(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
2017 年 6 月 1 日(01.06.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/090489 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 175/04 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *C09D 5/33* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083850

(22) 国際出願日: 2016 年 11 月 15 日(15.11.2016)

(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 2015-231083 2015 年 11 月 26 日(26.11.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ(ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松田　拓也(MATSUDA Takuya); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 高田　昌宏(TAKATA Masahiro); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 宮園　圭太郎(MIYAZONO Keitaro); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 島村　信之(SHIMAMURA Nobuyuki); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号　株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 本多　一郎(HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号　郵政福祉琴平ビル６階　本多国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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)）

WO 2017/090489 A1

(54) **Title**: AQUEOUS RESIN COATING COMPOSITION, HEAT-RAY-SHIELDING FILM IN WHICH SAME IS USED, AND METHODS FOR PRODUCING THESE

(54) 発明の名称 : 水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法

(57) **Abstract**: Provided are an aqueous resin coating composition having exceptional dispersion stability of metal oxide particles and a high solids content, a heat-ray-shielding film in which the same is used, and methods for producing these. An aqueous resin coating composition containing a wet-ground product of a urethane resin emulsion (A) and at least one type of metal oxide particle (B) selected from the group consisting of antimony-doped tin oxide, antimony-doped zinc oxide, gallium-doped zinc oxide, and tin-doped indium oxide, the average particle size of the wet-ground product being 70 nm or less.

(57) 要約: 金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、固形分量の多い水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法を提供する。 ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、の湿式粉砕物を含有する水系樹脂塗料組成物であり、湿式粉砕物の平均粒子径が７０ｎｍ以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法（以下、単に、それぞれ「塗料組成物」、「フィルム」および「製造方法」とも称す）に関し、詳しくは、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、固形分量の多い水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーの観点から、太陽光中の赤外線、近赤外線等の熱線を遮蔽することを目的として、アンチモンドープ酸化スズ、スズドープ酸化インジウム、アンチモンドープ酸化亜鉛等の熱線遮蔽効果を有する金属酸化物の微粒子を含有する塗料窓用の熱線遮蔽塗料が開発されている。一方、環境問題や人体への悪影響の問題から有機溶剤の使用が制限されてきている。そのため、有機溶剤系塗料から、有機溶剤をほとんど含まない水系樹脂塗料への置換えも進んでおり、熱線遮蔽効果を有する金属酸化物の微粒子を含有する熱線遮蔽用の水系ウレタン樹脂塗料組成物が提案されている（例えば、特許文献１、２）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１３－０８７２２８号公報

特許文献2：特開２０１３－２３０６１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の熱線遮蔽用の水系ウレタン樹脂塗料組成物では、金属酸化物微粒子のウレタン樹脂への分散安定性が不十分であることから、金属酸化物微粒子の１５～３０質量％水分散物を水系ウレタン樹脂に添加している。しかしながら、熱線遮蔽に十分な量の金属酸化物微粒子を配合するには、金属酸化物微粒子の水分散物由来の水分含量が多くなってしまい、固形分量の少ない塗料組成物しか得ることができない。

[0005] また、水は蒸発潜熱が大きいことから、水系樹脂塗料は、溶剤系塗料に比べて乾燥に時間かかり、固形分量の少ない水系樹脂塗料では、十分な厚さの塗膜を得るために、さらに重ね塗りが必要になり、作業性に問題が生じる。また、金属酸化物微粒子の水分散物を使用した場合には、金属酸化物微粒子の分散性が十分でないために、透明性が不十分であるという問題があった。

[0006] そこで、本発明の目的は、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、固形分量の多い水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ウレタン樹脂エマルションと熱線遮蔽性を有する金属酸化物とを、所定の方法で粒径を小さくすることより、金属酸化物粒子の分散安定性を向上させることができ、かつ、固形分量の多い水系樹脂塗料組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の水系樹脂塗料組成物は、ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、の湿式粉砕物を含有する水系樹脂塗料組成物であって、前記湿式粉砕物の平均粒子径が７０ｎｍ以下であることを特徴とするものである。ここで、平均粒子径とは、動的光散乱法により測定される体積基準の平均粒子径をいう。

[0009] 本発明の塗料組成物においては、固形分は１５～４５質量％であり、前記

ウレタン樹脂エマルション（Ａ）由来の固形分１００質量部に対する前記金属酸化物粒子（Ｂ）の含量は、１８～８０質量部であることが好ましい。また、本発明の塗料組成物においては、前記ウレタン樹脂エマルション（Ａ）は、分子量が５００以上の高分子量ポリオール化合物、ポリイソシアネート、親水基導入剤および鎖伸長剤の反応物であるウレタン樹脂であって、前記高分子量ポリオール化合物が、ポリエステルポリオールであることが好ましい。

[0010] また、本発明の熱線遮蔽フィルムは、樹脂製基材フィルム上に、本発明の水系樹脂塗料組成物からなる熱線遮蔽層が形成されてなることを特徴とするものである。

[0011] さらに、本発明の水系樹脂塗料組成物の製造方法は、ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、を湿式粉砕により、平均粒子径が７０ｎｍ以下になるまで粉砕、分散させる工程を有することを特徴とするものである。

[0012] 本発明の製造方法においては、固形分は１５～４５質量％であり、前記ウレタン樹脂エマルション（Ａ）由来の固形分１００質量部に対する前記金属酸化物粒子（Ｂ）の含量は、１８～８０質量部であることが好ましい。また、本発明の製造方法においては、前記ウレタン樹脂エマルション（Ａ）は、分子量が５００以上の高分子量ポリオール化合物、ポリイソシアネート、親水基導入剤および鎖伸長剤の反応物であるウレタン樹脂であって、前記高分子量ポリオール化合物は、ポリエステルポリオールであることが好ましい。

[0013] さらにまた、本発明の熱線遮蔽フィルムの製造方法は、ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、を湿式粉砕により、平均粒子径が７０ｎｍ以下になるまで粉砕、分散させて水系樹脂塗料組成物

とする工程と、

該水系樹脂塗料組成物を樹脂製基材フィルム上に塗布する工程と、を有することを特徴とするものである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、金属酸化物粒子の分散安定性に優れ、固形分量の多い水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の水系樹脂塗料組成物、これを用いた熱線遮蔽フィルムおよびこれらの製造方法について、順に詳細に説明する。

[0016] ＜水系樹脂塗料組成物＞

本発明の塗料組成物は、ウレタン樹脂エマルション（Ａ）（以下、単に「（Ａ）成分」とも称す）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）（以下、単に「（Ｂ）成分」とも称す）と、の湿式粉砕物を含有するものである。本発明の塗料組成物においては、これらの湿式粉砕物、すなわち、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の平均粒子径は７０ｎｍ以下である。

[0017] 従来の熱線遮蔽用の水系ウレタン樹脂塗料組成物では、ウレタン樹脂エマルションに、熱線遮蔽性の金属酸化物微粒子の水分散物を添加していたのに対し、本発明の塗料組成物では、ウレタン樹脂エマルションと金属酸化物粒子とを、湿式粉砕により、粉砕、分散させていることから、固形分の多い組成物を得ることができる。通常、金属酸化物粒子を水やアルコール等の水性溶媒に、安定に分散させる場合には、界面活性剤や分散剤を使用していた（例えば、特開２００５－１８７５８０等を参照）が、本発明の塗料組成物では、ウレタン樹脂エマルションが分散安定性に寄与しており、界面活性剤や分散剤を使用しなくても、金属酸化物粒子を安定に分散することが可能になる。この理由としては、金属酸化物粒子の分散状態を直接特定することは困

難であるが、ウレタン樹脂は、多数のウレタン基やウレア基を有しており、鎖伸長剤由来のアミノ基、カルボキシル基またはスルホン酸基がある場合にはこれらの基が金属酸化物粒子表面に吸着して金属酸化物粒子の再凝集を抑制するためであると考えられる。

[0018] また、本発明の塗料組成物は、固形分量が同じであっても、従来の熱線遮蔽用の水系ウレタン樹脂塗料組成物よりも、透明度の高い塗膜が得られる。これは、従来の塗料組成物は、ウレタン樹脂エマルションと金属酸化物粒子の水分散物とを単に混合しただけであり、金属酸化物粒子へのウレタン樹脂の粒子の吸着が弱いのに対し、本発明の塗料組成物は、ウレタン樹脂エマルションの存在下に、金属酸化物の二次粒子を粉砕していることで、金属酸化物の表面にウレタン樹脂の粒子が強く吸着または付着し、分散性を向上させているためであると推定される。

[0019] 一般に、金属酸化物の粒子は粒径が小さいほど、粒子同士が凝集した二次粒子を形成しやすくなり、水や溶剤への分散安定性が低下する。しかしながら、本発明の塗料組成物では、湿式粉砕により、（Ｂ）成分の二次粒子を粉砕し、塗料組成物の平均粒子径を７０ｎｍ以下に制御することにより、上記効果を良好に得られるため、分散安定性が向上している。

[0020] 本発明の塗料組成物の平均粒子径は小さい方が好ましいが、あまりに小さくすることは、工業的な原料の入手が困難であり、製造に多大の労力を要することになる。このため、本発明の塗料組成物の粒子の平均粒子径は３０～６５ｎｍであることが好ましく、４５～６０ｎｍであることがさらに好ましい。なお、本発明の塗料組成物の平均粒子径は、（Ｂ）成分の二次粒子の平均粒子径ではなく、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の平均粒子径である。以下、本発明の塗料組成物に係るウレタン樹脂エマルション（Ａ）および金属酸化物（Ｂ）について、詳細に説明する。

[0021] ＜ウレタン樹脂エマルション（Ａ）＞

本発明の塗料組成物において、ウレタン樹脂エマルション（Ａ）とは、ウレタン樹脂が水に分散したものをいう。（Ａ）成分は、公知の方法により製

造できる。例えば、イソシアネート基と反応しない溶剤中で比較的高分子量のウレタンプレポリマーを合成した後、水を少しずつ加えて転相乳化し、必要に応じて減圧により溶剤を除く方法や、乳化剤を加え激しい撹拌により水中に分散させる方法、または分子中に親水性基、例えば、ポリオキシエチレン基やカルボキシル基等を導入させたウレタンプレポリマーを水に分散させた後、鎖伸長剤を添加して反応させる方法等がある。本発明の（Ａ）成分としては、分子量が５００以上の高分子量ポリオール化合物、ポリイソシアネート、および親水基導入剤を反応させたウレタンプレポリマーを水に分散させた後、鎖伸長剤を添加してなるウレタン樹脂が好ましい。

[0022] 本発明の塗料組成物においては、分子量が５００以上の高分子量ポリオール化合物は、少なくとも２つの水酸基を有していることが好ましい。例えば、フタル酸、アジピン酸、二量化リノレイン酸、マレイン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸等の有機酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１２－ヒドロキシステアリルアルコール等のグリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の脱水縮合反応により得られるポリエステルポリオール；グリコリド、ラクチド、ε－カプロラクトン、ｐ－ジオキサノン等の開環重合により得られるポリエステルポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，２－プロピレングリコール、１，３－プロピレングリコール、１，２－ブチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，４－ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡ等の低分子量ポリオールまたはポリフェノールにエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドを付加した付加反応生成物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール；１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、エチレングリコール、プロピレン

グリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等のジオールと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート等のカーボネート化合物との縮合反応によって得られるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。高分子量ポリオール化合物の中でも、（Ｂ）成分の分散性に優れ、透明性の高い塗膜が得られることから、ポリエステルポリオールが好ましい。

[0023] （Ａ）成分に使用するポリイソシアネートとして、ジイソシアネートおよびイソシアネート基を１分子中に３個以上有するポリイソシアネート等が挙げられる。ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニル－４，４’－ジイソシアネート、ジアニシジ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等の芳香族ジイソシアネート類；イソフォロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、トランスおよび／またはシス－１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート類；１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４および／または（２，４，４）－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート、等の脂肪族ジイソシアネート類；およびこれらの混合物等が挙げられる。

[0024] イソシアネート基を１分子中に３個以上有するポリイソシアネートとしては、例えば、トリフェニルメタントリイソシアネート、１－メチルベンゾール－２，４，６－トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート、これらの混合物等からなる３官能以上のイソシアネート、これら３官能以上のイソシアネートのカルボジイミド変性、イソシアヌレート変性、ビウレット変性等の変性物、これらを各種のブロッキング剤によってブロックしたブロックイソシアネート、前述したジイソシアネートのイソ

シアヌレート（三量体）およびビウレット三量体等が挙げられる。

[0025] これらの中でも、入手が容易で、耐候性および強度等に優れた塗膜が得られることから、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネートが好ましく、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネートがより好ましい。

[0026] 本発明の塗料組成物において、親水基導入剤とは、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも１個と、３級アミノ基、カルボキシル基またはスルホン酸基を少なくとも１個含有する化合物をいう。親水基導入剤としては、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のトリアルカノールアミン化合物；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、Ｎ－ブ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化合物；Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン，Ｎ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン等のＮ，Ｎ－ジアルキルアルカノールアミン化合物；２－ヒドロキシエタン酸、４－ヒドロキシブタン酸等のカルボキシル基を有するモノオール化合物；２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロール酪酸、２，２－ジメチロール吉草酸等のカルボキシル基を有するジオール化合物；１，４－ブタンジオール－２－スルホン酸等のスルホン酸基を含有するジオール化合物等が挙げられる。塗膜の強度が向上することから、イソシアネート基と反応する水素原子は２個であることが好ましく、（Ｂ）成分の分散安定性が向上することから、カルボキシル基を含有するジオール化合物がより好ましい。親水基導入剤の使用量は、（Ａ）成分の水分散性が向上することから、高分子量ポリオール化合物に対して、５～５０モル％であることが好ましい。

[0027] 本発明の塗料組成物において、鎖伸長剤とは、イソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも２個有する低分子量化合物であって、親水基導入剤以外の化合物をいう。鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６

－ヘキサンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１２－ヒドロキシステアリルアルコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の低分子量ポリオール化合物；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルジメタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジン、イソホロンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、メラミン等のポリアミン化合物；ヒドラジン、モノアルキルヒドラジン、１，４－ヒドラジノジエチレン等のヒドラジン化合物；カルボヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド等のジヒドラジド等のジヒドラジド化合物、水等が挙げられる。これらの中でも、イソシアネートとの反応性に優れることからポリアミン化合物、並びに膜物性への影響が少ないことから水が好ましい。

[0028] プレポリマーを製造する場合の高分子量ポリオール化合物、ポリイソシアネートおよび親水基導入剤の配合比は、イソシアネート基に対するイソシアネート反応性基とのモル比が、イソシアネート基に対して、３０～９９モル％であることが好ましく、５０～９９％がより好ましい。プレポリマーを製造する場合は、溶媒を使用してもよく、溶媒を使用する場合は、ウレタン化反応に対して不活性な溶媒であって、水との親和性の大きい溶媒が好ましく、減圧での除去が容易であることから、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチル－２－ピロリドンが好ましい。プレポリマーは水に添加して水に分散させるが、プレポリマーと水との比は、プレポリマーと水との合計量に対して、プレポリマーが１５～４０質量％であることが好ましい。

[0029] 本発明の塗料組成物においては、例えば、プレポリマーを水に分散した後、鎖伸長剤を添加し、プレポリマーのイソシアネート基と反応させればよい。水以外の鎖伸長剤を使用する場合の使用量は、プレポリマー中のイソシアネート基に対して、鎖伸長剤のイソシアネート基と反応する水素原子が１０～２００モル％であることが好ましく、５０～９０モル％であることがより

好ましい。１０モル％よりも少ないと、（Ａ）成分の分子量が小さくて塗膜の物性が低下する場合があり、一方、２００モル％よりも多いと、未反応の鎖伸長剤が残存することになり、塗膜の物性が低下する場合がある。

[0030] 親水基導入剤由来の、３級アミノ基、カルボキシル基またはスルホン酸基は、（Ａ）成分の水分散性の観点から中和するのが好ましい。このような中和は、プレポリマーを水に分散させる前、プレポリマーを水に分散させた後で鎖伸長剤の添加前、プレポリマーと鎖伸長剤の反応後のいずれでもよい。親水基導入剤として、３級アミノ基を有する化合物を使用した場合の中和剤としては、ギ酸、酢酸、こはく酸等のカルボン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機スルホン酸、塩酸、リン酸等の無機酸、ジアルキル硫酸、ハロゲン化アルキル等の４級化剤が挙げられる。また、親水基導入剤として、カルボキシル基または、スルホン酸基を有する化合物を使用した場合の中和剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基が挙げられる。中和剤の量は、（Ａ）成分中のアミノ基や、カルボキシル基またはスルホン酸基を中和するのに十分な量が用いられる。

[0031] 本発明の塗料組成物の（Ａ）成分として、市販されているウレタン樹脂エマルションを使用してもよい。市販されているウレタン樹脂エマルションとしては、例えば、（株）ＡＤＥＫＡ製の「アデカボンタイター」シリーズ、三井東圧化学（株）製の「オレスター」シリーズ、大日本インキ化学工業（株）製の「ボンディック」シリーズ、「ハイドラン」シリーズ、バイエル製の「インプラニール」シリーズ、日本ソフラン（株）製の「ソフラネート」シリーズ、花王（株）製の「ポイズ」シリーズ、三洋化成工業（株）製の「サンプレン」シリーズ、保土谷化学工業（株）製の「アイゼラックス」シリーズ、第一工業製薬（株）製の「スーパーフレックス」シリーズ、ゼネカ（株）製の「ネオレッツ」シリーズ等が挙げられる。

[0032] ＜金属酸化物粒子（Ｂ）＞

本発明の塗料組成物においては、金属酸化物粒子（Ｂ）は、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子である。（Ｂ）成分は、塗料組成物に赤外線や近赤外線等の熱線遮蔽効果を付与する成分である。（Ｂ）成分としては、太陽光のうち室内温度上昇効果の高い近赤外線等の遮蔽効果が高いことから、アンチモンドープ酸化スズが好ましい。

[0033] 本発明の塗料組成物においては、赤外線や近赤外線等の熱線遮蔽効果を付与する（Ｂ）成分以外にも、一般的に知られている他の熱線遮蔽成分も併用することができる。このような化合物としては、例えば、タングステン系複合酸化物や六ホウ化ランタン等のランタン系化合物を挙げることができる。

[0034] 本発明の塗料組成物においては、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との割合は、（Ａ）成分由来の固形分１００質量部に対する（Ｂ）成分の含量が１８～８０質量部であることが好ましい。（Ｂ）成分の含量が、１８質量部よりも低い場合は、十分な熱線遮蔽性を得るために厚い塗膜にする必要があり塗装のための作業性が低下し、８０質量部よりも高い場合には、塗膜の平滑性や基材に対する密着性に悪影響が発生する場合がある。（Ａ）成分由来の固形分１００質量部に対する（Ｂ）成分の含量は、２０～７０質量部がより好ましく、２５～６０質量部がさらに好ましい。

[0035] なお、（Ｂ）成分の粒子径は、分散安定性や、塗膜の透明性の点からは、できるだけ小さい方が好ましいが、工業的な入手の容易さから、（Ｂ）成分の粒子径は、一次粒子の平均粒子径が、２～５０ｎｍであることが好ましく、５～３０ｎｍであることがより好ましい。

[0036] 本発明の塗料組成物では、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを、湿式粉砕により、平均粒子径が７０ｎｍ以下になるまで、粉砕、分散させるところに特徴がある。本発明の塗料組成物において、平均粒子径とは、動的光散乱法により測定される体積基準の平均粒子径である。金属酸化物の粒子は粒径が小さいほど、粒子同士が凝集した二次粒子を形成しやすくなり、分散安定性が低下

する。本発明の塗料組成物では、湿式粉砕により、金属酸化物の二次粒子を粉砕し、塗料組成物の平均粒子径を７０ｎｍ以下に制御することにより、分散安定性を向上させることができる。本発明の塗料組成物の平均粒子径は小さい方が好ましいが、あまりに小さくすることは、工業的な原料の入手が困難であり、製造に多大の労力を要することになる。このため、本発明の塗料組成物の粒子の平均粒子径は３０～６５ｎｍであることが好ましく、４５～６０ｎｍであることがより好ましい。

[0037] 本発明の塗料組成物の固形分を調整するために、水を添加してもよいが、本発明の塗料組成物の固形分は、１５～４５質量％であることが好ましい。ここで固形分とは、ＪＩＳ　Ｋ６８２８－１（合成樹脂エマルジョン－第１部：不揮発分の求め方）の条件Ｂ（温度：１０５℃、加熱時間：１時間）に準じて測定した場合の不揮発分をいう。本発明の塗料組成物の固形分が１５質量％よりも少ない場合には、塗膜の乾燥に時間がかかったり、十分な遮蔽効果を得るために重ね塗りが必要になる場合があり、４５質量％を超える場合には、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の湿式粉砕が困難になったり、金属酸化物粒子の分散安定性が低下する場合がある。本発明の塗料組成物の固形分は、２０～４３質量％がより好ましく、２５～４０質量％がさらに好ましい。

[0038] ＜他の配合物＞

本発明の塗料組成物は、有害な紫外線を遮蔽でき、塗膜の耐候性も向上することから、さらに紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤としては、サリチル酸メチル、ｐ－ｔ－ブチルフェニル－サリシレート、ｐ－オクチルフェニル－サリシレート等のサリチル酸誘導体；２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン、４－ドデシロキシ－２－ヒドロキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール化合物；

３－フェニル－７－（４’－メチル－５’－ｎ－ブトキシベンゾトリアゾリル－２－）クマリン等のクマリン化合物；酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化チタン等の無機系紫外線吸収剤等が挙げられる。紫外線吸収剤の配合量が少なすぎる場合は、紫外線を十分遮蔽できず、また、あまりに多い場合は、配合量に見合う増量効果が得られないばかりか、本発明の塗料組成物から得られる塗膜の物性が低下する場合がある。したがって、紫外線吸収剤は、本発明の塗料組成物の（Ａ）成分由来の固形分１００質量部に対して１～１５質量部が好ましく、５～１０質量部がより好ましい。

[0039] 本発明の水系樹脂塗料組成物は、塗膜の耐候性が向上することから、さらにヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤（リン系、フェノール系または硫黄系抗酸化防止剤）を含有することが好ましい。

[0040] ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルステアレート、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルステアレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルベンゾエート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１－オクトキシ－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルメチルメタクリレート、２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルメチルメタクリレート、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）・ビス（トリデシル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）・ビス（トリデシル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－ブチル－２－（３，５－ジ第３－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）

マロネート、１－（２－ヒドロキシエチル）－２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／ジブロモエタン重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／２，４－ジクロロ－６－モルホリノ－ｓ－トリアジン重縮合物、１，６－ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルアミノ）ヘキサン／２，４－ジクロロ－６－第３オクチルアミノ－ｓ－トリアジン重縮合物、１，５，８，１２－テトラキス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イル］－１，５，８，１２－テトラアザドデカン、１，５，８，１２－テトラキス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イル］－１，５，８，１２－テトラアザドデカン、１，６，１１－トリス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イルアミノ］ウンデカン、１，６，１１－トリス［２，４－ビス（Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ）－ｓ－トリアジン－６－イルアミノ］ウンデカン、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－［トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジルオキシカルボニルオキシ）ブチルカルボニルオキシ］エチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン、３，９－ビス〔１，１－ジメチル－２－［トリス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジルオキシカルボニルオキシ）ブチルカルボニルオキシ］エチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン等が挙げられる。

[0041] リン系抗酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（２，４－ジｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（２，５－ジｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（モノ、ジ混合ノニル

フェニル）ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、２，２’－メチレンビス（４，６－ジｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（２－エチルヘキシル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス（ネオペンチルグリコール）・１，４－シクロヘキサンジメチルジホスファイト、ビス（２，４－ジｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，５－ジｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（Ｃ１２－Ｃ１５混合アルキル）－４，４’－イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス［２，２’－メチレンビス（４，６－ジアミルフェニル）］・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・４，４’－ブチリデンビス（２－ｔ－ブチル－５－メチルフェノール）ジホスファイト、ヘキサ（トリデシル）・１，１，３－トリス（２－メチル－５－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）ブタン・トリホスファイト、テトラキス（２，４－ジｔ－ブチルフェニル）ビフェニレンジホスホナイト、トリス（２－〔（２，４，７，９－テトラキスｔ－ブチルジベンゾ〔ｄ，ｆ〕〔１，３，２〕ジオキサホスフェピン－６－イル）オキシ〕エチル）アミン、９，１０－ジハイドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、トリス（２－〔（２，４，８，１０－テトラキスｔ－ブチルジベンゾ〔ｄ，ｆ〕〔１，３，２〕ジオキサホスフェピン－６－イル）オキシ〕エチル）アミン、２－（１，１－ジメチルエチル）－６－メチル－４－［３－［［２，４，８，１０－トラキス（１，１－ジメチルエチル）ジベンゾ［ｄ，ｆ］［１，３，２］ジオ

キサホスフェピン－６－イル］オキシ］プロピル］フェノール－２－ブチル－２－エチルプロパンジオール・２，４，６－トリｔ－ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられる。

[0042] フェノール系抗酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジフェニル－４－オクタデシロキシフェノール、ステアリル（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、ジステアリル（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ホスホネート、トリデシル・３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス［（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、４，４’－チオビス（６－ｔ－ブチル－ｍ－クレゾール）、２－オクチルチオ－４，６－ジ（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェノキシ）－ｓ－トリアジン、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、ビス［３，３－ビス（４－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド］グリコールエステル、４，４’－ブチリデンビス（２，６－ジｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデンビス（６－ｔ－ブチル－３－メチルフェノール）、２，２’－エチリデンビス（４，６－ジｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、ビス［２－ｔ－ブチル－４－メチル－６－（２－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチル－５－メチルベンジル）フェニル］テレフタレート、１，３，５－トリス（２，６－ジメチル－３－ヒドロキシ－４－ｔ－ブチルベンジル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２，４，６－トリメチルベンゼン、１，３，５－トリス［（３，５－ジｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル］イソシアヌレート、テトラキス［メチレン－３－（３’，５’－ジｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン、２－ｔ－ブチル－４－メチル－６－（２－アクロイルオキシ－３－ｔ－ブ

チル－５－メチルベンジル）フェノール、３，９－ビス［２－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルヒドロシンナモイルオキシ）－１，１－ジメチルエチル］－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカン、トリエチレングリコールビス［β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオネート］、トコフェノール等が挙げられる。

[0043] 硫黄系抗酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類およびペンタエリスリトールテトラ（β－ドデシルメルカプトプロピオネート）等のポリオールのβ－アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

[0044] ヒンダードアミン系光安定剤および酸化防止剤の配合量が少なすぎる場合は、十分な配合効果が得られず、また、あまりに多い場合は、配合量に見合う増量効果が得られないばかりか、本発明の塗料組成物から得られる塗膜の物性が低下する場合がある。したがって、ヒンダードアミン系光安定剤および酸化防止剤の配合量は、本発明の塗料組成物の（Ａ）成分由来の固形分１００質量部に対して０．００１～５質量部が好ましく、０．０１～３質量部がより好ましい。

[0045] 本発明の塗料組成物は、ガラスへの密着性が向上することからシランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤；２－（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、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；ｐ－スチリルトリメトキシシラン等のスチリル基含有シランカップリング剤；３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシ

ラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の（メタ）アクリル基含有シランカップリング剤；Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、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、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピル等のアミノ基含有シランカップリング剤；トリス－（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等のイソシアヌレート含有シランカップリング剤；３－ウレイドプロピルトリアルコキシシラン等のウレア基含有シランカップリング剤；３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有シランカップリング剤；ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド等のスルフィド基含有シランカップリング剤；３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤等が挙げられる。シランカップリング剤の配合量が少なすぎる場合は、ガラスへの密着性の効果が十分ではなく、またあまりに多い場合は、配合量に見合う増量効果が得られないばかりか、本発明の塗料組成物から得られる塗膜の物性が低下する場合がある。したがって、シランカップリング剤の配合量は、本発明の塗料組成物の（Ａ）成分の固形分由来の１００質量部に対して０．０１～１０質量部が好ましく、０．１～５質量部がより好ましい。

[0046] 本発明の塗料組成物は、このほか、必要に応じて、公知の各種の添加剤をさらに用いてもよい。このような添加剤としては、例えば、無機系紫外線吸収剤、造膜助剤、硬化剤、ブロッキング防止剤、レベリング剤、ゲル化防止剤、分散安定剤、エポキシ化合物、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、触媒、抗菌剤、防カビ剤、腐触防止剤、消泡剤、粘性調整剤、増粘剤、有機溶剤、沈降防止剤等が挙げられる。

[0047] 本発明の塗料組成物に、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、シランカップリング剤等を添加する場合、これらの化合物は水に分散し難いことから、ウレタン樹脂エマルションを製造する段階で、高分子量ポリオールまたはプレポリマーに配合しておくことが好ましい。

[0048] 本発明の塗料組成物により得られる塗膜は、熱線遮蔽性に優れることから、塗料組成物は、窓ガラス用の熱線遮蔽性塗料として好適に使用できる。窓ガラスへの塗料組成物の塗布方法は、特に限定されないが、既設の窓ガラスに塗布する場合は、容易に塗布できることから、スポンジコート、スプレーコートが好ましい。また、工場の製造ラインで塗布する場合は、スポンジコート、スプレーコート、カーテンコート（フローコート）が好ましい。塗膜の厚さがあまりに薄い場合には、熱線の遮蔽効果が不十分となり、またあまりに厚い場合には、コスト高になると共に、可視光線の透過率が低下する場合がある。このため、塗膜の厚さが、乾燥後の厚さで、２～５０μｍであることが好ましく、５～４０μｍであることがより好ましく、１０～３０μｍであることがさらに好ましい。なお、ガラスに塗布する場合は、ガラスの片面でも両面でもよいが、既設の窓ガラスに塗布する場合、施設外部からの塗膜の汚染が低減できることから、内面（室内面）のみに塗布することが好ましい。内面のみに塗布することは、２階以上の窓ガラスの場合は、施工の容易さからも好ましい。

[0049] 本発明の塗料組成物を窓ガラスに塗布することにより、屋外からの熱線が遮蔽され、その結果、屋内の気温の急激な上昇が抑制されて夏季の冷房に要する電力が節約できる。また、本発明の塗料組成物は、車両のフロントガラス、サイドガラス、サンルーフ等に使用すれば、車内の温度上昇を抑制できる。本発明の塗料組成物は無機ガラスだけでなく、透明な樹脂板や樹脂シートにも適用できる。

[0050] ＜熱線遮蔽フィルム＞

次に、本発明の熱線遮蔽フィルムについて説明する。本発明のフィルムは、樹脂製基材フィルム上に、上述した本発明の塗料組成物からなる熱線遮蔽

層が形成されてなるものである。

[0051] 本発明のフィルムで使用する樹脂製基材フィルムとしては、ポリエステルフィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム、フッ素フィルム、ポリイミドフィルム等の耐候性を有する樹脂フィルムを基材フィルムが好ましい。これらの樹脂性基材フィルム上に、本発明の塗料組成物の塗膜を形成し、粘着加工したフィルムは、窓ガラスや車両のフロントガラス等に付着させて使用する熱線遮蔽シートとして有用である。樹脂製基材フィルムの厚さは、シートのハンドリング性から５０～２００μｍが好ましい。また、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで、２～５０μｍであることが好ましく、５～４０μｍであることがより好ましく、１０～３０μｍであることがさらに好ましい。

[0052] ＜水系樹脂塗料組成物の製造方法＞

次に、本発明の水系樹脂塗料組成物の製造方法について説明する。本発明の製造方法は、ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、を平均粒子径が７０ｎｍ以下になるまで粉砕、分散させる工程を有する。ここで、本発明の製造方法においては、粉砕、分散の手段として、湿式粉砕を用いる。この理由は以下のとおりである。

[0053] 上述のとおり、一般に、金属酸化物の粒子は粒径が小さいほど、粒子同士が凝集した二次粒子を形成しやすくなり、水や溶剤への分散安定性が低下する。そこで、本発明の製造方法では、湿式粉砕により、（Ｂ）成分の二次粒子を粉砕し、塗料組成物の平均粒子径を７０ｎｍ以下に制御することで、分散安定性を向上させている。しかしながら、本発明の塗料組成物の平均粒子径は小さい方が好ましいが、あまりに小さくすることは、工業的な原料の入手が困難であり、製造に多大の労力を要することになる。このため、本発明の塗料組成物の粒子の平均粒子径は３０～６５ｎｍであることが好ましく、４５～６０ｎｍであることがより好ましい。なお、本発明の製造方法の平均

粒子径は、（Ｂ）成分の二次粒子の平均粒子径ではなく、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の平均粒子径である。

[0054] 湿式粉砕の方法としては、ロッド、ロール等の円柱または円筒；ボール、ビーズ等の球体を用いた方法があるが、微細な粉砕が可能であることから球体を用いた方法が好ましい。好ましい湿式粉砕機としては、ハンマーミル、回転ミル、振動ミル、遊星ミル、アトライター、ビーズミル等が挙げられ、分散安定性が良好で、粒子径の小さい分散物が得られることから、ビーズミルが好ましい。使用可能なビーズの材質としては、金属、ガラス、セラミックス等が挙げられるが、耐摩耗性に優れることからセラミックスが好ましい。ビーズの粒径は小さい方が、粒子径の小さい分散物が得られるが、ビーズの粒径があまりにも小さい場合には操作性に劣ることから、ビーズの粒径は３０～３００μｍが好ましく、５０～１００μｍがより好ましい。

[0055] 上述のとおり、（Ａ）成分の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を適用できるが、製造の容易さと、樹脂の分散安定性の点から、溶媒中で反応させプレポリマーを合成してから、このプレポリマーを水にフィードを分散させるプレポリマー法、水にプレポリマーを分散させるプレポリマー法が好ましく、水にプレポリマーを分散させるプレポリマー法がより好ましい。プレポリマーを製造する場合のポリエステルポリオール化合物、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤の配合比は、イソシアネート基に対するイソシアネート反応性基とのモル比が、イソシアネート基に対して、３０～９９モル％であることが好ましく、５０～９９モル％がより好ましい。プレポリマー法に用いる溶媒としては、ウレタン化反応に不活性な溶媒であって、水との親和性の大きい溶媒が好ましく、減圧での除去が容易であることから、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、Ｎ－メチル－２－ピロリドンが好ましい。プレポリマーと水の比は、プレポリマーと水の合計量に対してプレポリマーが、１５～４０質量％であることが好ましい。

[0056] 鎖伸長剤として、アミノアルコール化合物や、カルボキシル基またはスルホン酸基を有する低分子量ポリオール化合物を使用した場合には、（Ａ）成

分の水分散性の点から、プレポリマーの製造後であって、プレポリマーを水に添加する前、または水を添加した後に、中和剤によって中和することが好ましい。鎖伸長剤として、アミノアルコール化合物を使用した場合の中和剤としては、ギ酸、酢酸、こはく酸等のカルボン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機スルホン酸、塩酸、リン酸等の無機酸、ジアルキル硫酸、ハロゲン化アルキル等の４級化剤が挙げられる。また、鎖伸長剤として、カルボキシル基またはスルホン酸基を有する低分子量ポリオール化合物を使用した場合の中和剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、Ｎ－メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基が挙げられる。中和剤の量は、プレポリマーの、アミノ基や、カルボキシル基またはスルホン酸基を中和するのに十分な量が用いられる。

[0057] 本発明の製造方法においては、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、シランカップリング剤等を添加する場合、これらの化合物は水に分散し難いことから、湿式粉砕時または湿式粉砕後に添加することは好ましくなく、ウレタン樹脂エマルションを製造する段階で、高分子量ポリオールまたはプレポリマーに配合しておくことが好ましい。

[0058] なお、本発明の塗料組成物の固形分を調整するために、水を添加してもよいが、水を添加する場合は、湿式粉砕の前でもよいし、分散した後でもよい。

[0059] ＜熱線遮蔽フィルムの製造方法＞

本発明の熱線遮蔽フィルムの製造方法は、本発明の塗料組成物を、樹脂製基材フィルム上に塗布する工程を有する。すなわち、ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、を湿式粉砕により、平均粒子径が７０ｎｍ以下になるまで粉砕、分散させて水系樹脂塗料組成物とする工程と、この水系樹脂塗料組成物を樹脂製基材フィルム上に塗布する工程

を有する。

[0060] 上述のとおり、樹脂製基材フィルムとしては、ポリエステルフィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム、フッ素フィルム、ポリイミドフィルム等の耐候性を有する樹脂フィルムを基材フィルムが好ましい。また、塗布方法としては、スポンジコート、スプレーコート、カーテンコート（フローコート）が好ましい。塗膜の厚さがあまりに薄い場合には、熱線の遮蔽効果が不十分となり、またあまりに厚い場合には、コスト高になると共に、可視光線の透過率が低下する場合がある。このため、塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで、２～５０μｍであることが好ましく、５～４０μｍであることがより好ましく、１０～３０μｍであることがさらに好ましい。

実施例

[0061] 以下、実施例によって、本発明をより詳細に説明する。特に断りのない限り「部」および「％」は、それぞれ「質量部」および「質量％」を意味する。

[0062] ＜高分子量ポリオール化合物＞

Ａ１：ネオペンチルグリコール／１２－ヒドロキシステアリン酸／アジピン酸＝１０／９／６（モル比）の反応物　　数平均分子量　１０３０

Ａ２：ネオペンチルグリコール／１２－ヒドロキシステアリルアルコール／アジピン酸＝３／７／７（モル比）の反応物　　数平均分子量　１０２０

Ａ３：１，６－ヘキサンジオール系ポリカーボネートジオール（旭化成ケミカル製、製品名Ｔ６００２）　　数平均分子量　２０００

Ａ４：ポリテトラメチレングリコール（三菱化学製、製品名ＰＴＭＧ２０００）　　数平均分子量　２０００

[0063] ＜製造例１：エマルションＢ１＞

高分子量ポリオール化合物Ａ１を２２２質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）７８質量部、ジメチロールプロピオン酸２２質量部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン８３質量部を反応容器にとり、８０～１００℃に保ちながら反応させ、プレポリマーを製造した。このプレポリマーに、トリ

エチルアミン１７．８質量部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン８．３質量部を加え、水を添加しながら３５℃以下で架橋反応を行い、固形分が３０％になるまで水を加えてエマルションＢ１を製造した。

[0064] ＜製造例２：エマルションＢ２＞

高分子量ポリオール化合物Ａ２を１６６質量部、イソフォロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）１０８質量部、１，４－ブタンジオール５質量部、Ｎ－メチルジエタノールアミン２５質量部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン７５質量部を反応容器にとり、８０～１００℃に保ちながら反応させ、プレポリマーを製造した。このプレポリマーに酢酸１５質量部を加えて中和した後、固形分が３０％になるまで水を加えてエマルションＢ２を製造した。

[0065] ＜製造例３：エマルションＢ３＞

高分子量ポリオール化合物Ａ３を４９０質量部、１，１２－ドデカンジオール１２０質量部、イソフォロンジイソシアネート５１９質量部、ジメチロールプロピオン酸７１．７質量部およびＮ－メチル－２－ピロリドン２４６質量部を反応容器にとり、１００～１１０℃に保ちながら反応させ、プレポリマーを製造した。このプレポリマーにトリエチルアミン６０質量部を加えて中和した後、固形分が３０％になるまで水を加えてエマルションＢ３を製造した。

[0066] ＜製造例４：エマルションＢ４＞

高分子量ポリオール化合物Ａ３を８１８質量部、１２－ヒドロキシステアリルアルコール２４質量部、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（水添ＭＤＩ）を３１９質量部、ジメチロールプロピオン酸４３質量部およびＮ－メチル－２－ピロリドン２６質量部を反応容器にとり、１００～１１０℃に保ちながら反応させ、プレポリマーを製造した。このプレポリマーにトリエチルアミン３９質量部を加えて中和した後、固形分が３０％になるまで水を加えてエマルションＢ４を製造した。

[0067] ＜製造例５：エマルションＢ５＞

高分子量ポリオール化合物Ａ１を２２２質量部、ヘキサメチレンジイソシ

アネート（ＨＤＩ）７８質量部、ジメチロールプロピオン酸２２質量部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン８３質量部を反応容器にとり、８０～１００℃に保ちながら反応させ、プレポリマーを製造した。このプレポリマーに、トリエチルアミン１７．８質量部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン８．３質量部とアミノプロピルトリエトキシシラン（シランカップリング剤）２０質量部を加え、水を添加しながら３５℃以下で架橋反応を行い、固形分が３０％になるまで水を加えてエマルションＢ５を製造した。

[0068] ＜製造例６：エマルションＢ６＞

高分子量ポリオール化合物Ａ１を２２２質量部、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）７８質量部、ジメチロールプロピオン酸２２質量部、Ｎ－メチル－２－ピロリドン８３質量部を反応容器にとり、８０～１００℃に保ちながら反応させ、プレポリマーを製造した。このプレポリマーに、トリエチルアミン１７．８質量部を加えて中和した後、ヘキサメチレンジアミン８．３質量部を加え、水を添加しながら３５℃以下で架橋反応を行い、固形分が３５％になるまで水を加えてエマルションＢ６を製造した。

[0069] ＜製造例７：エマルションＢ７＞

高分子量ポリオール化合物Ａ４を４９０質量部、１，１２－ドデカンジオール１２０質量部、イソフォロンジイソシアネート５１９質量部、ジメチロールプロピオン酸７１．７質量部およびＮ－メチル－２－ピロリドン２４６質量部を反応容器にとり、１００～１１０℃に保ちながら反応させ、プレポリマーを製造した。このプレポリマーにトリエチルアミン６０質量部を加えて中和した後、固形分が３０％になるまで水を加えてエマルションＢ７を製造した。

[0070] ＜金属酸化物粒子＞

Ｃ１：一次粒径２０ｎｍのアンチモンドープ酸化スズ粉末

Ｃ２：平均６２ｎｍのアンチモンドープ酸化スズ粉末の水分散体（三菱マテリアル社製、商品名ＴＤＬ－Ｓ、固形分１７．５質量％）

[0071] ＜実施例１＞

エマルションＢ１を９０質量部および金属酸化物粒子Ｃ１を１０質量部、ビーズミル（寿工業製、型式ＵＡＭ－０１５）を用いて、平均粒子径の変化が一定になるまで粉砕して、分散させ、実施例１の水系樹脂塗料組成物を調製した。なお、ビーズは粒径０．１ｍｍのジルコニアビーズを用い、ビーズミルの粉砕槽のビーズの空間充填率は５０％とした。

[0072] ＜実施例２＞

エマルションＢ１の代わりにエマルションＢ２を９０質量部使用した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例２の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0073] ＜実施例３＞

エマルションＢ１の代わりにエマルションＢ３を９０質量部使用した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例３の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0074] ＜実施例４＞

エマルションＢ１の代わりにエマルションＢ４を９０質量部使用した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例４の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0075] ＜実施例５＞

エマルションＢ１、９０質量部の代わりに、エマルションＢ１、６０質量部と水３０質量部を使用した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例５の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0076] ＜実施例６＞

エマルションＢ１を９０質量部から８７質量部に、金属酸化物粒子Ｃ１を１０質量部から１３質量部に変更した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例６の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0077] ＜実施例７＞

エマルションＢ１を９０質量部から９３質量部に、金属酸化物粒子Ｃ１を１０質量部から７質量部に変更した以外は、実施例１と同様の操作を行い実

施例７の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0078] ＜実施例８＞

エマルションＢ１の代わりにエマルションＢ５を９０質量部使用した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例８の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0079] ＜実施例９＞

エマルションＢ１の代わりにエマルションＢ６を９０質量部使用した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例９の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0080] ＜実施例１０＞

エマルションＢ１の代わりにエマルションＢ７を９０質量部使用した以外は、実施例１と同様の操作を行い実施例１０の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0081] ＜比較例１＞

エマルションＢ１を９０質量部および金属酸化物粒子Ｃ１を１０質量部を高速分散機（プライミクス社製、型式：ホモディスパー２．５型）を用いて回転数３０００ｒｐｍで６０分撹拌し比較例１の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0082] ＜比較例２＞

エマルションＢ１を４３質量部および金属酸化物粒子Ｃ２を５７質量部を比較例１と同様の条件で撹拌し比較例２の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0083] ＜比較例３＞

エマルションＢ１を６１質量部および金属酸化物粒子Ｃ２を３９質量部を比較例１と同様の条件で撹拌し比較例３の水系樹脂塗料組成物を調製した。

[0084] 実施例１～１０および比較例１～３の水系樹脂塗料組成物について下記の方法で平均粒径、固形分および（Ａ）成分由来の固形分１００質量部に対する（Ｂ）成分の含量（Ｂ）／（Ａ）を測定または算出した。結果を表２に示す。

[0085] ＜平均粒径＞

水系樹脂塗料組成物を蒸留水で希釈し、動的光散乱法粒度分布計（大塚電子製、型式：ＥＬＳＺ－１０００）を用いて粒子径を測定した。

[0086] ＜固形分＞

ＪＩＳ　Ｋ６８２８－１（合成樹脂エマルジョン－第１部：不揮発分の求め方）の条件Ｂ（温度：１０５℃、加熱時間：１時間）に準拠し測定した。

[0087] ＜（Ｂ）／（Ａ）＞

（Ａ）成分由来の固形分１００質量部に対する（Ｂ）成分の含量は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の仕込量から算出した。

[0088] ＜保存安定性＞

水系樹脂塗料組成物を１００ｍＬのガラス製保存容器に入れ、５０℃の恒温槽に１週間、静置保存し、沈殿の有無により下記の基準で保存安定性を判定した。

〇：沈殿がみられず、保存安定性が良好。

×：沈殿がみられず、保存安定性が不良。

[0089] ＜試験片の調製＞

保存安定性が良好だった、実施例１～１０および比較例２～３の水系樹脂塗料組成物を用いて、縦１００ｍｍ×横７０ｍｍ×厚さ２ｍｍのガラス板面に乾燥膜厚が２０μｍとなるように塗布し、２５℃で３日風乾して試験片を作成した。この試験片を用いて、下記の方法により、ヘーズおよび可視光と赤外線の透過率を測定した。結果を表２に示す。

[0090] ＜ヘーズの測定＞

ＪＩＳ　Ｋ７１３６（プラスチック―透明材料のヘーズの求め方）に準拠し、ヘーズメーター（日本電色工業製、型式ＮＨＤ２０００）を用いてヘーズを測定した。

[0091] ＜透過率の測定＞

分光光度計（日本分光製、型式Ｖ－６７０）を用いて、波長５５０ｎｍ（可視光）および９５０ｎｍ（赤外線）における透過率を測定した。

[0092] [表1]

	エマルション(A) (質量部)							金属酸化物粒子(B) (質量部)	
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	C1	C2
実施例 1	90	—	—	—	—	—	—	10	—
実施例 2	—	90	—	—	—	—	—	10	—
実施例 3	—	—	90	—	—	—	—	10	—
実施例 4	—	—	—	90	—	—	—	10	—
実施例 5	60※	—	—	—	—	—	—	10	—
実施例 6	87	—	—	—	—	—	—	13	—
実施例 7	93	—	—	—	—	—	—	7	—
実施例 8	—	—	—	—	90	—	—	10	—
実施例 9	—	—	—	—	—	90	—	10	—
実施例 10	—	—	—	—	—	—	90	10	—
比較例 1	90	—	—	—	—	—	—	10	—
比較例 2	43	—	—	—	—	—	—	—	57
比較例 3	61	—	—	—	—	—	—	—	39

※：Ｂ１が６０質量部と水が３０質量部

[0093]

[表2]

	固形分(%)	(B)/(A)※2	平均粒子径(nm)	保存安定性	ヘーズ	透過率(%)	
						550nm	950nm
実施例1	37.0	37.0	48	○	0.18	79	47
実施例2	37.0	37.0	48	○	0.17	77	49
実施例3	37.0	37.0	50	○	0.16	77	50
実施例4	37.0	37.0	50	○	0.18	75	49
実施例5	28.0	55.6	52	○	0.29	72	46
実施例6	39.1	49.8	60	○	0.47	71	45
実施例7	34.9	25.1	63	○	0.20	76	55
実施例8	37.0	37.0	55	○	0.22	77	54
実施例9	41.5	31.7	49	○	0.15	78	48
実施例10	37.0	37.0	54	○	0.23	75	51
比較例1	37.0	37.0	550	×	—	—	—
比較例2	22.9	77.3	100	○	2.9	67	50
比較例3	25.0	38.9	80	○	2.1	68	53

※２：（Ａ）成分由来の固形分１００質量部に対する（Ｂ）成分の含量

[0094] 以上より、本発明に係る塗料組成物は、固形分量を多くしても、金属酸化物粒子の塗料組成物中への分散安定性に優れていることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、の湿式粉砕物を含有する水系樹脂塗料組成物であって、前記湿式粉砕物の平均粒子径が７０ｎｍ以下であることを特徴とする水系樹脂塗料組成物。

[請求項2] 固形分が１５～４５質量％であり、前記ウレタン樹脂エマルション（Ａ）由来の固形分１００質量部に対する前記金属酸化物粒子（Ｂ）の含量が、１８～８０質量部である請求項１記載の水系樹脂塗料組成物。

[請求項3] 前記ウレタン樹脂エマルション（Ａ）が、分子量が５００以上の高分子量ポリオール化合物、ポリイソシアネート、親水基導入剤および鎖伸長剤の反応物であるウレタン樹脂であって、前記高分子量ポリオール化合物が、ポリエステルポリオールである請求項１記載の水系樹脂塗料組成物。

[請求項4] 樹脂製基材フィルム上に、請求項１記載の水系樹脂塗料組成物からなる熱線遮蔽層が形成されてなることを特徴とする熱線遮蔽フィルム。

[請求項5] ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、を湿式粉砕により、平均粒子径が７０ｎｍ以下になるまで粉砕、分散させる工程を有することを特徴とする水系樹脂塗料組成物の製造方法。

[請求項6] 固形分が１５～４５質量％であり、前記ウレタン樹脂エマルション（Ａ）由来の固形分１００質量部に対する前記金属酸化物粒子（Ｂ）の含量が、１８～８０質量部である請求項５記載の水系樹脂塗料組成

物の製造方法。

[請求項7] 前記ウレタン樹脂エマルション（Ａ）が、分子量が５００以上の高分子量ポリオール化合物、ポリイソシアネート、親水基導入剤および鎖伸長剤の反応物であるウレタン樹脂であって、前記高分子量ポリオール化合物が、ポリエステルポリオールである請求項５記載の水系樹脂塗料組成物の製造方法。

[請求項8] ウレタン樹脂エマルション（Ａ）と、アンチモンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化亜鉛、ガリウムドープ酸化亜鉛およびスズドープ酸化インジウムからなる群から選択された少なくとも１種の金属酸化物粒子（Ｂ）と、を湿式粉砕により、平均粒子径が７０ｎｍ以下になるまで粉砕、分散させて水系樹脂塗料組成物とする工程と、

該水系樹脂塗料組成物を樹脂製基材フィルム上に塗布する工程と、を有することを特徴とする熱線遮蔽フィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/083850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D175/04(2006.01)i, *B32B27/20*(2006.01)i, *B32B27/40*(2006.01)i, *C09D5/02*(2006.01)i, *C09D5/33*(2006.01)i, *C09D7/12*(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, B32B27/20, B32B27/40, C09D5/02, C09D5/33, C09D7/12

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/161191 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), & TW 201311796 A	1-8
A	JP 2012-246344 A (Fujikura Kasei Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), (Family: none)	1-8
A	JP 2007-137917 A (Mitsubishi Materials Corp., Jemco Inc.), 07 June 2007 (07.06.2007), (Family: none)	1-8
A	JP 2004-323661 A (Toyo Riken Kabushiki Kaisha), 18 November 2004 (18.11.2004), (Family: none)	1-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
06 December 2016 (06.12.16)	13 December 2016 (13.12.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/083850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-506152 A (Akzo Nobel Coatings International B.V.), 12 February 2009 (12.02.2009), & US 2008/0214729 A1 & WO 2007/023145 A2 & EP 1924620 A1 & DE 602006013847 D & CN 101248101 A	1-8
A	JP 2004-534114 A (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 11 November 2004 (11.11.2004), & US 2004/0180213 A1 & WO 2002/085992 A1 & EP 1392782 A1 & CN 1639279 A & KR 10-2004-0007500 A	1-8
A	JP 6-1931 A (Eastman Kodak Co.), 11 January 1994 (11.01.1994), & US 5230818 A & EP 550351 A1	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８３８５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D175/04(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D5/33(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D175/04, B32B27/20, B32B27/40, C09D5/02, C09D5/33, C09D7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2012/161191 A1（日産化学工業株式会社）2012.11.29, & TW 201311796 A	１－８
A	JP 2012-246344 A（藤倉化成株式会社）2012.12.13,（ファミリーなし）	１－８
A	JP 2007-137917 A（三菱マテリアル株式会社，株式会社ジェムコ）2007.06.07,（ファミリーなし）	１－８

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．１２．２０１６	１３．１２．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｚ　９４５４
上條　のぶよ
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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
A	JP 2004-323661 A (東洋理研株式会社) 2004.11.18, (ファミリーなし)	１－８
A	JP 2009-506152 A (アクゾ　ノーベル　コーティングス　インターナショナル　ビー　ヴィ) 2009.02.12, & US 2008/0214729 A1 & WO 2007/023145 A2 & EP 1924620 A1 & DE 602006013847 D & CN 101248101 A	１－８
A	JP 2004-534114 A (コモンウェルス　サイエンティフィック　アンド　インダストリアル　リサーチ　オーガニゼーション) 2004.11.11, & US 2004/0180213 A1 & WO 2002/085992 A1 & EP 1392782 A1 & CN 1639279 A & KR 10-2004-0007500 A	１－８
A	JP 6-1931 A (イーストマン　コダック　カンパニー) 1994.01.11, & US 5230818 A & EP 550351 A1	１－８