

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3822012号**  
**(P3822012)**

(45) 発行日 平成18年9月13日(2006.9.13)

(24) 登録日 平成18年6月30日(2006.6.30)

(51) Int. Cl.

F I

**CO9D 201/00 (2006.01)**  
**CO7F 7/18 (2006.01)**

CO9D 201/00  
CO7F 7/18 M  
CO7F 7/18 W

請求項の数 2 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2000-3235 (P2000-3235)                  (22) 出願日 平成12年1月12日(2000.1.12)                  (65) 公開番号 特開2001-192619 (P2001-192619A)                  (43) 公開日 平成13年7月17日(2001.7.17)                  審査請求日 平成13年11月30日(2001.11.30)</p>	<p>(73) 特許権者 000002820                  大日精化工業株式会社                  東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号                  (74) 代理人 100101340                  弁理士 丸山 英一                  (72) 発明者 酒井 繁一                  埼玉県川口市領家4-3-25 大日精化                  工業株式会社川口製造事業所内                    審査官 守安 智</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性シランカップリング剤及びこれを用いた塗剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グリシドキシプロピルトリメトキシシランと2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールとの反応生成物からなることを特徴とする変性シランカップリング剤。

【請求項2】

塗剤と、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールとの反応生成物からなる変性シランカップリング剤と、を少なくとも含有することを特徴とする塗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性シランカップリング剤及びこれを用いた塗剤組成物に関し、詳しくは塗剤とシランカップリング剤の混合使用において、無機物への優れた接着促進性を有する変性シランカップリング剤及びこれを用いた塗剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、シランカップリング剤が無機物への接着促進剤として有効であることは知られている。

【0003】

従来のシランカップリング剤を使用する方法を見ると、ガラスなどの無機物面に、  
 1 シランカップリング剤の希釈液を塗布し、その後に塗料、インキ等の塗剤を塗布する方法や、  
 2 塗剤とシランカップリング剤の混合液を塗布する方法がある。

【0004】

1の方法では、シランカップリング剤の性能は有効に機能するが、2の塗剤とシランカップリング剤の混合液を塗布する方法では、十分な性能が得られないことが多い。

【0005】

2の混合液を塗布する方法で十分な性能が得られない原因としては、シランカップリング剤の有機機能基と塗剤中の有機化合物の官能基との結合が早く、有機化合物中に取り込まれることで、無機物の界面で機能するシランカップリング剤が少なくなることが考えられる。又はシランカップリング剤が塗剤中の有機化合物と相溶性が低く、取り込まれないことも原因となるのではないかと考えられる。

10

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、塗剤とシランカップリング剤の混合使用において、無機物への優れた接着促進性を有する変性シランカップリング剤及びこれを用いた塗剤組成物を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、市販の特定シランカップリング剤を変性し、その有機機能基中に水酸基を導入することにより、有機化合物の官能基と適度な速さで結合し、且つ有機化合物と相溶性が良くなり、有機化合物中に取り込まれることで、シランカップリング剤の性能が有効に機能することを見出し、本発明に至ったものであり、請求項1に記載の発明は、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールとの反応生成物からなることを特徴とする変性シランカップリング剤である。

20

【0011】

上記課題を解決する請求項2に記載の発明は、塗剤と、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールとの反応生成物からなる変性シランカップリング剤と、を少なくとも含有することを特徴とする塗剤組成物である。

30

【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

【0016】

請求項1～4に記載の発明は、変性シランカップリング剤に関するものであり、その態様は、  
 1 エポキシ基を有するシランカップリング剤とアミノアルコールの反応生成物からなる変性シランカップリング剤（以下、第1の変性シランカップリング剤という）、  
 2 エポキシ基を有するシランカップリング剤とアミノ基を有するシランカップリング剤の反応生成物からなる変性シランカップリング剤（以下、第2の変性シランカップリング剤という）、  
 3 エポキシ基を有するシランカップリング剤とアルキルアミンの反応生成物からなる変性シランカップリング剤（以下、第3の変性シランカップリング剤という）、  
 4 アミノ基を有するシランカップリング剤とエポキシ化合物の反応生成物からなる変性シランカップリング剤（以下、第4の変性シランカップリング剤という）がある。

40

【0017】

上記第1の変性シランカップリング剤を得るための原料となるエポキシ基を有するシランカップリング剤としては、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0018】

またアミノアルコールとしては、ジエタノールアミン（DEA）、2-アミノ-2-メチル

50

- 1 - プロパノール (AMP) 等が挙げられる。

【0019】

第1の変性シランカップリング剤は、エポキシ基を有するシランカップリング剤とアミノアルコールを溶剤中において、所定のモル比で混合して、反応させ、25℃で数十時間放置しておくことにより得ることができる。以下、第2～第4の変性シランカップリング剤も原料をおのおの変えて同様に製造できる。

【0020】

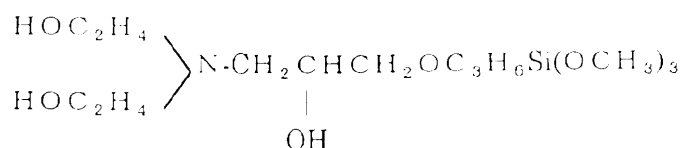
(第1の変性シランカップリング剤の例示)

(1) グリシドキシプロピルトリメトキシシランとジエタノールアミンとの反応により、以下の化1の化合物が得られる。

10

【0021】

【化1】



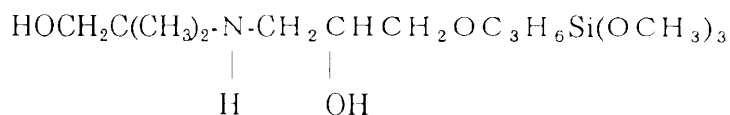
【0022】

20

(2) グリシドキシプロピルトリメトキシシランと2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールとの反応により、以下の化2の化合物が得られる。

【0023】

【化2】



30

【0024】

次いで、本発明の第2の変性シランカップリング剤の原料となるエポキシ基を有するシランカップリング剤としては、上記第1の変性シランカップリング剤の製造に用いたグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0025】

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

40

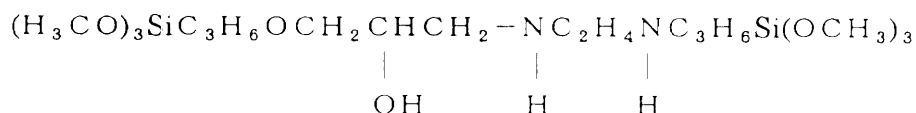
【0026】

(第2の変性シランカップリング剤の例示)

(1) グリシドキシプロピルトリメトキシシランとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの反応により、以下の化3の化合物が得られる。

【0027】

【化3】



## 【0028】

次いで、本発明の第3の変性シランカップリング剤の原料となるエポキシ基を有するシランカップリング剤としては、上記第1の変性シランカップリング剤と同様に グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

## 【0029】

アルキルアミンとしては、ジエチルアミン、ジブチルアミン(DBA)、ジオクチルアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

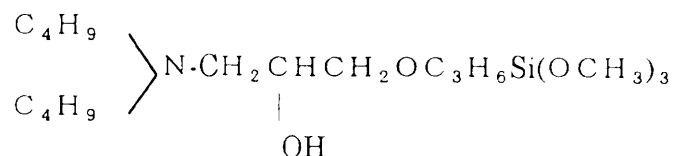
## 【0030】

(第3の変性シランカップリング剤の例示)

(1) グリシドキシプロピルトリメトキシシランとジブチルアミンの反応により、以下の化4の化合物が得られる。

## 【0031】

【化4】



## 【0032】

次いで、本発明の第4の変性シランカップリング剤の原料となるアミノ基を有するシランカップリング剤としては、前記と同様な3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

## 【0033】

エポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンの重縮合物で末端エポキシ基を有する化合物、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等が挙げられる。

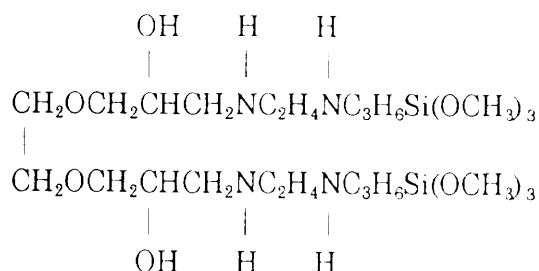
## 【0034】

(第4の変性シランカップリング剤の例示)

(1) N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランとエチレングリコールジグリシジルエーテルの反応により、以下の化5の化合物が得られる。

## 【0035】

【化5】



## 【0036】

10

次に、請求項5～8に記載の発明は、塗剤と上記第1～第4の変性シランカップリング剤を少なくとも混合してなる塗剤組成物に関するものである。

## 【0037】

本発明の塗剤組成物に用いる塗剤は、有機化合物を溶媒に溶解し、各種塗布材料を混合・分散したものである。

## 【0038】

ここで、有機化合物というのは、セルロース変性樹脂（ニトロセルロース、セルロールアセチルブチレート（CAB）、セルロースアセチルプロピネート（CAP）等）、塩化ビニルとビニル化合物の共重合及び変性樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、ロジン及び変性樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリイソシアネート系化合物、キレート系化合物、カルボジイミド系化合物等の印刷インキ、塗料、接着剤等の塗剤に使用される樹脂及び又は架橋剤である。

20

## 【0039】

各種塗布材料としては、塗料、インキ、接着剤等に用いられる塗布材料であり、例えば、着色剤、光沢剤等が挙げられる。

## 【0040】

着色剤としては、一般に印刷インキ、塗料などで使用されている染料、無機顔料、有機顔料および体質顔料が使用できる。使用可能な染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、フタロシアニン染料、カルボニル染料、キノンイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料などの各種染料を挙げることができる。また、使用可能な無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛などを挙げることができ、有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。さらに使用可能な体質顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルクなどを挙げることができる。

30

## 【0041】

本発明の変性シランカップリング剤を塗剤組成物として使用する場合の変性シランカップリング剤の含有量は、0.1～5重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.5～2重量%の範囲である。

40

## 【0042】

本発明の変性シランカップリング剤を有機化合物溶解溶液に混合した後、無機物に塗布を行うと、常態シランカップリング剤（従来品）よりも優れた接着性を与えることができる。

## 【0043】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、かかる実施例によって本発明が限定されるものではない。

## 【0044】

実施例1

50

グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以下、「GlyMOS」という）とジエタノールアミン（DEA）を溶剤：イソプロピルアルコール（以下、「IPA」という）中において、モル比、1：1で混合して、25℃で48時間放置して下記構造式の反応生成物を得た（以下、GlyMOS - DEA 溶液という）。

【0045】

GlyMOS - DEA 溶液の組成

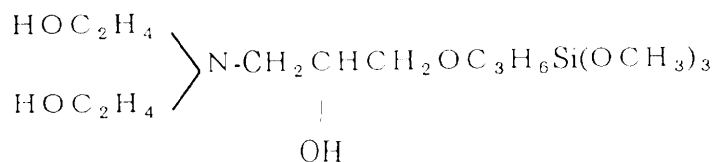
IPA 71.1 重量部  
GlyMOS 20.0 重量部  
DEA 8.9 重量部

【0046】

反応生成物の構造式

【0047】

【化6】



【0048】

上記の反応生成物をポリウレタン樹脂（商品名「セイカボンドU5204」：大日精化工業社製）に混合して無機物への接着性試験を行った。

【0049】

「セイカボンドU5204」はポリエステルポリオールをジイソシアネートで伸長し、末端イソシアネートプレポリマーを製造後、過剰のジアミンで更に伸長したウレタン・ウレア結合を有するウレタン樹脂であり、末端に NH<sub>2</sub>、樹脂骨格中に NH を有する。

【0050】

（固形分：30%、溶剤系：メチルエチルケトン(MEK) / IPA = 2 / 1）

「セイカボンドU5204」を固形分10%溶液に調整し、GlyMOS - DEA溶液を表1の処

【0051】

比較品として、GlyMOSとN-(2-(アミノエチル)プロピル)アミノプロピルトリメトキシシラン（以下、AminoMOSという）を選択した。

【0052】

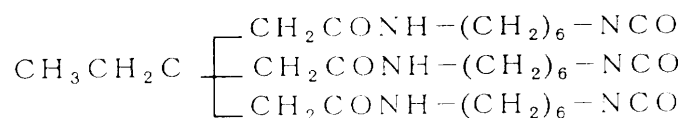
また同時にポリイソシアネートを併用して評価を行った。

【0053】

使用したポリイソシアネートの構造（以下、TMP - HDIという）

【0054】

【化7】



【0055】

【表1】

10

20

30

40

(単位：重量部)

	組成-1	組成-2	組成-3	組成-4	組成-5	組成-6
セカボント <sup>®</sup> U5204	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
トルエン	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
MEK	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
I P A	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
GlyMOS - DEA 溶液	5.0			5.0		
GlyMOS		1.0			1.0	
AminoMOS			1.0			1.0
TMP - HDI 20% 溶液				5.0	5.0	5.0

10

## 【0056】

(評価方法)

上記各組成の溶液をガラス面に、約  $15 \text{ g/m}^2$  (wet) を塗布し、60、1時間の乾燥後、更に40で24時間放置し、接着性を確認した。

## 【0057】

接着性の評価：粘着テープ（ニチバン社製セロテープ）を貼り付け、90度剥離を行い、以下の基準で評価した。

20

## 【0058】

評価基準

○：剥離が見られない

×：100%剥離を起こす

## 【0059】

ブランク：10%固形分に調整したウレタン樹脂溶液単体

湿状態：水に15分間浸漬、取り出し表面の水分を拭取り後、直ぐに評価を行なった。

## 【0060】

以上の評価結果を表2に示す。

30

## 【0061】

## 【表2】

	乾燥状態	湿状態
ブランク	○	×
組成-1	○	○
組成-2	○	×
組成-3	○	○
ブランク+TMP-HDI	○	×
組成-4	○	○
組成-5	○	×
組成-6	○	×

40

## 【0062】

表2より、本発明の反応生成物（組成-1、組成-4）はポリイソシアネート溶液を使用しない1液でも、またポリイソシアネート溶液を併用した2液でも、ガラス面に対する優れた接着性能を有することが確認された。

ポリイソシアネートを併用した場合に観られるAminoMOSの接着性の低下は混合溶液及び塗膜中で樹脂及びAminoMOS中の-R-NH<sub>2</sub>とイソシアネートの反応が速く、十分な性能が発揮されないことによるものである。

末端が-R-OHの反応生成物はイソシアネートとの反応が緩和であることから無機物面

50

への優れた接着が得られた。

【0063】

実施例2

GlyMOS と2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(以下、AMPという)のモル比、1:1の反応生成物を実施例1の条件で得た(以下、GlyMOS-AMP溶液という)。

【0064】

I P A 72.5 重量部

GlyMOS 20.0 重量部

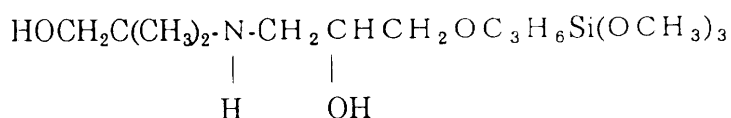
A M P 7.5 重量部

【0065】

反応生成物の構造式

【0066】

【化8】



【0067】

GlyMOS-AMP 溶液を接着剤(ポリエステルポリオール)に混合し、SiO<sub>x</sub>蒸着フィルムへの接着性試験を行った。

【0068】

ポリエステルポリオールは大日精化工業株式会社製「セイカボンドE287」を使用した。セイカボンドE287は、ジアルコール・ジカルボン酸より製造して末端に水酸基を有するもので、固形分60%、酢酸エチル40%である。

【0069】

その他の処方表3に示すようにした。

【0070】

【表3】

(単位:重量部)

	実施例品	比較品	ブランク
セイカボンドE287	100.0	100.0	100.0
GlyMOS-AMP 溶液	3.0	—	—
GlyMOS	—	0.3	—
酢酸エチル	115.5	115.5	115.5
硬化剤 (TMP-HDI 75%)	15.5	15.5	15.5

【0071】

上記のように調整した接着剤を、SiO<sub>x</sub>蒸着ポリエステルフィルムのSiO<sub>x</sub>蒸着面に、約10g/m<sup>2</sup>(wet)塗布し、60℃、1分間の乾燥後、60℃に加熱されたニップロール間を通して、処理PEフィルム(40ミクロン)との貼り合わせを行なった。その後40℃で48時間のエージングを行ない強度測定を行なった。

【0072】

(評価方法)



(単位：重量部)

	組成-1	組成-2	組成-3	組成-4	組成-5	組成-6
セパボント U5204	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
トルエン	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3	33.3
MEK	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
I P A	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
GlyMOS-AminoMOS 溶液	5.0			10.0		
GlyMOS		1.0			1.0	
AminoMOS			1.0			1.0
TMP-HDI 20% 溶液				5.0	5.0	5.0

10

## 【0082】

(評価方法)

## 接着性の評価

実施例1と同様に粘着テープ剥離試験を行い、以下のように評価した。

## 【0083】

○：剥離が見られない

20

×：100%剥離を起こす

ブランク：10%固形分に調整にウレタン樹脂溶液単体

湿状態：水に15分間浸漬、取り出し表面の水分を拭取り後、直ぐに評価を行なった。

## 【0084】

評価結果を表6に示す。

## 【0085】

## 【表6】

	乾燥状態	湿状態
ブランク	○	×
組成-1	○	○
組成-2	○	×
組成-3	○	○
ブランク+TMP-HDI	○	×
組成-4	○	○
組成-5	○	×
組成-6	○	×

30

## 【0086】

表6より、実施例1と同様にGlyMOS - AminoMOS溶液は、ポリイソシアネート溶液を使用しない1液でも、またポリイソシアネート溶液を併用した2液でも、ガラス面に対する優れた接着性能を有することが確認された。

40

## 【0087】

## 実施例4

GlyMOSとジブチルアミン(DBA)のモル比、1：1の反応生成物を実施例1の条件で得た(以下、GlyMOS - DBA溶液という)。

## 【0088】

I P A 69.1重量部

GlyMOS 20.0重量部

D B A 10.9重量部

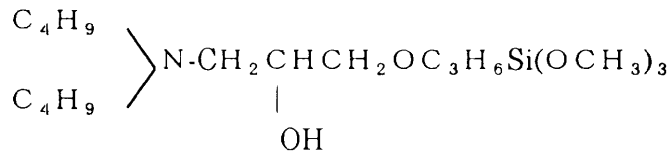
## 【0089】

50

反応生成物の構造式

【0090】

【化10】



10

【0091】

上記の反応生成物をエチレン - 酢酸ビニル溶液(以下、EVA溶液という)に混合しSiO<sub>x</sub>蒸着ポリエステルフィルム12ミクロンのSiO<sub>x</sub>蒸着面に塗布して、ヒートシール接着剤としての評価を行った。

【0092】

EVA溶液：エチレン - 酢酸ビニル共重合樹脂：酢酸ビニル45%、メルトインデックス80g/10min(ASTM-D1238改)からなる市販品を使用した。

【0093】

エチレン - 酢酸ビニル共重合樹脂	10.0重量部
トルエン	60.0重量部
MEK	30.0重量部
ステアリン酸アミド	0.2重量部

20

【0094】

実施処方は表7に示すように行った。

【0095】

【表7】

(単位：重量部)

	実施品	比較品	ブランク
EVA溶液	100.0	100.0	100.0
GlyMOS-DBA溶液	3.0	—	—
GlyMOS	—	0.6	—

30

【0096】

(評価方法)

調整したEVA溶液をSiO<sub>x</sub>蒸着ポリエステルフィルム12ミクロンのSiO<sub>x</sub>蒸着面に約15g/m<sup>2</sup>(wet)を塗布し、60℃、1分間の乾燥後、25℃で24時間放置し、塗布面・塗布面のヒートシール(120℃、0.3Mpa/cm<sup>2</sup>、1秒)を行い、剥離強度の測定を実施例3と同様に行った。

40

【0097】

剥離強度の測定

剥離方法：T型剥離

剥離速度：300mm/分

湿状態：水に一時間浸漬後、取出し直ちに剥離試験を行った

評価結果を表8に示す。

【0098】

【表8】

(単位 N/15mm)

	乾燥状態	湿状態
実施例品	3.5	3.5
比較品	2.5	1.5
ブランク	1.5	0.2

10

【0099】

表8より、GlyMOS - DBA溶液は比較品より優れた強度を得ることがわかった。

【0100】

実施例5

AminoMOSとエチレングリコールジグリシジルエーテル(以下、EGDGEという)のモル比、2 : 1の反応生成物を実施例1の条件で得た(以下、AminoMOS - EGDGE溶液という)。

【0101】

I P A                    72.2重量部  
 AminoMOS              20.0重量部  
 EGDGE                   7.8重量部

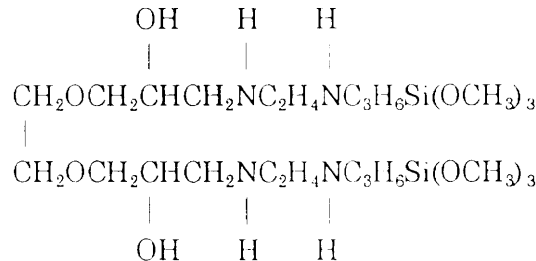
20

【0102】

反応生成物の構造式

【0103】

【化11】



30

【0104】

上記の反応生成物をポリアミド樹脂に混合してSiO<sub>x</sub>蒸着ポリエステルフィルム12ミクロンのSiO<sub>x</sub>蒸着面への接着性の評価を行った。

【0105】

ポリアミド樹脂：不飽和脂肪酸の二量体酸、または三量体酸とポリアミンを加熱溶融、縮合により製造された市販の印刷インキ用重合脂肪酸ポリアミド樹脂を使用した。

【0106】

融点：100～110

酸価：10mgKOH/g以下

アミン価：10mgKOH/g以下

【0107】

実施処方表は表9示すように行った。

【0108】

【表9】

40

(単位：重量部)

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
ポリアミド樹脂	20.0	20.0	20.0	20.0
トルエン	50.0	50.0	50.0	50.0
IPA	30.0	30.0	30.0	30.0
テトラアミノエタネート	0.5	0.5	0.5	0.5
AminoMOS-EGDGE 溶液	3.0	—	—	—
AminoMOS	—	0.6	—	—
GlyMOS	—	—	0.6	—

10

## 【0109】

(評価方法)

上記の調整した接着剤をSiO<sub>x</sub>蒸着ポリエステルフィルム12ミクロンのSiO<sub>x</sub>蒸着面に約10g/m<sup>2</sup>(wet)を塗布し、60℃、1分間の乾燥後、25℃で24時間放置し、接着性試験を行った。

## 【0110】

接着性の評価は、粘着テープ(ニチバン社製セロテープ)を貼り付け、90度剥離を行い、評価した。

## 【0111】

湿状態：水に15分間浸漬、取り出し表面の水分を拭取り後、直ぐに評価を行なった。

20

## 【0112】

評価結果を表10に示す。

## 【0113】

## 【表10】

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
乾燥状態	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし
湿状態	剥離なし	剥離抵抗があるが剥離あり	剥離あり	剥離あり

30

## 【0114】

表10より、AminoMOS-EGDGE溶液は比較品より優れた接着性が得られることがわかった。

## 【0115】

## 【発明の効果】

以上の如く、本発明によれば、塗剤とシランカップリング剤の混合使用において、無機物への優れた接着促進性を有する変性シランカップリング剤及びこれを用いた塗剤組成物を提供することができる。

40

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 268323 (JP, A)  
特開平11 - 271522 (JP, A)  
特開平04 - 214482 (JP, A)  
特開平08 - 231807 (JP, A)  
特開平08 - 267640 (JP, A)  
特表平09 - 503780 (JP, A)  
特開平09 - 241576 (JP, A)  
特開平11 - 256096 (JP, A)  
特開平08 - 073775 (JP, A)  
特開平10 - 007948 (JP, A)  
特開平09 - 296135 (JP, A)  
特開平04 - 306241 (JP, A)  
特開平04 - 288344 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D183/00-16

C09D201/00-16