

(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
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/162868 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 175/04 (2006.01) C09D 133/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 167/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057284
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 18 日(18.03.2014)
- (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 2013-075926 2013 年 4 月 1 日(01.04.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 盛緒(SATO Morio); 〒4850825 愛知
県小牧市大字下末字流 1 5 1 番地の 1 D I C
株式会社 小牧工場内 Aichi (JP). 坂井 美代
(SAKAI Miyo); 〒4850825 愛知県小牧市大字下末
字流 1 5 1 番地の 1 D I C 株式会社 小牧工
場内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, 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, 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, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS SURFACE TREATING AGENT AND ARTICLES USING SAME

(54) 発明の名称: 水性表面処理剤及びそれを用いた物品

(57) Abstract: Provided are: an aqueous surface treating agent which creates a matte surface on various articles and imparts a more high-quality design and with which a coating film the mattness of which does not decrease even when subjected to a forming process such as drawing can be obtained with one coating; and articles using the same. An aqueous surface treating agent comprising an aqueous polyurethane (A), an aqueous polyester (B) or an aqueous acrylic resin (C), a matting agent (D), and a crosslinking agent (E) is used. In particular, an aqueous surface treating agent wherein the aqueous polyester (B) is a polycarbonate aqueous polyurethane and the crosslinking agent (E) is a carbodiimide is used.

(57) 要約: 本発明は、各種物品の表面をマット調とし、より高級感のある意匠性を付与することのできるとともに、延伸等の成形加工をされてもマット感が低下しない塗膜が、1 回の塗工で得られる水性表面処理剤及びそれを用いた物品を提供する。水性ポリウレタン (A) と、水性ポリエステル (B) 又は水性アクリル樹脂 (C) と、マット剤 (D) と、架橋剤 (E) とを含有することを特徴とする水性表面処理剤を用いる。特に、前記水性ポリエステル (B) がポリカーボネート系水性ポリウレタンであり、前記架橋剤 (E) がカルボジイミドである水性表面処理剤を用いる。



WO 2014/162868 A1

明 細 書

発明の名称：水性表面処理剤及びそれを用いた物品

技術分野

[0001] 本発明は、各種物品の表面をマット（艶消し）調とし、より高級感のある意匠性を付与することのできる水性表面処理剤及びそれを用いた物品に関する。

背景技術

[0002] 各種物品は、意匠性の向上、高級感の付与を目的として、その表面に塗料が塗装されることが多い。例えば、家電製品の筐体、パソコン、携帯電話、スマートフォン等の電子機器の筐体、自動車内外装材などのプラスチック成形品の表面を艶消し処理して、高級感のある意匠性を付与するために、表面処理剤が用いられている。この表面処理剤として、従来は溶剤系のものが多かったが、揮発性有機化合物（以下、「VOC」と略記する。）を発生して環境負荷が大きいことから、VOCの排出量の削減が求められ、表面処理剤の水性化が進められている。

[0003] 各種物品の表面をマット調とする水性表面処理剤としては、例えば、ポリオレフィンポリオールを含むポリオール成分を用いた水性ウレタン系樹脂とマット剤としてポリウレタン微粒子を含有する水性艶消表面処理剤が提案されている（例えば、特許文献1を参照。）。しかしながら、この水性艶消表面処理剤は、主にマット剤によってマット感を出す水性表面処理剤は、例えば、フィルム又はシート上に塗膜形成後、延伸等の成形加工を行った際にマット感が低下し、光沢が増すという問題があった。

[0004] 延伸等の成形加工を行った際にマット感が低下しないものとして、マット剤を含有する2種のコーティング剤を重ね塗りする方法が提案されている（例えば、特許文献2を参照。）。しかしながら、この方法では、塗工工程と乾燥工程が複数回必要となり、生産性に問題があった。

[0005] そこで、延伸等の成形加工を行ってもマット感が低下せず、1回の塗工で

十分なマット感が各種物品に付与できる水性表面処理剤が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-342549号公報

特許文献2：特開2006-176615号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、各種物品の表面をマット調とし、より高級感のある意匠性を付与することのできるとともに、延伸等の成形加工をされてもマット感が低下しない塗膜が、1回の塗工で得られる水性表面処理剤及びそれを用いた物品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、水性ポリウレタンと、他の樹脂として水性ポリエステル又は水性アクリル樹脂とを併用した水性表面処理剤は、各種物品の表面をマット調とし、より高級感のある意匠性を付与することのできるとともに、延伸等の成形加工をされてもマット感が低下しない塗膜が、1回の塗工で得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、水性ポリウレタン（A）と、水性ポリエステル（B）又は水性アクリル樹脂（C）と、マット剤（D）と、架橋剤（E）とを含有することを特徴とする水性表面処理剤及びそれを用いた物品に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の水性表面処理剤は、各種物品の表面をマット調とし、より高級感のある意匠性を付与することのできるとともに、延伸等の成形加工をされてもマット感が低下しない塗膜が、1回の塗工で得られることから、各種物品の表面に処理剤として用いることができる。特に、プラスチック成形品に好適に用いることができ、プラスチック成形品の中でも熱可塑性オレフィン（

Thermo Plastic Olefin; 以下、「TPO」と略記する。)の成形品であるTPOレザーやTPOシートにより好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の水性表面処理剤は、水性ポリウレタン(A)と、水性ポリエステル(B)又は水性アクリル樹脂(C)と、マツト剤(D)と、架橋剤(E)とを含有するものである。

[0012] 前記水性ポリウレタン(A)は、水性媒体中に溶解又は分散するポリウレタンであればよく、中でもカルボキシル基及び／又は水酸基を有するポリウレタンが好ましい。この水性ポリウレタン(A)のうち、水酸基を有するポリウレタンの製造方法としては、例えば、過剰量のポリオール及び／又はグリコールとポリイソシアネートとを反応させて末端に水酸基を有するポリウレタンを得る方法、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマーに2-アミノエタノール、2-アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール、アミノフェノール等を反応させて水酸基を有するポリウレタンを得る方法等が挙げられる。一方、カルボキシル基を有するポリウレタンの製造方法としては、例えば、カルボキシル基を有する化合物を原料としてウレタン化反応の際に使用する方法が挙げられる。

[0013] 前記水性ポリウレタン(A)の原料として用いるポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエン系等のポリオレフィンポリオールなどが挙げられる。これらの中でも、耐久性が優れていることから、ポリカーボネートポリオールが好ましい。また、カルボキシル基を有するポリウレタンの原料として用いるカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、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、2, 2'-ジメチロール酪酸、2, 2'-ジメチロール吉草酸等が挙げられる。これらの中でも、2, 2'-ジメ

チロールプロピオン酸が好ましい。

[0014] 上記の製造方法により得られる前記水性ポリウレタン（Ａ）の中でも、ポリカーボネートポリオールを原料として用いたポリカーボネート系水性ポリウレタンは、塗膜強度が高いことから好ましい。また、前記水性ポリウレタン（Ａ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0015] 前記水性ポリエステル（Ｂ）は、水性媒体中に溶解又は分散するポリエステルであればよく、水分散ポリエステル樹脂が好ましい。水分散ポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂に親水性基を導入することで水分散性を付与したもので、市販品としては、例えば、東洋紡績株式会社の「バイロナール」シリーズ等が挙げられる。

[0016] 前記水性ポリエステル（Ｂ）の数平均分子量（ M_n ）は、５，０００～５００，０００の範囲が好ましく、１０，０００～３００，０００の範囲がより好ましく、１５０，０００～２５０，０００の範囲がさらに好ましい。また、水性ポリエステルのガラス転移温度（以下、「 T_g 」と略記する。）は、－３０～１３０℃の範囲が好ましく、－２０～１００℃の範囲がより好ましく、－１０～８０℃の範囲がさらに好ましい。前記水性ポリエステル（Ｂ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0017] 前記水性アクリル樹脂（Ｃ）は、水性媒体中に溶解又は分散するアクリル樹脂であればよく、アクリル単量体を主原料として、乳化剤を用いて水性媒体中で重合を行う乳化重合で製造した水性アクリル樹脂エマルジョン、カルボキシル基を有するアクリル単量体を用いて、有機溶剤中で重合を行った後、カルボキシル基を塩基で中和し、水性媒体中に分散した自己乳化型水性アクリル樹脂などが挙げられる。

[0018] 前記水性アクリル樹脂（Ｃ）として、水性ポリウレタンで変性されたウレタン変性水性アクリル樹脂、シラン化合物で変性された水性シリコンアクリル樹脂等の各種変性アクリル樹脂も用いることができる。前記水性アクリル樹脂（Ｃ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

[0019] 上記の水性ポリウレタン（Ａ）、水性ポリエステル（Ｂ）及び水性アクリ

ル樹脂（C）の配合量は、マット感を向上させ、塗膜強度を十分なものにできることから、水性ポリウレタン（A）100質量部に対して、水性ポリエステル（B）及び水性アクリル樹脂（C）の合計が5～60質量部の範囲が好ましく、10～50質量部の範囲がより好ましく、20～45質量部の範囲がさらに好ましい。

[0020] 前記マット剤（D）としては、例えば、シリカ粒子、有機ビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、タルク、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、カオリン、雲母、アスベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、アルミナシリケート等が挙げられる。

[0021] 前記シリカ粒子としては、乾式シリカ、湿式シリカ等が挙げられる。これらの中でも、散乱効果が高く光沢値の調整範囲が広くなることから、乾式シリカが好ましい。また、組成物中に分散しやすくなることから、有機化合物で表面修飾した乾式シリカがより好ましい。これらシリカ粒子の平均粒子径としては、2～14 μm の範囲が好ましく、3～12 μm の範囲がより好ましい。

[0022] 前記シリカ粒子の使用量としては、所望のマット調の意匠が得られる光沢値が達成できることから、前記水性ポリウレタン（A）、水性ポリエステル（B）及び水性アクリル樹脂（C）の合計樹脂分100質量部に対して、0.1～40質量部の範囲が好ましく、10～30質量部の範囲がより好ましい。

[0023] 前記有機ビーズとしては、例えば、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、シリコンビーズ、オレフィンビーズ等が挙げられる。

[0024] 上記のマット剤（D）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0025] 前記架橋剤（E）としては、オキサゾリン、カルボジイミド、ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート、エポキシ、ポリシロキサン、アジリジン、アルキル化メラミン等の尿素樹脂系架橋剤、ヒドラジド系架橋剤などが挙げられる。これらの中でも、架橋性能と安全性の面から、カルボジイミド

が好ましい。また、これらの架橋剤（E）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。前記架橋剤（E）の使用量としては、塗膜強度の観点から、前記水性ポリウレタン（A）、水性ポリエステル（B）及び水性アクリル樹脂（C）の合計樹脂分100質量部に対して、0.5～30質量部の範囲が好ましく、2～25質量部の範囲がより好ましい。

[0026] 本発明の水性表面処理剤には、上記の水性ポリウレタン（A）、水性ポリエステル（B）、水性アクリル樹脂（C）、マット剤（D）及び架橋剤（E）以外に、ポリオレフィンワックス（F）を配合することができる。

[0027] 前記ポリオレフィンワックス（F）の中でも、塗膜にアルコール等の溶剤が接触してもその痕（溶剤痕）が残りにくく、耐溶剤性が向上することから、その溶融範囲が140～180℃であるものが好ましく、145～175℃であるものがより好ましく、150～170℃であるものがさらに好ましい。このようなポリオレフィンワックス（F）としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。これらのポリオレフィンワックス（F）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。なお、本発明において、ポリオレフィンワックス（F）として、2種以上のものを併用した場合、その溶融範囲は、混合物での溶融範囲とする。また、溶融範囲は、JIS試験方法K0064-1992に準拠して測定したものである。

[0028] 上記のポリオレフィンワックス（F）の中でも、ポリプロピレンワックスを主成分としたものが、溶剤痕を低減できることから好ましい。また、前記ポリオレフィンワックス（F）の使用量としては、溶剤痕の低減効果と塗膜強度を高めることができるから、前記水性ポリウレタン（A）、水性ポリエステル（B）及び水性アクリル樹脂（C）の合計樹脂分100質量部に対して、0.1～20質量部の範囲が好ましく、3～15質量部の範囲がより好ましい。

[0029] 本発明の水性表面処理剤には、上記の成分（A）～（F）以外に、各種界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、粘弾性調整剤、消泡剤、湿潤剤、分散剤

、防腐剤、膜形成剤、可塑剤、浸透剤、香料、殺菌剤、殺ダニ剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、顔料（例えば、チタン白、ベンガラ、フタロシアニン、カーボンブラック、パーマネントイエロー等）等の添加剤を配合しても構わない。

[0030] 本発明の物品は、本発明の水性表面処理剤の塗膜を有するものである。また、物品としては、例えば、家電製品（冷蔵庫、洗濯機、エアコン、テレビ等）の筐体、電子機器（パソコン、携帯電話、スマートフォン等）の筐体、楽器（ピアノ、エレクトーン、電子楽器等）の材料；自動車又は鉄道車両の内装材（インスツルメントパネル、ドアトリム、ヘッドライニング、トノーカバー等）、建材又は家具材（壁紙、合板用化粧シート、鋼板用化粧シート、椅子貼り用レザー等）、包装材料（ラッピングフィルム等）などのプラスチック成形品；木質材料（合板、集成材、単層積層材等）；セラミック材料（内装タイル、煉瓦等）；が挙げられる。スポーツ（スキー、アーチェリー、ゴルフ、テニス等）用具材料；履物材料（靴の甲材、底、芯材、ヒール、トップリフト、中敷等）；金属材料（鉄、銅、亜鉛、アルミニウム等）などが挙げられる。これらの物品の中でも、本発明の水性表面処理剤は、プラスチック成形品に好適に用いることができ、そのプラスチック成形品の中でも、ＴＰＯレザー、ＴＰＯシートに用いることが好ましい。

実施例

[0031] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[0032] （実施例１）

水性ポリウレタン（ＤＩＣ株式会社製「ハイドラン ＷＬＳ－２１０」、ポリカーボネート系水性ポリウレタン、不揮発分：３５質量％）４９質量部（水性ポリウレタンとして１７．１５質量部）、水性ポリエステル（東洋紡績株式会社製「バイロナール ＭＤ－１１００」、水分散ポリエステル樹脂、数平均分子量：２万、Ｔｇ：４０℃、不揮発分：３０質量％）１５．３質量部（水性ポリエステルとして４．５９質量部）、架橋剤（日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライト Ｅ－０４」、カルボジイミド系架橋剤）４．

2質量部、マット剤（エボニックデグサ社製「ACEMAT T 3300」、乾式法で製造され表面を有機処理されたシリカ粒子、平均粒子径：9.5 μm ）4質量部、ポリプロピレンワックス（Micro Powders社製「MICROMATTE 1213UVW」；溶融範囲150～156℃）1.4質量部、ノニオン系界面活性剤（第一工業製薬株式会社製「ノイゲン EA-157」）0.1質量部、フッ素系界面活性剤（DIC株式会社製「メガファック F-444」）0.1質量部、粘弾性調整剤（サンノブコ株式会社製「SNシックナー 612NC」）0.9質量部及びイオン交換水25質量部を均一に混合して、水性表面処理剤（1）を得た。

[0033] [評価用サンプルの作製]

上記で得られた水性表面処理剤（1）をバーコーターNo. 14を用いてTPOシート（厚さ0.4mm）上に塗工した後、120℃で1分間乾燥して評価用サンプルを得た。

[0034] [真空成形品の作製]

上記で得られた評価用サンプルを真空成形機（成光産業株式会社製「真空成形機 フォーミング300X」）を用いて、面積比で350%になるように真空成形を行い、真空成形品を得た。

[0035] [光沢値の測定]

上記で得られた評価用サンプルの水性表面処理剤の塗膜表面について、真空成形前及び真空成形後の60°光沢値を、それぞれ光沢計（コニカミノルタオプティクス株式会社製「GM-268Plus」）を用いて測定した。

[0036] [成形加工性の評価]

上記で測定した真空成形前後の水性表面処理剤の塗膜表面の60°光沢値の変化率を算出し、下記の基準にしたがって成形加工性を評価した。なお、60°光沢値の変化率は、下記式（1）により算出した。

A：変化率が50%未満である。

B：変化率が50%以上100%未満である。

C：変化率が100%以上である。

[0037] [数1]

$$\text{変化率(\%)} = \frac{(\text{真空成形後の } 60^\circ\text{光沢値}) - (\text{真空成形前の } 60^\circ\text{光沢値})}{(\text{真空成形前の } 60^\circ\text{光沢値})} \times 100$$

[0038] (実施例2)

実施例1で用いた水性ポリエステルを水性ポリエステル（東洋紡績株式会社製「バイロナル MD-1200」、水分散ポリエステル樹脂、数平均分子量：1.5万、T_g：67℃、不揮発分：34質量%）13.5質量部（水性ポリエステルとして4.59質量部）に、イオン交換水の配合量を26.8質量部に変更した以外は実施例1と同様に行い、水性表面処理剤（2）を得た。

[0039] (実施例3)

実施例1で用いた水性ポリエステルを水性ポリエステル（東洋紡績株式会社製「バイロナル MD-1480」、水分散ポリエステル樹脂、数平均分子量：1.5万、T_g：20℃、不揮発分：25質量%）18.4質量部（水性ポリエステルとして4.6質量部）に、イオン交換水の配合量を21.9質量部に変更した以外は実施例1と同様に行い、水性表面処理剤（3）を得た。

[0040] (実施例4)

実施例1で用いた水性ポリエステルを水性ポリエステル（東洋紡績株式会社製「バイロナル MD-1930」、水分散ポリエステル樹脂、数平均分子量：2万、T_g：-10℃、不揮発分：31質量%）14.8質量部（水性ポリエステルとして4.59質量部）に、イオン交換水の配合量を25.5質量部に変更した以外は実施例1と同様に行い、水性表面処理剤（4）を得た。

[0041] (実施例5)

実施例1で用いた水性ポリエステルを水性アクリル樹脂（東亜合成株式会社製「シーラス PC-751」、水性シリコンアクリル樹脂、不揮発分：45質量%）15.3質量部（水性アクリル樹脂として7.02質量部）に

、イオン交換水の配合量を25質量部に変更した以外は実施例1と同様に行い、水性表面処理剤(5)を得た。

[0042] (実施例6)

実施例1で用いた水性ポリエステルを水性アクリル樹脂(DIC株式会社製「ボンコート HY-364」、ウレタン変性水性アクリル樹脂、不揮発分：45質量%)10.2質量部(水性アクリル樹脂として4.59質量部)に、イオン交換水の配合量を30.1質量部に変更した以外は実施例1と同様に行い、水性表面処理剤(6)を得た。

[0043] (実施例7)

実施例1で用いた水性ポリエステルを水性アクリル樹脂(DIC株式会社製「ボンコート VF-1040」、水性アクリル樹脂エマルジョン、不揮発分：50質量%)9.2質量部(水性アクリル樹脂として4.6質量部)に、イオン交換水の配合量を31.1質量部に変更した以外は実施例1と同様に行い、水性表面処理剤(7)を得た。

[0044] (比較例1)

水性ポリウレタン(DIC株式会社製「ハイドラン WLS-210」、ポリカーボネート系水性ポリウレタン、不揮発分：35質量%)60.9質量部(水性ポリウレタンとして21.3質量部)、架橋剤(日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライト E-04」、カルボジイミド系架橋剤)4.2質量部、マット剤(エボニックデグサ社製「ACEMAT T 3300」、乾式法で製造され表面を有機処理されたシリカ粒子、平均粒子径：9.5 μ m)4質量部、ポリプロピレンワックス(Micro Powders社製「MICROMATTE 1213UVW」；溶融範囲150~156℃)1.4質量部、ノニオン系界面活性剤(第一工業製薬株式会社製「ノイゲン EA-157」)0.1質量部、フッ素系界面活性剤(DIC株式会社製「メガファック F-444」)0.1質量部、粘弾性調整剤(サンノブコ株式会社製「SNシックナー 612NC」)0.9質量部及びイオン交換水28.4質量部を均一に混合して、水性表面処理剤(R1)を得た。

[0045] 上記の実施例 2 ～ 7 及び比較例 1 で得られた水性表面処理剤 (2) ～ (7) 及び (R1) について、実施例 1 と同様に行い、60° 光沢値の測定及び成形性の評価を行った。

[0046] 上記の実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 で得られた水性表面処理剤 (1) ～ (7) 及び (R1) の配合組成、60° 光沢値の測定及び成形性の評価結果を表 1 に示す。

[0047] [表1]

表 1			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1
水性表面処理剤			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(R1)
配合組成 (質量部)	水性ポリウレタン(A)	ハイドラン WLS-210	49	49	49	49	49	49	49	609
	水性ポリエステル(B)	バイロナール MD-1100	15.3							
		バイロナール MD-1200		13.5						
		バイロナール MD-1480			18.4					
		バイロナール MD-1930				14.8				
	水性アクリル樹脂(C)	シーラス PC-751					15.3			
		ボンコート HY-364						10.2		
		ボンコート VF-1040							9.2	
	架橋剤(C)	カルボジライト E-04	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	マツト剤(D)	ACEMATTE 3300	4	4	4	4	4	4	4	4
	ポリオレフィンワックス(F)	MICROMATTE 1213UVW	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	その他の配合物	ノイゲン EA-157	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		メガファック F-444	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		SN シックナー 612NC	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
		イオン交換水	25	26.8	21.9	25.5	25	30.1	31.1	28.4
合 計			100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	60° 光沢値	真空成形前	0.7	0.9	0.7	0.8	1.9	1	0.8	0.9
		真空成形後	1.1	1.2	1.1	1.2	1.5	1.2	1	7.3
	60° 光沢値の変化率(%)		57	33	57	50	-21	20	25	711
	成形加工性		B	A	B	B	A	A	A	C

[0048] 表 1 に示した結果から、本発明の水性表面処理剤である実施例 1 ～ 7 の水性表面処理剤 (1) ～ (7) は、60° 光沢値の変化率が 57% 以下と変化が少なく、延伸を伴う成形加工を行っても、塗膜表面のマット感の変化が少なく成形加工性が良好であることが分かった。

[0049] 一方、比較例 1 は、本発明では水性ポリウレタン (A) とともに併用する

水性ポリエステル（B）又は水性アクリル樹脂（C）を配合しなかった例であるが、60° 光沢値の変化率が711%と変化が非常に大きく、成形加工性が不十分であることが分かった。

請求の範囲

- [請求項1] 水性ポリウレタン（A）と、水性ポリエステル（B）又は水性アクリル樹脂（C）と、マット剤（D）と、架橋剤（E）とを含有することを特徴とする水性表面処理剤。
- [請求項2] 前記水性ポリウレタン（A）が、ポリカーボネート系水性ポリウレタンである請求項1記載の水性表面処理剤。
- [請求項3] 前記架橋剤（E）が、カルボジイミドである請求項1又は2記載の水性表面処理剤。
- [請求項4] さらに、ポリオレフィンワックス（F）を含有する請求項1～3のいずれか1項記載の水性表面処理剤。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項記載の水性表面処理剤の塗膜を有することを特徴とする物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D175/04(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D167/00(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)

C09D175/04, B32B27/00, C09D7/12, C09D133/00, C09D167/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-262248 A (Seikoh Chemicals Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraphs [0018], [0019], [0022]; examples (Family: none)	1-3, 5 1-5
Y	JP 2013-507511 A (Bayer MaterialScience AG.), 04 March 2013 (04.03.2013), claims; paragraphs [0026], [0046], [0047], [0056]; examples & US 2012/0259063 A1 & EP 2488563 A1 & WO 2011/045420 A1 & DE 102009049630 A & CN 102741307 A & KR 10-2012-0104541 A	1-5

☒ 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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 May, 2014 (28.05.14)

Date of mailing of the international search report
10 June, 2014 (10.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057284

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 2011-140542 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 July 2011 (21.07.2011), claim 1; paragraphs [0047], [0059]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2000-289171 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 October 2000 (17.10.2000), paragraph [0016] (Family: none)	1-5
A	JP 2000-238183 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims; paragraphs [0033] to [0034] (Family: none)	1-5
A	US 2004/0063844 A1 (JANSSON, SHUPE & MUNFGER, LTD.), 01 April 2004 (01.04.2004), claims (Family: none)	1-5
P, A	JP 2014-070128 A (DIC Corp.), 21 April 2014 (21.04.2014), claims; paragraphs [0013], [0017] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D175/04(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/00(2006.01)i, C09D167/00(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（I P C））

Int.Cl. C09D175/04, B32B27/00, C09D7/12, C09D133/00, C09D167/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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
X Y	JP 2007-262248 A（セイコー化成株式会社）2007.10.11, 特許請求の範囲、[0018]、[0019]、[0022]、実施例（ファミリーなし）	1-3, 5 1-5
Y	JP 2013-507511 A（バイエル・マテリアルサイエンス・アクチュンゲゼルシャフト）2013.03.04, 特許請求の範囲、[0026]、[0046]、[0047]、[0056]、実施例 & US 2012/0259063 A1 & EP 2488563 A1 & WO 2011/045420 A1 & DE 102009049630 A & CN 102741307 A & KR 10-2012-0104541 A	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

2 8 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

岩田 行剛

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

2 9 3 1

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
Y	JP 2011-140542 A (東洋紡績株式会社) 2011.07.21, 請求項 1、 [0047]、[0059]、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-289171 A (東洋紡績株式会社) 2000.10.17, [0016] (ファ ミリーなし)	1-5
A	JP 2000-238183 A (三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 2000.09.05, 特許請求の範囲、[0033]-[0034] (ファミリーなし)	1-5
A	US 2004/0063844 A1 (JANSSON, SHUPE & MUNFGER, LTD) 2004.04.01, CLAIMS (No Family)	1-5
P, A	JP 2014-070128 A (DIC 株式会社) 2014.04.21, 特許請求の範囲、 [0013]、[0017] (ファミリーなし)	1-5