |
| 芳香族ジアミン A2                                                                              | 6.00   | 6.00   | 10.00  |
| シリコーン含有消泡剤                                                                              | 0.10   | 0.10   | 0.10   |
|                                                                                         |        |        |        |
| 配合物に対して 20 重量%のポリウレタンウレ<br>ア A4 を含有するプロピレングリコール A1.2<br>の配合物                            | 26.00  | 26.00  | 26.00  |
|                                                                                         |        |        |        |
| ガンマ-グリシドキシ-プロピルトリメトキシシ<br>ラン                                                            | 0.40   | 0.40   | 1.00   |
| 中空微小球                                                                                   | 2.00   | 2.00   | 2.00   |
|                                                                                         |        |        |        |
| バインダー成分 A 合計                                                                            | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

## 【0076】

本発明によるバインダー成分 A は、表 1 および 2 に「装入物」の下で列挙された成分を上記の順序でまず混合することによって調製される。次いで、55℃の温度まで分散を行う。その温度に達したとき、攪拌しながら、全てのさらなる成分を加える。添加が完了したら、攪拌をさらに 15 分間続ける。少なくとも 12 時間の熟成時間の後に、バインダー成分は使用できる状態である。

## 【0077】



硬化剤成分 B の本発明による実施例 H 1 から H 3 の調製

【 0 0 7 8 】

【表 3】

表 3: 硬化剤成分 B: H1 から H3 の組成

| 硬化剤成分 B                                  |        |        |        |
|------------------------------------------|--------|--------|--------|
|                                          | H1     | H2     | H3     |
| メチレンジ(フェニルイソシアネート)異性体混合物 B1.2 および B2     | 70.62  | 62.62  | 81.62  |
| エチレンオキシド/プロピレンオキシドのポリ(オキシアルキレングリコール)B1.1 | 28.4   | 36.4   | 18.4   |
| ガンマ-グリシドキシ-プロピルトリメトキシシラン                 | 0.5    | 1.0    | 0.8    |
| 黒色顔料ペースト                                 | 0.4    |        | 0.4    |
| 黄色顔料ペースト                                 |        | 0.6    |        |
| シリコーン含有消泡剤                               | 0.08   | 0.1    | 0.08   |
| 硬化剤成分 B 合計                               | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

【 0 0 7 9 】

硬化剤成分 B を調製するために、メチレンジ（フェニルイソシアネート）異性体混合物を用意し、攪拌しながら、残りの成分を示した順序で加える。その後の反応時間は 1 から 1 2 時間である。

【 0 0 8 0 】

本発明によるコーティング剤組成物 C 1 から C 4 の調製

本発明によるコーティング剤組成物は、100重量部のバインダー成分 A と 40重量部の硬化剤成分 B とを混合することによって調製される。以下のコーティング剤組成物を調製した：BM1とH1（C1）、BM1とH3（C2）、BM2とH1（C3）およびBM6とH1（C4）。

【 0 0 8 1 】

コーティング剤組成物の調製（比較）VC1

比較例として国際公開第 97/35932 号パンフレットの配合物 1 と同様にコーティング剤組成物を調製した。

【 0 0 8 2 】

可剥性塗膜の製造

可剥性塗膜 SC1 から SC4 および SVC1 を製造するために、保存容器およびホースシステムを温度に関して調整することができる二成分高圧噴霧ユニットによって、上記のコーティング剤組成物をめっきされていない合金 2024 のアルミニウム試験シートの両面に塗布した。乾燥膜厚は 250 から 450  $\mu\text{m}$  の範囲であった。これは塗布の 30 分後に測定した。

## 【0083】

結果

耐化学薬品性および表面下移動の傾向の試験を下記の方法によって行った。

## 【0084】

2時間の乾燥時間後に、基材から1cm幅のコーティングストリップを除去するのに必要な引張接着力をグラム単位で測定するために、最初の、いわゆる「引張接着値」を各試験シートについて測定した。これらの値は構成部品を膜除去するのに必要な力のレベルを示す。それによって切り抜きも得られ、これらはピクリング操作後にコーティングの表面下移動に対する抵抗性を評価するのに後で使用される。引張接着力の測定は合計4回行われ、例として以下に記載する。

10

## 【0085】

10x1cmの大きさのコーティングストリップを鋭い刃で切断した。この領域を除去した。これは、後の接着試験における実際の試験領域で確かに貫通するほど深くないどのような切断線でも誤測定が起こらないことを確実にするのに役立つ。次いで、後程取り付けるばね秤のための固定点を作るために、残っているコーティングストリップの最初の10mmを切断に使用した刃によって持ち上げる。次いで、ばね秤が滑るのを防ぐために、固定クリップをその領域の幅を横切って固定点で適用する。次いで、事前に較正したばね秤を鋸歯状クランプによって固定クリップに取り付ける。次いで、ばね秤を基材に対して45°の角度に配置する。ばね秤が正確な角度を呈したらすぐに、ばね秤を使用してコーティングストリップを基材から3秒以内に剥がす。同時に、そのために必要な力をばね秤の目盛から読み取る。

20

## 【0086】

最初の引張接着値を各試験シートについて測定した後、試験シートを事前に70℃に加熱した水酸化ナトリウム浴（84%脱塩水中16重量%水酸化ナトリウム）に移し、その中で10分間ケミカルミーリングする。次いで、アルカリ溶液の残渣を洗い落とすために、試験シートを水浴に移す。水浴中の滞在時間は2分であった。

## 【0087】

最初のミーリングステップの10分後に、引張接着値を各試験パネルについて再び測定した。次いで、2回目のピクリングステップを実施した。

## 【0088】

30

2回目のピクリングステップのために、試験シートを再び前述の水酸化ナトリウム浴に移し、25から30分間この浴中に保持した。この時間の後、水浴中で2分間すすぎを再び実施する。すすいだ後、サンプルを水から30秒間取り出す。これは、その後の使用における滴下プロセスを模擬し、次の硝酸浴に水が導入されないかごく少量の水しか導入されないことを確実にする。

## 【0089】

引き上げ段階の後に、試験パネルは硝酸浴中で中和される。中和段階はちょうど70秒であり、次いで、再び30秒の引き上げ段階で完了する。この引き上げの後に、水浴中でさらに2分の滞在時間が続く。水浴から出して4分後に、3回目の引張接着値を記載の通り測定した。3回目の引張接着値の測定の18時間後に、4回目の引張接着値を測定する。これは、すでにミーリングした構成部品を膜除去プロセスの前に一夜保存することを模擬する。この滞在時間中、膜除去された状態で水酸化ナトリウムミーリング浴にさらされた窓領域でアルミニウムのミーリングされた縁を評価することができる。

40

## 【0090】

【表 4】

表 3: 引張接着試験の結果

| SC1                               | 合計        |
|-----------------------------------|-----------|
| 引張接着 AL 2024 塗布の 2 時間後            | 150-410 g |
| 引張接着 AL 2024 10 分のピクリング後          | 130-400 g |
| 引張接着 AL 2024 30 分のピクリング後          | 160-450 g |
| 引張接着 AL 2024 最後のピクリングステップの 18 時間後 | 250-530 g |
|                                   |           |
| SC2                               | 合計        |
| 引張接着 AL 2024 塗布の 2 時間後            | 250-400 g |
| 引張接着 AL 2024 10 分のピクリング後          | 230-400 g |
| 引張接着 AL 2024 30 分のピクリング後          | 270-450 g |
| 引張接着 AL 2024 最後のピクリングステップの 18 時間後 | 330-500 g |
|                                   |           |
| SC3                               | 合計        |
| 引張接着 AL 2024 塗布の 2 時間後            | 150-390 g |
| 引張接着 AL 2024 10 分のピクリング後          | 150-420 g |
| 引張接着 AL 2024 30 分のピクリング後          | 190-470 g |
| 引張接着 AL 2024 最後のピクリングステップの 18 時間後 | 280-540 g |
|                                   |           |
| SC4                               | 合計        |
| 引張接着 AL 2024 塗布の 2 時間後            | 220-410 g |
| 引張接着 AL 2024 10 分のピクリング後          | 200-400 g |
| 引張接着 AL 2024 30 分のピクリング後          | 230-420 g |
| 引張接着 AL 2024 最後のピクリングステップの 18 時間後 | 310-500 g |

【0091】

本発明によるコーティング剤組成物から製造された可剥性塗膜の表面下移動の傾向は 2 mm 未満である。本発明によらないコーティング剤組成物から製造された可剥性塗膜の場合、2 から 5 mm の不連続的な表面下移動侵入が認められる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ピーチャ, クリストフ  
ドイツ連邦共和国 スタッドラント 26935, アム カナル 18
- (72)発明者 シーガー, ディルク  
ドイツ連邦共和国 オールデンバーグ 26125, クラムランズ カンプ 4
- (72)発明者 ホンホルツ, ディエター  
ドイツ連邦共和国 グロス イッペナー 27243, アム カンプ 29

審査官 小久保 敦規

- (56)参考文献 特表2000-507295 (JP, A)  
国際公開第2014/141956 (WO, A1)  
特開2011-202019 (JP, A)  
特開昭49-076993 (JP, A)  
特開昭61-223060 (JP, A)  
国際公開第2014/120498 (WO, A1)  
国際公開第2014/023583 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-201/10  
B05D 1/00- 7/26  
C08K 3/00- 13/08  
C08L 1/00-101/14  
CAplus/REGISTRY (STN)