

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/003779 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 75/04 (2006.01) C09D 7/42 (2018.01)  
C08K 3/36 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)  
C08L 83/04 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)  
C09D 5/02 (2006.01)

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/019055

(22) 国際出願日: 2019年5月14日(14.05.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2018-121937 2018年6月27日(27.06.2018) JP

(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).

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

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

添付公開書類:  
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 小川 眞治 (OGAWA Shinji); 〒1038233  
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: URETHANE RESIN COMPOSITION, SURFACE TREATMENT AGENT, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: ウレタン樹脂組成物、表面処理剤、及び、物品

(57) Abstract: The present invention provides a urethane resin composition characterized by containing a urethane resin (A), water (B), and a silicone compound (C) having a number-average molecular weight of not less than 150,000 but less than 330,000. The present invention also provides: a surface treatment agent characterized by containing the urethane resin composition; and an article having a layer formed of the surface treatment agent. The contained amount of the silicone compound (C) is preferably in the range of 0.01-10 mass%. The silicone compound (C) is preferably polydimethylsiloxane. The silicone compound (C) is preferably polydimethylsiloxane. The surface treatment agent preferably further contains a filler (D).

(57) 要約: 本発明は、ウレタン樹脂 (A)、水 (B)、及び、数平均分子量が15万以上33万未満であるシリコン化合物 (C) を含有することを特徴とするウレタン樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、前記ウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする表面処理剤、及び、その表面処理剤により形成された層を有することを特徴とする物品を提供するものである。前記シリコン化合物 (C) の含有量は、0.01~10質量%の範囲であることが好ましい。前記シリコン化合物 (C) は、ポリジメチルシロキサンであることが好ましい。前記シリコン化合物 (C) は、ポリジメチルシロキサンであることが好ましい。前記表面処理剤には、更にフィラー (D) を含有することが好ましい。

WO 2020/003779 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：ウレタン樹脂組成物、表面処理剤、及び、物品

### 技術分野

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

### 背景技術

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

[0003] 前記水性表面処理剤としては、例えば、特定の機械物性を有するポリウレタン、カルボジイミド架橋剤、及び、フィラーを含有する水性表面処理剤が開示されている（例えば、特許文献1を参照。）。しかしながら、従来の溶剤系樹脂組成物を水系化すると耐摩耗性が低下する問題があり、前記水性表面処理剤についても表面の摩擦係数が高く、更なる耐摩耗性の改善が求められていた。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015/107933号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、水を含有するウレタン樹脂組成物において、耐摩耗性に優れた皮膜が得られるウレタン樹脂組成物を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、ウレタン樹脂（A）、水（B）、及び、数平均分子量が15万

以上33万未満であるシリコン化合物（C）を含有することを特徴とするウレタン樹脂組成物を提供するものである。

[0007] また、本発明は、前記ウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする表面処理剤、及び、その表面処理剤により形成された層を有することを特徴とする物品を提供するものである。

### 発明の効果

[0008] 本発明のウレタン樹脂組成物は、耐薬品性に優れる皮膜を得ることができる。よって、本発明のウレタン樹脂組成物は、各種物品の表面処理剤として好適に用いることができる。

### 発明を実施するための形態

[0009] 本発明のウレタン樹脂組成物は、ウレタン樹脂（A）、水（B）、及び、特定の数平均分子量を有するシリコン化合物（C）を含有するものである。

[0010] 前記ウレタン樹脂（A）は、水（B）に分散し得るものであり、例えば、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基等の親水性基を有するウレタン樹脂；乳化剤で強制的に水（B）中に分散したウレタン樹脂などを用いることができる。これらのウレタン樹脂（A）は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0011] 前記アニオン性基を有するウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、カルボキシル基を有する化合物及びスルホニル基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を原料として用いる方法が挙げられる。

[0012] 前記カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-吉草酸等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0013] 前記スルホニル基を有する化合物としては、例えば、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トルエンスルホン酸、2, 6-ジアミノベンゼンスルホン酸、N-(2-アミノエチル)-2-アミノエチル

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

[0014] 前記カルボキシル基及びスルホニル基は、樹脂組成物中で、一部又は全部が塩基性化合物に中和されていてもよい。前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン；モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン；ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム等を含む金属塩基化合物などを用いることができる。

[0015] 前記カチオン性基を有するウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、アミノ基を有する化合物の1種又は2種以上を原料として用いる方法が挙げられる。

[0016] 前記アミノ基を有する化合物としては、例えば、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン等の1級及び2級アミノ基を有する化合物；N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン、N-メチルジアミノエチルアミン、N-エチルジアミノエチルアミン等のN-アルキルジアミノアルキルアミンなどの3級アミノ基を有する化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0017] 前記ノニオン性基を有するウレタン樹脂を得る方法としては、例えば、オキシエチレン構造を有する化合物の1種又は2種以上を原料として用いる方法が挙げられる。

[0018] 前記オキシエチレン構造を有する化合物としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシテトラメチレングリコール等のオキシエチレン構造を有するポリエーテルポリオールを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0019] 以上の親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料の使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、耐候性、及び、耐加水分

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

[0020] 前記強制的に水（B）中に分散するウレタン樹脂を得る際に用いることができる乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体等のノニオン性乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン性乳化剤；アルキルアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等のカチオン性乳化剤などを用いることができる。これらの乳化剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0021] 前記ウレタン樹脂（A）としては、具体的には、例えば、前記した親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、ポリイソシアネート（a1）、ポリオール（a2）、及び、鎖伸長剤（a3）の反応物を用いることができる。これらの反応は公知のウレタン化反応を用いることができる。

[0022] 前記ポリイソシアネート（a1）としては、例えば、フェレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、カルボジイミド化ジフェニルメタンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダ

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

[0023] 前記ポリイソシアネート(a1)としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、脂環式ポリイソシアネートを用いることが好ましく、少なくともイソシアネート基の窒素原子がシクロヘキサン環と直接連結した構造を1つ以上有するポリイソシアネートを用いることがより好ましく、イソホロンジイソシアネート及び／又はジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いることが更に好ましい。また、脂環式ポリイソシアネートの使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ポリイソシアネート(a1)中30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

[0024] また、本発明のウレタン樹脂組成物が表面処理剤として使用される際に、より一層の耐光性が求められる場合には、前記ポリイソシアネート(a1)として、前記脂環式ポリイソシアネートと脂肪族ポリイソシアネートとを併用することが好ましく、前記脂肪族ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いることが好ましい。この際のポリイソシアネート(a1)中の前記脂環式ポリイソシアネートの含有量としては、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましい。

[0025] 前記ポリイソシアネート(a1)の使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ウレタン樹脂(A)の原料中5～50質量%の範囲であることが好ましく、15～40質量%の範囲がより好ましく、20～37質量%の範囲が更に好ましい。

[0026] 前記ポリオール(a2)としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオールなどを用いることができる。これらのポリオール

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

[0027] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステル及び／又はホスゲンと、水酸基を2個以上有する化合物との反応物を用いることができる。

[0028] 前記炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0029] 前記水酸基を2個以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 8-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、3-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、グリセリン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタンジオール、及び、1, 10-デカンジオールからなる群から選ばれる1種以上の化合物を用いることが好ましく、1, 6-ヘキサジオールがより好ましい。

- [0030] 前記ポリカーボネートポリオールの使用量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ポリオール（a 2）中85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましい。
- [0031] 前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量としては、より一層優れた耐薬品性、機械的強度、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、100～100,000の範囲であることが好ましく、150～10,000の範囲より好ましく、200～2,500の範囲が更に好ましい。なお、前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を示す。
- [0032] 前記ポリカーボネートポリオール以外の前記ポリオール（a 2）の数平均分子量としては、より一層優れた耐候性が得られる点から、500～100,000の範囲であることが好ましく、700～50,000の範囲より好ましく、800～10,000の範囲が更に好ましい。なお、前記ポリオール（a 2）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を示す。
- [0033] 前記ポリオール（a 2）の使用量としては、ウレタン樹脂（A）の原料中30～80質量%の範囲であることが好ましく、40～75質量%の範囲がより好ましく、50～70質量%の範囲が更に好ましい。
- [0034] 前記鎖伸長剤（a 3）としては、例えば、数平均分子量が50～450の範囲のもの（前記ポリカーボネートポリオールを除く。）であり、具体的には、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、ヒドラジン等のアミノ基を有する鎖伸長剤；エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、



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

[0035] 前記鎖伸長剤(a3)としては、前記した中でも、より一層優れた耐薬品性、機械的強度、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、アミノ基を有する鎖伸長剤を用いることが好ましく、ピペラジン及び／又はヒドラジンがより好ましく、ピペラジン及びヒドラジンの合計量としては、前記鎖伸長剤(a3)中30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましい。また、前記鎖伸長剤(a3)としては、平均官能基数が3未満であること好ましく、2.5未満がより好ましい。また、

[0036] 前記鎖伸長剤(a3)の使用量としては、より一層優れた耐薬品性、機械的強度、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、ウレタン樹脂(A)の原料中0.5~10質量%の範囲であることが好ましく、0.7~5質量%の範囲がより好ましく、0.9~2.3の範囲が更に好ましい。

[0037] 前記ウレタン樹脂(A)の製造方法としては、例えば、前記ポリイソシアネート(a1)と前記ポリオール(a2)と前記親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料を反応させることによって、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造し、次いで、前記ウレタンプレポリマーと、前記鎖伸長剤(a3)とを反応させることによって製造する方法；前記ポリイソシアネート(a1)、前記ポリオール(a2)、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、及び、前記鎖伸長剤(a3)を一括に仕込み反応させる方法等が挙げられる。これらの反応は、例えば50~100℃で3~10時間行うことが挙げられる。

- [0038] 前記親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料が有する水酸基、前記ポリオール (a 2) が有する水酸基、及び、前記鎖伸長剤 (a 3) が有する水酸基及びアミノ基の合計と、前記ポリイソシアネート (a 1) が有するイソシアネート基とのモル比 [ (イソシアネート基) / (水酸基及びアミノ基) ] としては、0.8~1.2の範囲であることが好ましく、0.9~1.1の範囲であることがより好ましい。
- [0039] 前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際には、前記ウレタン樹脂 (A) に残存するイソシアネート基を失活させることが好ましい。前記イソシアネート基を失活させる場合には、メタノール等の水酸基を1個有するアルコールを用いることが好ましい。前記アルコールの使用量としては、ウレタン樹脂 (A) 100質量部に対し、0.001~10質量部の範囲であることが好ましい。
- [0040] また、前記ウレタン樹脂 (A) を製造する際には、有機溶剤を用いてもよい。前記有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル化合物；アセトニトリル等のニトリル化合物；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド化合物などを用いることができる。これらの有機溶媒は単独で用いても2種以上を併用してもよい。なお、前記有機溶剤は、蒸留法等によって最終的には除去されることが好ましい。
- [0041] 前記ウレタン樹脂 (A) のウレタン結合の含有量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、980~4,000 mmol/kgの範囲が好ましく、1,000~3,500 mmol/kgの範囲がより好ましく、1,100~3,000 mmol/kgの範囲が更に好ましく、1,150~2,500 mmol/kgの範囲が。なお、前記ウレタン樹脂 (A) のウレタン結合の含有量は、前記ポリイソシアネート (a 1)、ポリオール (a 2)、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、および、鎖伸長剤 (a 3) の仕込み量から算出される値

を示す。

[0042] 前記ウレタン樹脂 (A) のウレア結合の含有量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、315~850 mmol/kg の範囲であることが好ましく、350~830 mmol/kg の範囲がより好ましく、400~800 mmol/kg の範囲が更に好ましく、410~770 mmol/kg の範囲が更に好ましい。なお、なお、前記ウレタン樹脂 (A) のウレア結合の含有量は、前記ポリイソシアネート (a1)、ポリオール (a2)、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、および、鎖伸長剤 (a3) の仕込み量から算出される値を示す。

[0043] 前記ウレタン樹脂 (A) の脂環構造の含有量としては、より一層優れた耐薬品性、耐摩耗性、及び、耐候性が得られる点から、500~3,000 mmol/kg の範囲であることが好ましく、600~2,900 mmol/kg の範囲がより好ましく、700~2,700 mmol/kg の範囲が更に好ましい。なお、なお、前記ウレタン樹脂 (A) の脂環構造の含有量は、前記ポリイソシアネート (a1)、ポリオール (a2)、親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、および、鎖伸長剤 (a3) の仕込み量から算出される値を示す。

[0044] 前記ウレタン樹脂 (A) の含有量としては、塗工性、作業性および保存安定性の点から、ウレタン樹脂組成物中3~50質量%の範囲であることが好ましく、5~30質量%の範囲がより好ましい。

[0045] 前記水 (B) としては、イオン交換水、蒸留水等を用いることができる。前記水 (B) の含有量としては、ウレタン樹脂組成物の塗工性、作業性および保存安定性の点から、ウレタン樹脂組成物中30~95質量%の範囲であることが好ましく、50~90質量%の範囲がより好ましい。

[0046] 前記シリコン化合物 (C) としては、優れた耐摩耗性を得るうえで、数平均分子量が15万以上33万未満であるものを用いることが必須である。このように比較的高分子量のシリコン化合物を用いることで、表面強度が

高く、摩擦係数の小さな塗膜が形成され、優れた耐摩耗性を得ることができ  
る。前記シリコン化合物（C）の数平均分子量としては、より一層優れた  
耐摩耗性が得られる点から、20万～30万の範囲であることが好ましく、  
22万～27万の範囲がより好ましい。なお、前記シリコン化合物（C）  
の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC  
）法により測定した値を示し、具体的には実施例にてその測定方法を示す。

[0047] 前記シリコン化合物（C）としては、具体的には、例えば、ポリジメチ  
ルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルヒドロジェン  
シロキサン、ポリメチルフェニルヒドロジェンシロキサン；これらの変性  
物；これらのシリコン化合物とアクリルとの共重合体などを用いることが  
できる。これらのシリコン化合物は単独で用いても2種以上を併用しても  
よい。これらの中でも、より一層優れた耐摩耗性が得られる点から、ポリジ  
メチルシロキサンを用いることが好ましい。

[0048] 前記シリコン化合物（C）は、水（B）との親和性の点から、水（B）  
に分散したエマルジョンの形態をとっていることが好ましい。またかかる際  
には、公知の界面活性剤が含有されていてもよい。

[0049] 前記シリコン化合物（C）の含有量（＝シリコン化合物（C）固形分  
）としては、より一層優れた耐摩耗性が得られる点から0.01～10質量  
％の範囲であることが好ましく、0.1～7質量％の範囲がより好ましく、  
0.5～5質量％の範囲が更に好ましい。

[0050] 本発明のウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂（A）、水（B）、及  
び、シリコン化合物（C）を必須成分として含有するが、必要に応じてそ  
の他の添加剤を用いてもよい。

[0051] 前記その他の添加剤としては、例えば、フィラー（D）、架橋剤（E）、  
乳化剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、粘弾性調整剤、消泡剤、湿潤剤、  
分散剤、防腐剤、可塑剤、浸透剤、香料、殺菌剤、殺ダニ剤、防かび剤、紫  
外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、顔料（例えば、チタ  
ン白、ベンガラ、フタロシアニン、カーボンブラック、パーマネントイエロ

一等)等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用しても良い。

[0052] 前記その他の添加剤としては、本発明のウレタン樹脂組成物が表面処理剤として使用される場合には、その塗膜にマット感を付与するためにフィラー(D)、及び、塗膜の機械的強度を向上するために架橋剤(E)を含有することが好ましい。

[0053] 前記フィラー(D)としては、例えば、シリカ粒子、有機ビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、タルク、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、カオリン、雲母、アスベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、アルミナシリケート等を用いることができる。これらのフィラーは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0054] 前記シリカ粒子としては、例えば、乾式シリカ、湿式シリカ等を用いることができる。これらの中でも、散乱効果が高く光沢値の調整範囲が広くなることから、乾式シリカが好ましい。これらシリカ粒子の平均粒子径としては、2~14  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、3~12  $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。なお、前記シリカ粒子の平均粒子径は、粒度分布測定結果の積算粒子量曲線において、その積算量が50%を占めるときの粒子径(粒度分布におけるD50での粒子径)を示す。

[0055] 前記有機ビーズとしては、例えば、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、シリコンビーズ、オレフィンビーズ等を用いることができる。

[0056] 前記フィラー(D)の使用量は、付与するマット感に応じて適宜決定することができるが、例えば、ウレタン樹脂(A)100質量部に対して、1~30質量部の範囲であることが好ましく、3~10質量部の範囲がより好ましい。

[0057] 前記架橋剤(E)としては、例えば、イソシアネート架橋剤、エポキシ架橋剤、カルボジイミド架橋剤、オキサゾリジン架橋剤、オキサゾリン架橋剤、メラミン架橋剤等を用いることができる。これらの架橋剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

- [0058] 前記架橋剤（E）の使用量としては、例えば、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、5～40質量部の範囲であることが好ましく、10～30質量部の範囲がより好ましい。
- [0059] 以上、本発明のウレタン樹脂組成物は、耐薬品性に優れる皮膜を得ることができる。よって、本発明のウレタン樹脂組成物は、合成皮革、ポリ塩化ビニル（PVC）レザー、熱可塑性オレフィン樹脂（TPO）レザー、ダッシュボード、インスツルメントパネル等の各種物品の表面処理剤として好適に用いることができる。
- [0060] 本発明の物品は、前記表面処理剤により形成された層を有する。
- [0061] 前記物品の具体的としては、例えば、合成皮革、人工皮革、天然皮革、ポリ塩化ビニル（PVC）レザーを用いた自動車内装シート、スポーツ靴、衣料、家具、熱可塑性オレフィン（TPO）レザー、ダッシュボード、インスツルメントパネル等が挙げられる。
- [0062] 前記表面処理剤による層の厚さとしては、例えば、0.1～100 $\mu$ mの範囲である。

## 実施例

- [0063] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。
- [0064] [合成例1] ウレタン樹脂（A-1）水分散体の調製

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

次いで、このウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液に、ヒドラジン6.8質量部、トリエチルアミン15質量部を混合させた後に、イオン

交換水 820 質量部を加えてウレタン樹脂 (A-1) が水に分散した乳化液を得た。

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

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

[0065] [合成例 2] ウレタン樹脂 (A-2) 水分散体の調製

攪拌機、温度計、および窒素還流管を備えた四つ口フラスコに、メチルエチルケトン 250 質量部、及びオクチル酸第一錫 0.001 質量部を入れ、次いで、ポリカーボネートポリオール-3 (1,6-ヘキサンジオールを原料とするもの、数平均分子量: 2,000) を 220 質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 12 質量部、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 70 質量部を入れ、70°C で 1 時間反応させ、ウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。

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

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

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

[0066] [合成例 3] ウレタン樹脂 (A-3) 水分散体の調製

攪拌機、温度計、および窒素還流管を備えた四つ口フラスコに、メチルエ

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

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

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

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

#### [0067] [実施例1]

合成例1で得られたウレタン樹脂（A-1）水分散体35質量部、カルボジイミド架橋剤（日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」）3質量部、フィラー（エボニックデグサ社製「ACEMATTS100」）、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径：10μm）2質量部、ポリジメチルシロキサンの水分散体（ポリジメチルシロキサンの含有率；65質量%、数平均分子量；25.5万）3質量部、水57質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

#### [0068] [実施例2]

合成例1で得られたウレタン樹脂（A-1）水分散体35質量部、カルボ



ジイミド架橋剤（日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」）3質量部、フィラー（エポニックデグサ社製「ACEMATTS100」）、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径：10 $\mu$ m）2質量部、ポリジメチルシロキサンの水分散体（ポリジメチルシロキサンの含有率；65質量%、数平均分子量；25.5万）6質量部、水54質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

[0069] [実施例3]

合成例1で得られたウレタン樹脂（A-1）水分散体35質量部、カルボジイミド架橋剤（日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」）3質量部、フィラー（エポニックデグサ社製「ACEMATTS100」）、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径：10 $\mu$ m）2質量部、ポリジメチルシロキサンの水分散体（ポリジメチルシロキサンの含有率；65質量%、数平均分子量；25.5万）0.5質量部、水59.5質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

[0070] [実施例4]

合成例1で得られたウレタン樹脂（A-2）水分散体35質量部、カルボジイミド架橋剤日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」）3質量部、フィラー（エポニックデグサ社製「ACEMATTS100」）、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径：10 $\mu$ m）2質量部、ポリジメチルシロキサンの水分散体（ポリジメチルシロキサンの含有率；65質量%、数平均分子量；20万）3質量部、水57質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

[0071] [実施例5]

合成例1で得られたウレタン樹脂（A-3）水分散体35質量部、カルボジイミド架橋剤日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」）3質量部、フィラー（エポニックデグサ社製「ACEMATTS100」）、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径：10 $\mu$ m）2質量部、ポリジメチルシロキサンの水分散体（ポリジメチルシロキサンの含有率

; 65質量%、数平均分子量; 30万) 3質量部、水57質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

[0072] [比較例1]

実施例1において、ポリジメチルシロキサンの水分散体を除いた以外は、実施例1と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

[0073] [比較例2]

合成例1で得られたウレタン樹脂(A-1)水分散体35質量部、カルボジイミド架橋剤日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」) 3質量部、フィラー(エポニックデグサ社製「ACEMATT TS 100」、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径: 10 $\mu$ m) 2質量部、ポリジメチルシロキサンの水分散体(ポリジメチルシロキサンの含有率; 65質量%、数平均分子量; 10万) 3質量部、水57質量部を混合することで、ウレタン樹脂組成物を得た。

[0074] [比較例3]

合成例1で得られたウレタン樹脂(A-1)水分散体35質量部、カルボジイミド架橋剤日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02-L2」) 3質量部、フィラー(エポニックデグサ社製「ACEMATT TS 100」、乾式法で製造されたシリカ粒子、平均粒子径: 10 $\mu$ m) 2質量部、水57質量部を混合した後、ポリジメチルシロキサンの水分散体(ポリジメチルシロキサンの含有率; 65質量%、数平均分子量; 50万) 3質量部を添加したが、混合せず、耐摩耗性の試験を行うことができなかった。

[0075] [数平均分子量の測定方法(1)]

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

[0076] 測定装置: 高速GPC装置(東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」)

カラム: 東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

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

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

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

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

検出器：RI (示差屈折計)

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

流速：1.0mL/分

注入量：100μL (試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液)

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0077] (標準ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-10」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-20」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

[0078] [数平均分子量の測定方法(2)]

シリコン化合物(C)の数平均分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)法により、下記の条件で測定し得られた値を示す

。

[0079] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSKgel GMHXL」（7.8mm I. D. ×30cm）×4本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL/分

注入量：100μL

濃度：分析試料：4mg/mLのテトラヒドロフラン溶液

標準物質：1mg/mLのテトラヒドロフラン溶液

標準物質：下記のポリエチレンオキシド/ポリエチレングリコールを用いて検量線を作成した。

[0080] 標準物質

〈ポリエチレンオキシド〉

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリエチレンオキシド SE-70」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリエチレンオキシド SE-30」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリエチレンオキシド SE-15」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリエチレンオキシド SE-8」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリエチレンオキシド SE-5」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリエチレンオキシド SE-2」

〈ポリエチレングリコール〉

ポリエチレングリコール 6, 0 0 0

ポリエチレングリコール 3, 0 0 0

ポリエチレングリコール 1, 0 0 0

ポリエチレングリコール 6 0 0

[0081] [耐摩耗性の評価方法]

離型紙上に 5 0 μ m バークォーターを用いて実施例および比較例で得られたウレタン樹脂組成物を塗工し、1 2 0 ° C で 2 分間ギアオープンにて乾燥させ、評価用サンプルを得た。この評価サンプルについて、平面摩耗試験機（インテック株式会社製「AR-4S」）を使用して、2 k g 荷重、6 号帆布を使用して評価した。具体的には、平面摩耗試験機の上に、4. 5 m m φ のステンレスワイヤー、クッション材（厚さ；1 0 m m、圧縮応力；1 N / c m <sup>2</sup>）、試験片の順に置き、5 % 引っ張って固定した。このサンプルの摩耗状態を 1 千回毎に観察し、塗膜が破れて生地が露出するまでの回数を測定した。なお、耐摩耗性の評価ができなかったものは「-」とした。

[0082] [表1]

表 1		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ウレタン樹脂 (A)		(A-1)	(A-1)	(A-1)	(A-2)
シリコン化合物 (C)	数平均分子量	25.5万	25.5万	25.5万	20万
	種類	PDMS i	PDMS i	PDMS i	PDMS i
	含有量 (質量%)	1.95	3.9	0.325	1.95
耐摩耗性の評価		5 千回	7 千回	3 千回	3 千回

[0083] [表2]

表 2		実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ウレタン樹脂 (A)		(A-3)	(A-1)	(A-1)	(A-1)
シリコン化合物 (C)	数平均分子量	30万	-	10万	50万
	種類	PDMS i	-	PDMS i	PDMS i
	含有量 (質量%)	1.95	-	1.95	1.95
耐摩耗性の評価		6 千回	1 千回未満	1 千回未満	-

[0084] 表 1 及び 2 中の「PDMS i」は、ポリジメチルシロキサンを示す。

[0085] 本発明のウレタン樹脂組成物は、優れた耐摩耗性を有することがわかった。

。

[0086] 一方、比較例 1 はシリコン化合物 (C) を一切使用しない態様であるが、耐摩耗性が不十分であった。

[0087] 比較例 2 は、シリコン化合物 (C) の代わりに、本発明で規定する範囲を下回る数平均分子量を有するシリコン化合物を用いた態様であるが、耐摩耗性が不十分であった。

[0088] 比較例 3 は、シリコン化合物 (C) の代わりに、本発明で規定する範囲を上回る数平均分子量を有するシリコン化合物を用いた態様であるが、ウレタン樹脂組成物としてうまく混合できず、表面処理剤として使用することが困難であった。

### 請求の範囲

- [請求項1] ウレタン樹脂（A）、水（B）、及び、数平均分子量が15万以上33万未満であるシリコン化合物（C）を含有することを特徴とするウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記シリコン化合物（C）の含有量が、0.01～10質量%の範囲である請求項1記載のウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記シリコン化合物（C）が、ポリジメチルシロキサンである請求項1又は2記載のウレタン樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項記載のウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする表面処理剤。
- [請求項5] 更にフィラー（D）を含有する請求項4記載の表面処理剤。
- [請求項6] 請求項4又は5記載の表面処理剤により形成された層を有することを特徴とする物品。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/019055

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. C08L75/04 (2006.01) i, C08K3/36 (2006.01) i, C08L83/04 (2006.01) i, C09D5/02 (2006.01) i, C09D7/42 (2018.01) i, C09D175/04 (2006.01) i, C09D183/04 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08L75/04, C08K3/36, C08L83/04, C09D5/02, C09D7/42, C09D175/04, C09D183/04 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 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CPlus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-214774 A (SEIREN CO., LTD.) 03 December 2015, paragraphs [0039]-[0050], table 1, comparative example 1 (Family: none)	1, 2, 4, 6 3, 5
X A	JP 2016-138242 A (NISSIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 04 August 2016, claims, paragraphs [0019]-[0030], [0053]-[0076], examples & US 2016/0177408 A1, claims, examples & CN 105713503 A & KR 10-2016-0076455 A	1, 2, 4-6 3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 31.07.2019	Date of mailing of the international search report 13.08.2019	
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/JP2019/019055

## 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 2007-314919 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS INC.) 06 December 2007, entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2009/102035 A1 (ASAHI KASEI E MATERIALS CORPORATION) 20 August 2009, entire text & US 2011/0048261 A1, entire text & EP 2246377 A1 & CN 101945905 A	1-6
A	JP 60-245621 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05 December 1985, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 60-108414 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 13 June 1985, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2014-101480 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 05 June 2014, entire text & US 2015/0307806 A1, entire text & WO 2014/081044 A2 & EP 2922718 A2 & KR 10-2015-0090133 A & CN 104870226 A	1-6
A	JP 2005-220321 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 18 August 2005, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2012-214778 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08 November 2012, entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2018/001654 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 04 January 2018, entire text & EP 3263614 A1	1-6

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/42(2018.01)i, C09D175/04(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L75/04, C08K3/36, C08L83/04, C09D5/02, C09D7/42, C09D175/04, C09D183/04</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2019年										
日本国実用新案登録公報	1996-2019年										
日本国登録実用新案公報	1994-2019年										
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2015-214774 A (セーレン株式会社) 2015.12.03, [0039]-[0050], 表1, 比較例1 (ファミリーなし)</td> <td>1, 2, 4, 6 3, 5</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2016-138242 A (日信化学工業株式会社) 2016.08.04, 特許請求の範囲, [0019]-[0030], [0053]-[0076], 実施例 &amp; US 2016/0177408 A1, 特許請求の範囲, 実施例 &amp; CN 105713503 A &amp; KR 10-2016-0076455 A</td> <td>1, 2, 4-6 3</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2015-214774 A (セーレン株式会社) 2015.12.03, [0039]-[0050], 表1, 比較例1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6 3, 5	X A	JP 2016-138242 A (日信化学工業株式会社) 2016.08.04, 特許請求の範囲, [0019]-[0030], [0053]-[0076], 実施例 & US 2016/0177408 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 105713503 A & KR 10-2016-0076455 A	1, 2, 4-6 3
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 2015-214774 A (セーレン株式会社) 2015.12.03, [0039]-[0050], 表1, 比較例1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6 3, 5									
X A	JP 2016-138242 A (日信化学工業株式会社) 2016.08.04, 特許請求の範囲, [0019]-[0030], [0053]-[0076], 実施例 & US 2016/0177408 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 105713503 A & KR 10-2016-0076455 A	1, 2, 4-6 3									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">31.07.2019</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">13.08.2019</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align: center;">工藤 友紀</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;">4 J</td> <td style="width:50%;">1 1 5 3</td> </tr> </table>	4 J	1 1 5 3							
4 J	1 1 5 3										

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 2007-314919 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007. 12. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2009/102035 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2009. 08. 20, 全文 & US 2011/0048261 A1, 全文 & EP 2246377 A1 & CN 101945905 A	1-6
A	JP 60-245621 A (旭硝子株式会社) 1985. 12. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 60-108414 A (旭硝子株式会社) 1985. 06. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-101480 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2014. 06. 05, 全文 & US 2015/0307806 A1, 全文 & WO 2014/081044 A2 & EP 2922718 A2 & KR 10-2015-0090133 A & CN 104870226 A	1-6
A	JP 2005-220321 A (大日精化工業株式会社) 2005. 08. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-214778 A (旭硝子株式会社) 2012. 11. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2018/001654 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 2018. 01. 04, 全文 & EP 3263614 A1	1-6