(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
2019年12月12日(12.12.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/235123 A1

(51) 国際特許分類:
D06N 3/14 (2006.01) *C08G 18/65* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/018504

(22) 国際出願日： 2019年5月9日(09.05.2019)

(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 2018-109461 2018年6月7日(07.06.2018) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：前田 亮(**MAEDA Ryo**)；〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目３番地 ＤＩＣ株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2019/235123 A1

(54) **Title:** SYNTHETIC LEATHER

(54) 発明の名称： 合成皮革

(57) **Abstract:** The present invention provides a synthetic leather which at least has a substrate (i), an adhesive layer (ii) and an epidermal layer (iii), the synthetic leather being characterized in that: the adhesive layer (ii) is formed from a urethane resin composition which contains an anionic urethane resin (S), the anionic group concentration of which is 0.25 mmol/g or less, and also contains water (T) and an anionic surfactant (U); and the epidermal layer (iii) is formed from a urethane resin composition which contains a urethane resin (A) having, as a starting material thereof, a reactive silicone (a1) having a functional group which reacts with an isocyanate group, and also contains water (B). It is preferable for the urethane resin (A) to be an anionic urethane resin which exhibits an acid value of 20mgKOH/g or less.

(57) 要約：本発明は、少なくとも、基材（ｉ）、接着層（ｉｉ）、及び、表皮層（ｉｉｉ）を有する合成皮革であって、前記接着層（ｉｉ）が、アニオン性基の濃度が０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以下であるアニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）、水（Ｔ）、及び、アニオン性界面活性剤（Ｕ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されたものであり、かつ、前記表皮層（ｉｉｉ）が、イソシアネート基と反応する官能基を有する反応性シリコーン（ａ１）を原料とするウレタン樹脂（Ａ）、及び、水（Ｂ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されたものであることを特徴とする合成皮革を提供するものである。前記ウレタン樹脂（Ａ）は、酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のアニオン性ウレタン樹脂であることが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 合成皮革

技術分野

[0001] 本発明は、合成皮革に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂は、その機械的強度や風合いの良さから、合成皮革（人工皮革含む。）の製造に広く利用されている。この用途においては、これまでＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を含有する溶剤系ウレタン樹脂が主流であった。しかしながら、欧州でのＤＭＦ規制、中国や台湾でのＶＯＣ排出規制の強化、大手アパレルメーカーでのＤＭＦ規制などを背景に、合成皮革を構成する各層用のウレタン樹脂の脱ＤＭＦ化が求められている。

[0003] このような環境に対応するため、ウレタン樹脂が水に分散等したウレタン樹脂組成物が広く検討されている（例えば、特許文献１を参照。）。この特許文献１記載の発明のように、合成皮革の表皮層としては、溶剤系から水系への置換が市場においても徐々に増加しているものの、接着層用のウレタン樹脂の水系化は未だ進んでいない。また、表皮層においても、中和剤による臭気の問題や、ブリード物の抑制、摩耗性の更なる向上など、解決すべき課題が多いのが実情である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－１１９７４９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、臭気が少なく、かつ、摩耗性、及び、耐ブリード性に優れる合成皮革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、少なくとも、基材（ｉ）、接着層（ｉｉ）、及び、表皮層（ｉ

ｉｉ）を有する合成皮革であって、前記接着層（ｉｉ）が、アニオン性基の濃度が０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以下であるアニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）、水（Ｔ）、及び、アニオン性界面活性剤（Ｕ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されたものであり、かつ、前記表皮層（ｉｉｉ）が、イソシアネート基と反応する官能基を有する反応性シリコーン（ａ１）を原料とするウレタン樹脂（Ａ）、及び、水（Ｂ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されたものであることを特徴とする合成皮革を提供するものである。

発明の効果

[0007] 本発明の合成皮革は、臭気が少なく、摩耗性、及び、耐ブリード性に優れるものである。

[0008] また、接着層（ｉｉ）および表皮層（ｉｉｉ）に特定のウレタン樹脂を用いることで、前記効果に加えて、更に耐加水分解性にも優れる合成皮革を得ることができる。

[0009] よって、本発明の合成皮革は、様々な用途に使用することができ、特に、これまで溶剤系から水系への置換が困難とされてきた自動車内装材、家具、スポーツシューズ等の高耐久性を要する用途への使用が可能である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の合成皮革は、少なくとも、基材（ｉ）、接着層（ｉｉ）、及び、表皮層（ｉｉｉ）を有するものである

[0011] 前記接着層（ｉｉ）は、アニオン性基の濃度が０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以下であるアニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）、水（Ｔ）、及び、アニオン性界面活性剤（Ｕ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されることが必須である。ウレタン樹脂のアニオン性基の濃度を係る範囲に設定することで、中和剤として広く用いられるアミン化合物の使用量を低減することができ、臭気の問題を抑制することができる。また、アニオン性界面活性剤（Ｕ）を用いることで、アニオン性基を少なくしても、ウレタン樹脂の水分散安定性を向上することができ、加えて、そのアニオン性基がウレタン樹脂のアニオン性基と水素結合しやすいため、ブリード物を抑制することができる。

[0012] 前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）のアニオン性基の濃度としては、水分散安定性を維持しつつ、より一層臭気が抑制できる点から、０．００５ｍｍｏｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．０１ｍｍｏｌ／ｇ以上がより好ましく、０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．２ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、０．００５～０．２５ｍｍｏｌ／ｇの範囲であることが好ましく、０．０１～０．２ｍｍｏｌ／ｇの範囲がより好ましい。なお、前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）のアニオン性基の濃度は、前記アニオン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由来のアニオン性基のモル数を、アニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）を構成する各原料の合計質量で除した値を示す。

[0013] 前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）におけるアニオン性基の導入方法としては、例えば、カルボキシル基を有するグリコール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。

[0014] 前記カルボキシル基を有するグリコール化合物としては、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。

[0015] 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。

[0016] 前記カルボキシル基及びスルホニル基は、水性ウレタン樹脂組成物中で、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。

[0017] 前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）としては、具体的には、例えば、前記したアニオン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（ｓ１）、ポリオール（ｓ２）、及び、伸長剤（ｓ３）の反応物を用いることができる。

[0018] 前記アニオン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および耐加水分解性が得られる点から、ポリオール（ｓ２）中０．０５質量％以上が好ましく、０．１質量％以上がより好ましく、０．３質量％以上がより好ましく、１０質量％以下が好ましく、７質量％以下がより好ましく、４質量％以下が更に好ましく、０．０５～１０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、０．３～４質量％の範囲が更に好ましい。

[0019] 前記ポリイソシアネート（ｓ１）としては、例えば、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又は脂環式ポリイソシアネート；フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、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。これらの中でも、より一層優れた接着性が得られる点から、イソホロンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、及び、ヘキサメチレンジイソシアネートからなる群より選ばれる１種以上のポリイソシアネートを用いることがより好ましい。

[0020] 前記ポリオール（ｓ２）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、ポリカーボネートポリオール、ダイマージオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても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および耐加水分解性が得られる点から、ポリカーボネートポリオール、及び／又は、ポリエールポリオールを用いることが好ましく、ポリカーボネートポリオール、及び／又は、ポリプロピレンポリオールがより好ましい。

[0021] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、より一層優れた耐薬品性および耐加水分解性が得られる点から、ヘキサンジオール及び／又はε－カプロラクトンを原料とするポリカーボネートポリオールを用いることが好ましい。

[0022] 前記ポリオール（ｓ２）の数平均分子量としては、より一層優れた耐薬品性、及び、機械的強度が得られる点から、５００～１００，０００の範囲であることが好ましく、８００～１０，０００の範囲がより好ましい。なお、前記ポリオール（ｓ２）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。

[0023] 前記鎖伸長剤（ｓ３）としては、例えば、分子量が５０以上５００未満の水酸基を有する鎖伸長剤、アミノ基を有する鎖伸長剤等を用いることができる。これらは単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0024] 前記水酸基を有する鎖伸長剤としては、例えば、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、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、ソルビトール等の脂肪族ポリオール化合物；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、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールＡ、ハイドロキノン等の芳香族ポリオール化合物；水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。

[0025] 前記アミノ基を有する鎖伸長剤としては、例えば、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－メチルピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、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、１，２－シクロヘキサンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アジピン酸ジヒドラジド等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。

[0026] 前記鎖伸長剤（ｓ３）としては、より一層優れた耐光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、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、及び、ヒドラジンからなる群より選ばれる１種以上の鎖伸長剤を用いることが好ましい。

[0027] 前記鎖伸長剤（ｓ３）の使用量としては、皮膜の耐久性、耐薬品性、及び、耐光性をより一層向上できる点から、ウレタン樹脂（Ｓ）を構成する原料の合計質量中０．０１～２０質量％の範囲であることが好ましく、０．０５～１０質量％の範囲であることがより好ましい。

[0028] 前記ウレタン樹脂（Ｓ）の製造方法としては、例えば、前記ポリイソシアネート（ｓ１）、前記アニオン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、ポリオール（ｓ２）を反応してイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得、次いで、アニオン性基を中和して、その後に水（Ｔ）および鎖伸長剤（ｓ３）を入れて反応させる方法が挙げられる。これらの反応は、例えば、５０～１００℃の温度で３～１０時間行うことが好ましい。

[0029] 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、前記ポリオール（ｓ２）、及び、前記鎖伸長剤（ｓ３）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（ｓ１）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の範囲がより好ましい。

[0030] 前記ウレタンプレポリマーを製造する際の、前記ポリイソシアネート基（ｓ１）が有するイソシアネート基と、前記アニオン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前記ポリオール（ｓ２）が有する水酸基とのモル比［ＮＣＯ／ＯＨ］としては、０．８以上が好ましく、０．９以上がより好ましく、１．５以下が好ましく、１．３以下がより好ましく、０．８～１．５の範囲であることが好ましく、０．９～１．３の範囲がより好ましい。

[0031] また、前記ウレタン樹脂（Ｓ）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；ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチルジグリコール、アジピン酸ジエチル等の造膜助剤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。前記有機溶剤としては、アセトン、及び／又は、造膜助剤を用いることが好ましい。なお、前記造膜助剤以外の有機溶剤は、ウレタン樹脂組成物を得る際には蒸留法等によって除去されることが好ましい。

[0032] 前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）の重量平均分子量としては、より一層優れた接着性が得られる点から、１０，０００以上が好ましく、３０，０００以上がより好ましく、４００，０００以下が好ましく、２００，０００以下がより好ましく、１０，０００～４００，０００の範囲であることが好ましく、３０，０００～２００，０００の範囲がより好ましい。なお、前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｘ）の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。

[0033] 前記水（Ｔ）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（Ｔ）の含有量としては、作業性、塗工性、及び保存安定性の点から、ウレタン樹脂組成物中３０～９０質量％の範囲であることが好ましく、３５～８０質量％の範囲がより好ましい。

[0034] 前記アニオン性界面活性剤（Ｕ）としては、例えば、アルキルスルホコハク酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸塩、乳酸脂肪酸エステル塩、脂肪酸塩、コハク酸モノグリセライド、ジアセチル酒石酸モノグリセライド、ステアリン酸酒石酸エステル、ステアリン酸クエン酸エステル、クエン酸モノグリセライド、レシチン、リゾレシチン、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アシルＮ－メチルタウリン塩、フマル酸ステアリルエステルナトリウム、モノグリセリドリン酸塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩等を用いることができる。これらのアニオン性界面活性剤は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた水分散安定性、及び、耐ブリード性が得られる点から、アルキルスルホコハク酸塩を用いることが好ましい。

[0035] 前記アルキルスルコハク酸塩としては、例えば、炭素原子数が１～１６、好ましくは２～１４の直鎖状又は分岐状のアルキル基を有するものを用いることができ、アルキル基の数は１～３の範囲であることが好ましい。これらの中でも、より一層優れた水分散安定性、及び、耐ブリード性が得られる点から、ジオクチルスルホコハク酸塩を用いることが好ましい。

[0036] 前記塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0037] 前記アニオン性界面活性剤（Ｕ）の使用量としては、より一層優れた水分散安定性、及び、耐ブリード性が得られる点から、アニオン性ウレタン樹脂（Ｘ）１００質量部に対して、０．０１質量部以上が好ましく、０．１質量部以上がより好ましく、１０質量部以下が好ましく、３質量部以下がより好ましく、０．０１～１０質量部の範囲であることが好ましく、０．１～３質量部の範囲がより好ましい。

[0038] 前記ウレタン樹脂組成物としては、前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）、

前記水（Ｔ）、及び、アニオン性界面活性剤（Ｕ）以外にも必要に応じて、その他の添加剤を含有してもよい。

[0039] 前記その他の添加剤としては、例えば、乳化剤、凝固剤、ウレタン化触媒、シランカップリング剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤、増粘剤等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0040] 前記表皮層（ｉｉｉ）は、イソシアネート基と反応する官能基を有する反応性シリコーン（ａ１）を原料とするウレタン樹脂（Ａ）、及び、水（Ｂ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されることが必須である。前記反応性シリコーン（ａ１）を用いることにより、シリコーンがウレタン樹脂（Ａ）中に組み込まれ、優れた耐摩耗性を得ることができる。

[0041] 前記ウレタン樹脂（Ａ）は、後述する水（Ｂ）中に分散等し得るものであり、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。

[0042] 前記アニオン性基を有するウレタン樹脂を得る方法は、前記アニオン性ウレタン樹脂（Ｘ）と同様である。

[0043] 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。

[0044] 前記アミノ基を有する化合物としては、例えば、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン等の１級及び２級アミノ基を有する化合物；Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン等のＮ－アルキルジアルカノールアミン、Ｎ－メチルジアミノエチルアミン、Ｎ－エチルジア

ミノエチルアミン等のＮ－アルキルジアミノアルキルアミンなどの３級アミノ基を有する化合物などを用いることができる。これらの化合物は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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フォン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルフォン酸塩、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フォ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。

[0048] 前記ウレタン樹脂（Ａ）としては、前記した中でも、製造安定性の点から、親水性基を有するウレタン樹脂を用いることが好ましく、より一層優れた耐摩耗性、及び耐加水分解性が得られる点から、アニオン性基を有するウレタン樹脂を用いることがより好ましい。

[0049] 前記ウレタン樹脂（Ａ）として、アニオン性基を有するウレタン樹脂（以

下、「アニオン性ウレタン樹脂」と略記する。）を用いる場合、前記アニオン性ウレタン樹脂の酸価としては、より一層優れた耐加水分解性が得られる点から、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、３ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が好ましく、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上がより好ましく、１７ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、１４ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、１３ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が更に好ましく、３～１７ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることがより好ましく、５～１４ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が更に好ましく、５～１３ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲が特に好ましい。前記アニオン性ウレタン樹脂の酸価の測定方法は、後述する実施例にて記載する。

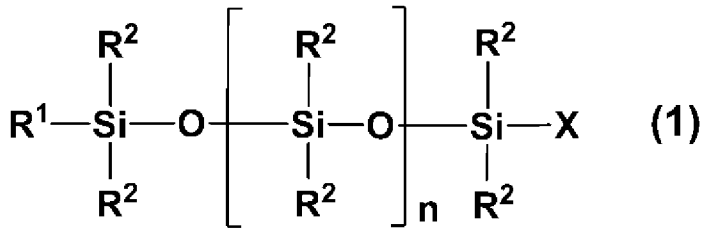
[0050] 前記カルボキシル基を有するグリコール化合物及びスルホニル基を有する化合物の使用量としては、より一層優れた耐加水分解性が得られる点から、ウレタン樹脂（Ａ）を構成する原料の合計質量中０．１質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上がより好ましく、０．５質量％以上が更に好ましく、５質量％以下が好ましく、４質量％以下がより好ましく、３．５質量％以下が更に好ましく、０．１～５質量％の範囲であることが好ましく、０．３～４質量％の範囲がより好ましく、０．５～３．５質量％の範囲が更に好ましい。

[0051] 前記ウレタン樹脂（Ａ）としては、具体的には、前記反応性シリコーン（ａ１）、ポリオール（ａ２）、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、及び、ポリイソシアネート（ａ３）の反応物を用いることができる。

[0052] 前記反応性シリコーン（ａ１）としては、例えば、下記式（１）で示される片末端ジオール型反応性シリコーン、片末端モノオール型反応性シリコーン、片末端ジアミン型反応性シリコーン、及び片末端モノアミン型反応性シリコーン、下記式（２）で示される両末端ジオール型反応性シリコーン、両末端ジアミン型反応性シリコーン、両末端ジメルカプト型反応性シリコーン、及び両末端ジシラノール型反応性シリコーン、並びに、下記式（３）で示される側鎖モノアミン型反応性シリコーン等を用いることができる。これら

の反応性シリコーンは単独で用いても２種以上を併用してもよい。

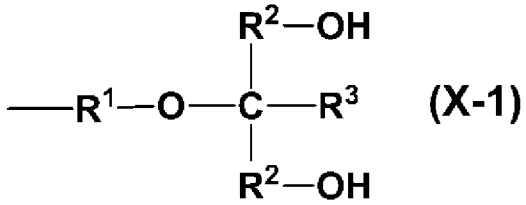
[0053] [化1]



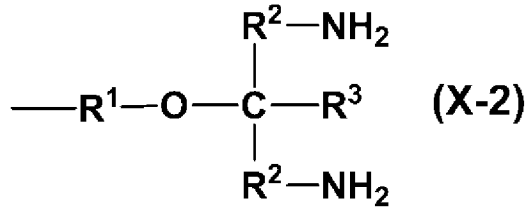
(1)

（式（１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して炭素原子数１～１０の範囲のアルキル基を示し、Ｘは下記式（Ｘ－１）～（Ｘ－１２）に示される構造を示し、ｎは５０～６７０の範囲の整数を示す。）

[0054] [化2]



(X-1)

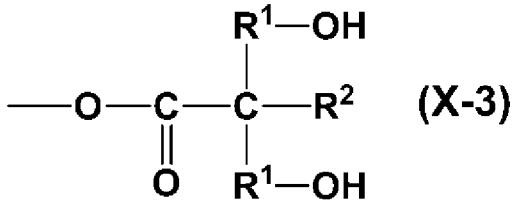


(X-2)

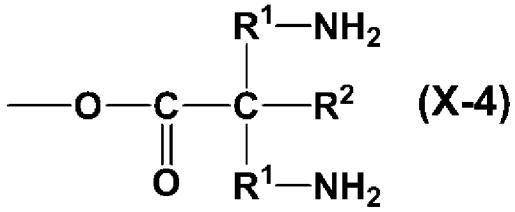
（式（Ｘ－１）及び（Ｘ－２）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示し、Ｒ[3]は水素原子又は炭素原子数１～８の範囲のアルキル基を示す。）

[0055]

[化3]



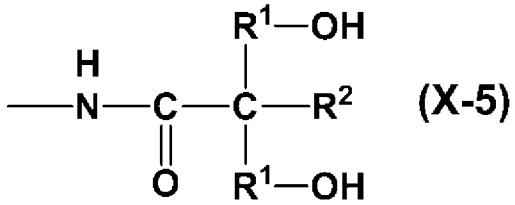
(X-3)



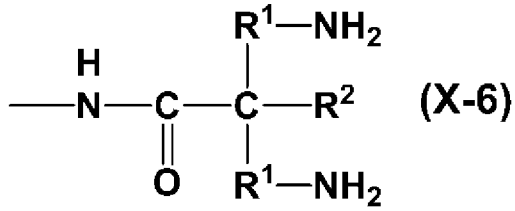
(X-4)

（式（Ｘ－３）及び（Ｘ－４）中、Ｒ[1]は炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示し、Ｒ[2]は水素原子又は炭素原子数１～８の範囲のアルキル基を示す。）

[0056] [化4]



(X-5)

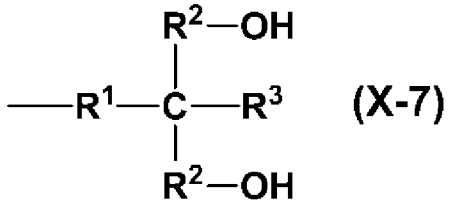


(X-6)

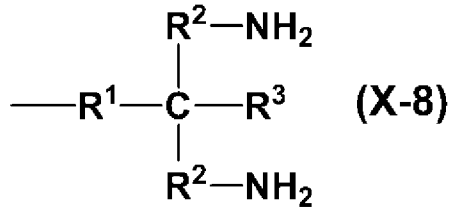
（式（Ｘ－５）及び（Ｘ－６）中、Ｒ[1]は炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示し、Ｒ[2]は水素原子又は炭素原子数１～８の範囲のアルキル基を示す。）

[0057]

[化5]



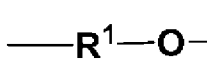
(X-7)



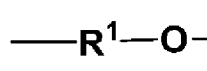
(X-8)

（式（Ｘ－７）及び（Ｘ－８）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示し、Ｒ[3]は水素原子又は炭素原子数１～８の範囲のアルキル基を示す。）

[0058] [化6]



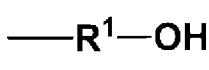
(X-9)



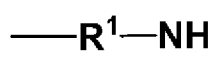
(X-10)

（式（Ｘ－９）及び（Ｘ－１０）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示す。）

[0059] [化7]



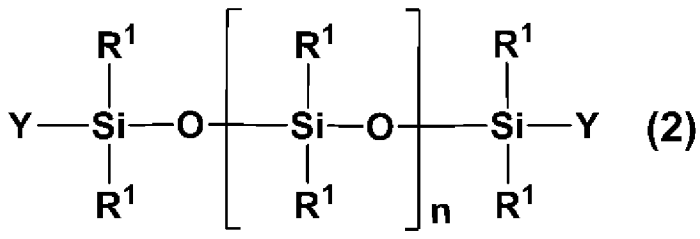
(X-11)



(X-12)

（式（Ｘ－１１）及び（Ｘ－１２）中、Ｒ[1]は炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示す。）

[0060] [化8]



(2)

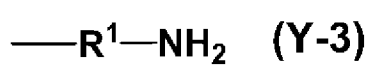
（式（２）中、Ｒ[1]は炭素原子数１～１０の範囲のアルキル基を示し、Ｙは下記式（Ｙ－１）～（Ｙ－５）に示される構造を示し、ｎは５０～６７０の範囲の整数を示す。）

[0061] [化9]

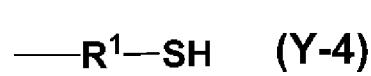
(Y-1)

[0062] [化10]

(Y-2)



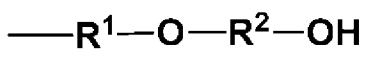
(Y-3)



(Y-4)

（式（Ｙ－２）～（Ｙ－４）中、Ｒ[1]は炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示す。）

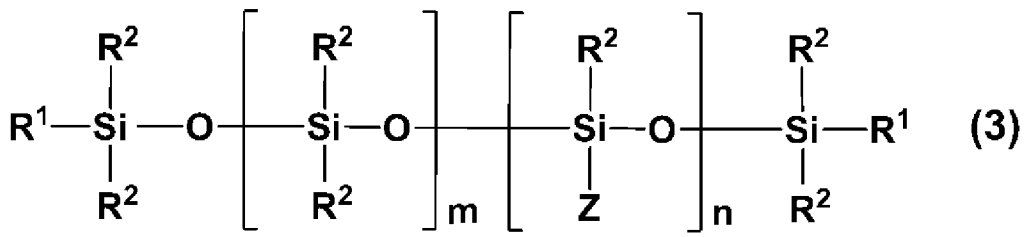
[0063] [化11]



(Y-5)

（式（Ｙ－５）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示す。）

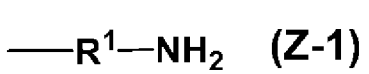
[0064] [化12]



(3)

（式（３）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ炭素原子数１～８の範囲のアルキル基を示し、Ｚは下記式（Ｚ－１）～（Ｚ－２）に示される構造を示し、ｍは５０～６７０の範囲の整数を示し、ｎは１～１０の範囲の整数を示す。）

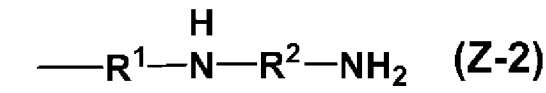
[0065] [化13]



(Z-1)

（式（Ｚ－１）中、Ｒ[1]は炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示す。）

[0066] [化14]



（式（Ｚ－２）中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して炭素原子数１～１０の範囲のアルキレン基を示す。）

[0067] 前記反応性シリコーン（ａ１）としては、ウレタン樹脂（Ａ）の側鎖にシリコーン鎖が導入されるため、一層高い滑り性が付与され、より一層優れた耐摩耗性が得られる点から、前記式（１）で示される反応性シリコーンを用いることが好ましく、前記式（１）で示される反応性シリコーンの内、Ｘが前記式（Ｘ－１）、（Ｘ－７）、及び（Ｘ－９）からなる群より選ばれる１種以上である反応性シリコーンを用いることがより好ましく、Ｘが前記式（Ｘ－１）及び／又は（Ｘ－７）を示す反応性シリコーンを用いることが更に好ましい。また、前記式（１）中のＲ[1]及びＲ[2]がそれぞれ炭素原子数１～３の範囲のアルキル基であり、ｎが５０～２７０の範囲の整数であり、前記式（Ｘ－１）及び（Ｘ－７）中のＲ[1]及びＲ[2]がそれぞれ炭素原子数１～３の範囲のアルキレン基であり、Ｒ[3]が炭素原子数１～３の範囲のアルキル基を示すものを用いることが好ましい。

[0068] また、前記反応性シリコーン（ａ１）の数平均分子量としては、ウレタン樹脂（Ａ）中に組み込まれ、より一層優れた耐摩耗性が得られる点から、１，０００以上であることが好ましく、２，０００以上がより好ましく、４，０００以上が更に好ましく、４，５００以上が更に好ましく、４，７００以上が更に好ましく、５，０００以上が特に好ましく、１００，０００以下が好ましく、８０，０００以下がより好ましく、７０，０００以下が更に好ましく、５０，０００以下が更に好ましく、３０，０００以下が更に好ましく、２０，０００以下が特に好ましく、１，０００～１００，０００の範囲がより好ましく、２，０００～８０，０００の範囲が更に好ましく、４，００

０～７０，０００の範囲が更に好ましく、４，５００～５０，０００の範囲が更に好ましく、４，７００～３０，０００の範囲が更に好ましく、５，０００～２０，０００の範囲が特に好ましい。なお、前記反応性シリコーン（ａ１）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。

[0069] 前記反応性シリコーン（ａ１）の使用量としては、より一層優れた耐摩耗性が得られる点から、ウレタン樹脂（Ａ）を構成する原料の合計質量中１質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、３．８質量％以上が更に好ましく、２５質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１９質量％以下が更に好ましく、１～２５質量％の範囲であることが好ましく、３～２０質量％の範囲がより好ましく、３．８～１９質量％の範囲が更に好ましい。

[0070] 前記好ましい反応性シリコーン（ａ１）としては、例えば、ＪＮＣ株式会社製「サイラプレーン　ＦＭ－３３２１」、「サイラプレーン　ＦＭ－３３２５」、「サイラプレーン　ＦＭ－４４２１」、「サイラプレーン　ＦＭ－４４２５」、「サイラプレーン　ＦＭ－０４２１」、「サイラプレーン　ＦＭ－０４２５」、「サイラプレーン　ＦＭ－ＤＡ２１」、「サイラプレーン　ＦＭ－ＤＡ２６」、信越化学工業株式会社製「Ｘ－２２－１７６ＧＸ－Ａ」、「Ｘ－２２－１７６Ｆ」等を市販品として入手することができる。

[0071] 前記ポリオール（ａ２）としては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても２種以上を併用してもよい。前記ポリオール（ａ２）としては、より一層優れた耐摩耗性、及び、耐加水分解性が得られる点から、ポリエーテルポリオール及び／又はポリカーボネートポリオールを用いることが好ましく、ポリテトラメチレングリコール及び／又はポリカーボネートポリオールを用いることがより好ましい。また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、同様の理由により、１，６－ヘキサンジオール及び／又

は１，４－ブタンジオールを原料としたポリカーボネートポリオールを用いることが好ましく、１，６－ヘキサンジオール及び１，４－ブタンジオールを原料としたポリカーボネートポリオールを用いることがより好ましい。なお、ウレタン樹脂（Ａ）としてノニオン性基を有するウレタン樹脂を用いる場合、前記ポリオール（ａ２）としては前記オキシエチレン構造を有する化合物以外のものを用いる。

[0072] 前記ポリオール（ａ２）の数平均分子量としては、得られる皮膜の機械的強度の点から、５００～８，０００の範囲であることが好ましく、８００～５，０００の範囲であることがより好ましい。なお、前記ポリオール（ａ２）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。

[0073] 前記ポリオール（ａ２）の使用量としては、皮膜の機械的強度の点から、ウレタン樹脂（Ａ）を構成する原料の合計質量中４０～９０質量％の範囲であることが好ましく、４５～８８質量％の範囲がより好ましく、５０～８５質量％の範囲が更に好ましい。

[0074] 前記ポリオール（ａ２）には、必要に応じて分子量が５０～４５０の範囲の鎖伸長剤（ａ２－１）を併用してもよい。

[0075] 前記鎖伸長剤（ａ２－１）としては、例えば、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；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。これらの中でも、より一層優れた耐加水分解性および耐久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、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、及びピペラジンからなる群より選ばれる１種以上の鎖伸長剤を用いることがより好ましい。

[0076] 前記鎖伸長剤（ａ１－１）を用いる場合の使用量としては、より一層優れた耐加水分解性および耐久性が得られる点から、ウレタン樹脂（Ａ）を構成する原料の合計質量中０．１～１０質量％の範囲であることが好ましく、０．５～７質量％の範囲がより好ましく、０．８～５質量％の範囲が更に好ましい。

[0077] 前記ポリイソシアネート（ａ３）としては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トルエ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ポリイソシアネート及び／又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。これらの中でも、耐光変色の点から、脂肪族ポリイソシアネート及び／又は脂環式ポリイソシアネートを用いることが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及びジシクロヘキシルメタンジイソシアネートからなる群より選ばれる１種以上のポリイソシアネートを用いることがより好ましい。

[0078] 前記ポリイソシアネート（ａ３）の使用量としては、製造安定性、及び得られる皮膜の機械物性の点から、ウレタン樹脂（Ａ）を構成する原料の合計質量中５～４０質量％の範囲であることが好ましく、７～３０質量％の範囲がより好ましく、１０～２５質量％の範囲が更に好ましい。

[0079] 前記ウレタン樹脂（Ａ）の製造方法としては、例えば、前記ポリオール（ａ２）、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、前記反応性シリコーン（ａ１）、前記ポリイソシアネート（ａ３）、及び必要に応じて前記鎖伸長剤（ａ２－１）を一括に仕込み反応させる方法が挙げられる。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。

[0080] 前記ウレタン樹脂（Ａ）を製造する際の、前記ポリオール（ａ２）が有する水酸基、鎖伸長剤（ａ２－１）が有する水酸基及びアミノ基、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イソシアネート基と反応する官能基、並びに前記反応性シリコーン（ａ１）が有するイソシアネート基と反応する官能基の合計と、前記ポリイソシアネート（ａ３）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／イソシアネート基と反応する官能基の合計］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。

[0081] 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質量部の範囲が好ましい。

[0082] 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、水性ウレタン樹脂組成物を得る際には蒸留法等によって除去されることが好ましい。

[0083] 前記ウレタン樹脂（Ａ）の重量平均分子量としては、より一層優れた耐加水分解性および摩耗性が得られる点から、６０，０００以上が好ましく、１００，０００以上がより好ましく、７００，０００以下が好ましく、５００，０００以下がより好ましく、６０，０００～７００，０００の範囲であることが好ましく、１００，０００～５００，０００の範囲が更に好ましい。なお、前記ウレタン樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により測定した値を示す。

[0084] 前記水（Ｂ）としては、前記水（Ｔ）と同様のものを用いることができる。前記ウレタン樹脂（Ａ）と前記水（Ｂ）との質量比［（Ａ）／（Ｂ）］としては、作業性の点から、１０／８０～７０／３０の範囲であることが好ましく、２０／８０～６０／４０の範囲であることがより好ましい。

[0085] 前記ウレタン樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂（Ａ）、前記水（Ｂ）を含有するものであるが、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0086] 前記その他の添加剤としては、例えば、乳化剤、中和剤、増粘剤、ウレタン化触媒、架橋剤、発泡剤、顔料、染料、撥油剤、中空発泡体、難燃剤、消泡剤、レベリング剤、ブロッキング防止剤等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0087] 次に、本発明の合成皮革について説明する。

[0088] 本発明の合成皮革は、少なくとも、基材（ｉ）、接着層（ｉｉ）、及び、表皮層（ｉｉｉ）を有するものであり、具体的には、例えば、以下の構成が挙げられる。

（１）基材（ｉ）、接着層（ｉｉ）、表皮層（ｉｉｉ）

（２）基材（ｉ）、接着層（ｉｉ）、中間層、表皮層（ｉｉｉ）

（３）基材（ｉ）、多孔層、接着層（ｉｉ）、表皮層（ｉｉｉ）

（４）基材（ｉ）、多孔層、接着層（ｉｉ）、中間層、表皮層（ｉｉｉ）

[0089] 前記基材（ｉ）としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維、綿、麻、絹、羊毛、グラスファイバー、炭素繊維、それらの混紡繊維等による不織布、織布、編み物等の繊維基材；前記不織布にポリウレタン樹脂等の樹脂を含浸させたもの；前記不織布に更に多孔質層を設けたもの；熱可塑性ウレタン（ＴＰＵ）等の樹脂基材などを用いることができる。

[0090] 前記多孔層としては、溶剤系ウレタン樹脂組成物を公知の湿式製膜法により形成されたもの；水系ウレタン樹脂組成物を公知の方法により多孔化した等を用いることができる。

[0091] 前記中間層を形成する材料としては、例えば、公知の水系ウレタン樹脂、溶剤系ウレタン樹脂、無溶剤ウレタン樹脂、水系アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂等を用いることができる。これらの樹脂は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0092] 前記表皮層（ｉｉｉ）の上には、傷つき防止等のため、更に表面処理層を設けてもよい。前記表面処理層を形成する材料としては、例えば、公知の水系ウレタン樹脂、溶剤系ウレタン樹脂、無溶剤ウレタン樹脂、水系アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂等を用いることができる。これらの樹脂は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0093] 次に、前記（１）の構成を有する合成皮革の製造方法について説明する。

[0094] 前記合成皮革の製造方法としては、例えば、離型処理された基材上に、表皮層形成用のウレタン樹脂組成物を塗工し、乾燥・工程することにより、表皮層（ｉｉｉ）を得、次いで、この表皮層（ｉｉｉ）上に、接着層形成用のウレタン樹脂組成物を塗工し、乾燥させ、接着層（ｉｉ）を形成し、これを基材（ｉ）と貼り合わせる方法が挙げられる。また、表皮層（ｉｉｉ）上に、接着層形成用のウレタン樹脂組成物を塗工し、これを基材（ｉ）と貼り合わせた後に乾燥させ、接着層（ｉｉ）を形成する方法でも良い。

[0095] 前記表皮層形成用および接着層形成用のウレタン樹脂組成物を塗工する方

法としては、例えば、アプリケーター、ロールコーター、スプレーコーター、Ｔ－ダイコーター、ナイフコーター、コンマコーター等を使用する方法が挙げられる。

[0096] 前記ウレタン樹脂組成物の乾燥方法としては、例えば、４０～１３０℃で１～１０分行う方法が挙げられる。得られる接着層（ｉｉ）および表皮層（ｉｉｉ）の厚さとしては、合成皮革が使用される用途に応じて適宜決定されるが、例えば０．５～１００μｍの範囲である。

[0097] 前記合成皮革を製造した後は、必要に応じて、例えば、３０～１００℃で１～１０日エージングしてもよい。

[0098] 以上、本発明の合成皮革は、臭気が少なく、摩耗性、及び、耐ブリード性に優れるものである。また、接着層（ｉｉ）および表皮層（ｉｉｉ）に特定のウレタン樹脂を用いることで、前記効果に加えて、更に耐加水分解性にも優れる合成皮革を得ることができる。

[0099] よって、本発明の合成皮革は、様々な用途に使用することができ、特に、これまで溶剤系から水系への置換が困難とされてきた自動車内装材、家具、スポーツシューズ等の高耐久性を要する用途への使用が可能である。

実施例

[0100] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0101] ［合成例１］接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－１）組成物の調製

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹込み管を備えた四つ口フラスコに、窒素気流下、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；３，０００）２００質量部、２，２－ジメチロールプロピオン酸（以下、「ＤＭＰＡ」と略記する。）６．４質量部、ジプロピレングリコールジメチルエーテル１２質量部を７０℃で均一に混合した後、イソホロンジイソシアネート（以下、「ＩＰＤＩ」と略記する。）２８質量部を加え、１００℃で６時間反応させることで、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た（ＮＣＯ／ＯＨ＝１．１）。次いで、このウレタンプレポリマー溶液に、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン４．３質量部を加え、ウレタンプレポリマーの

カルボキシル基を中和した後、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム２質量部を加えて、均一に混合した。次いで、イオン交換水４４１質量部を加えた後、８０質量％水加ヒドラジン０．６質量部を加えて反応させ、接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－１）組成物（不揮発分；３５質量％、アニオン性基の濃度；０．２０ｍｍｏｌ／ｇ）を得た。

[0102] ［合成例２］接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－２）組成物の調製

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹込み管を備えた四つ口フラスコに、窒素気流下、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；２，０００）２００質量部、ＤＭＰＡ５．６質量部、ジプロピレングリコールジメチルエーテル１２質量部を７０℃で均一に混合した後、トルエンジイソシアネート（以下、「ＴＤＩ」と略記する。）２７質量部を加え、１００℃で６時間反応させることで、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た（ＮＣＯ／ＯＨ＝１．１）。次いで、このウレタンプレポリマー溶液に、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン３．７質量部を加え、ウレタンプレポリマーのカルボキシル基を中和した後、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム５質量部を加えて、均一に混合した。次いで、イオン交換水４４２質量部を加えた後、８０質量％水加ヒドラジン０．７質量部を加えて反応させ、接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－２）組成物（不揮発分；３５質量％、アニオン性基の濃度；０．１８ｍｍｏｌ／ｇ）を得た。

[0103] ［合成例３］接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－３）組成物の調製

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹込み管を備えた四つ口フラスコに、窒素気流下、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；２，０００）２００質量部、ＤＭＰＡ４質量部、ジプロピレングリコールジメチルエーテル１２質量部を７０℃で均一に混合した後、ＴＤＩ２３質量部を加え、１００℃で６時間反応させることで、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た（ＮＣＯ／ＯＨ＝１．０）。次いで、このウレタンプレポリマー溶液に、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン３．５質量部を加え、ウレタンプレポリマーのカルボキシル基を中和した後、ジオクチルスルホコハ

ク酸ナトリウム５質量部を加えて、均一に混合した。次いで、イオン交換水４２９質量部を加えた後、８０質量％水加ヒドラジン０．８質量部を加えて反応させ、接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－３）組成物（不揮発分；３５質量％、アニオン性基の濃度；０．１３ｍｍｏｌ／ｇ）を得た。

[0104] ［合成例４］接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－４）組成物の調製

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹込み管を備えた四つ口フラスコに、窒素気流下、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；２，０００）２００質量部、ＤＭＰＡ６質量部を７０℃で均一に混合した後、ＩＰＤＩ３５質量部を加え、１００℃で６時間反応させることで、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た（ＮＣＯ／ＯＨ＝１．１）。次いで、このウレタンプレポリマーを６０℃まで冷却し、アセトンを１０３質量部加え、均一に溶解した。このウレタンプｒポリマー溶液に、トリエチルアミン４．５質量部を加え、ウレタンプレポリマーのカルボキシル基を中和した後、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム２質量部を加えて、均一に混合した。次いで、イオン交換水４５４質量部を加えた後、８０質量％水加ヒドラジン０．７質量部を加えて反応させた。反応終了後、アセトンを減圧下留去することで、接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－４）組成物（不揮発分；３５質量％、アニオン性基の濃度；０．１９ｍｍｏｌ／ｇ）を得た。

[0105] ［合成例５］表皮層形成用ウレタン樹脂（Ａ－１）組成物の調製

撹拌機、還流冷却管、温度計及び窒素還流管を備えた４ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリカーボネートジオール（旭化成ケミカルズ株式会社製「ＤＵＲＡＮＯＬ　Ｔ５６５２」、数平均分子量；２，０００）５００質量部、片末端ジオール型反応性シリコーン（信越化学工業株式会社製「Ｘ－２２－１７６ＧＸ－Ａ」、数平均分子量：１４，０００）２６質量部、ＤＭＰＡ８質量部、メチルエチルケトン２６９質量部を加え、均一に混合した後、ＩＰＤＩ８６質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート０．１質量部を加え、７０℃で約４時間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のメチルエチルケトン溶液を得た。次いで、得られたウ

レタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液にトリエチルアミン６質量部を加え、前記ウレタンプレポリマー中のカルボキシル基を中和した後、イオン交換水１４６３質量部を加え、次いで、ピペラジン７質量部を加え反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを減圧下留去することによって、表皮層形成用ウレタン樹脂（Ａ－１）組成物（不揮発分；３０質量％、酸価；５ＫＯＨｍｇ／ｇ）を得た。

[0106] ［合成例６］表皮層形成用ウレタン樹脂（Ａ－２）組成物の調製

撹拌機、還流冷却管、温度計及び窒素還流管を備えた４ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリカーボネートジオール（旭化成ケミカルズ株式会社製「ＤＵＲＡＮＯＬ　Ｔ５６５２」、数平均分子量：２，０００）を５００質量部、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量：１，０００）１３３質量部、片末端ジオール型反応性シリコーン（信越化学工業株式会社製「Ｘ－２２－１７６Ｆ」、数平均分子量：１２，０００）３３質量部、ＤＭＰＡ１７質量部、メチルエチルケトン３８５質量部を加え、均一に混合した後、ＩＰＤＩを８６質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート０．１質量部を加え、７０℃で約４時間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のメチルエチルケトン溶液を得た。次いで、得られたウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液にトリエチルアミン１３質量部を加え、前記ウレタンプレポリマー中にカルボキシル基を中和した後、イオン交換水２０９８質量部を加え、次いで、エチレンジアミン１５質量部を加え反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを減圧下留去することによって、表皮層形成用ウレタン樹脂（Ａ－２）組成物（不揮発分；３０質量％、酸価；８ＫＯＨｍｇ／ｇ）を得た。

[0107] ［合成例７］表皮層形成用ウレタン樹脂（Ａ－３）組成物の調製

撹拌機、還流冷却管、温度計及び窒素還流管を備えた４ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量：２，０００）５００質量部、片末端ジオール型反応性シリコーン（ＪＮＣ株式会社製「サイラプレーン　ＦＭ－ＤＡ２１」、数平均分子量：５，０００）を１６７質

量部、ＤＭＰＡを２３質量部、メチルエチルケトン４００質量部を加え、均一に混合した後、ＩＰＤＩを２０３質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート０．１質量部を加え、７０℃で約４時間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のメチルエチルケトン溶液を得た。次いで、得られたウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液にトリエチルアミン１８質量部を加え、前記ウレタンプレポリマー中にカルボキシル基を中和した後、イオン交換水２１７６質量部を加え、次いで、ピペラジンを３９質量部加え反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを減圧下留去することによって、表皮層形成用ウレタン樹脂（Ａ－３）組成物（不揮発分；３０質量％、酸価；１１ＫＯＨｍｇ／ｇ）を得た。

[0108] ［比較合成例１］接着層形成用ウレタン樹脂（ＳＲ－１）組成物の調製

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹込み管を備えた四つ口フラスコに、窒素気流下、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；２，０００）２００質量部、ＤＭＰＡ１５質量部を７０℃で均一に混合した後、ＩＰＤＩ５２質量部を加え、１００℃で６時間反応させることで、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た（ＮＣＯ／ＯＨ＝１．１）。次いで、このウレタンプレポリマーを６０℃まで冷却し、アセトンを１１４質量部加え、均一に溶解した。このウレタンプレポリマー溶液に、トリエチルアミン１１．３質量部を加え、ウレタンプレポリマーのカルボキシル基を中和した後、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム２質量部を加えて、均一に混合した。次いで、イオン交換水５０１質量部を加えた後、８０質量％水加ヒドラジン１．１質量部を加えて反応させた。反応終了後、アセトンを減圧下留去することで、接着層形成用ウレタン樹脂（ＳＲ－１）組成物（不揮発分；３５質量％、アニオン性基の濃度；０．４２ｍｍｏｌ／ｇ）を得た。

[0109] ［比較合成例２］接着層形成用ウレタン樹脂（ＳＲ－２）組成物の調製

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹込み管を備えた四つ口フラスコに、窒素気流下、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；２，０００）２００質量部、ＤＭＰＡ６質量部を７０℃で均一に混合した後、ＩＰＤＩ３

５質量部を加え、１００℃で６時間反応させることで、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー溶液を得た（ＮＣＯ／ＯＨ＝１．１）。次いで、このウレタンプレポリマーを６０℃まで冷却し、アセトンを１０３質量部加え、均一に溶解した。このウレタンプレポリマー溶液に、トリエチルアミン４．５質量部を加え、ウレタンプレポリマーのカルボキシル基を中和した後、ノニオン性乳化剤（株式会社ＡＤＥＫＡ製「アデカプルロニックＦ－６８」、以下「ノニオン系」と略記する。）２質量部を加えて、均一に混合した。次いで、イオン交換水４５４質量部を加えた後、８０質量％水加ヒドラジン０．７質量部を加えて反応させた。反応終了後、アセトンを減圧下留去することで、接着層形成用ウレタン樹脂（ＳＲ－２）組成物（不揮発分；３５質量％、アニオン性基の濃度；０．１９ｍｍｏｌ／ｇ）を得た。

[0110] ［実施例１］＜合成皮革の製造＞

合成例４で得られた表皮層形成用ウレタン樹脂（Ａ－１）組成物１００質量部、水分散性黒色顔料（ＤＩＣ株式会社製「ダイラックＨＳ－９５３０」）を１０質量部、会合型増粘剤（ＤＩＣ株式会社製「ハイドラン アシスター Ｔ１０」）を１質量部からなる配合液をフラット離型紙（味の素株式会社製「ＤＮ－ＴＰ－１５５Ｔ」）上に乾燥後の膜厚が３０μｍとなる様に塗布し、７０℃で２分間、さらに１２０℃で２分間乾燥させた。

次いで、合成例１で得られた接着層形成用ウレタン樹脂（Ｓ－１）組成物１００質量部、会合型増粘剤（ＤＩＣ株式会社製「ハイドラン アシスター Ｔ１０」）を１質量部、ポリイソシアネート系架橋剤（ＤＩＣ株式会社製「ハイドラン アシスター Ｃ５」）を９質量部からなる配合液を乾燥後の膜厚が５０μｍとなるように塗布し、７０℃で３分間乾燥させた。乾燥後直ちにポリウレタン含浸不織布を貼り合わせた後、１２０℃で２分間熱処理し、５０℃で２日間熟成させてから離型紙を剥離して合成皮革を得た。

[0111] ［実施例２～８、比較例１～５］

用いる表皮層形成用ウレタン樹脂組成物、接着層形成用ウレタン樹脂組成物の種類を表１～３に変更した以外は、実施例１と同様にして合成皮革を得

た。

[0112] ［数平均分子量および重量平均分子量の測定方法］

合成例で用いたポリオールの数平均分子量、反応性シリコーン（ａ１）の数平均分子量、及び、合成例で得られたウレタン樹脂の重要平均分子量は、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。

[0113] 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　Ｇ５０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ３０００」（７．８ｍｍＩ．Ｄ．×３０ｃｍ）×１本

「ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００」（７．８ｍｍＩ．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。

[0114] （標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－１０００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－２５００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ａ－５０００」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１０」

東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－４０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－８０」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－１２８」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－２８８」
東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ　標準ポリスチレン　Ｆ－５５０」

[0115] ［ウレタン樹脂（Ａ）の酸価の測定方法］

合成例で得られた表皮層形成用ウレタン樹脂組成物を乾燥し、乾燥固化した樹脂粒子の０．０５ｇ～０．５ｇを、３００ｍＬ三角フラスコに秤量し、次いで、テトラヒドロフランとイオン交換水との質量割合［テトラヒドロフラン／イオン交換水］が８０／２０の混合溶媒約８０ｍＬを加えそれらの混合液を得た。

次いで、前記混合液にフェノールフタレイン指示薬を混合した後、あらかじめ標定された０．１ｍｏｌ／Ｌの水酸化カリウム水溶液で滴定し、滴定に用いた水酸化カリウム水溶液の量から下記計算式（１）に従い、ウレタン樹脂（Ａ）の酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を求めた。

計算式　Ａ＝（Ｂ×ｆ×５．６１１）／Ｓ　（１）

式中、Ａは樹脂の固形分酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）、Ｂは滴定に用いた０．１ｍｏｌ／Ｌ水酸化カリウム水溶液の量（ｍＬ）、ｆは０．１ｍｏｌ／Ｌ水酸化カリウム水溶液のファクター、Ｓは樹脂粒子の質量（ｇ）、５．６１１は水酸化カリウムの式量（５６．１１／１０）である。

[0116] ［臭気の評価方法］

実施例及び比較例で得られた合成皮革を密閉容器に入れ、温度８０℃の条件下で２４時間放置した後、蓋をあけて臭気を確認し、以下のように評価した。

「Ａ」；臭気を感じない。

「Ｂ」；軽度の臭気を感じる。

「Ｃ」；強い臭気を感じる。

[0117] ［摩耗性の測定方法］

実施例及び比較例で得られた合成皮革を、平面摩耗試験（ＪＡＳＯ－Ｍ４０３－８８Ｂ法、荷重；１ｋｇ、ストローク；１４０ｍｍ）を行い、合成皮革の表面が摩耗し、基布が確認できるまでの回数を測定し、いかのように評価した。

「Ａ」；３０，０００回以上

「Ｂ」；１０，０００回以上３０，０００回未満

「Ｃ」；１０，０００回未満

[0118] ［耐ブリード性の評価方法］

実施例及び比較例で得られた合成皮革を、温度７０℃、湿度９５％の条件下で５週間放置した後の外観を観察し、以下のように評価した。

「Ａ」；外観に異常なし。

「Ｂ」；表面に軽度のブリード物が生じていた。

「Ｃ」；表面に多量のブリード物が生じていた。

[0119] ［耐加水分解性の評価方法］

実施例及び比較例で得られた合成皮革を７０℃、湿度９５％の条件下で５週間放置した。その後の外観観察および指触により、以下のように評価した。

「Ａ」；外観・指触に異常なし。

「Ｂ」；外観に艶変化が生じたが、指触では異常は確認されなかった。

「Ｃ」；外観に艶変化が生じ、かつ、ベタツキが確認された。

[0120]

[表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
接着層(ii)	接着層形成用ウレタン樹脂組成物の種類	(S−1)	(S−2)	(S−3)	(S−4)
	ウレタン樹脂(X)のアニオン性基の濃度(mmol／g)	0.2	0.18	0.13	0.19
	アニオン性界面活性剤(Z)	SDS	SDS	SDS	SDS
表皮層(iii)	表皮層形成用ウレタン樹脂組成物の種類	(A−1)	(A−1)	(A−1)	(A−1)
	ウレタン樹脂(A)の酸価(mgKOH／g)	5	5	5	5
	反応性シリコーン(a1)の数平均分子量	14,000	14,000	14,000	14,000
臭気の評価		A	A	A	A
摩耗性の評価		A	A	A	A
耐ブリード性の評価		A	A	A	A
耐加水分解性の評価		A	A	A	A

[0121] [表2]

表2		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
接着層(ii)	接着層形成用ウレタン樹脂組成物の種類	(S−1)	(S−2)	(S−3)	(S−4)
	ウレタン樹脂(X)のアニオン性基の濃度(mmol／g)	0.2	0.18	0.13	0.19
	アニオン性界面活性剤(Z)	SDS	SDS	SDS	SDS
表皮層(iii)	表皮層形成用ウレタン樹脂組成物の種類	(A−2)	(A−2)	(A−3)	(A−3)
	ウレタン樹脂(A)の酸価(mgKOH／g)	8	8	11	11
	反応性シリコーン(a1)の数平均分子量	12,000	12,000	5,000	5,000
臭気の評価		A	A	A	A
摩耗性の評価		A	A	A	A
耐ブリード性の評価		A	A	A	A
耐加水分解性の評価		A	A	A	A

[0122] [表3]

表3		比較例1	比較例2
接着層(ii)	接着層形成用ウレタン樹脂組成物の種類	(SR−1)	(SR−2)
	ウレタン樹脂(X)のアニオン性基の濃度(mmol／g)	0.42	0.19
	界面活性剤	SDS	ノニオン系
表皮層(iii)	表皮層形成用ウレタン樹脂組成物の種類	(A−1)	(A−1)
	ウレタン樹脂(A)の酸価(mgKOH／g)	5	5
	反応性シリコーン(a1)の数平均分子量	14,000	14,000
臭気の評価		C	A
摩耗性の評価		A	A
耐ブリード性の評価		A	C
耐加水分解性の評価		B	A

[0123] なお、表１～２中の「ＳＤＳ」は、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを示す。

[0124] 実施例１～８の通り、本発明の合成皮革は、臭気が少なく、摩耗性、耐ブリード性、及び、耐加水分解性に優れるものであった。

[0125] 一方、比較例１は、接着層（ｉｉ）に、アニオン性基の濃度が、本発明で規定する範囲を超えるアニオン性ウレタン樹脂を用いた態様であるが、臭気があった。

[0126] 比較例２は、接着層（ｉｉ）に、アニオン性界面活性剤（Ｚ）の代わりに、ノニオン性界面活性剤を含有するウレタン樹脂組成物を用いた態様であるが、耐ブリード性が不良であった。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、基材（ｉ）、接着層（ｉｉ）、及び、表皮層（ｉｉｉ）を有する合成皮革であって、

前記接着層（ｉｉ）が、アニオン性基の濃度が０．２５ｍｍｏｌ／ｇ以下であるアニオン性ウレタン樹脂（Ｓ）、水（Ｔ）、及び、アニオン性界面活性剤（Ｕ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されたものであり、かつ、

前記表皮層（ｉｉｉ）が、イソシアネート基と反応する官能基を有する反応性シリコーン（ａ１）を原料とするウレタン樹脂（Ａ）、及び、水（Ｂ）を含有するウレタン樹脂組成物により形成されたものであることを特徴とする合成皮革。

[請求項2] 前記ウレタン樹脂（Ａ）が、酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のアニオン性ウレタン樹脂である請求項１記載の合成皮革。

[請求項3] 前記反応性シリコーン（ａ１）の数平均分子量が、４，０００以上である請求項１又は２記載の合成皮革。

[請求項4] 前記アニオン性界面活性剤（Ｕ）が、アルキルスルホコハク酸塩である請求項１～３のいずれか１項記載の合成皮革。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/018504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. D06N3/14(2006.01)i, C08G18/08(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. D06N1/00-7/06, C08G18/00-18/87, 71/00-71/04, C09J1/00-5/10, 9/00-201/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B32B1/00-43/00

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/179291 A1 (DIC CORP.) 19 October 2017, claims, paragraphs [0005], [0008], [0063]-[0065], [0071] & EP 3444286 A1, claims, paragraphs [0005], [0008], [0049]-[0051], [0057] & US 2018/0142409 A1 & CN 107531861 A & KR 10-2017-0134574 A & TW 201807001 A	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 July 2019 (11.07.2019)	23 July 2019 (23.07.2019)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/018504

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-335836 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 28 November 2003, claims, paragraphs [0025], [0048], [0060], examples (Family: none)	1-4
A	JP 2009-275173 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 26 November 2009, claims (Family: none)	1-4
A	JP 2007-119521 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 17 May 2007, claims, paragraphs [0001], [0013], [0054] (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１８５０４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06N3/14(2006.01)i, C08G18/08(2006.01)i, C08G18/65(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　D06N1/00-7/06, C08G18/00-18/87,71/00-71/04, C09J1/00-5/10,9/00-201/00, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, B32B1/00-43/00

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	１９７１－２０１９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

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
Y	WO 2017/179291 A1（ＤＩＣ株式会社）2017.10.19, 請求の範囲、［０００５］、［０００８］、［００６３］～［００６５］、［００７１］ & EP 3444286 A1, claims, [0005],[0008],[0049]-[0051],[0057] & US 2018/0142409 A1 & CN 107531861 A & KR 10-2017-0134574 A & TW 201807001 A	1-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．０７．２０１９	２３．０７．２０１９

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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　１１５４
長谷川　大輔
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
Y	JP 2003-335836 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.11.28, 特許請求の範囲、［００２５］、［００４８］、［００６０］、実施例 （ファミリーなし）	1-4
A	JP 2009-275173 A（大日精化工業株式会社）2009.11.26, 特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-4
A	JP 2007-119521 A（大日本インキ化学工業株式会社）2007.05.17, 特許請求の範囲、［０００１］、［００１３］、［００５４］ （ファミリーなし）	1-4