

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/193169 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 5/20 (2006.01) C09D 7/63 (2018.01)
C09D 175/04 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)
C09D 201/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010232

(22) 国際出願日: 2021年3月12日(12.03.2021)

(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 2020-053316 2020年3月24日(24.03.2020) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 竹ノ内 雄太 (TAKENOUCHI Yuta); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 池永 暁恵 (IKENAGA Akie); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). シャイチクン (XIE Yijun); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR COATING-FILM FORMATION, AND COATING FILM

(54) 発明の名称: 塗膜形成用組成物、及び塗膜



(57) Abstract: The present invention relates to a composition for coating-film formation, which forms a coating film that, after the surface is rinsed with water, has a contact angle with water of 25° or less and that, after 2-hour immersion in 25°C water, has a water content of 110% or less.

(57) 要約: 本発明は、塗膜形成用組成物であって、前記塗膜形成用組成物により形成した塗膜は、表面を水で洗い流した後の水接触角が25°以下であり、25°Cの水に2時間含浸後の含水率が110%以下である、塗膜形成用組成物に関する。



WO 2021/193169 A1

明 細 書

発明の名称：塗膜形成用組成物、及び塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、塗膜形成用組成物、及び塗膜に関する。

背景技術

[0002] 従来、構造物に対する汚れの付着及び擦傷等を防止するために、構造物及び構造物部材の表面を防汚塗膜により保護する方法が用いられている。

[0003] 上記の防汚塗膜は、所定のタイミングまでは構造物に接着されて、表面を保護しており、必要に応じて容易に剥離されることが要求される。しかし、長年使用した防汚塗膜を塗り替える際には、古い防汚塗膜を除去する必要がある。かかる旧防汚塗膜の除去作業は、防汚塗膜を研磨して行うなどの重労働で高コストの作業であった。

また、従来の防汚塗料を塗装後に乾燥させる際には、有機溶剤が揮発し、作業環境や周辺環境に悪影響を与えている。

[0004] そこで、環境に負荷の少ない水系の溶媒を用いた防汚塗膜についての検討がすすめられ、例えば、特許文献1には、自動車外板に塗装された硬化塗膜の表面に、水性アクリル系樹脂、および紫外線吸収剤を含有する剥離性水性被覆組成物により自動車外板に塗膜を形成して一時保護する方法が記載されている。

また、特許文献2には、アクリル樹脂系エマルジョン及びウレタン樹脂系エマルジョンからなる可剥離性塗膜形成用塗料により形成した、容易に剥離できる塗膜が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平08-155383号公報

特許文献2：日本国特開平09-137087号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 有機溶剤を含む組成物により成膜した塗膜は、耐水性には優れるものの、揮発した有機溶剤による人体への影響が懸念され、例えば、食品や医療用品に係わる物品や構造物等への使用や、建造物への使用には制限がある。

一方、特許文献1及び2に記載された塗膜は、水系の溶媒を用いているため、汚れが付着すると落ちにくいという問題があった。また、従来の塗膜は水で洗浄すると防汚効果が薄れる、膨潤により外観が悪くなる等の問題があった。

[0007] そこで、本発明者らは、塗膜の水接触角及び含水率に着目し検討した結果、水で洗浄後の水接触角が低いと防汚性に優れ、また、含水率が高いと汚れが落ちにくく防汚性が低下し水洗浄後の外観にも劣ることを発見した。

そして、形成した塗膜を水で洗浄後の水接触角及び含水率を特定の範囲とすることで上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明は上記に鑑みて完成されたものであり、防汚性と耐水性に優れた塗膜を形成し得る塗膜形成用組成物、及び当該塗膜形成用組成物から形成された塗膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明の課題は、下記〔1〕～〔11〕により達成可能である。

〔1〕

塗膜形成用組成物であって、

前記塗膜形成用組成物により形成した塗膜は、表面を水で洗い流した後の水接触角が 25° 以下であり、 25°C の水に2時間含浸後の含水率が110%以下である、塗膜形成用組成物。

〔2〕

前記塗膜が可剥離塗膜である、〔1〕に記載の塗膜形成用組成物。

〔3〕

ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ゴム系樹脂より選択される少なくとも1種の樹脂を含有する、〔1〕又は〔2〕に記載の塗膜形成用組成物。

〔4〕

更に、界面活性剤、架橋剤、剥離剤、又は成膜助剤を含有する、〔3〕に記載の塗膜形成用組成物。

〔5〕

前記樹脂としてウレタン系樹脂を含有し、界面活性剤、又は架橋剤を更に含有する、〔3〕又は〔4〕に記載の塗膜形成用組成物。

〔6〕

前記界面活性剤の分子量が200～10000である、〔4〕又は〔5〕に記載の塗膜形成用組成物。

〔7〕

前記樹脂と前記界面活性剤とを含有し、前記樹脂100質量部に対する前記界面活性剤の含有量が、0.1～10質量部である、〔4〕～〔6〕のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物。

〔8〕

前記塗膜の接着力が2.0N/20mm以上である、〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物。

〔9〕

前記塗膜における下記式(2a)で表される剥離性指標が2.5以上である、〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物。

剥離性指標 = (破断強度 (MPa)) / {接着力 (N) / (膜厚 (mm) × 幅 (mm))} ……式(2a)

〔10〕

〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物からなる塗膜。

〔11〕

表面を水で洗い流した後の水接触角が25°以下であり、25℃の水に2

時間含浸後の含水率が110%以下である、塗膜。

発明の効果

[0010] 本発明の塗膜形成用組成物は、防汚性及び耐水性に優れた塗膜を形成できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態に係る塗膜が形成された構造部材を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。なお、本明細書において、質量を基準とする百分率等は、重量を基準とする百分率等と同義である。

[0013] <塗膜形成用組成物>

本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により形成した塗膜は、表面を水で洗い流した後の水接触角が 25° 以下であり、 25°C の水に2時間含浸した後の含水率が110%以下である。

塗膜の表面を水で洗い流した後（洗浄後）の水接触角及び含水率と防汚効果とは相関性があり、塗膜表面の水接触角及び含水率が低いと汚れが塗膜の表面に留まらず流れ落ちるため防汚効果に優れる。

本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により成膜した塗膜は、表面を水で洗浄後の水接触角が低く、かつ含水率も低い。

塗膜の表面の水接触角が低い、すなわち親水性であると、塗膜の表面に付着した汚れを水で容易に洗い流すことができ、セルフクリーニング効果が得られ、防汚効果が高くなる。

また、本発明の実施形態に係る塗膜は膨潤しにくいいため、汚れが付着した場合においても塗膜内部に汚れが浸透するのを防ぎ、優れた防汚効果を発揮する。さらに、水洗浄後においても膨潤による変形を抑制し、外観に優れる。

そのため、本発明の実施形態に係る塗膜は水洗浄後も優れた防汚効果を発揮し耐水性に優れ、塗膜の表面を水等で洗浄することが可能となった。

[0014] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により成膜した塗膜は、表面を水で洗浄後の水接触角（ウェット水接触角）が 25° 以下である必要があり、 20° 以下であることが好ましく、 15° 以下であることがより好ましい。なお、上記ウェット水接触角の下限は、特に限定されない。

ここで表面を水で洗浄後の水接触角とは、室温（ 25°C ）で形成した塗膜を 25°C の水に5分間浸漬した後に水中から取り出し、表面の水滴をふき取った後に、 $25^{\circ}\text{C}\times 50\% \text{RH}$ の雰囲気下で水滴を滴下し、5分後に測定した水の接触角である。

[0015] また、本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により形成した塗膜は、水で洗浄せず、乾いた状態の水接触角（ドライ水接触角）が 20° 以下であることが好ましく、 10° 以下であることがより好ましい。なお、上記ドライ水接触角の下限は、特に限定されない。

ドライ水接触角とは、室温で形成した塗膜に、 $25^{\circ}\text{C}\times 50\% \text{RH}$ の雰囲気下で水滴を滴下し、5分後に測定した水の接触角である。

[0016] 具体的には、下記方法により測定される。

（ドライ水接触角（dry-WCA [$^{\circ}$]））

塗膜形成用組成物を、厚み $75\mu\text{m}$ のPETフィルム（製品名「ルミラーS10」、東レ（株）製）の表面にアプリケーションにてウェット厚 $250\mu\text{m}$ で塗工し、室温（ 25°C ）で12時間乾燥させ、形成した塗膜を、さらに 35°C で4時間乾燥させ、得られた測定用サンプルについて、 $2\mu\text{L}$ の水を塗膜表面に滴下し、5分間経過後の塗膜表面の接触角を、JIS R 3257による静滴法により、接触角系（DropMaster、協和界面科学（株）製）を用いて測定できる。

[0017] （ウェット水接触角（wet-WCA [$^{\circ}$]））

塗膜形成用組成物を、厚み $75\mu\text{m}$ のPETフィルム（製品名「ルミラーS10」、東レ（株）製）の表面にアプリケーションにてウェット厚 $250\mu\text{m}$ で塗工し、室温（ 25°C ）で12時間乾燥させ、形成した塗膜を、さらに 35°C で4時間乾燥させ、得られたサンプル片を純水に5分間含浸させた後

、取り出してウェスで水気を拭き取ったものを測定用サンプルとした以外は、ドライ水接触角と同様にして、水接触角を測定できる。

[0018] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により形成した塗膜は、含水率が110%以下である必要があり、108%以下であることが好ましく、106%以下であることがより好ましい。なお、上記含水率の下限は、特に限定されない。ここで含水率とは、初期（含浸前の塗膜質量）を100%としたときの質量変化率を示す。

本実施形態において、塗膜の含水率は、塗膜形成用組成物により室温（25℃）の条件で成膜した塗膜を25℃の水に2時間含浸し、含浸前後の質量を測定し、下記式（1a）により算出することができる。

本実施形態において、可剥離塗膜の含水率は膨潤性の指標とすることができ、塗膜の膨潤性と耐久性とは相関性がある。

[0019] 式（1a）：含水率（%）＝〔（含浸後質量－ W_{PET} ）／（含浸前質量－ W_{PET} ）〕×100

[0020] 具体的には、下記方法により測定される。

（含水率の測定）

塗膜形成用組成物を、厚み75μmのPET基材フィルム（製品名「ルミラーS10」、東レ（株）製）の表面に、アプリケーションで塗工し、乾燥後の厚みが60±10μmとなるように室温（25℃）で12時間乾燥させる。さらに35℃で4時間乾燥させサンプルを作製した後、得られた塗膜を20mm×20mmの大きさになるように切り取り、PET基材から剥がすことなく質量（含浸前質量）を測定する。サンプルを純水が入ったガラス瓶に投入して室温で2時間静置（浸漬）する。2時間後にサンプルを取り出し、表面に付着している水滴を速やかに拭いた後に質量（含浸後質量）を測定し、含浸前後の質量を求める。また、別途前記PET基材を20mm×20mmの大きさになるように切り取りとったものの質量（ W_{PET} ）を測定し、上記式（1a）により含水率を算出できる。

[0021] また、本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により成膜した塗膜の、

含水率及び表面を水で洗浄後の水接触角は、塗膜形成用組成物の組成、例えば、含有されうる樹脂の種類及び含有量、樹脂と併用されうる剥離剤又は成膜助剤の種類および含有量等により調整することができる。

[0022] また、本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により成膜した塗膜は剥離性に優れた塗膜であり、可剥離塗膜であることが好ましい。

ここで、可剥離塗膜とは、塗膜が割れずにシート状に剥離可能な塗膜をいう。可剥離塗膜は、塗膜形成用組成物を塗布乾燥することにより形成（成膜）することができ、シート剥離可能なため除去作業を容易にし得る。

[0023] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により成膜した塗膜は、25℃で12時間乾燥させて成膜し、更に35℃で4時間乾燥させ厚さ230±170μmの塗膜とした場合に、下記式（2a）で表される剥離性指標が2.5以上であることが好ましく、2.5超であることがより好ましい。

剥離性指標 = (破断強度 (MPa)) / {接着力 (N) / (膜厚 (mm) × 幅 (mm))} ……式 (2a)

[0024] 剥離性指標は、剥離作業のしやすさの観点から3.0以上であることが好ましく、5.0以上であることがより好ましく、10以上であることがさらに好ましい。

[0025] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により上記の条件にて成膜した塗膜は、引張速度300mm/minにおける破断強度が2.0MPa以上であることが好ましく、2.5MPa以上であることがより好ましく、3.0MPa以上であることがさらに好ましい。塗膜の破断強度が2.0MPa以上であれば、塗膜の強度が十分に高く、可剥離塗膜とすることができ、また、外力による塗膜の変形が防止される。

破断強度は、塗膜の引張速度300mm/minにおける破断強度である。

[0026] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により成膜した塗膜は、接着力が0.5N/20mm以上であることが好ましい。

接着力は、塗膜のSUSに対する接着力である。塗膜の使用時における、

被着体からの剥離しにくさを示す指標として、SUS304 2Bシャーリング（以下SUS）仕上げに対する接着力を用いることができる。

[0027] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により上記の条件にて成膜した塗膜は、密着性の観点から、引張試験機（AUTOGRAPH AGS-X、（株）島津製作所製）を用いて、SUS基板から、剥離角度180度、剥離速度300mm/minで引きはがした際の接着力が0.5N/20mm以上であることが好ましく、1.0N/20mm以上であることがより好ましく、2.0N/20mm以上であることがさらに好ましい。また、剥離する際の作業性の観点から15N/20mm以下であることが好ましく、10N/20mm以下であることがより好ましく、5N/20mm以下であることがさらに好ましい。

上記塗膜の接着力は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0028] また、本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により成膜した塗膜の、剥離性指標、引張破断強度及び接着力は、塗膜形成用組成物の組成、例えば、含有されうる樹脂の種類及び含有量、樹脂と併用されうる剥離剤又は成膜助剤の種類および含有量等により調整することができる。

[0029] 塗膜形成用組成物は、樹脂が水中に分散含有されている水分散液であることが好ましい。当該水分散液としては、通常は、界面活性剤の存在下に樹脂が分散しているものが用いられるが、樹脂が水中に分散含有されているものであれば、自己分散性樹脂の自己分散によって、水分散液になっているものを用いることができる。

[0030] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物は、室温成膜の観点から最低造膜温度（MFT: Minimum film forming temperature）が25℃以下であることが好ましく、10℃以下であることがより好ましく、5℃以下であることがさらに好ましい。

[0031] （樹脂）

塗膜形成用組成物においては、ベースポリマーとして各種の樹脂を用いることができる。

本実施形態に係る塗膜形成用組成物におけるベースポリマーとは、塗膜形成用組成物に含まれるポリマーにおける主成分をいう。また、この明細書において「主成分」とは、特記しない場合、50質量%を超えて含まれる成分を指す。

[0032] 樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂（ウレタン系樹脂）、ゴム系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、ビニルアルキルエーテル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、セルロース系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられるが、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ゴム系樹脂より選択される少なくとも1種の樹脂を含有することが好ましく、ウレタン系樹脂を含有することがより好ましい。

[0033] ポリウレタン系樹脂は、代表的には、ポリオールとポリイソシアネートの反応生成物である。ポリオール成分としては、ポリアクリルポリオール、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等の高分子ポリオールが好ましく用いられる。

[0034] ポリアクリルポリオールは、代表的には、(メタ)アクリル酸エステルと水酸基含有モノマーとの重合により得られる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。水酸基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシペンチル等の(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル；グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸モノエステル；N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0035] ポリエステルポリオールは、代表的には、多塩基酸とポリオールとの反応

により得られる。多塩基酸としては、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、酒石酸、アルキルコハク酸、リノレイン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；あるいは、これらの酸無水物、アルキルエステル、酸ハライド等の反応性誘導体等が挙げられる。ポリオールとしては、後述の多価アルコールが挙げられる。

[0036] ポリエーテルポリオールは、代表的には、多価アルコールにアルキレンオキシドを開環重合して付加させることにより得られる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジ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、グリセリン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0037] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記ポリオール成分とホスゲンとを重縮合反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記ポリオール成分と、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、エチルブチル炭酸、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジフェニル、炭酸ジベンジル等の炭酸ジエステル類とをエステル交換縮合させて得られるポリカーボネートポリオール；上記ポリオール成分を2種以上併用して得られる共重合ポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとカルボキシル基含有化合物とをエステル化反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種

ポリカーボネートポリオールとヒドロキシル基含有化合物とをエーテル化反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとエステル化合物とをエステル交換反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとヒドロキシル基含有化合物とをエステル交換反応させて得られるポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとジカルボン酸化合物とを重縮合反応させて得られるポリエステル系ポリカーボネートポリオール；上記各種ポリカーボネートポリオールとアルキレンオキサイドとを共重合させて得られる共重合ポリエーテル系ポリカーボネートポリオール；などが挙げられる。

[0038] ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 4-ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチル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、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-シクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキレンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 α , α , α , α -テトラメチルキシリレンジイソシア

ネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

[0039] アクリル系樹脂としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレートを含むモノマー成分を乳化重合することにより得られたものであることが好ましい。なお、アルキル（メタ）アクリレートは、アルキルアクリレート及び／又はアルキルメタクリレートをいい、本発明の（メタ）とは同様の意味である。

アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。このようなアルキル（メタ）アクリレートは、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なかでも好ましいアルキル（メタ）アクリレートとして、*n*-ブチルアクリレート（BA）および2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）が挙げられる。

[0040] アクリル系樹脂の合成に用いられる全モノマー成分に占めるアルキル（メタ）アクリレートの割合は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは85質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。アルキル（メタ）アクリレートの割合の上限は特に限定されないが、通常は99.5質量%以下（例えば99質量%以下）とすることが好ましい。あるいは、アクリル系樹脂は実質的にアルキル（メタ）アクリレートのみを重合したものであってもよい。

[0041] スチレン系樹脂としては、例えば、SBS（スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体）、SIS（スチレン・イソプレン・スチレンブロッ

ク共重合体)、SEBS(スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体)、SEPS(スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体)、SEEPS(スチレン・エチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体)を用いることができる。

[0042] ゴム系樹脂としては、例えば、アクリルゴム、ジエン系ゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロプレングム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴムを用いることができ、特に、アクリルゴム、ジエン系ゴム、ウレタンゴムを用いることが好ましい。ジエン系ゴムとしては、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエングム、スチレンブタジエングム、クロロプレングム、アクリロニトリルブタジエングムを用いることができ、スチレンブタジエングムを用いることが好ましい。

[0043] 塗膜形成用組成物に、極性基を含有する化合物を含有させてもよい。このような化合物として、例えば、極性基を含有する樹脂、シランカップリング剤、架橋剤、シリコーンオイル等が挙げられる。極性基を含有する樹脂としては、例えば、アイオノマー、ロジン樹脂、シリコーンレジン等が挙げられる。塗膜形成用組成物中の樹脂成分に対するこれら化合物の含有量は樹脂成分の総質量に対して、0.1～95質量%であることが好ましく、0.5～60質量%であることがより好ましく、更に好ましくは0.5～40質量%であり、特に好ましくは0.5～20質量%であり、最も好ましくは1～20質量%である。

[0044] 塗膜形成用組成物中の樹脂成分の含有割合は、好ましくは5質量%～95質量%であり、より好ましくは10質量%～90質量%であり、さらに好ましくは15質量%～80質量%であり、特に好ましくは20質量%～70質量%であり、最も好ましくは25質量%～60質量%である。

[0045] 塗膜形成用組成物は、エマルションであってもよく、乳化重合により得られたポリマーエマルションを用いたエマルション型樹脂組成物であることが好ましい。

エマルション型樹脂組成物としては、例えば、上記の樹脂成分を含むエマルションが挙げられ、ウレタン樹脂を含むウレタン系エマルション、又はアクリル系樹脂を含むアクリル系エマルションが好ましい。

[0046] 乳化重合は、常法により、モノマー成分を水に乳化させた後に、乳化重合することにより行う。これにより水分散液（ポリマーエマルション）を調製する。乳化重合では、例えば、モノマー成分とともに、界面活性剤（乳化剤）、ラジカル重合開始剤、必要に応じて連鎖移動剤などが適宜配合される。より具体的には、例えば、一括仕込み法（一括重合法）、モノマー滴下法、モノマーエマルション滴下法などの公知の乳化重合法を採用することができる。なお、モノマー滴下法、モノマーエマルション滴下法では、連続滴下又は分割滴下が適宜選択される。これらの方法は適宜に組み合わせることができる。反応条件などは、適宜選択されるが、重合温度は、例えば、40～95℃程度であるのが好ましく、重合時間は30分間～24時間程度であるのが好ましい。

[0047] 乳化重合に用いる開始剤は、従来公知の重合開始剤から適宜選択することができる。例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤を好ましく使用し得る。重合開始剤の他の例としては、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；ベンゾイルパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物系開始剤；フェニル置換エタン等の置換エタン系開始剤；芳香族カルボニル化合物；等が挙げられる。重合開始剤のさらに他の例として、過酸化物と還元剤との組み合わせによるレドックス系開始剤が挙げられる。このような重合開始剤は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。重合開始剤の使用量は、通常の使用量であればよく、モノマー原料100質量部に対して0.005～1質量部（典型的には0.01～1質量部）程度の範囲から選択することができる。

[0048] 乳化剤としては、アニオン系、ノニオン系、カチオン系のいずれも使用可能である。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。通常は、アニオン系またはノニオン系の乳化剤の使用が好ましい

。アニオン系乳化剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等が例示される。ノニオン系乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が例示される。上述したようなアニオン系またはノニオン系乳化剤にプロペニル基等のラジカル重合性基が導入された構造のラジカル重合性乳化剤（反応性乳化剤）を使用してもよい。特に限定するものではないが、樹脂の合成時における重合安定性や塗膜形成用組成物の保存安定性等の観点から、ラジカル重合性基を有しない乳化剤のみを使用する態様を好ましく採用し得る。

[0049] 上記重合には、必要に応じて、従来公知の各種の連鎖移動剤（分子量調節剤あるいは重合度調節剤としても把握され得る。）を使用することができる。かかる連鎖移動剤は、例えば、*n*-ラウリルメルカプタン、*tert*-ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類から選択される一種または二種以上であり得る。なかでも好ましい連鎖移動剤として、*n*-ラウリルメルカプタンおよび *tert*-ラウリルメルカプタンが挙げられる。モノマー原料の重合において連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は特に制限されない。例えば、モノマー原料 100 質量部に対して 0.001~0.5 質量部程度とすることができ、通常は 0.01~0.1 質量部とすることが好ましい。

[0050] 得られる樹脂の Mw は、典型的には 10×10^4 以上であり、通常は 20×10^4 以上が適当である。塗膜を形成した際の被着体への接着力と凝集力とを好適に両立する観点から、Mw は、 30×10^4 以上であることが好ましく、 40×10^4 以上（例えば 50×10^4 以上）であることがより好ましい。Mw の上限は特に制限されず、例えば 500×10^4 以下、典型的には 200×10^4 以下、好ましくは 150×10^4 以下であり得る。Mw は、例えば、重合開始剤の種類と使用量、重合温度、乳化剤の種類と使用量、連鎖移動剤の

使用の有無および使用する場合における種類と使用量、モノマー原料の組成、架橋の種類および程度（ゲル分率）等により調節することができる。

[0051] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物は、更に、界面活性剤、架橋剤、剥離剤、又は成膜助剤を含有することが好ましい。

[0052] （界面活性剤）

本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物は、界面活性剤を含むことが好ましい。

塗膜形成用組成物が、界面活性剤を含むことにより塗膜形成用組成物により形成した塗膜の表面を水で洗浄後の水接触角を 25° 以下にしやすくなる。この理由は定かではないが発明者らは以下のように推察している。すなわち、本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物が界面活性剤を含む場合、本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物により形成した塗膜の表面には界面活性剤が存在し、それにより水接触角が低くなり水が付着しにくく、流れ易くなる。そして、塗膜の表面に汚れを含んだ水等が付着した際は、界面活性剤と共に汚れ流れ落ちることにより優れた防汚効果を発揮するものと推察される。

また、塗膜形成用組成物に配合する樹脂及び界面活性剤の種類及び配合量を調整することにより、表面に偏在していた界面活性剤が水洗により流れ落ちた後に、塗膜中の界面活性剤が塗膜表面に移動（染み出）し、再び水接触角を 25° 以下とすることが可能となる。

[0053] 界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン系界面活性剤、などが挙げられる。中でも、汚れとの相互作用が少ないことからノニオン系界面活性剤が好ましい。

界面活性剤は疎水部の種類によりシリコーン系、フッ素系、アルキル系、芳香族系、などに分類される。中でも、塗膜中の界面活性剤が塗膜表面に移動（染み出）する表面移行性の観点からシリコーン系界面活性剤が好ましい。

[0054] シリコーン系界面活性剤としては、例えば、側鎖や末端がPEG（ポリエ

チレングリコール) やアミノ基、カルボキシル基で変性されたものなどが挙げられる。中でもPEG変性のシリコン系界面活性剤が好ましい。シリコン系界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0055] アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩などが挙げられる。アニオン界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0056] ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、シヨ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイドなどが挙げられる。ノニオン界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0057] 両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。両性界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0058] カチオン界面活性剤としては、例えば、第4級アンモニウム塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0059] 界面活性剤の分子量は、200以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、1000以上であることがさらに好ましい。分子量が200以上であれば、成膜後でも塗膜中に界面活性剤が残存し易くなり、また、溶出性が適度に制御されるため洗浄効果の寿命を長期化できるため

である。また、表面移行性の観点から10000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、3000以下であることがさらに好ましい。

[0060] 界面活性剤は水系塗料に配合した際の成膜性の悪化を防ぐ観点から親水性であることが好ましい。

[0061] 本実施形態における塗膜形成用組成物中の界面活性剤の含有量は特に限定されるものではないが、成膜した塗膜の表面の親水性を得る観点からは、ベースポリマーを構成するモノマー100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることがさらに好ましい。また、界面活性剤による耐水性低下を防ぐ観点から10質量部以下であることが好ましく、8質量部以下であることがより好ましく、6質量部以下であることがさらに好ましい。

すなわち、本実施形態における塗膜形成用組成物は、樹脂と界面活性剤とを含有し、樹脂100質量部に対する界面活性剤の含有量が、0.1～10質量部であることが好ましい。

[0062] (架橋剤)

本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物は、架橋剤を含んでいてもよい。

本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物に含まれるベースポリマーに架橋構造が導入されることにより、塗膜の耐水性や耐薬品性を向上する効果がある。例えば、ベースポリマーを重合後の溶液に架橋剤を添加し、必要に応じて活性光線の照射や加熱を行うことにより、架橋構造が導入され、架橋が進行する。

架橋剤としては、光硬化性モノマー、及び光硬化性オリゴマー等の光硬化剤、イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、アジリジン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、金属キレート系架橋剤等が挙げられる。これらの架橋剤は、ベースポリマー中に導入されたヒドロキシ基、カルボキシ基等の官能基と反応して架橋構造を形成する。ベースポリマ

一のヒドロキシ基やカルボキシ基との反応性が高く、架橋構造の導入が容易であることから、架橋剤としては、光硬化性モノマー、光硬化性オリゴマー、又はイソシアネート系架橋剤が好ましい。

なお、架橋剤は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0063] 本実施形態における架橋剤は、イソシアネート化合物であってもよい。

イソシアネート化合物（イソシアネート）は、水の存在下で加水分解されてアミンとなり、イソシアネートとアミンが反応してウレア結合を形成することにより硬化する。また、被着体表面の水酸基や、アミノ基、カルボキシル基等との間で化学結合を形成することができる。

[0064] イソシアネート化合物としては、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート及び芳香族イソシアネートが挙げられる。中でも、ベースポリマー、特にゴム系ポリマーとの相溶性が良好であり、湿気や水分との反応性が緩やかなことから、脂肪族イソシアネート及び脂環族イソシアネートが好ましい。

[0065] 脂肪族イソシアネートとしては、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート（LDI）、リジントリイソシアネート（LTI）等が挙げられる。中でも、ヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。

[0066] 脂環族イソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート（CHDI）、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素添加XDI（H₆XDI）、水素添加MDI（H₁₂MDI）、ノルボルネンジイソシアネート（NBDI）等が挙げられる。

[0067] 芳香族イソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェ

ニルメタンジイソシアネート等のジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) ; 粗製ジフェニルメタンジイソシアネート ; 多核ポリフェニレンポリメチルポリイソシアネート (ポリメリックMDI) ; 2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート等のトリレンジイソシアネート (TDI) ; 1, 4-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等のナフタレンジイソシアネート (NDI) ; 1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート ; 1, 2-フェニレンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート等のフェニレンジイソシアネート (PDI) ; キシレンジイソシアネート (XDI) ; テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) ; トリジンジイソシアネート (TODI) ; 2, 4, 6-トリメチルフェニル-1, 3-ジイソシアネート、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル-1, 3-ジイソシアネート、クロロフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0068] 本実施形態における塗膜形成用組成物中の架橋剤の含有量は特に限定されるものではないが、十分な耐水性ならびに耐薬品性を得る観点からは、ベースポリマーを構成するモノマー100質量部に対して、0.005質量部以上であることが好ましく、0.0075質量部以上であることがより好ましく、0.01質量部以上であることがさらに好ましい。また、架橋による成膜性への影響の観点から30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることがさらに好ましい。

なお、塗膜中におけるベースポリマー100質量部に対する架橋剤の含有量の好ましい範囲は、塗膜形成用組成物中のベースポリマーを構成するモノマー100質量部に対する架橋剤の含有量の好ましい範囲と実質的に同じで

あり、塗膜形成用組成物中に含有されうるその他の成分についても同様である。

[0069] (剥離剤、成膜助剤)

本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物は、剥離剤、成膜助剤を含んでいてもよい。

剥離剤とは、形成した塗膜の接着力を調整し、被着体からの剥離を助ける添加剤である。剥離剤を含むことにより、塗膜形成用組成物により形成された塗膜と保護すべき被着体とが適度な密着性を有し塗膜剥離する際は該塗膜を傷付けることなく完全に剥離できる機能を長期間維持しやすくなる。

[0070] 剥離剤としては、界面活性剤（アニオン系界面活性剤、ノニオン系の界面活性剤、両性界面活性剤）系、多価アルコール系、ワックス系などから選ばれる少なくとも1種以上の化合物が好適に使用できる。これらは水に溶解、もしくは分散化されたもの、もしくは粉末状のいずれのものであっても使用できる。

[0071] アニオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ソーダ、半硬化牛脂ソーダ、オレイン酸カリ等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸エステルソーダ、高級アルコール硫酸エステルソーダ、ラウリルアルコール硫酸エステルトリエタノールアミン塩、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム塩等の高級アルコール硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ等のアルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジオクチルスルホ琥珀酸ソーダ等のジアルキルスルホ琥珀塩、アルキルリン酸塩、及び上記アニオン系界面活性剤に酸化エチレンを付加したもの等が挙げられ、これらは、単独で使用しても又二種以上を併用して使用しても良い。特にリン酸エステル型界面活性剤（例えば、フォスファノールRS-410（東邦化学工業（株）製）等）が好ましく、その使用量は、本発明の剥離性樹脂組成物中、0.001～5質量%、好ましくは0.005～3質量%、更に好ましくは0.005～1質量%である。

[0072] また、上記アニオン系界面活性剤に、ノニオン系の界面活性剤、例えばポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、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オクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンポリプロピレンブロックポリマー等を併用することもできる。

[0073] 更に、両性界面活性剤、例えば、ジメチルアルキルベタイン、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のベタイン型両性界面活性剤、少量のカチオン界面活性剤等を併用することもできる。

[0074] 該多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、カテコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、エリスリトール、グリセリンモノアルキルエステル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が例示でき、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等があげられる。

ワックス系としては、具体的には植物系；キャンデリワックス、カルナバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油など、動物系；みつろう、ラノリン、鯨ろうなど、鉱物系；モンタンワックス、オゾケライト、セレシンなど、石油系；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなど、合成炭化水素系；フィッシャー・トロブシュワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリエチレンワックス、アクリル-エチレン共重合体ワックスなど、変性ワックス系；モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体など、水素系ワックス；硬化ひまし油、硬化ひまし油誘導体など、その他；1,2-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、ビスアマイド、アマ

イド、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、高級アルコール（C 1 2以上、好ましくはC 1 6以上）、高級脂肪酸（C 1 2以上、好ましくはC 1 6以上）などが挙げられる。

[0075] 成膜助剤とは、塗膜の形成を助ける添加剤である。成膜助剤は、塗膜が形成された後においては比較的速やかに蒸発して塗膜の強度を向上させる一時的な可塑化機能を担うものであり、沸点が110～200℃の有機溶剤が好適に用いられる。

例えば、塗膜形成用組成物が、樹脂成分を含むエマルジョンである場合、成膜助剤を配合することで、MFT (Minimum film forming temperature、最低造膜温度) が室温(15～35℃)以上の樹脂成分であっても室温環境下で成膜が可能となり、均一性の高い塗膜が得られる。

具体的には、テキサノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、カルビトール、ブチルカルビトール、ジブチルカルビトール、又は、ベンジルアルコール等が挙げられる。中でも、テキサノールは少量で高い成膜助剤効果を有するため特に好ましい。これら成膜助剤は、上記塗膜形成用組成物中に0.5～15質量%含まれることが好ましい。

[0076] 塗膜形成用組成物が、樹脂（樹脂成分）として、ウレタン系樹脂を含む場合には、架橋剤を更に含有することが好ましい。この場合、架橋剤としてカルボジイミドを含むことが好ましい。

塗膜形成用組成物が、樹脂としてウレタン系樹脂を含有し、界面活性剤、又は架橋剤を更に含有することが好ましい。

[0077] 本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なオイルを含んでいてもよい。このようなオイルとしては、例えば、シリコンオイル、流動パラフィン、界面活性剤、液状炭化水

素、フッ化オイル、ワックス、ペトロラタム、動物脂類、脂肪酸などが挙げられる。これらは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0078] 塗膜形成用組成物が、このようなオイルを含む場合、塗膜の防汚効果がより十分に発現できる場合があり、長期にわたって汚れの付着をより効果的に防止できる場合があり、塗膜の外観特性や機械的特性がより十分に発現できる場合がある。

[0079] 塗膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の添加剤を含んでもよい。このような他の添加剤としては、例えば、増粘剤（例えば会合型、合成高分子型、アルカリ増粘型等）、着色剤、耐候剤として紫外線吸収剤、光安定剤、抗菌剤、酸化防止剤、消泡剤、珪藻付着防止剤、農薬、医薬品（メドミジンなど）、酵素活性阻害剤（アルキルフェノール、アルキルレゾルシノールなど）、生物忌避剤、フィラー等が挙げられる。

[0080] 抗菌剤としては、本発明の効果を損なわない範囲で任意の適切な抗菌剤を採用し得る。このような抗菌剤としては、いわゆる抗菌剤、防カビ剤などが挙げられる。

[0081] いわゆる抗菌剤としては、例えば、アゾキシストロビン、ベナラキシル、ベノミル、ピテルタノール、ブロムコナゾール、キャプタホール、キャプタン、カルベンダジム、キノメチオネート、クロロタロニル、クロゾリナート、シプロジニル、ジクロフルアニド、ジクロフェン、ジクロメジン、ジクロラン、ジエトフェンカルブ、ジメトモルフ、ジニコナゾール、ジチアノン、エポキシコナゾール、ファモキサドン、フェナリモル、フェンブコナゾール、フェンフラム、フェンピクロニル、フェンチン、フルアジナム、フルジオキサニル、フルオルイミド、フルキンコナゾール、フルスルファミド、フルトラニル、ホルペット、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサコナゾール、イミベンコナゾール、イポコナゾール、イプロジオン、クレソキシムメチル、マンゼブ、マンネブ、メパニピリム、メプロニル、メトコナゾール、メチラム、ニッケルビス（ジメチルジチオカルバメート）、ヌアリモル、オキシ銅、

オキソリン酸、ペンシクロン、フタリド、プロシミドン、プロピネブ、キントゼン、硫黄、テブコナゾール、テクロフタラム、テクナゼン、チフルザミド、チオフェネートメチル、チラム、トルクロホスメチル、トリルフルアニド、トリアジメホン、トリアジメノール、トリアゾキシド、トリホリン、トリチコナゾール、ピンクロゾリン、ジネブ、ジラムなどが挙げられる。また、天然物の抗菌剤として、例えば、孟宗竹抽出物、ヒノキチオール、ニンニクエキス、カンゾウなどの漢方成分が挙げられる。また、銀、銅、亜鉛、錫、鉛、金などの無機抗菌剤が挙げられる。また、必要に応じて、これら無機抗菌剤の担体として、ゼオライト、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、シリカゲル、ケイ酸アルミニウムカルシウム、ポリシロキサン化合物、リン酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、イオン交換体、酸化亜鉛などが使用できる。合成物の抗菌剤としては、例えば、2-ピリジンチオール-1-オキサイド、p-クロロ-m-クレゾール、ポリヘキサメチレンヒグアナイド、ハイドロクロライド、塩化ベンゼトニウム、アルキルポリアミノエチルグリシン、ベンズイソチアゾリン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2, 2'-ジチオ-ビス-(ピリジン-1-オキサイド)などが挙げられる。

[0082] 防カビ剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキサイド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。

[0083] 塗膜形成用組成物には、強度を向上させるために、フィラーなどを添加させることができる。フィラーとしては、例えば、シリカ粒子、マイカ、カオリン、タルク、珪藻土などが挙げられる。また、粒子の大きさとしては、好ましくは、平均粒径が5 nm~300 nmである。粒子の大きさを上記範囲内に調整することにより、塗膜に十分な強度を付与し得るとともに、塗膜中に該粒子が均一に分散し得、塗膜に衝撃が加わった際にクラックが生じにくくなり得る。また、塗膜と被着体との間の密着性も向上し得る。粒子の添加

量は、樹脂成分の総質量に対して、好ましくは0.1質量%～10質量%である。

[0084] また、表面処理された粒子は塗膜の防汚性向上の観点から好ましい。表面が疎水性処理された粒子としては、例えば、日本アエロジル社製の疎水性フュームドシリカが挙げられ、具体的には、日本アエロジル社製の、商品名「AEROSIL（登録商標）RXシリーズ」（RX50、RX200、RX300など）、「AEROSIL（登録商標）RYシリーズ」（RY50、RY200、RY200Sなど）、「AEROSIL（登録商標）NY50シリーズ」、「AEROSIL（登録商標）NAXシリーズ」、「AEROSIL（登録商標）Rシリーズ」などが挙げられる。

[0085] 塗膜形成用組成物は、被着体に塗布し、乾燥させることにより、塗膜を形成することができる。室温（25℃）下の乾燥でも均一性の高い塗膜を得ることができる。

塗布方法としては、スプレー、ハケ塗り、ローラー、カーテンフロー、ロール、ディップ、コーターなどの公知の塗布方法により任意の被着体に直接塗布することができる。

乾燥方法としては、例えば、0℃から250℃までの温度（好ましくは、室温（25℃）から180℃の温度、より好ましくは室温から160℃の温度）で、例えば2分～12時間乾燥させることができる（第1の乾燥）。

必要に応じ、更に、例えば、0℃から250℃までの温度（好ましくは、室温（25℃）から180℃の温度、より好ましくは室温から160℃の温度）で、例えば2分～12時間更に乾燥（第2の乾燥）させることができる。これにより粒界の融着が進み、塗膜の均一性が高くなるため、より膨潤しにくく、防汚効果に優れた塗膜を形成することができる。

第2の乾燥は、第1の乾燥温度より0～20℃高い温度で、第1の乾燥温度より短時間の乾燥とすることが好ましい。

[0086] 被着体としては、具体的には、金属製品、木工製品、プラスチック製品、ガラス製品、医療用部材（例えば、カテーテル、ステント、手袋、ピンセット

ト、容器、ガイド、トレー等）、建造物（内外壁面、床面、及び天井面）、電子機器、運輸機器（例えば、自動車、二輪車及び鉄道等の車両、並びに船舶等）等、様々な構造物が挙げられる。

[0087] 塗膜形成用組成物は、有機溶剤の含有量が極めて少ないため、細胞培養用のシャーレ、マイクロウェル等のプレート、搬送トレー、容器、タンク、ガイド、食品製造機器、病院、老人ホームや幼稚園の壁や台、食品を取り扱う場所でのコーティング等の用途にも利用可能である。医療用機器等の医療用の防汚塗膜の形成に用いることができる。

[0088] <塗膜>

本発明の実施形態に係る塗膜は、上述した塗膜形成用組成物により形成される塗膜であり、汚れの付着を防止するために有用である。すなわち、本発明の実施形態に係る塗膜は、表面を水で洗い流した後の水接触角が 25° 以下であり、 25°C の水に2時間含浸後の含水率が 110% 以下である。

図1は本発明の実施形態に係る塗膜が形成された構造部材を示す断面図である。図1に示すように、構造部材（被着体）31の表面上に、本発明の実施形態に係る塗膜形成用組成物を塗布した後、乾燥することにより、塗膜21を形成してもよい。この塗膜21は、所望のタイミングで構造部材31から剥離し得る可剥離塗膜であることが好ましい。

[0089] 塗膜の厚みは、用途や使用環境などによって、任意の適切な厚みを採用し得る。塗膜の厚みは、好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $5000\mu\text{m}$ である。塗膜の厚みが上記範囲内に収まることにより、防汚効果が十分に長く有効に働く。塗膜の厚みが $10\mu\text{m}$ 以上であれば、防汚効果が有効に発揮され、実用的である。塗膜の厚みが $5000\mu\text{m}$ 以下であれば、作業効率に優れる。

上記塗膜の膜厚は、例えば、PEAKOCK社製RI-205を用いて測定することができる。

[0090] 塗膜は、下塗層として用いても良く、塗膜上に、更に防汚層、防錆塗料、ハードコート等を設けてもよい。

防汚層を形成する組成物としては、例えば、シリカ系オーバーコート、ベ

タイン系ポリマーブラシ等の親水性コーティングや、シリコン系樹脂、フッ素系高分子等の疎水性コーティングを用いることができる。特に親水性コーティングはセルフクリーニング性能を有するため、防汚性の観点から好ましい。

塗膜が膨潤しにくいことで、塗膜上に防汚層等を積層した場合にも、長期にわたって下塗り層と防汚層間の密着性が低下しない。

[0091] 防錆塗料、ハードコート防汚層は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の添加剤を含んでいてもよい。他の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、フィラー等が挙げられる。

実施例

[0092] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

[0093] (実施例1)

塗膜形成用組成物1 (樹脂 (SF-470、第一工業製薬(株)製、スーパーフレックス470、カーボネート系ウレタン) : 100質量部、界面活性剤 (Silwet L7600、Momentive製、シリコン系界面活性剤) : 3質量部、架橋剤 (V-10、日清紡ケミカル(株)製、カルボジイミド系架橋剤) 3質量部を混合し、ディスパーにて3000rpmの回転速度で3分以上攪拌し、あわとり練太郎((株)シンキー製)にて2200rpmで5分間真空脱泡し実施例1の塗膜形成用組成物を作製した。

[0094] (実施例2~10、比較例1~8)

樹脂、界面活性剤及び架橋剤の種類及び配合量を表1に記載のとおり変更した以外は実施例1と同様にして、実施例、及び比較例の塗膜形成用組成物を作製した。

[0095] (水接触角の測定)

(ドライ水接触角 (dry-WCA [°]))

各実施例及び比較例の塗膜形成用組成物を、厚み75 μ mのPETフィルム(製品名「ルミラーS10」、東レ(株)製)の表面にアプリケーション

てウェット厚 $250\mu\text{m}$ で塗工し、室温(25°C)で12時間乾燥させ、形成した塗膜を、さらに 35°C で4時間乾燥させ、得られた測定用サンプルについて、 $2\mu\text{L}$ の水を塗膜表面に滴下し、5分間経過後の塗膜表面の接触角を、JIS R 3257による静滴法により、接触角系(DropMaster、協和界面科学(株)製)を用いて測定した。

[0096] (ウェット水接触角(wet-WCA [$^{\circ}$]))

各実施例及び比較例の塗膜形成用組成物を、厚み $75\mu\text{m}$ のPETフィルム(製品名「ルミラーS10」、東レ(株)製)の表面にアプリケーションにてウェット厚 $250\mu\text{m}$ で塗工し、室温(25°C)で12時間乾燥させ、形成した塗膜を、さらに 35°C で4時間乾燥させ、得られたサンプル片を純水に5分間含浸させた後、取り出してウェスで水気を拭き取ったものを測定用サンプルとした以外はドライ水接触角と同様にして、水接触角を測定した。

[0097] (含水率の測定)

各実施例及び比較例の塗膜形成用組成物を、厚み $75\mu\text{m}$ のPET基材フィルム(製品名「ルミラーS10」、東レ(株)製)の表面に、アプリケーションで塗工し、室温(25°C)で12時間乾燥させた。さらに 35°C で4時間乾燥させ、表1に記載の厚み(引張膜厚)のサンプルを作製した後、得られた塗膜を $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ の大きさになるように切り取り、PET基材から剥がすことなく質量を測定した。サンプルを純水が入ったガラス瓶に投入して室温で2時間静置(浸漬)した。2時間後にサンプルを取り出し、表面に付着している水滴を速やかに拭いた後に質量を測定し、含浸前後の質量を求めた。また、別途前記PET基材を $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ の大きさになるように切り取りとったものの質量(W_{PET})を測定し、下記式(1a)により含水率を算出した。

$$\text{式(1a)} : \text{含水率}(\%) = [(\text{含浸後質量} - W_{\text{PET}}) / (\text{含浸前質量} - W_{\text{PET}})] \times 100$$

[0098] (外観の評価)

含水率の測定において、純水に2時間浸漬後取り出したサンプルの外観を

目視にて観察し、下記の評価基準に従い評価した。

- 1 : 変化なし
- 2 : 塗膜が軽く白化した
- 3 : 塗膜が白化した
- 4 : 塗膜表面に水泡等の形状変化を認める、又は塗膜が激しく白化した
- 5 : 塗膜がPET基材から剥離した

[0099] (破断強度の測定)

PETフィルム(製品名「ルミラーS10」、東レ(株)製、厚み75 μ m)の表面に、塗膜形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させた。得られた膜をさらに35 $^{\circ}$ Cで4時間乾燥させ、表1に記載の厚み(引張膜厚)のサンプルを作製した後、20mm \times 80mmの大きさになるように切り取り、引張試験機(装置名「AUTOGRAPH AGS-X」、(株)島津製作所製)を用いて初期長60mm、引張速度300mm/minにて破断強度を評価した。

[0100] (接着力の測定方法)

以下の方法で塗膜を作成し、接着力を測定した。SUS板(SUS304)に、塗膜形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させ、さらに35 $^{\circ}$ Cで4時間乾燥させ、表2に記載の厚み(μ m)(ピール膜厚)のサンプルを作製した。次に塗膜が幅20mm \times 長さ100mmの大きさになるように、それ以外の部分を取り除いた。引張試験機(AUTOGRAPH AGS-X、(株)島津製作所製)を用いて、塗膜をSUS基板から、剥離角度180度、剥離速度300mm/minで引きはがした際の力を接着力として測定した。接着力の測定は2回行い、1回目と2回目をそれぞれn1、n2とした。

[0101] 得られた破断強度、及び接着力の測定値を用いて、下記式(2a)を用いて剥離性指標(引張/ピール)を求めた。なお、接着力、及び膜厚(ピール膜厚)は、2回測定を行った平均値をそれぞれ用いた。

$$\text{剥離性指標} = (\text{破断強度 (MPa)}) / \{ \text{接着力 (N)} / (\text{膜厚 (mm)}) \}$$

) × 幅 (mm)) } . . . 式 (2 a)

[0102] 各実施例及び比較例について、塗膜形成用組成物に用いた材料および各測定・試験結果を下記表 1 及び表 2 に示す。

[0103]

[表1]

表 1

	材料					
	樹脂		界面活性剤		架橋剤	
	メーカー	品名	部数	メーカー	品名	部数
実施例1	第一工業製薬	SF-470	100	Momentive	Silwet L7600	3
実施例2	第一工業製薬	SF-470	100	Momentive	Silwet L7600	3
実施例3	三井化学	WS-6021	100	Momentive	Silwet L7600	3
実施例4	三井化学	WS-6021	100	Momentive	Silwet L7600	3
実施例5	第一工業製薬	SF-470	100	Momentive	Silwet L7607	3
実施例6	第一工業製薬	SF-470	100	Momentive	Silwet L7600	5
実施例7	第一工業製薬	SF-470	100	Sigma Aldrich	Triton X-45	3
実施例8	第一工業製薬	SF-470	100	Sigma Aldrich	Triton X-100	3
実施例9	第一工業製薬	SF-470	100	Momentive	Silwet L7607	0.1
実施例10	第一工業製薬	SF-470	100	Momentive	Silwet L7607	0.1
比較例1	第一工業製薬	SF-470	100			5
比較例2	第一工業製薬	SF-470	100	Momentive	Silwet L7600	3
比較例3	三井化学	WS-6021	100	Momentive	Silwet L7600	3
比較例4	第一工業製薬	SF-420	100	Momentive	Silwet L7600	3
比較例5	第一工業製薬	SF-170	100	Momentive	Silwet L7600	3
比較例6	第一工業製薬	SF-170	100	Momentive	Silwet L7600	3
比較例7	DIC	WLS-210	100	信越化学	KF6013	3
比較例8	三井化学	WS-6021	100	信越化学	KF6013	3

[0104] [表2]

表 2

	水接触角		耐水性		剥離性指標	引張試験		ピール試験				
	dry-WCA [°] 5 min	wet-WCA [°] 5 min	含水率	外観		引張/ピール	破断強度 [MPa]	引張膜厚 [μm]	接着力 [N/20mm]		ピール膜厚 [μm]	
									n1	n2	n1	n2
実施例1	<5	<5	104.7%	1	46.1	39.4	66.0	2.4	1.9	144	109	
実施例2	<5	<5	107.0%	2	43.4	28.0	59.7	1.3	1.3	103	105	
実施例3	<5	<5	104.4%	1	24.5	32.5	57.7	2.1	1.9	75	78	
実施例4	<5	<5	107.3%	2	21.1	24.3	57.0	3.4	3.0	150	125	
実施例5	<5	<5	105.2%	1	38.8	38.6	59.3	2.5	2.6	142	115	
実施例6	<5	7	106.2%	1	34.5	49.4	61.7	3.1	3.4	103	125	
実施例7	<5	<5	104.6%	1	34.4	29.4	65.7	3.4	3.1	184	198	
実施例8	<5	6	106.0%	2	26.6	38.0	66.0	2.6	2.5	91	87	
実施例9	<5	14	104.5%	1	31.2	41.8	62.0	3.8	3.6	142	134	
実施例10	<5	16	105.6%	1	16.6	39.6	54.0	5.4	5.1	108	113	
比較例1	<5	28	103.9%	1	54.5	41.7	55.0	3.0	2.7	195	172	
比較例2	<5	<5	112.6%	4	168.0	26.8	56.7	0.6	0.6	195	184	
比較例3	<5	<5	115.0%	4	29.9	16.5	60.0	2.1	1.4	176	133	
比較例4	<5	48	111.1%	3	28.5	23.0	59.0	1.8	2.7	116	163	
比較例5	48	51	148.8%	5	4.1	20.5	60.7	12.9	17.8	128	178	
比較例6	<5	54	129.1%	5	9.4	22.6	61.0	7.2	8.5	158	167	
比較例7	54	68	111.6%	2	76.0	32.1	55.7	1.5	1.6	191	174	
比較例8	9	58	105.9%	2	36.7	31.7	56.0	3.6	3.5	202	213	

[0105] 〔樹脂〕

- ・ SF-470 (第一工業製薬 (株) 製、スーパーフレックス470、カーボネート系ウレタン)
- ・ WLS-210 (DIC (株) 製、カーボネート系ウレタンポリマー)
- ・ SF-420 (第一工業製薬 (株) 製、スーパーフレックス420、カーボネート系ウレタン)
- ・ WS-6021 (三井化学 (株) 製、エーテル系ウレタン)
- ・ SF-170 (第一工業製薬 (株) 製、スーパーフレックス170、エステル・エーテル系ウレタン)

[0106] 〔界面活性剤〕

- ・ Silwet L7600 (Momentive 製、シリコーン系界面活性剤)
- ・ Silwet L7607 (Momentive 製、シリコーン系界面活性剤)
- ・ Triton X-45 (Sigma Aldrich 製、ノニオン系界面活性剤)
- ・ Triton X-100 (Sigma Aldrich 製、ノニオン系界面活性剤)
- ・ KF6013 (信越化学 (株) 製、シリコーン系界面活性剤)

[0107] 〔架橋剤〕

- ・ V-10 (日清紡ケミカル (株) 製、カルボジイミド系架橋剤)
- ・ WD725 (三井化学 (株) 製、イソシアネート系架橋剤)

[0108] 上記表1及び2に示すように、実施例1～10の塗膜は、表面を水で洗い流した後の水接触角が25°以下であり、25℃の水に2時間含浸後の含水率が110%以下であるため、防汚性及び耐水性が優れていた。また、剥離性指標が2.5以上であり、可剥離性を示した。

[0109] 比較例1の塗膜は、組成物に界面活性剤が含有されていないので、表面を水で洗い流した後の水接触角が25°を超え、実施例に比べ防汚効果に劣っ

た。

実施例 2 及び 4 に比べて界面活性剤の含有量が多い比較例 2 及び 3 は、防汚効果は優れるものの、含水率が高く、水に含浸後の外観に劣った。樹脂の種類を変更した比較例 4 ～ 6 は耐水性に劣り、比較例 5 は防汚性にも劣るものとなった。また、シリコン系の界面活性剤を用いた比較例 7 及び 8 は、水接触角が高く防汚性に劣った。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明の塗膜形成用組成物は、防汚性及び耐水性に優れた塗膜を形成できる。

[0111] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2020年3月24日出願の日本特許出願（特願2020-053316）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

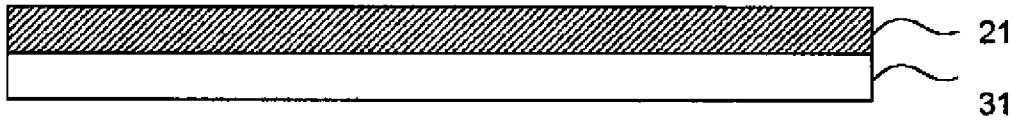
- [0112] 2 1 塗膜
- 3 1 構造部材

請求の範囲

- [請求項1] 塗膜形成用組成物であって、
前記塗膜形成用組成物により形成した塗膜は、表面を水で洗い流した後の水接触角が 25° 以下であり、 25°C の水に2時間含浸後の含水率が 110% 以下である、塗膜形成用組成物。
- [請求項2] 前記塗膜が可剥離塗膜である、請求項1に記載の塗膜形成用組成物。
- [請求項3] ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ゴム系樹脂より選択される少なくとも1種の樹脂を含有する、請求項1又は2に記載の塗膜形成用組成物。
- [請求項4] 更に、界面活性剤、架橋剤、剥離剤、又は成膜助剤を含有する、請求項3に記載の塗膜形成用組成物。
- [請求項5] 前記樹脂としてウレタン系樹脂を含有し、界面活性剤、又は架橋剤を更に含有する、請求項3に記載の塗膜形成用組成物。
- [請求項6] 前記界面活性剤の分子量が $200\sim 10000$ である、請求項4又は5に記載の塗膜形成用組成物。
- [請求項7] 前記樹脂と前記界面活性剤とを含有し、前記樹脂 100 質量部に対する前記界面活性剤の含有量が、 $0.1\sim 10$ 質量部である、請求項4～6のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物。
- [請求項8] 前記塗膜の接着力が $2.0\text{N}/20\text{mm}$ 以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物。
- [請求項9] 前記塗膜における下記式(2a)で表される剥離性指標が 2.5 以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物。
$$\text{剥離性指標} = (\text{破断強度 (MPa)}) / \{ \text{接着力 (N)} / (\text{膜厚 (mm)} \times \text{幅 (mm)}) \} \cdots \text{式 (2a)}$$
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の塗膜形成用組成物からなる塗膜。
- [請求項11] 表面を水で洗い流した後の水接触角が 25° 以下であり、 25°C の

水に2時間含浸後の含水率が110%以下である、塗膜。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D 5/20(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i FI: C09D201/00; C09D5/20; C09D175/04; C09D7/63; C09D7/65 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) C09D5/20; C09D175/04; C09D201/00; C09D7/63; C09D7/65 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT																								
<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">Category*</th> <th style="width:65%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X A</td> <td>JP 2009-255500 A (FUJIFILM CORPORATION) 05 November 2009 (2009-11-05) claims, paragraphs [0002]-[0005], examples 1-20</td> <td style="text-align:center;">1, 3-4, 6-8, 10-11 2, 5, 9</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X A</td> <td>JP 2009-227809 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 October 2009 (2009-10-08) claims, paragraphs [0002]-[0011], examples 1-48</td> <td style="text-align:center;">1, 3-4, 6-8, 10-11 2, 5, 9</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>WO 2010/001813 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 January 2010 (2010-01-07)</td> <td style="text-align:center;">1-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2016-17116 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 01 February 2016 (2016-02-01)</td> <td style="text-align:center;">1-11</td> </tr> </tbody> </table>	Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	JP 2009-255500 A (FUJIFILM CORPORATION) 05 November 2009 (2009-11-05) claims, paragraphs [0002]-[0005], examples 1-20	1, 3-4, 6-8, 10-11 2, 5, 9	X A	JP 2009-227809 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 October 2009 (2009-10-08) claims, paragraphs [0002]-[0011], examples 1-48	1, 3-4, 6-8, 10-11 2, 5, 9	A	WO 2010/001813 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 January 2010 (2010-01-07)	1-11	A	JP 2016-17116 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 01 February 2016 (2016-02-01)	1-11	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; padding: 5px;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. </td> <td style="width:50%; padding: 5px;"> <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> * 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 </td> <td style="padding: 5px;"> "I" 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 </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Date of the actual completion of the international search 18 May 2021 (18.05.2021) </td> <td style="padding: 5px;"> Date of mailing of the international search report 25 May 2021 (25.05.2021) </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan </td> <td style="padding: 5px;"> Authorized officer Telephone No. </td> </tr> </table>	<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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	"I" 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 18 May 2021 (18.05.2021)	Date of mailing of the international search report 25 May 2021 (25.05.2021)	Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																						
X A	JP 2009-255500 A (FUJIFILM CORPORATION) 05 November 2009 (2009-11-05) claims, paragraphs [0002]-[0005], examples 1-20	1, 3-4, 6-8, 10-11 2, 5, 9																						
X A	JP 2009-227809 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 October 2009 (2009-10-08) claims, paragraphs [0002]-[0011], examples 1-48	1, 3-4, 6-8, 10-11 2, 5, 9																						
A	WO 2010/001813 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 07 January 2010 (2010-01-07)	1-11																						
A	JP 2016-17116 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 01 February 2016 (2016-02-01)	1-11																						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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	"I" 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 18 May 2021 (18.05.2021)	Date of mailing of the international search report 25 May 2021 (25.05.2021)																							
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

International application No.

PCT/JP2021/010232

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 61-72071 A (YUHO CHEM KK) 14 April 1986 (1986-04-14)	1-11
A	JP 9-31413 A (SUNSTAR ENGINEERING INC.) 04 February 1997 (1997-02-04)	1-11
A	WO 2016/047359 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 31 March 2016 (2016-03-31)	1-11
P, A	WO 2020/196433 A1 (NITTO DENKO CORP.) 01 October 2020 (2020-10-01)	1-11
E, A	WO 2021/060293 A1 (NITTO DENKO CORP.) 01 April 2021 (2021-04-01)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010232

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-255500 A	05 Nov. 2009	US 2011/0108262 A1 claims, paragraphs [0002]-[0011], examples 1-20 EP 2269817 A1 KR 10-2010-0127791 A CN 101980865 A	
JP 2009-227809 A	08 Oct. 2009	US 2009/0239051 A1 claims, paragraphs [0002]-[0013], examples 1-48	
WO 2010/001813 A1	07 Jan. 2010	(Family: none)	
JP 2016-17116 A	01 Feb. 2016	(Family: none)	
JP 61-72071 A	14 Apr. 1986	US 4622360 A EP 228481 A1	
JP 9-31413 A	04 Feb. 1997	(Family: none)	
WO 2016/047359 A1	31 Mar. 2016	(Family: none)	
WO 2020/196433 A1	01 Oct. 2020	(Family: none)	
WO 2021/060293 A1	01 Apr. 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 5/20(2006.01)i; C09D 175/04(2006.01)i; C09D 201/00(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; C09D 7/65(2018.01)i FI: C09D201/00; C09D5/20; C09D175/04; C09D7/63; C09D7/65		
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）） C09D5/20; C09D175/04; C09D201/00; C09D7/63; C09D7/65 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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 A	JP 2009-255500 A（富士フィルム株式会社）05.11.2009（2009 - 11 - 05） [特許請求の範囲]、[0002]～[0005]、実施例1～20	1,3-4,6-8,10-11 2,5,9
X A	JP 2009-227809 A（富士フィルム株式会社）08.10.2009（2009 - 10 - 08） [特許請求の範囲]、[0002]～[0011]、実施例1～48	1,3-4,6-8,10-11 2,5,9
A	WO 2010/001813 A1（富士フィルム株式会社）07.01.2010（2010 - 01 - 07）	1-11
A	JP 2016-17116 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー） 01.02.2016（2016 - 02 - 01）	1-11
A	JP 61-72071 A（ユーホー・ケミカル株式会社）14.04.1986（1986 - 04 - 14）	1-11
A	JP 9-31413 A（サンスター技研株式会社）04.02.1997（1997 - 02 - 04）	1-11
A	WO 2016/047359 A1（富士フィルム株式会社）31.03.2016（2016 - 03 - 31）	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 18.05.2021	国際調査報告の発送日 25.05.2021	
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） 宮地 慧 4Z 1152 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

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
P, A	WO 2020/196433 A1 (日東電工株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01)	1-11
E, A	WO 2021/060293 A1 (日東電工株式会社) 01.04.2021 (2021 - 04 - 01)	1-11

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/JP2021/010232

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-255500 A	05.11.2009	US 2011/0108262 A1 Claims, [0002]-[0011], Examples1-20 EP 2269817 A1 KR 10-2010-0127791 A CN 101980865 A	
JP 2009-227809 A	08.10.2009	US 2009/0239051 A1 Claims, [0002]-[0013], Examples1-48	
WO 2010/001813 A1	07.01.2010	(ファミリーなし)	
JP 2016-17116 A	01.02.2016	(ファミリーなし)	
JP 61-72071 A	14.04.1986	US 4622360 A EP 228481 A1	
JP 9-31413 A	04.02.1997	(ファミリーなし)	
WO 2016/047359 A1	31.03.2016	(ファミリーなし)	
WO 2020/196433 A1	01.10.2020	(ファミリーなし)	
WO 2021/060293 A1	01.04.2021	(ファミリーなし)	