

(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
2020年6月25日(25.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/129670 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 7/04 (2020.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) *C09D 123/00* (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047587

(22) 国際出願日: 2019年12月5日(05.12.2019)

(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 2018-239602 2018年12月21日(21.12.2018) 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番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 盛緒(SATOU Morio); 〒4850825
愛知県小牧市大字下末字流151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151番地の1 D I C 株式会社 小牧工場内 Aichi (JP). 中庄谷 隆典(NAKASYOUYA Takanori); 〒4850825 愛知県小牧市大字下末字流151番地の1 D I C 株式会社 小牧工場内 Aichi (JP). 千々和 宏之(CHIJIWA Hiroyuki); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 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, 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, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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: URETHANE RESIN COMPOSITION, SURFACE TREATMENT AGENT, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: ウレタン樹脂組成物、表面処理剤、及び、物品

(57) Abstract: The present invention provides a urethane resin composition characterized by comprising a urethane resin (A), an olefin resin (B), water (C), and a carbodiimide compound (D) having a carbodiimide equivalent of 340 or higher. The present invention further provides a surface treatment agent characterized by comprising the urethane resin composition. The present invention furthermore provides an article characterized by including a layer formed from the surface treatment agent. The urethane resin (A) has a urethane bond content preferably in the range of 980-4,000 mmol/kg. The urethane resin (A) has a urea bond content preferably in the range of 315-850 mmol/kg.

(57) 要約: 本発明は、ウレタン樹脂(A)と、オレフィン樹脂(B)と、水(C)と、カルボジイミド当量が340以上のカルボジイミド化合物(D)とを含有することを特徴とするウレタン樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、前記ウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする表面処理剤を提供するものである。また、本発明は、前記表面処理剤により形成された層を有することを特徴とする物品を提供するものである。前記ウレタン樹脂(A)のウレタン結合の含有量としては、980~4,000 mmol/kgの範囲が好ましい。前記ウレタン樹脂(A)のウレア結合の含有量としては、315~850 mmol/kgの範囲であることが好ましい。

WO 2020/129670 A1

明 細 書

発明の名称：ウレタン樹脂組成物、表面処理剤、及び、物品
技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン樹脂組成物、表面処理剤、及び、表面処理剤による層を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 自動車内装レザー用シートの製造工程においては、その表面に耐薬品性および意匠性付与の観点から、表面処理剤により仕上げがなされている。従来の表面処理剤に用いられる材料は、有機溶剤を含んだ溶剤系樹脂組成物が主流であったが、近年の環境規制の高まりを受け、有機溶剤を実質的に含まない水性表面処理剤の開発が進められている。

[0003] 前記水性表面処理剤としては、例えば、水を含有する２種類のウレタン樹脂組成物を塗り重ねる方法が開示されている（例えば、特許文献１を参照）。係る方法では、下地との密着性、耐摩耗性に優れるものの、耐エタノール性が不十分であった。

[0004] このように、表面処理剤を水性化すると、従来の溶剤系樹脂組成物に比べ、耐薬品性が劣り、とりわけ耐エタノール性に劣るとの指摘がなされていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：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

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、水を含有するウレタン樹脂組成物において、耐エタノール性に優れるウレタン樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、ウレタン樹脂（Ａ）と、オレフィン樹脂（Ｂ）と、水（Ｃ）と

、カルボジイミド当量が340以上のカルボジイミド化合物（D）とを含有することを特徴とするウレタン樹脂組成物を提供するものである。

[0008] また、本発明は、前記ウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする表面処理剤、及び、その表面処理剤により形成された層を有することを特徴とする物品を提供するものである。

発明の効果

[0009] 本発明のウレタン樹脂組成物は、耐エタノール性に優れるものである。また、本発明のウレタン樹脂組成物は、水を含有するものであり、環境に優しい材料である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のウレタン樹脂組成物は、ウレタン樹脂（A）と、オレフィン樹脂（B）と、水（C）と、特定のカルボジイミド化合物（D）とを含有するものである。

[0011] 前記ウレタン樹脂（A）は、水（C）に分散し得るものであり、例えば、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基等の親水性基を有するウレタン樹脂；乳化剤で強制的に水（B）中に分散したウレタン樹脂などを用いることができる。これらのウレタン樹脂（A）は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0012] 前記アニオン性基を有するウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、カルボキシ基を有する化合物及びスルホン基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を原料として用いる方法が挙げられる。

[0013] 前記カルボキシ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-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-吉草酸等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0014] 前記スルホン基を有する化合物としては、例えば、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、2, 6-ジアミノベンゼンスルホン酸、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル

スルホン酸等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0015] 前記カルボキシル基及びスルホニル基は、樹脂組成物中で、一部又は全部が塩基性化合物に中和されていてもよい。前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン；モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン；ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム等を含む金属塩基化合物などを用いることができる。

[0016] 前記カチオン性基を有するウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、アミノ基を有する化合物の1種又は2種以上を原料として用いる方法が挙げられる。

[0017] 前記アミノ基を有する化合物としては、例えば、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン等の1級及び2級アミノ基を有する化合物；N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン、N-メチルジアミノエチルアミン、N-エチルジアミノエチルアミン等のN-アルキルジアミノアルキルアミンなどの3級アミノ基を有する化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0018] 前記ノニオン性基を有するウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、オキシエチレン構造を有する化合物の1種又は2種以上を原料として用いる方法が挙げられる。

[0019] 前記オキシエチレン構造を有する化合物としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレングリコール等のオキシエチレン構造を有するポリエーテルポリオールを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0020] 以上の親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料の使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、耐候性、及び、耐加水分

解性が得られる点から、ウレタン樹脂（A）の原料中0.1～15質量%の範囲であることが好ましく、1～10質量%の範囲がより好ましく、1.5～7質量%の範囲が更に好ましい。

[0021] 前記強制的に水（C）中に分散するウレタン樹脂を得る際に用いることができる乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体等のノニオン性乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン性乳化剤；アルキルアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等のカチオン性乳化剤などを用いることができる。これらの乳化剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0022] 前記ウレタン樹脂（A）としては、具体的には、例えば、前記した親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、ポリイソシアネート（a1）、ポリオール（a2）、及び、鎖伸長剤（a3）の反応物を用いることができる。これらの反応は公知のウレタン化反応を用いることができる。

[0023] 前記ポリイソシアネート（a1）としては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダ

イマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0024] 前記ポリイソシアネート（a1）としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、脂環式ポリイソシアネートを用いることが好ましく、少なくともイソシアネート基の窒素原子がシクロヘキサン環と直接連結した構造を1つ以上有するポリイソシアネートを用いることがより好ましく、イソホロンジイソシアネート及び／又はジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いることが更に好ましい。また、脂環式ポリイソシアネートの使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ポリイソシアネート（a1）中30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

[0025] また、本発明のウレタン樹脂組成物が表面処理剤として使用される際に、より一層の耐光性が求められる場合には、前記ポリイソシアネート（a1）として、前記脂環式ポリイソシアネートと脂肪族ポリイソシアネートとを併用することが好ましく、前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いることが好ましい。この際のポリイソシアネート（a1）中の前記脂環式ポリイソシアネートの含有量としては、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

[0026] 前記ポリイソシアネート（a1）の使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ウレタン樹脂（A）の原料中5～50質量%の範囲であることが好ましく、15～40質量%の範囲がより好ましく、20～37質量%の範囲が更に好ましい。

[0027] 前記ポリオール（a2）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、ポリアクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール等を用いることができる。これらのポリオール

ールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ポリカーボネートポリオールを用いることが好ましい。

[0028] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステル及び／又はホスゲンと、水酸基を2個以上有する化合物との反応物を用いることができる。

[0029] 前記炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0030] 前記水酸基を2個以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、3-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、グリセリン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタンジオール、及び、1, 10-デカンジオールからなる群から選ばれる1種以上の化合物を用いることが好ましく、1, 6-ヘキサジオールがより好ましい。

- [0031] 前記ポリカーボネートポリオールの使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ポリオール（a 2）中 85 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上がより好ましく、95 質量%以上が更に好ましい。
- [0032] 前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量としては、より一層優れた耐薬品性、機械的強度、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、100～100,000の範囲であることが好ましく、150～10,000の範囲より好ましく、200～2,500の範囲が更に好ましい。なお、前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を示す。
- [0033] 前記ポリカーボネートポリオール以外の前記ポリオール（a 2）の数平均分子量としては、より一層優れた耐候性が得られる点から、500～100,000の範囲であることが好ましく、700～50,000の範囲より好ましく、800～10,000の範囲が更に好ましい。なお、前記ポリオール（a 2）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を示す。
- [0034] 前記ポリオール（a 2）の使用量としては、ウレタン樹脂（A）の原料中 30～80 質量%の範囲であることが好ましく、40～75 質量%の範囲がより好ましく、50～70 質量%の範囲が更に好ましい。
- [0035] 前記鎖伸長剤（a 3）としては、例えば、数平均分子量が50～450の範囲のもの（前記ポリカーボネートポリオールを除く。）であり、具体的には、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、ヒドラジン等のアミノ基を有する鎖伸長剤；エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、

プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリメチロールプロパン等の水酸基を有する鎖伸長剤などを用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0036] 前記鎖伸長剤(a 3)としては、前記した中でも、より一層優れた耐薬品性、機械的強度、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、アミノ基を有する鎖伸長剤を用いることが好ましく、ピペラジン及び／又はヒドラジンがより好ましく、ピペラジン及びヒドラジンの合計量としては、前記鎖伸長剤(a 3)中30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましい。また、前記鎖伸長剤(a 3)としては、平均官能基数が3未満であることが好ましく、2.5未満がより好ましい。また、

[0037] 前記鎖伸長剤(a 3)の使用量としては、より一層優れた耐薬品性、機械的強度、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ウレタン樹脂(A)の原料中0.5～10質量%の範囲であることが好ましく、0.7～5質量%の範囲がより好ましく、0.9～2.3の範囲が更に好ましい。

[0038] 前記ウレタン樹脂(A)の製造方法としては、例えば、前記ポリイソシアネート(a 1)と前記ポリオール(a 2)と前記親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料を反応させることによって、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、次いで、前記ウレタンプレポリマーと、前記鎖伸長剤(a 3)とを反応させることによって製造する方法；前記ポリイソシアネート(a 1)、前記ポリオール(a 2)、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、及び、前記鎖伸長剤(a 3)を一括に仕込み反応させる方法等が挙げられる。これらの反応は、例えば50～100℃で3～10時間行うことが挙げられる。

- [0039] 前記親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料が有する水酸基、前記ポリオール（a 2）が有する水酸基、及び、前記鎖伸長剤（a 3）が有する水酸基及びアミノ基の合計と、前記ポリイソシアネート（a 1）が有するイソシアネート基とのモル比〔（イソシアネート基）／（水酸基及びアミノ基）〕としては、0.8～1.2の範囲であることが好ましく、0.9～1.1の範囲であることがより好ましい。
- [0040] 前記ウレタン樹脂（A）を製造する際には、前記ウレタン樹脂（A）に残存するイソシアネート基を失活させることが好ましい。前記イソシアネート基を失活させる場合には、メタノール等の水酸基を1個有するアルコールを用いることが好ましい。前記アルコールの使用量としては、ウレタン樹脂（A）100質量部に対し、0.001～10質量部の範囲であることが好ましい。
- [0041] また、前記ウレタン樹脂（A）を製造する際には、有機溶剤を用いてもよい。前記有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル化合物；アセトニトリル等のニトリル化合物；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド化合物などを用いることができる。これらの有機溶媒は単独で用いても2種以上を併用してもよい。なお、前記有機溶剤は、蒸留法等によって最終的には除去されることが好ましい。
- [0042] 前記ウレタン樹脂（A）のウレタン結合の含有量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、980～4,000 mmol/kgの範囲が好ましく、1,000～3,500 mmol/kgの範囲がより好ましく、1,100～3,000 mmol/kgの範囲が更に好ましく、1,150～2,500 mmol/kgの範囲が更に好ましい。なお、前記ウレタン樹脂（A）のウレタン結合の含有量は、前記ポリイソシアネート（a 1）、ポリオール（a 2）、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、および、鎖伸長剤（a 3）の仕込み量から

算出される値を示す。

[0043] 前記ウレタン樹脂（A）のウレア結合の含有量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、 $315 \sim 850 \text{ mmol/kg}$ の範囲であることが好ましく、 $350 \sim 830 \text{ mmol/kg}$ の範囲がより好ましく、 $400 \sim 800 \text{ mmol/kg}$ の範囲が更に好ましく、 $410 \sim 770 \text{ mmol/kg}$ の範囲が更に好ましい。なお、なお、前記ウレタン樹脂（A）のウレア結合の含有量は、前記ポリイソシアネート（a1）、ポリオール（a2）、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、および、鎖伸長剤（a3）の仕込み量から算出される値を示す。

[0044] 前記ウレタン樹脂（A）の脂環構造の含有量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、 $500 \sim 3,000 \text{ mmol/kg}$ の範囲であることが好ましく、 $600 \sim 2,900 \text{ mmol/kg}$ の範囲がより好ましく、 $700 \sim 2,700 \text{ mmol/kg}$ の範囲が更に好ましい。なお、なお、前記ウレタン樹脂（A）の脂環構造の含有量は、前記ポリイソシアネート（a1）、ポリオール（a2）、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、および、鎖伸長剤（a3）の仕込み量から算出される値を示す。

[0045] 前記ウレタン樹脂（A）の含有率としては、塗工性、作業性および保存安定性の点から、ウレタン樹脂組成物中 $3 \sim 50$ 質量%の範囲であることが好ましく、 $5 \sim 30$ 質量%の範囲がより好ましい。

[0046] 前記オレフィン樹脂（B）は、下地との密着性を向上する目的で使用するものである。前記オレフィン樹脂（B）としては、例えば、ポリオレフィン化合物を重合したポリオレフィン；天然ゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、合成イソプロピレングム；これらの変性物などを用いることができる。これらのオレフィン樹脂は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0047] 前記ポリオレフィン化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1

ーノネン等のものを用いることができる。また、これらのオレフィン化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記ポリオレフィン、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

[0048] 前記ポリオレフィンの変性物としては、例えば、水酸基で変性したポリオレフィン、酸変性したポリオレフィン、アミノ基で変性したポリオレフィン等を用いることができる。これらのポリオレフィン、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、酸変性したポリオレフィンを用いることが、下地密着性（特に、熱可塑性オレフィン樹脂（TPO）レザーに対する）をより一層向上できる点から好ましい。

[0049] 前記酸変性したポリオレフィンとしては、例えば、ポリオレフィンを塩素化せずに酸変性したものを用いることができる。前記酸変性には、不飽和カルボン酸又はその無水物を用いて、ポリオレフィンと反応させる方法が好ましい。前記不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、アコニット酸、クロトン酸；これらの無水物等；不飽和カルボン酸のハーフエステル、ハーフアミド等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、及び、無水マレイン酸からなる群より選ばれる1種以上を用いることが好ましい。

[0050] また、前記酸変性したポリオレフィンとしては、水への分散性に優れる点から、ポリエーテル鎖を有しているものを用いることが好ましく、前記ポリエーテル鎖としては、ポリエチレン鎖、及び／又は、ポリプロピレン鎖が好ましく、ポリエチレン鎖がより好ましい。

[0051] 前記オレフィン樹脂（B）の重量平均分子量としては、より一層優れた下地密着性（特に、TPOレザー）が得られる点から、10,000～500,000の範囲であることが好ましく、20,000～200,000の範囲がより好ましい。なお、前記オレフィン樹脂（B）の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（GPC）法により測

定した値を示す。

- [0052] 前記オレフィン樹脂（B）の含有率としては、より一層優れた下地密着性（特に、TPOレザー）が得られる点から、0.01～10質量%の範囲であることが好ましく、0.1～7質量%の範囲がより好ましい。
- [0053] また、前記ウレタン樹脂（A）（＝固形分）100質量部に対する、前記オレフィン樹脂（B）の使用量としては、1～60質量部の範囲であることが好ましく、2～50質量部の範囲がより好ましい。
- [0054] 前記水（C）としては、イオン交換水、蒸留水等を用いることができる。前記水（C）の含有率としては、ウレタン樹脂組成物の塗工性、作業性および保存安定性の点から、ウレタン樹脂組成物中30～95質量%の範囲であることが好ましく、50～90質量%の範囲がより好ましい。
- [0055] 前記カルボジイミド化合物（D）は、優れた耐エタノール性を得るうえで、カルボジイミド当量が340以上のものを用いることが必須である。前記カルボジイミド化合物（D）のカルボジイミド当量としては、より一層優れた耐エタノール性が得られる点から、360～1,000の範囲であることが好ましい。なお、前カルボジイミド基1molあたりの化学式量を示す。
- [0056] 前記カルボジイミド化合物（D）としては、具体的には、例えば、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-N'-エチルカルボジイミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-N'-エチルカルボジイミドメチオジド、N-tert-ブチル-N'-エチルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-(2-モルホリノエチル)カルボジイミドメソポートルエンシルホネート、N, N'-ジ-tert-ブチルカルボジイミド、N, N'-ジ-ポートリルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物；カルボジイミド化触媒の存在下でポリイソシアネートの公知の縮合反応により得られるカルボジイミド化合物；ポリイソシアネート及びポリアルキレンオキサイドを原料とするカルボジイミド化合物などを用いることができる。これ

らのカルボジイミド化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0057] 前記好ましいカルボジイミド化合物(D)は、例えば、日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトSV-02」、「カルボジライトV-10」、「カルボジライトSW-12G」、「カルボジライトE-02」、「カルボジライトE-03A」、「カルボジライトE-05」等を市販品として入手することができる。

[0058] 前記カルボジイミド化合物(D)の含有率としては、より一層優れた耐エタノール性が得られる点から、0.01~20質量%の範囲であることが好ましく、0.1~10質量%の範囲がより好ましく、0.2~5質量%の範囲が更に好ましい。

[0059] また、前記ウレタン樹脂(A)(=固形分)100質量部に対する、前記カルボジイミド化合物(D)の使用量としては、1~40質量部の範囲であることが好ましく、2~35質量部の範囲がより好ましい。

[0060] 本発明のウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂(A)、オレフィン樹脂(B)、水(C)、及び、カルボジイミド化合物(D)を必須成分として含有するが、必要に応じてその他の添加剤を用いてもよい。

[0061] 前記その他の添加剤としては、例えば、フィラー(E)、乳化剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、粘弾性調整剤、消泡剤、湿潤剤、分散剤、防腐剤、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)等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0062] 前記その他の添加剤としては、本発明のウレタン樹脂組成物が表面処理剤として使用される場合、その塗膜にマット感が必要な用途において使用される場合には、フィラー(E)を含有することが好ましい。

[0063] 前記フィラー(E)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を用いることができる。これらのフィラーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0064] 前記シリカ粒子としては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ等を用いることができる。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。これらシリカ粒子の平均粒子径としては、 $2 \sim 14 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $3 \sim 12 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、前記シリカ粒子の平均粒子径は、粒度分布測定結果の積算粒子量曲線において、その積算量が50%を占めるときの粒子径（粒度分布におけるD50での粒子径）を示す。

[0065] 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を用いることができる。

[0066] 前記フィラー（E）を用いる場合の使用量は、付与するマット感に応じて適宜決定することができるが、例えば、ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、0.1～30質量部の範囲であることが好ましく、1～10質量部の範囲がより好ましい。

[0067] 以上、本発明のウレタン樹脂組成物は、優れた耐エタノール性が得られるものである。よって、本発明のウレタン樹脂組成物は、合成皮革、ポリ塩化ビニル（PVC）レザー、熱可塑性オレフィン樹脂（TPO）レザー、ダッシュボード、インスツルメントパネル等の各種物品の表面処理剤として好適に用いることができ、TPOレザーに特に好適に使用することができる。

[0068] 本発明の物品は、前記表面処理剤により形成された層を有する。

[0069] 前記物品の具体的としては、例えば、合成皮革、人工皮革、天然皮革、ポリ塩化ビニル（PVC）レザーを用いた自動車内装シート、スポーツ靴、衣料、家具、熱可塑性オレフィン（TPO）レザー、ダッシュボード、インスツルメントパネル等が挙げられる。

[0070] 前記表面処理剤による層の厚さとしては、例えば、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の

範囲である。

実施例

[0071] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0072] [合成例1] ウレタン樹脂(A-1)水分散体の調製

攪拌機、温度計、および窒素還流管を備えた四つ口フラスコに、メチルエチルケトン250質量部、及びオクチル酸第一錫0.001質量部を入れ、次いで、ポリカーボネートポリオール-1(1,4-ブタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを原料とするもの、数平均分子量:1,000)200質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸15質量部、イソホロンジイソシアネート49質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート34質量部を入れ、70℃で1時間反応させ、ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

次いで、このウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液に、ヒドラジン6.8質量部、トリエチルアミン15質量部を混合させた後に、イオン交換水820質量部を加えてウレタン樹脂(A-1)が水に分散した乳化液を得た。

次いで、前記乳化液からメチルエチルケトンを留去し、更にイオン交換水を加えることで、不揮発分30質量%のウレタン樹脂(A-1)水分散体を得た。

得られたウレタン樹脂(A-1)のウレタン結合の含有量は2,052 mmol/kg、ウレア結合の含有量は698 mmol/kg、脂環構造の含有量は715 mmol/kgであった。

[0073] [合成例2] ウレタン樹脂(A-2)水分散体の調製

攪拌機、温度計、および窒素還流管を備えた四つ口フラスコに、メチルエチルケトン250質量部、及びオクチル酸第一錫0.001質量部を入れ、次いで、ポリカーボネートポリオール-3(1,6-ヘキサジオールを原料とするもの、数平均分子量:2,000)を220質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸12質量部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネー

ト 70 質量部を入れ、70℃で1時間反応させ、ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

次いで、このウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液に、ピペラジン 4.5 質量部、トリエチルアミン 9 質量部を混合させた後に、イオン交換水 880 質量部を加えてウレタン樹脂 (A-2) が水に分散した乳化液を得た。

次いで、前記乳化液からメチルエチルケトンを留去し、更にイオン交換水を加えることで、不揮発分 32 質量%のウレタン樹脂 (A-2) 水分散体を得た。

得られたウレタン樹脂 (A-2) のウレタン結合の含有量は 1,278 mmol/kg、ウレア結合の含有量は 435 mmol/kg、脂環構造の含有量は 1,713 mmol/kg であった。

[0074] [合成例 3] ウレタン樹脂 (A-3) 水分散体の調製

攪拌機、温度計、および窒素還流管を備えた四つ口フラスコに、メチルエチルケトン 250 質量部、及びオクチル酸第一錫 0.001 質量部を入れ、次いで、ポリカーボネートポリオール-4 (1,6-ヘキサンジオールを原料とするもの、数平均分子量: 2,000) を 138 質量部、ポリカーボネートポリオール-5 (1,6-ヘキサンジオールを原料とするもの、数平均分子量: 500) を 55 質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 13 質量部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 100 質量部を入れ、70℃で1時間反応させ、ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

次いで、このウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液に、ピペラジン 5.6 質量部、トリエチルアミン 10 質量部を混合させた後に、イオン交換水 880 質量部を加えてウレタン樹脂 (A-3) が水に分散した乳化液を得た。

次いで、前記乳化液からメチルエチルケトンを留去し、更にイオン交換水を加えることで、不揮発分 30 質量%のウレタン樹脂 (A-3) 水分散体を

得た。

得られたウレタン樹脂（A-3）のウレタン結合の含有量は1,747 mmol/kg、ウレア結合の含有量は576 mmol/kg、脂環構造の含有量は2,341 mmol/kgであった。

[0075] [実施例1]

合成例1で得られたウレタン樹脂（A-1）水分散体40質量部、酸変性非塩素化ポリオレフィン（ユニチカ株式会社製「アローベース SD-1010」、不揮発分：20.5質量%、以下「POf」と略記する。）7質量部、水53質量部、カルボジイミド化合物（日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02」、カルボジイミド当量；590、不揮発分；40質量%、以下「NCN（1）」と略記する。）2.5質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

[0076] [実施例2]

合成例1で得られたウレタン樹脂（A-1）水分散体42質量部、POf6質量部、フィラー（エボニックデグサ社製「ACEMATTS 100」、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径：10 μm、以下、「シリカ」と略記する。）3質量部、水49質量部、NCN（1）3.5質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

[0077] [実施例3]

カルボジイミド化合物の種類を、日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」、カルボジイミド当量；385、不揮発分；40質量%、以下「NCN（2）」と略記する。）に変更した以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0078] [実施例4]

カルボジイミド化合物の種類を、NCN（2）に変更した以外は、実施例2と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0079] [実施例5]

カルボジイミド化合物の種類を、日清紡ケミカル株式会社製「カルボジラ

イトSV-02」、カルボジイミド当量；430、不揮発分；40質量%、以下「NCN(3)」と略記する。)に変更した以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0080] [実施例6]

カルボジイミド化合物の種類を、NCN(3)に変更した以外は、実施例2と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0081] [実施例7]

カルボジイミド化合物の種類を、日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-10」、カルボジイミド当量；410、不揮発分；40質量%、以下「NCN(4)」と略記する。)に変更した以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0082] [実施例8]

カルボジイミド化合物の種類を、NCN(4)に変更した以外は、実施例2と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0083] [実施例9]

カルボジイミド化合物の種類を、日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトSW-12G」、カルボジイミド当量；465、不揮発分；40質量%、以下「NCN(5)」と略記する。)に変更した以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0084] [実施例10]

カルボジイミド化合物の種類を、NCN(5)に変更した以外は、実施例2と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0085] [実施例11]

ウレタン樹脂(A-1)水分散体を、合成例2で得られたウレタン樹脂(A-2)水分散体に変更した以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0086] [実施例12]

ウレタン樹脂(A-1)水分散体を、合成例3で得られたウレタン樹脂(

A-3) 水分散体に変更した以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0087] [比較例1]

カルボジイミド化合物の種類を、日清紡ケミカル社製「V-04」（カルボジイミド当量；335、以下「NCN-R(1)」と略記する。）に変更した以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0088] [比較例2]

カルボジイミド化合物の種類を、NCN-R(1)に変更した以外は、実施例2と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0089] [数平均分子量の測定方法]

合成例等で用いたポリオールの数平均分子量、オレフィン樹脂の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定し得られた値を示す。

[0090] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G3000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G2000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL／分

注入量：100μL（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0091] （標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	A-1000」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-20」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-40」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-80」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-128」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-288」
東ソー株式会社製「TSKgeI	標準ポリスチレン	F-550」

[0092] [耐エタノール性の評価方法]

実施例及び比較例で得られたウレタン樹脂組成物を配合した後、バーコーターを使用して、バーコーターNo. 14を用いて表面をコロナ処理した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。

得られた評価用サンプル表面について、学振摩擦試験機（株式会社大栄科学精機製作所製「RT-200」）を使用して、500g荷重下、30質量％エタノール水溶液に浸した綿布で塗膜表面を摩擦して、塗膜状態を観察し、以下のように評価した。

「T」：100回以上、塗膜の剥がれが観察されない。

「F」：100回未満で塗膜の剥がれが確認された。

[0093] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ウレタン樹脂(A)		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
オレフィン樹脂(B)		POf	POf	POf	POf
カルボジイミド化合物(D)	種類	NCN(1)	NCN(1)	NCN(2)	NCN(2)
	カルボジイミド量	590	590	385	385
耐エタノール性の評価		T	T	T	T

[0094] [表2]

表 2		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ウレタン樹脂 (A)		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
オレフィン樹脂 (B)		POf	POf	POf	POf
カルボジイミド化合物 (D)	種類	NCN (3)	NCN (3)	NCN (4)	NCN (4)
	カルボジイミド当量	430	430	410	410
耐エタノール性の評価		T	T	T	T

[0095] [表3]

表 3		実施例 9	実施例 10	実施例 11
ウレタン樹脂 (A)		(A-1)	(A-1)	(A-2)
オレフィン樹脂 (B)		POf	POf	POf
トリシロキサン化合物 (D)	種類	NCN (5)	NCN (5)	NCN (1)
	カルボジイミド当量	465	465	590
耐エタノール性の評価		T	T	T

[0096] [表4]

表 4		実施例 12	比較例 1	比較例 2
ウレタン樹脂 (A)		(A-3)	(A-1)	(A-1)
オレフィン樹脂 (B)		POf	POf	POf
トリシロキサン化合物 (D)	種類	NCN (1)	NCN-R(1)	NCN-R(1)
	カルボジイミド当量	590	335	335
耐エタノール性の評価		T	F	F

[0097] 本発明のウレタン樹脂組成物は、優れた耐エタノール性を有することがわかった。

[0098] 一方、比較例 1 及び 2 は、カルボジイミド当量が本発明で規定する範囲を下回るカルボジイミド化合物を用いた態様であるが、いずれも耐エタノール性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタン樹脂（A）と、オレフィン樹脂（B）と、水（C）と、カルボジイミド当量が340以上のカルボジイミド化合物（D）とを含有することを特徴とするウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記カルボジイミド化合物（D）の含有率が、0.01～20質量%の範囲である請求項1項記載のウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2記載のウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする表面処理剤。
- [請求項4] 請求項3記載の表面処理剤により形成された層を有することを特徴とする物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08J7/04(2020.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, G08L75/04(2006.01)i, C09D123/00(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i
FI: C08L75/04, C08L23/00, G08K5/29, C09D175/04, C09D123/00, C09D7/63, C09D5/02, C08J7/04 @@@2CE@@@R, C08J7/04 @@@2CE@@@Z

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. C08J7/04, G09D5/02, C08K5/29, C08L23/00, C08L75/04, C09D123/00, C09D175/04, C09D7/63

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2014/021445 A1 (UNITIKA LTD.) 06 February 2014, claims, examples	1-4
X	JP 2014-198472 A (UNITIKA LTD.) 23 October 2014, claims, examples	1-4
X	JP 2011-137080 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 14 July 2011, claims, examples	1-4
X	JP 2008-31453 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 14 February 2008, claims, examples	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
25.02.2020

Date of mailing of the international search report
03.03.2020

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047587

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014/021445 A1	06.02.2014	US 2015/0184014 A1 claims, examples EP 2881254 A1 CN 104520104 A KR 10-2015-0040851 A HK 1208008 A	
JP 2014-198472 A	23.10.2014	JP 2018-141161 A	
JP 2011-137080 A	14.07.2011	(Family: none)	
JP 2008-31453 A	14.02.2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 7/04(2020.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i; C09D 123/00(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C08L75/04; C08L23/00; C08K5/29; C09D175/04; C09D123/00; C09D7/63; C09D5/02; C08J7/04 Z CER; C08J7/04 Z CEZ																	
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）） C08J7/04; C09D5/02; C08K5/29; C08L23/00; C08L75/04; C09D123/00; C09D175/04; C09D7/63 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2014/021445 A1（ユニチカ株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-198472 A（ユニチカ株式会社）23.10.2014（2014-10-23） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2011-137080 A（三井化学株式会社）14.07.2011（2011-07-14） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2008-31453 A（関西ペイント株式会社）14.02.2008（2008-02-14） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2014/021445 A1（ユニチカ株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 特許請求の範囲，実施例	1-4	X	JP 2014-198472 A（ユニチカ株式会社）23.10.2014（2014-10-23） 特許請求の範囲，実施例	1-4	X	JP 2011-137080 A（三井化学株式会社）14.07.2011（2011-07-14） 特許請求の範囲，実施例	1-4	X	JP 2008-31453 A（関西ペイント株式会社）14.02.2008（2008-02-14） 特許請求の範囲，実施例	1-4
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	WO 2014/021445 A1（ユニチカ株式会社）06.02.2014（2014-02-06） 特許請求の範囲，実施例	1-4															
X	JP 2014-198472 A（ユニチカ株式会社）23.10.2014（2014-10-23） 特許請求の範囲，実施例	1-4															
X	JP 2011-137080 A（三井化学株式会社）14.07.2011（2011-07-14） 特許請求の範囲，実施例	1-4															
X	JP 2008-31453 A（関西ペイント株式会社）14.02.2008（2008-02-14） 特許請求の範囲，実施例	1-4															
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 25.02.2020		国際調査報告の発送日 03.03.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047587

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2014/021445	A1	06.02.2014	US	2015/0184014	A1	
				特許請求の範囲, 実施例			
				EP	2881254	A1	
				CN	104520104	A	
				KR	10-2015-0040851	A	
				HK	1208008	A	
JP	2014-198472	A	23.10.2014	JP	2018-141161	A	
JP	2011-137080	A	14.07.2011	(ファミリーなし)			
JP	2008-31453	A	14.02.2008	(ファミリーなし)			