

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

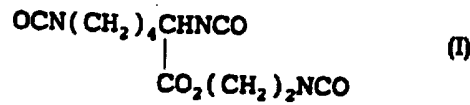


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 18/77, 18/79, C09D 175/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/17881</p> <p>(43) 国際公開日 1996年6月13日(13.06.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02522 (22) 国際出願日 1995年12月8日(08.12.95)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平6/304689 1994年12月8日(08.12.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 協和醱酵工業株式会社 (KYOWA HAKKO KOGYO CO., LTD.)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 松下聖志郎(MATSUSHITA, Shoshiro)[JP/JP] 〒512 三重県四日市市あかつき台5-2-12 Mie, (JP) 松岡俊博(MATSUOKA, Toshihiro)[JP/JP] 福田行俊(FUKUDA, Yukitoshi)[JP/JP] 〒510 三重県四日市市生桑町2273-1 Mie, (JP) 田中 肇(TANAKA, Hajime)[JP/JP] 今井尊裕(IMAI, Takahiro)[JP/JP] 〒510 三重県四日市市午起2-5-45 Mie, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CA, CN, JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title : POLYURETHANE RESIN

(54) 発明の名称 ポリウレタン樹脂

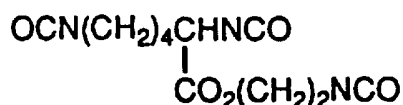


(57) Abstract

A polyurethane resin produced by the reaction of a polyol with a curing agent containing a trimer of an aliphatic or alicyclic diisocyanate and lysin triisocyanate of formula (I). The resin is of nonyellowing type excellent in curing rate, flexibility and impact resistance, and is particularly useful as automotive coating and outdoor paint for buildings where scuff and chipping resistances are required.

(57) 要約

本発明は脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートの3量体と式



で示されるリジントリイソシアナートとを含む硬化剤とポリオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂を提供する。

本発明のポリウレタン樹脂は硬化速度に優れ、且つ可とう性、耐衝撃性に優れた無黄変型ポリウレタン樹脂であり、とくに耐スリキズ性、耐チッピング性などが求められる自動車用塗料、建築外装塗料などに有用である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HN	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴ	TD	チャード
BR	ブラジル	IU	アイヌランド		マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイスランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MR	モリタニア	TR	トルコ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KG	キルギスタン	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ			PL	ポーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書  
ポ リ ウ レ タ ン 樹 脂

技 術 分 野

本発明は脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートの3量体とリジントリイソシアナートとからなる混合ポリイソシアナートとポリオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂に関する。本発明のポリウレタン樹脂は硬化速度に優れ、且つ可とう性、耐衝撃性に優れた無黄変型ポリウレタン樹脂であり、とくに耐スリキズ性、耐チップング性などが求められる自動車用塗料、建築外装塗料などに有用である。

背 景 技 術

ポリウレタン樹脂とは、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などに代表される活性水素化合物とイソシアナート化合物との反応から形成される樹脂である。

ポリウレタン樹脂は用いるイソシアナートの種類によって黄変型と無黄変型に分類される。黄変型ポリウレタン樹脂に用いられるイソシアナートとしては、トリレンジイソシアナート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)などがある。黄変型ポリウレタン樹脂は、ウレタンフォームを中心に、エラストマー、合成皮革、木工塗料などの分野で用いられている。

一方、無黄変型ポリウレタン樹脂に用いられるイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)、イソホロンジイソシアナート(IPDI)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートなどの脂肪族イソシアナートおよび脂環式イソシアナートまたはそれらの誘導体などがある。無黄変型ポリウレタン樹脂は、耐候性に優れたポリウレタン樹脂として、自動車補修、重防食、一般プラスチック、高級木工品、建築外装、旅客機、鉄道車両などの塗料として広く利用されている。更に接着剤やシーラント分野にも用途が拡大されている。

無黄変型ポリウレタン樹脂に用いる脂肪族イソシアナートであるHDIおよび脂環式イソシアナートであるIPDIのポリイソシアナートプレポリマーとしてはトリメチロールプロパン(TMP)のアダクト体、ビュレット体、イソシア

ヌレート体などが用いられ、ウレタン塗料用硬化剤として使用されている。

各ポリイソシアナートプレポリマーはそれぞれ特徴を有しており、例えばTPMアダクト体は溶解性や樹脂との相溶性が良く、IPDIアダクト体は速乾性に優れている。HDIのビューレット体はNCO含有量が高く、更にイソシアヌレート体は平面構造をとるために硬度および極性が高く熱的、化学的安定性に優れたポリウレタン樹脂を与える。また、IPDIのイソシアヌレート体から得られるポリウレタン樹脂は耐溶剤性に優れているが、可とう性に劣る。

無黄変型ポリウレタン樹脂は耐候性に優れた高級塗料として用いられるが、更に塗料としての高機能化が要求されている。

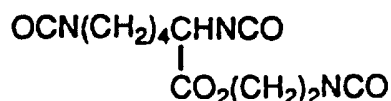
その一つは速乾性の付与である。ポリイソシアナートは常温乾燥型のポリウレタン樹脂用硬化剤として用いられるが冬場のような低温期には硬化速度が低下する。このような場合にはHDI/IPDI混合ポリイソシアナートを硬化剤として使用することにより見かけの乾燥を改善する手法が知られているが、IPDIポリイソシアナートは脆い性質を有するため、可とう性を付与することが困難である。

また、塗膜の外観を高く維持する機能を付与することも要求されている。塗膜の外観を損なう要因は種々挙げられているがその一つとして摩擦、摩耗によるスリ傷等があげられる。前述のHDI/IPDI混合ポリイソシアナート系硬化剤は速乾性を改善することができるが、耐スリ傷性の点では不十分である。

特開昭57-78460号公報および特開平4-132725号公報には、HDI/IPDI混合ポリイソシアナートとして、HDIとIPDI共存下、イソシアヌレート化することによって得られるイソシアナート-イソシアヌレートを用いることが報告されているが、予めイソシアヌレート化するため操作が煩雑である。

#### 発明の開示

本発明は、脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートの3量体と式



で示されるリジントリイソシアナートとを含む硬化剤とポリオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂に関する。

本発明に用いられる脂肪族ジイソシアナートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートなどの無黄変型イソシアナートなどが挙げられ、脂環式ジイソシアナートとしては、例えば、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナートなどの無黄変型イソシアナートなどが挙げられるが、HDIが好ましく用いられる。

本発明に用いられる脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートは3量体として用いられる。例えば、HDIの3量体としては、トリメチロールプロパンのアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体などが挙げられる。

脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートの3量体とリジントリイソシアナート (LTI) の混合比は、NCO含量として5/95~95/5 (モル比)、好ましくは30/70~70/30 (モル比) である。

本発明に用いられるポリオールは、脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートの3量体と反応しウレタン結合を形成するものであればいずれも用いられるが、例えば、ジオール、トリオール、テトラオール、ペンツール、ヘキソールなどの1分子当たり2個以上のヒドロキシを含有する化合物および1分子当たり2個以上のヒドロキシを含有するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオールなどが包含され、これらは、単独または混合して用いられる。

具体的には以下の化合物が例示される。

#### ジオール (1分子中に2個のヒドロキシを有する化合物)

エチレングリコール、プロピレングリコール、 $\beta$ ,  $\beta'$ -ジヒドロキシジエチルエーテル (ジエチレングリコール)、ジプロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレン-ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール。

ポリオール（1分子中に3個以上のヒドロキシを有する化合物）

グリセリン、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、2-メチルグリコサイド、1, 2, 6-ヘキサトリオール。

ポリエーテルポリオール

グリセリン、プロピオングリコールなどの多価アルコールにプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドなどを付加させて調製される化合物。

ポリエステルポリオール

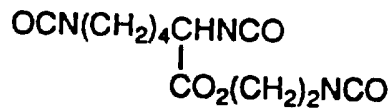
アジピン酸、ダイマー酸、無水フタル酸、イソフタル酸などのカルボン酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどのジオール、トリオールとの縮合反応によって調製される化合物。

ポリアクリルポリオール

1分子中に一個以上のヒドロキシを有する重合性モノマーとこれに共重合可能な他のモノマーを共重合させることによって調製される化合物。1分子中に一個以上のヒドロキシを有する重合性モノマーとしては、例えばアクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシペンチル、グリセリンのメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルまたはアクリル酸-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルなどが挙げられる。1分子中に一個以上のヒドロキシを有する重合性モノマーと共重合可能な他のモノマーとしてはアクリル酸またはそのエステル、メタクリル酸またはそのエステル、スチレンまたはその誘導体、ビニルエステル、アクリロニトリルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のニトリル体などが挙げられる。

本発明に用いられるポリオールの水酸基価は20~500が好ましい。また、本発明のポリウレタン樹脂のNCO/OH比率（モル比）は、0.1~1.5が好ましく、特に0.5~1.0がより好ましい。

本発明のポリウレタン樹脂は脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートの 3 量体と式



で示されるリジントリイソシアナートとを含む硬化剤とポリオールとを反応させて製造される。本発明のポリウレタン樹脂に必要な応じて粘度を調整するために溶剤を加えることができる。当該溶剤は活性水素を有しないことが必要であり、例えば以下のような溶剤が挙げられる。

#### 炭化水素系溶剤

ベンゼン、トルエン、キシレン、芳香族ナフサ。

#### エステル系溶剤

酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、酢酸ヘキシル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル。

#### ケトン系溶剤

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン。

#### グリコールエステル系溶剤

エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート。

本発明のポリウレタン樹脂の効果は J I S K 5 4 0 0 - 1 9 9 0 に規定されている方法に準じた以下の塗膜物性試験法により調べることができる。

#### ①鉛筆硬度（鉛筆引っかき値）

J I S K 5 4 0 0 - 1 9 9 0 8. 4. 2 項（76 頁）に記載の手かき法に準じて行う。塗膜の硬さを、硬さ既知の鉛筆で測定する方法である。具体的には次のようにして行う。

製図用鉛筆を用い、芯の先端を直角に裁断する。塗装板に対し鉛筆の角度は 45 度に保ち、先端を塗面に押しつけながら、前方向に押し出す。鉛筆の芯の硬さより塗膜が軟らかい場合には塗面に傷がつかず、芯の硬さが塗面より硬い場合には塗面に傷がつく。鉛筆 6 B ~ 9 H までの芯の軟らかいものから硬いものまで

順に線を描き、塗面に傷がつかず、線が描かれたとき、その鉛筆の硬さをもって塗膜の硬さとする。

#### ②付着性（碁盤目試験）

付着性は、J I S K 5 4 0 0 - 1 9 9 0 8. 5. 2 項（85頁）に記載の碁盤目テープ法に準じて行う。これは、塗面の剥がれにくさの程度をいい、塗膜の強度と塗膜の素地、塗膜相互間の親和性との相対関係によって決まる。碁盤目テープ法は具体的には次のようにして行う。

J I Sに規定の方法で作成した試験板の塗面を鋭利な刃物またはダイヤモンド針で素地に達する幅1mmの碁盤目100個（10×10）を作る。その上に粘着テープを規定の圧力で圧着させ、直ちにテープを剥がして碁盤目の残存数を調べる。塗膜に切り傷をつける角度は刃物の場合は30度、ダイヤモンド針の場合は90度とする。

#### ③エリクセン押し出し（エリクセン値）

J I S K 5 4 0 0 - 1 9 9 0 8. 2. 2 項（76頁）に記載の破断距離法に準じて行う。具体的には次のようにして行う。

エリクセン試験機により、塗面を外側にして、内側から先端が直径20mmまたは15mmの丸い棒で一様な速さで押し出し、この時押し出した部分の外側の塗面に亀裂、剥離などが生じたとき、その棒の押し出し距離を調べる。

#### ④耐衝撃性

J I S K 5 4 0 0 - 1 9 9 0 8. 3. 2 項（79頁）に記載のデュボン式に準じて行う。具体的には次のようにして行う。

デュボン式試験機を使用し、試料板を撃心台と撃心間に、塗面を上にして、または下にして固定し、規定の重さの重りを一定の高さから撃心に対して落下させて塗面の割れ、剥がれ等の塗面の異常を調べる。落下距離は10cm、20cm、30cm、40cm及び50cmとし、重りは1kg及び0.5kgとし、撃心の径は1/16"～1/2"とする。落下距離が高くて、重りの重量が大きく、撃心の径が小さくとも塗面に割れ、剥がれ等の損傷がないときは耐衝撃性に優れていることになり、その反対の場合は耐衝撃性が劣っていることになる。



### ⑤耐キシロールラビング

キシレン払拭試験により行う。即ち、塗面を30回払拭し、下地が露出するか否かで評価する。

本発明のポリウレタン樹脂は速乾性と可とう性とのバランスに優れた塗膜を与え、且つ優れた耐候性、耐薬品性、耐水性および付着性を有する。

### 発明を実施するための最良の形態

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌレート体（NCO含有量21.2%、不揮発成分100%）とリジントリイソシアナート（NCO含有量47.2%、不揮発成分100%）のNCOモル比が50/50になるように混合し、更にヒドロキシとイソシアナート基が当量になるようにポリアクリルポリオール（水酸基価50.8%、不揮発成分49.8%）を加えポリウレタン樹脂含有液を得た。この混合液にキシロール/セロソルブアセテート70/30の混合シンナーを加えフォードカップ#4で18秒に希釈した。この希釈塗料を鋼板（ボンデライト144、ミガキ社製）上に、乾燥後の膜厚が30~40 $\mu$ mになるようにスプレー塗装し、室温で7日間放置し硬化させた。得られた塗膜の性質を第1表に示した。第1表に示したようにヘキサメチレンジイソシアナート/イソホロンジイソシアナート混合系硬化剤を用いたウレタン塗膜と比較して可とう性、付着性及び初期硬化性に優れていた。

#### 実施例 2

ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌレート体（NCO含有量21.2%、不揮発成分100%）とリジントリイソシアナート（NCO含有量47.2%、不揮発成分100%）のNCOモル比が70/30になるように混合し、実施例1と同様にしてポリウレタン樹脂を得た。これを用いて実施例1と同様にして鋼板を塗装し硬化させた。得られた塗膜の性質を第1表に示す。第1表に示したようにヘキサメチレンジイソシアナート/イソホロンジイソシアナート混合系硬化剤を用いたウレタン塗膜と比較して可とう性、付着性、初期硬化性に優れていた。

### 比較例 1

ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌレート体（NCO含有量21.2%、不揮発成分100%）とイソホロンジイソシアナート（NCO含有量11.5%、不揮発成分70%）のNCOモル比が50/50になるように混合し、実施例1と同様にしてポリウレタン樹脂を得た。これを用いて実施例1と同様にして鋼板を塗装し硬化させた。得られた塗膜の性質を第1表に示した。

### 比較例 2

ヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌレート体（NCO含有量21.2%、不揮発成分100%）のみを硬化剤とし、実施例1と同様にしてポリウレタン樹脂を得た。これを用いて実施例1と同様にして鋼板を塗装し硬化させた。得られた塗膜の性質を第1表に示した。

### 比較例 3

イソホロンジイソシアナート（NCO含有量11.5%、不揮発成分70%）のみを硬化剤とし、実施例1と同様にしてポリウレタン樹脂を得た。これを用いて実施例1と同様にして鋼板を塗装し硬化させた。第1表に塗膜の性質を示した。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
硬化剤 (モル比)	HDI/LTI (70/30)	HDI/LTI (50/50)	HDI/IPDI (50/50)	HDI	IPDI
鉛 1 日目 筆 3 日目 硬 7 日目 度	F H H	F H H	F H H	HB H H	F H H
付着性 (基準目)	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100
エリクセン 押出 (mm)	9.9	9.4	1.1	9.9	2.3
耐衝撃性 (cm) 1 / 2 in、 1000g	20	15	5	15	2.3
耐キシロール* ラビング	○	○	△	○	△~×

\* : ○ ; 良好

△ ; やや不良

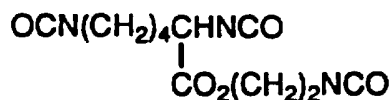
× ; 不良

産業上の利用可能性

本発明のポリウレタン樹脂は硬化速度に優れ、且つ可とう性、耐衝撃性に優れた無黄変型ポリウレタン樹脂であり、とくに耐スリキズ性、耐チップング性などが求められる自動車用塗料、建築外装塗料などに有用である。

## 請求の範囲

1. 脂肪族ジイソシアナートまたは脂環式ジイソシアナートの3量体と式



で示されるリジントリイソシアナートとを含む硬化剤とポリオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂。

2. 脂肪族ジイソシアナートがヘキサメチレンジイソシアナートまたは2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートである請求の範囲の範囲1記載のポリウレタン樹脂。
3. 脂肪族ジイソシアナートがイソホロンジイソシアナートまたはジシクロヘキシルメタンジイソシアナートである請求の範囲1記載のポリウレタン樹脂。
4. ポリオールが1分子中に2個のヒドロキシを有する化合物、1分子中に3個以上のヒドロキシを有する化合物、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールまたはポリアクリルポリオールである請求の範囲1記載のポリウレタン樹脂。
5. ポリオールの水酸基価が20～500である請求の範囲1または4記載のポリウレタン樹脂。
6. 1分子中に2個のヒドロキシを有する化合物がエチレングリコール、プロピレングリコール、 $\beta$ ,  $\beta'$ -ジヒドロキシジエチルエーテル(ジエチレングリコール)、ジプロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレン-ポリエチレングリコールまたはポリブチレングリコールである請求の範囲4記載のポリウレタン樹脂。
7. 1分子中に3個以上のヒドロキシを有する化合物がグリセリン、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、2-メチルグリコサイドまたは1, 2, 6-ヘキサトリオールである請求の範囲4記載のポリウレタン樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02522

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/77, C08G18/79, C09D175/00

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<sup>6</sup> C08G18/00-87, C09D175/00-16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1995

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-253781, A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), September 9, 1992 (09. 09. 92), Claim, line 38, column 3 to line 25, column 4 & EP, 498370, A2 & US, 5169921, A	1 - 7
X	JP, 1-303010, A (Hitachi Cable, Ltd.), December 6, 1989 (06. 12. 89), Upper right column to lower right column, page 2 (Family: none)	1 - 7
A	JP, 56-30426, A (Toray Industries, Inc.), March 27, 1981 (27. 03. 81), Claim (Family: none)	1 - 7
A	JP, 53-135931, A (Toray Industries, Inc.), November 28, 1978 (28. 11. 78), Claim, lower right column, page 2 (Family: none)	1 - 7
A	JP, 60-63232, A (Toray Industries, Inc.), April 11, 1985 (11. 04. 85),	1 - 7

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 document 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

December 27, 1995 (27. 12. 95)

Date of mailing of the international search report

January 30, 1996 (30. 01. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02522

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
**Int. Cl.<sup>8</sup> C08G18/77, C08G18/79, C09D175/00**

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.<sup>8</sup> C08G18/00-87, C09D175/00-16**

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 1926-1995年**  
**日本国公開実用新案公報 1971-1995年**  
**日本国登録実用新案公報 1994-1995年**

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
**WPI/L**

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 請求の範囲の番号
X	JP, 4-253781, A (第一工業製薬株式会社), 9. 9月. 1992 (09. 09. 92), 特許請求の範囲, 第3欄第38行-第4欄第25行 & EP, 498370, A2 & US, 5169921, A	1-7
X	JP, 1-303010, A (日立電線株式会社), 6. 12月. 1989 (06. 12. 89), 第2頁右上欄-右下欄 (ファミリーなし)	1-7

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」先行文献ではあるが、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以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 **27. 12. 95** 国際調査報告の発送日 **30.01.96**

名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100  
 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)  
**橋本 栄和**   
**4 J 8 6 2 0**  
 電話番号 03-3581-1101 内線 **3459**

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 請求の範囲の番号
A	JP, 56-30426, A (東レ株式会社), 27. 3月. 1981 (27. 03. 81), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 53-135931, A (東レ株式会社), 28. 11月. 1978 (28. 11. 78), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 60-63232, A (東レ株式会社), 11. 4月. 1985 (11. 04. 85), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7