



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 5 C09J 131/04, 129/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 90/06348</p> <p>(43) 国際公開日 1990年6月14日(14.06.90)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP89/01226 (22) 国際出願日 1989年12月7日(07. 12. 89)</p> <p>(30) 優先権データ 特願昭 63/310135 1988年12月9日(09. 12. 88) JP 特願昭 63/310136 1988年12月9日(09. 12. 88) JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 大鹿振興株式会社 (OSHIKA SHINKO, CO. LTD.)[JP/JP] 〒174 東京都板橋区舟渡1丁目6番14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) 岩崎雅春 (IWASAKI, Masaharu)[JP/JP] 〒335 埼玉県戸田市笹目1丁目2番32号 Saitama, (JP) 米原 崇 (YONEHARA, Takashi)[JP/JP] 〒333 埼玉県川口市東川口4丁目9番2号 Saitama, (JP) 森永博泰 (MORINAGA, Hiroyasu)[JP/JP] 〒333 埼玉県川口市戸塚1丁目11番27号 Saitama, (JP) 岡島 聡 (OKAJIMA, Satoshi)[JP/JP] 〒170 東京都豊島区駒込3丁目6番10号 Tokyo, (JP)</p>	<p>小田勝浩 (KODA, Katsuhiko)[JP/JP] 〒114 東京都北区東十条6丁目4番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 佐藤良博 (SATO, Yoshihiro) 〒105 東京都港区西新橋1丁目21番8号 第二鈴木ビル4階 佐藤特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DE, ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GB, IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 接着剤組成物</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention provides an adhesive composition which is prepared by compounding a calcium silicate alone or a combination thereof with an isocyanate in a vinyl acetate polymer emulsion containing acetoacetylated polyvinyl alcohol as a protective colloid. This composition solves the problems with conventional adhesives obtained by compounding an isocyanate or the like in an emulsion, and shows a long-lasting adhesion strength, undergoes less reduction in, particularly, initial adhesion strength, and shows better water resistance (water-resistant adhesion) and heat resistance (heat-resistant adhesion) than those of conventional compositions.</p>		

(57) 要約

アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンに、ケイ酸カルシウム類のみ単独、または当該ケイ酸カルシウム類とイソシアネート類とを配合してなる接着剤組成物で、従来例のエマルジョンにイソシアネート類などを添加配合してなる系の接着剤において見られたような欠点を解消することができ、接着強度の保持時間が長く、特に、初期接着強度の低下が少なく、耐水性（耐水接着力）や耐熱性（耐熱接着力）が従来例に比して優れた接着剤を提供することができた。

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のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	MG	マダガスカル
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	ML	マリ
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	NL	オランダ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BR	ブラジル	JP	日本	SD	スーダン
CA	カナダ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク				

明 細 書

発明の名称

接着剤組成物

技術分野

本発明は接着剤組成物に関し、特に、木材用接着剤として好適な酢酸ビニル系重合体エマルジョン接着剤に関する。

背景技術

従来から、高分子エマルジョンを主体とした接着剤が各種提案されている。

日本国特公昭51-30576号公報には「ポリビニルアルコールを含む水性エマルジョンに、イソシアネート系化合物またはイソシアネート系重合物（以下、イソシアネート類ということもある）と、当該イソシアネート類と反応し得る増量剤および／または充填剤を配合してなる耐水性接着剤」が提案されている。

しかしながら、このように、当該イソシアネート類を、直接、水を含有する水性高分子エマルジョンに配合すると、イソシアネート類と水との反応により、反応が激しく進行し、接着剤の発泡および増粘が著しく、可使時間も短く、塗布作業性も悪いばかりでなく、接着力の低下も著しく、その為、実際の使用に当たっては大きな障害となっ

ていた。

そこで、かかる欠点を排除するために、溶剤にイソシアネート類を一旦溶解させ、これを水性高分子エマルジョンに配合するということが行われるようになった。

すなわち、日本国特公昭51-30577号公報には「イソシアネート系化合物またはイソシアネート系重合物を水とはほとんど相互溶解性を有さないが当該イソシアネート類とは相互溶解性を有する溶剤に溶解したものを、ポリビニルアルコールを含む水性エマルジョンに分散せしめてなる耐水性接着剤。」が提案され、また、日本国特公昭58-29826号公報には「水性エマルジョンに、(1)ポリビニルアルコール(2)イソシアネート基を有する化合物を疎水性の溶剤に溶解したものの(3)界面活性剤および/またはホリマリン系縮合樹脂を配合してなる耐水性接着剤。」が提案されている。

これは、上記の如く、かかる接着剤において、溶剤の使用により、可使時間の延長を意図したものである。

しかしながら、当該接着剤においても、夏季の30~40℃の温度下において使用すると、1~2時間程度で発泡や粘度の増大が起こり、急激に

耐水性が低下するという現象が起こる。その為、夏季には、作業室内の温度を25℃以下に下げるとか、あるいは1～2時間以内の如き短時間内に接着剤を使用しきってしまわなければならないという事態を生じる。

一方、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとするエマルジョン接着剤が提唱されている。

アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョン接着剤は、前述の如きアセトアセチル化していないポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョン接着剤と比較して耐水性が良好な事から、紙、家具、薄手単板などの接着剤として使用されている。しかし、上述の用途を含め高度の耐水性が要求される分野例えば集成材、高級家具、厚手単板、耐水フラッシュ板の用途では、当該エマルジョンの耐水性では接着性能が不足しがちで実用上問題がある。

この点を解決する手段として、現状ではユリヤーホルマリン系樹脂、メラミン-ホルマリン系樹脂のごときホルマリン系樹脂を酢酸ビニル系重合体エマルジョンに配合し、当該エマルジョンの耐水性向上を図っている。しかし、これらの方法で

は可使時間が短く、且つホルマリンが家具などから放出されるなど公害問題を生じるという欠点がある。

一方、特公昭59-1581号公報には、当該アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンに、イソシアネート化合物、エポキシ系化合物、ラジカル形成能を有する化合物、酸化剤を、耐水化剤（耐水性向上剤）として添加してなる木材用接着剤組成物が提案されている。

しかし、かかる耐水化剤の添加により、ポットライフ（保存性）が悪くなり、作業性の面から、その改善が望まれている。また、イソシアネート化合物などを添加した場合接着力が経時的に低下してくる。

また、特開昭48-72235号公報には、親水性保護コロイドを含有するポリ酢酸ビニル系エマルジョンに、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニルを含有せしめてなるポリ酢酸ビニル系エマルジョン接着剤が提案されている。

しかしながら、硝酸ジルコニル、塩化ジルコニルなどの金属塩を添加した接着剤組成物は、pHが強い酸性を呈し、木材の汚染及び劣化を起こす事と、耐水性が高度に要求されるような分野では

接着力が弱く、問題がある。

さらに、特開昭60-24077号公報には「アセトアセチル化ポリビニルアルコール及びエポキシ系化合物を含有する水性エマルジョンを主成分とする主剤成分と、イソシアネート化合物を主成分とする硬化剤成分とからなることを特徴とする水分散二液型接着剤」が提案されている。

すなわち、このものは、水性エマルジョンとして、アセトアセチル化ポリビニルアルコールの他にエポキシ系化合物を含有してなるものを使用したものである。

しかしながら、この接着剤は、粘度変化が少なく見掛けの状態は良いが、接着強さの保持時間（経時接着力変化）が短いという問題がある。

そこで、本発明はかかる従来技術の有する欠点を解消した接着剤組成物を提供することを目的とする。

本発明の上記した目的並びにその他の目的と新規な特徴は本明細書全体の記述からも明らかとなるであろう。

発明の開示

かかる目的を達成するための本発明は、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンに、ケイ

酸カルシウム類を配合してなることを特徴とする
接着剤組成物、並びに、当該アセトアセチル化ポ
リビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビ
ニル系重合体エマルジョンに、ケイ酸カルシウム
類とイソシアネート系化合物またはイソシアネー
ト系重合物を配合してなることを特徴とする接
着剤組成物に存する。

本発明によれば、後述の実施例にも示すよう
に、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保
護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジ
ョンにケイ酸カルシウム類を配合することにより、
従来見られたような欠点を解消して、耐水接着
性、耐温水接着性に優れ、経時接着力変化の少な
い優秀な接着剤を提供することができた。

また、本発明によれば、アセトアセチル化ポリ
ビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニ
ル系重合体エマルジョンに、ケイ酸カルシウム類
とイソシアネート類とを配合することにより、従
来例の如きエマルジョンにイソシアネート類を添
加配合してなる系の接着剤において見られたよう
な欠点を解消することができ、接着強度の保持時
間が長く、特に、初期接着強度の低下が少なく、
耐水性（耐水接着力）が従来例に比して優れ、か
つ、耐熱性（耐熱接着力）も従来例に比して優れ

た接着剤を提供することができた。

このように、本発明により作業性に優れかつ接着性能も優秀な接着剤が得られる理由は定かではないが、(ケイ酸カルシウム類) - (アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとした酢酸ビニル系重合体) - (イソシアネート類) から成る系の接着剤においては、イソシアネート類におけるイソシアネート基が選択的にアセトアセチル化ポリビニルアルコールの水酸基に作用すること、酢酸ビニル系エマルジョンにおける水との反応がそれにより抑制されることの複合的な作用により、初期接着力、耐水性および耐熱性に優れたポリマー(樹脂)が生成されるためと推定される。

さらに、本発明によれば、溶剤を使用しなくても済む結果、溶剤使用に伴う臭気の発生や火災の危険など作業環境上の問題がなく、また、夏季においても短時間内での増粘現象がなく、可使用時間が延長され、さらに、急激な耐水性の低下が防止された接着剤を提供することができた。

本発明におけるアセトアセチル化ポリビニルアルコールは、例えばポリビニルアルコールとジケテンとの反応により得ることができる。当該アセトアセチル基を含有するポリビニルアルコールの

平均ケン化度、平均重合度は特に制限がないが、保護コロイドとしての効果の点から、残存酢酸基が0.1～15モル%、平均重合度が500～2600の範囲のものが好ましい。

ここに、アセトアセチル基の含有量は0.05～15モル%、好ましくは2～8モル%の範囲が適当である。当該アセトアセチル基の含有量が0.05モル%未満では、エマルジョンの耐水性、安定性への寄与は少なくなる。一方、当該アセトアセチル基の含有量が15モル%を越える場合には、エマルジョン重合における分散が不十分となり均質なエマルジョンが得られないか、または得られたエマルジョンは安定性に乏しく、実用上の製品として好ましくない。

本発明における酢酸ビニル系重合体エマルジョンの例としては、(ホモ)酢酸ビニル樹脂エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合樹脂エマルジョン、酢酸ビニル-メタクリル酸エステル共重合樹脂エマルジョンなどの当該樹脂エマルジョン中に酢酸ビニル成分を含有するものを挙げることができる。

本発明で使用されるアセトアセチル化ポリビニルアルコール(以下AA化PVAということもあ

る) を保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンは、例えば、上記 AA 化 PVA を保護コロイドとして、酢酸ビニル単量体を単独で、または、上記で例示した如き他の重合可能な単量体を共存させて、公知の方法でエマルジョン重合することにより得ることができる。

保護コロイドとしての AA 化 PVA の使用量は、本発明の所望の目的から、酢酸ビニル系重合体エマルジョンの固形分に対し 6 ~ 20 重量% 使用することが適当である。

ケイ酸カルシウム類とイソシアネート類とを配合する場合、酢酸ビニル系重合体エマルジョンにおける保護コロイドとしての AA 化 PVA の使用量は、本発明の所望の目的から、酢酸ビニル系重合体エマルジョンの固形分に対し 6 ~ 12 重量% 使用することが適当である。

当該酢酸ビニル系重合体エマルジョン重合の際の重合温度は 60 ~ 80 °C、反応時間は 2 ~ 8 時間が好ましい。

重合に際し必要とされる乳化重合触媒は、通常の乳化重合触媒を使用することができるが、特に、レドックス触媒が好ましく、具体例を挙げると、過酸化水素とホルムアルデヒド、亜鉛スルホキシレート、過酸化水素と酒石酸、過酸化水素、

過硫酸アンモニウムまたは過硫酸カリウムとメタ重亜硫酸ナトリウムとの組合せなどがある。

上記の重合に際し、他の水溶性保護コロイド例えばヒドロキシエチルセルローズ、デンプン、カルボキシメチルセルローズ、アラビアゴムをAA化PVAと併用することができる。

また、乳化剤としてのノニオン活性剤、アニオン活性剤などをAA化PVAと併用することができる。

さらに、pH調整剤例えば炭酸カルシウム；消石灰；酢酸カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸亜鉛、酢酸アルミニウムなどの酢酸塩；マロン酸類、 β -ケト酸エステル類などの酸類； β -ジケトン類、酸性亜硫酸塩類を重合に際し使用することができる。

その他、エマルジョン重合に用いられる種々の添加剤を使用することができる。

本発明に使用されるケイ酸カルシウム類とは、酸化カルシウム(CaO)と二酸化ケイ素(SiO₂)とが結合した組成の化合物の総称であるケイ酸カルシウムとこれに類した物質とを包含した概念として使用される。

ケイ酸カルシウムには、メタケイ酸カルシウム(CaO・SiO₂)、オルトケイ酸カルシウム

(ケイ酸二石灰, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、ケイ酸三石灰 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) などがある。

ケイ酸カルシウムは、 CaO と SiO_2 を高温で焼成または熔融すると生じさせることができる。

ケイ酸カルシウムに類した物質の例としては、ケイ酸カルシウムナトリウム ($2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3$ など) が挙げられる。

本発明におけるケイ酸カルシウム類としては、合成品、天然品に関係なく使用することができる。

当該ケイ酸カルシウム類としては、ケイ酸カルシウムが好ましい。その CaO と SiO_2 との組成比は特に限定されないが、 $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 5 / 95 \sim 60 / 40$ が適当である。

$\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 5$ 以下/ 95 以上では、耐水、耐熱接着強さ、保持時間が短くなり、 $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 60$ 以上/ 40 以下では粘度変化が激しい。

本発明における当該ケイ酸カルシウム類 (以下、単にケイ酸カルシウムという) の配合量は、AA化PVAを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンの固形分100Wt%部に対し0.5 ~ 100Wt部好ましくは2 ~ 60Wt部であ

る。

ケイ酸カルシウムの配合量（添加量）が 0.5 Wt 部未満の場合には、耐水接着力、耐熱接着力が悪く、一方、100 Wt 部を越える場合には、被着材に対する濡れが悪くなり上記接着性能が低下し、使用上問題を生じる。

本発明に使用されるイソシアネート系化合物またはイソシアネート系重合物は、分子中に 2 個以上のイソシアネート（NCO）基を含むものなら何でもよく、例えば TDI（トリレンジイソシアネート）、水素化 TDI、トリメチロールプロパン（TMP）-TDI アダクト、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、キシレンジイソシアネート等があげられる。そのほか、ポリオールに過剰のオリイソシアネートであらかじめポリマー化した NCO 未満のプレポリマーを用いてもよい。

イソシアネート系化合物またはイソシアネート系重合物の配合割合は、酢酸ビニル系重合体エマルジョン中に含有される AA 化 PVA（固形分）に対して 40～800 Wt 部、好ましくは 100～400 Wt 部である。このイソシアネート類の配合量が 40 Wt 部未満では、耐水接着力、耐熱接着力が不十分となり、一方、800 Wt 部を越える場合

には、可使時間が短くなる。

本発明の接着剤組成物には、クレー、カオリ
ン、タルク、木粉等の充填材や小麦粉、澱粉類な
どの増量剤や硼酸、硫酸アルミニウムなどの反応
促進剤や酸化チタンなどの顔料や防腐剤や防虫剤
や防錆剤などの各種の添加剤を必要に応じて添加
することができる。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明を実施例および比較例に基づいて
説明する。

尚、以下の例において、部とは特にことわりの
なき限りWt部である。

実施例 1 .

アセトアセチル化ポリビニルアルコール

日本合成化学工業社製

「ゴーセフアイマーZ-200」	5 (部)
酢酸ビニル単量体	35
1%過硫酸カリウム水溶液	9
水	51
酢酸ナトリウム	0.05

上記組成に従い、アセトアセチル化ポリビニル
アルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重
合体エマルジョンを以下の如くして得た。

エマルジョンの調整は、ガラス製セパラブルフ

ラスコに攪拌器、滴下口斗、冷却器、温度計を付けた装置で、水溶液中で行った。

まず、10%アセトアセチル化ポリビニルアルコール水溶液50部、水6部、酢酸ナトリウム0.05部及び酢酸ビニル単量体3.5部をセパラブルフラスコ中に投入し、攪拌しながらセパラブルフラスコの内温を70℃に昇温させた。

セパラブルフラスコの内温が70℃に到達後、1%過硫酸カリウム水溶液滴下を開始した。1%過硫酸カリウムの滴下量9部を4時間にて滴下した。

1時間後、セパラブルフラスコの内温を75～80℃にし、酢酸ビニル単量体31.5部を3時間にて滴下した。

酢酸ビニル単量体滴下終了後、セパラブルフラスコ内の内温を75～80℃で、1時間熟成後、冷却を行い、粘度948Ps（ポイズ）/30℃のアセトアセチル化酢酸ビニル系重合体エマルジョンを得た（以下、これをEm-1という）。

当該Em-1 100部に対し、ケイ酸カルシウムとして、ケモリットABS-3（CaO48%、SiO₂49%、丸和バイオケミカル社製）15部を分散させて接着剤組成物を調整した。

実施例2.

ケイ酸カルシウムとして、ソーレックスCM
(CaO 21%, SiO₂ 57%, 徳山曹達社
製) 3部を分散させた以外は実施例1と同様にし
て接着剤組成物を調整した。

実施例3.

ケイ酸カルシウムとして、フローライトR
(CaO 22%, SiO₂ 60%, 徳山曹達社
製) 3部を分散させた以外は実施例1と同様にし
て接着剤組成物を調整した。

比較例1.

実施例1においてケイ酸カルシウムを使用せず
にEm-1のみの組成の接着剤組成物とした。

比較例2.

実施例1においてケイ酸カルシウムを使用せず
に、イソシアネート化合物(商品名スミジュール
44V-20、住友バイエルウレタン社製) 15
部を使用した以外は実施例1と同様にして接着剤
組成物を調整した。

比較例3.

実施例1で使用のEm-1 100部に対し、
エポキシ樹脂系エマルジョン[ビスフェノールA
型液状エポキシ樹脂100部、ノニオン系乳化剤
4部、および水100部を強制分散させたもの]
35部を分散させた後、MDI系イソシアネート

化合物（商品名スミジュール44V-20、住友バイエルウレタン社製）15部を混合分散させて接着剤組成物を調整した〔ケイ酸カルシウム無添加〕。

比較例4.

実施例1においてケイ酸カルシウムに代えて、生石灰（CaO98%以上，試薬一級，純正化学社製）5部を使用した以外は実施例1と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例5.

実施例1においてケイ酸カルシウムに代えてケイ酸（SiO₂99%以上，クリスタライトAI龍森社製）15部を使用した以外は実施例1と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例6.

ケイ酸として、SiO₂含有量が99%以上のアエロジル200（超微粒子状無水シリカ）〔日本アエロジル社製〕1部を使用した以外は比較例5と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例7.

実施例1で使用のEm-1 100部に対し、炭酸カルシウム（ホワイトンP-30，白石工業社製）15部を分散させ、次いで、比較例3で使用のイソシアネート化合物15部を混合分散させ

て接着剤組成物を調整した。

比較例 8 .

炭酸カルシウムに代えてタルク（タルク 3 S ,
日本タルク社製） 15 部を使用した以外は比較例
7 と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 9 .

炭酸カルシウムに代えてカオリンクレー（バー
ゲスカオリンクレー N o . 10 , バーゲス・ピグ
メント社製） 15 部を使用した以外は比較例 8 と
同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 10 .

炭酸カルシウムに代えてケイ酸ジルコニウム
（マイクロパックス 20 - A , 白水化学工業社製）
10 部を使用した以外は比較例 9 と同様にして接
着剤組成物を調整した。

比較例 11 .

実施例 1 において、アセトアセチル化ポリビニ
ルアルコールの代りに、平均重合度が 1700 の
部分ケン化 P V A （日本合成化学工業社製、P V
A N H - 17）を用いた以外は、実施例 1 と同
様にして、乳化重合を行ない、粘度 540 P s /
30 °C の酢酸ビニルエマルジョン（以下、これを
E m - 2 という）を得た。

当該 E m - 2 100 部に対し、ケイ酸カルシ

ウムとして、ケモリットABS-3 (CaO 48%、SiO₂ 49%、丸和バイオケミカル社製) 15部を分散させて接着剤組成物を調整した。
比較例12.

比較例11で得たEm-2 100部に対し、ケイ酸カルシウムとして、ソーレックスCM (CaO 21%、SiO₂ 57%、徳山曹達社製) 3部を分散させた以外は比較例11と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例13.

比較例11で得たEm-2 100部に対し、ケイ酸カルシウムとして、実施例3で使用のフローライトR、3部を分散させた以外は比較例11と同様にして接着剤組成物を調整した。

以上の実施例および比較例に示す接着剤組成物の接着性能、経時接着力変化を測定した。

[接着性能]の試験は、

接着条件として

被着体 ; 10 mm厚の米松材

塗付量 ; 250 g/m² (両面塗付)

圧 締 ; 10 Kg/cm² × 2時間, 20℃

養 生 ; 20℃で10日間放置

で接着を行い、

試験条件としては、次の条件により行った。

(1) 圧縮剪断強さ

下記の条件により試験片を処理し、J I S
K 6 8 0 6 “水性高分子-イソシアネート系木
材接着剤”の4, 1 1, 1項圧縮剪断強さに準
拠して測定した。

i > 常態 ; 試験片作成後、2 0 ° C、6 5 % R H
の雰囲気にて試験を行う。

ii) 耐温水 ; 試験片を6 0 ± 3 ° Cの温水中に3
時間浸漬した後、室温の水中に冷
えるまで浸し、濡れたままの常態
で試験を行う。

iii) 耐熱 ; 試験片を1 0 0 ± 1.5 ° Cの雰囲気
に1 6 時間放置後、直ちに試験を行
う。

iv) 煮沸くり返し ; 試験片を煮沸水中に4時間
浸漬後、6 0 ± 3 ° Cの空気
中で2 0 時間乾燥し、更に
沸騰水中に4時間浸漬して
から、室温の水中に冷える
まで浸し、濡れたままの状
態で試験に供する。

次に〔経時接着力変化〕の試験方法を示す。

接着剤組成物を2 0 ° Cの雰囲気下に放置し、各
日毎に下記の条件にて接着を行い、

被着体 ; 10 m/m 厚の米松材

塗付量 ; 250 g/m² (両面塗付)

圧 締 ; 10 Kg/cm² × 2 時間 , 20 °C

養 生 ; 20 °C で 10 日間放置

試験片について常態及び煮沸くり返し処理を行
い、圧縮剪断強さを測定した。

結果を第1表および第2表に示す。

第 1 表

No	接 着 剤 組 成 物		常 態	煮 沸 く り 返 し			
	酢酸ビニルエマルジョン	改 質 剤		耐 温 水	耐 熱	煮 沸 く り 返 し	
実施例 1	Em-1	ケモリットABS-3	142 (100)	48 (0)	46 (0)	28 (0)	
2	"	ソーレックスCM	154 (95)	48 (0)	47 (0)	37 (0)	
3	"	フローライTR	154 (95)	54 (0)	36 (0)	41 (0)	
比較例 1	"	なし	156 (100)	15 (0)	21 (0)	12 (0)	
2	"	スミジュール44V-20	161 (100)	49 (0)	50 (0)	42 (0)	
3	"	スミジュール44V-20と アチカレジンEP-4100	158 (100)	61 (20)	63 (30)	48 (0)	
4	"	生石灰	154 (60)	8 (0)	7 (0)	9 (0)	
5	"	クリスタライトA1	154 (90)	16 (0)	27 (0)	10 (0)	
6	"	アエロシル200	151 (85)	15 (0)	23 (0)	12 (0)	
7	"	ホクイトンP-30	165 (100)	30 (0)	34 (0)	30 (0)	
8	"	タルク3S	155 (90)	26 (0)	30 (0)	26 (0)	
9	"	パーゲヌカオリンクレ-NO10	164 (100)	25 (0)	31 (0)	14 (0)	
10	"	ミクロバックス20-A	148 (100)	17 (0)	18 (0)	16 (0)	
11	Em-2	ケモリットABS-3	153 (100)	6 (0)	23 (0)	0	
12	"	ソーレックスCM	149 (100)	8 (0)	23 (0)	0	
13	"	フローライTR	156 (90)	6 (0)	15 (0)	0	

単位Kg/cm²
(%) 材料切断率

第 2 表

No	接着剤組成物		煮沸くり返し 圧縮せん断強度			
	酢酸ビニルエマルジョン	改質剤	0日	7日	15日	30日
実施例 1	Em-1	ケモリットABS-3	28 (0)	33 (0)	33 (0)	30 (0)
2	"	ソレックヌCM	37 (0)	45 (0)	42 (0)	33 (0)
3	"	フローライTR	41 (0)	40 (0)	40 (0)	38 (0)
比較例 1	"	なし	12 (0)	11 (0)	12 (0)	10 (0)
2	"	ヌミジュール44V-20	44 (0)	12 (0)	14 (0)	11 (0)
3	"	ヌミジュール44V-20と アチカレヂンEP-4100	50 (10)	14 (0)	11 (0)	12 (0)
4	"	生石灰	9 (0)	ゲル起こし接着出来ず		
5	"	クリスタライT A I	10 (0)	15 (0)	11 (0)	12 (0)
6	"	フェロジル200	12 (0)	10 (0)	13 (0)	11 (0)
7	"	ホクイトPP-30	30 (0)	14 (0)	15 (0)	19 (0)
8	"	タルク3S	26 (0)	18 (0)	14 (0)	12 (0)
9	"	バーダヌカオリソクレーN010	14 (0)	13 (0)	13 (0)	11 (0)
10	"	ミクロバツクス20-A	16 (0)	15 (0)	15 (0)	14 (0)
11	Em-2	ケモリットABS-3	0	0	0	0
12	"	ソレックヌCM	0	0	0	0
13	"	フローライTR	0	0	0	0

単位Kg/cm²
(%) 材料断面積

上記結果から本発明実施例によれば、耐水接着性、耐温水接着性に優れ、経時接着力変化の少ない優秀な接着剤を提供することができることが判る。

実施例 4 .

実施例 1 で得たアセトアセチル化酢酸ビニル系重合体エマルジョン (Em-1) 100 部に対し、ケイ酸カルシウムとして、ケモリット ABS-3 (CaO 48%, SiO₂ 49%, 丸和バイオケミカル社製) 20 部を分散させた後、イソシアネート類としてスミジュール 44V-20 (住友バイエルウレタン社製、MDI系イソシアネート) 15 部を混合分散させて接着剤組成物を調整した。

実施例 5 .

ケイ酸カルシウムとして、ソーレックス CM (CaO 21%, SiO₂ 57%, 徳山曹達社製) 5 部を分散させた以外は実施例 4 と同様にして接着剤組成物を調整した。

実施例 6 .

ケイ酸カルシウムとして、フローライト R (CaO 22%, SiO₂ 60%, 徳山曹達社製) 3 部を分散させた以外は実施例 4 と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 14 .

比較例 11 で使用の酢酸ビニルエマルジョン (Em-2) 100部に対し、実施例 4 で使用したスミジュール 44V-20 を 15部混合分散させて接着剤組成物を調整した。

比較例 15 .

実施例 4 においてケイ酸カルシウムを使用しなかった以外は実施例 4 と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 16 .

実施例 4 においてイソシアネート化合物を使用しなかった以外は実施例 4 と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 17 .

実施例 5 においてイソシアネート化合物を使用しなかった以外は実施例 5 と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 18 .

実施例 6 においてイソシアネート化合物を使用しなかった以外は実施例 6 と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 19

実施例 4 においてケイ酸カルシウムに代えて、生石灰 (CaO 98% 以上, 試薬一級, 純正化学

社製) 5部を使用した以外は実施例4と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例20.

実施例4においてケイ酸カルシウムに代えてケイ酸(SiO_2 99%以上, クリスタライトAI 龍森社製) 15部を使用した以外は実施例4と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例21.

ケイ酸として、 SiO_2 含有量が99%以上のアエロジル200(超微粒子状無水シリカ)[日本アエロジル社製]1部を使用した以外は比較例20と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例22.

実施例4で使用するEm-1 100部に対し、炭酸カルシウム(ホワイトンP-30, 白石工業社製)15部を分散させ、次いで、実施例4で使用するイソシアネート化合物15部を混合分散させて接着剤組成物を調整した。

比較例23.

炭酸カルシウムに代えてタルク(タルク3S, 日本タルク社製)15部を使用した以外は比較例22と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例24.

炭酸カルシウムに代えてカオリンクレー(バー

ゲスカオリンクレー N o . 1 0 , バージェス・ピグメント社製) 1 5 部を使用した以外は比較例 2 2 と同様にして接着剤組成物を調整した。

比較例 2 5 .

実施例 4 で使用の E m - 1 1 0 0 部に対し、エポキシ樹脂系エマルジョン [ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂 1 0 0 部、ノニオン系乳化剤 4 部、および水 1 0 0 部を強制分散させたもの] 3 5 部を分散させた後、実施例 4 で使用のイソシアネート化合物 1 5 部を混合分散させて接着剤組成物を調整した [ケイ酸カルシウム無添加] 。

以上の実施例及び比較例に示す接着剤組成物の接着性能、経時接着力変化及び経時粘度を測定した。

[接着性能] の試験は、前記実施例と同様に行なった。

但し、接着条件における被着体として、1 0 m/m 厚のカバ材を使用した。

また、試験条件としては、次の浸漬はくり試験を追加した。

浸漬はくり試験

試験片 (同じ大きさ即ち縦 7 5 m m × 横 7 5 m m × 厚み 2 0 m m の二枚板材を貼着したもの) について、J A S 集成材の日本農林規格の浸漬はくり

り試験に基づいて評価。

次に [経時接着力変化] の試験方法を示す。

接着剤の 30℃における煮沸くり返し経時接着力変化は 30℃で製糊し、30℃の恒温水槽に放置して、各時間毎に下記の条件にて接着を行い、

被着体 ; 10 m/m 厚のカバ材

塗付量 ; 250 g/m² (両面塗付)

圧 縮 ; 10 Kg/cm² × 2 時間, 20℃

養 生 ; 20℃で10日間放置

試験片について煮沸くり返し処理を行い、圧縮剪断強さを測定した。

さらに、[経時粘度変化] の試験方法を示す。

接着剤の経時粘度変化は、30℃で製糊し、30℃の恒温水槽に放置して、各時間毎に、株) 東京計器製のBH型粘度計を用い粘度測定した。

結果を第3表, 第4表及び第5表に示す。

第 3 表 接着性能

No	接着剤組成物			圧縮せり断強さ Kg/cm^2							造作用浸漬入ハカリ	
	酢酸ビニルエマルジョン	改質剤	イソシアネート化合物	エポキシ樹脂	常態	耐温水	耐熱	煮沸くり返し	はく率(%)	判定		
実施例 4	Em-1	ケモリットABS-3	ヌミジュール44V-20	無添加	187 (90)	97 (20)	113 (30)	86 (40)	0	合格		
5	"	ソレックスCM	"	"	186 (90)	88 (20)	94 (20)	74 (60)	0	"		
6	"	フローライTR	"	"	189 (90)	91 (30)	105 (30)	89 (30)	0	"		
比較例 14	Em-2	無添加	"	"	178 (90)	41 (0)	68 (0)	40 (0)	43	不合格		
15	Em-1	無添加	"	"	183 (90)	38 (0)	58 (0)	31 (0)	48	"		
16	"	ケモリットABS-3	無添加	"	186 (80)	23 (0)	46 (0)	18 (0)	100	"		
17	"	ソレックスCM	"	"	187 (90)	24 (0)	41 (0)	15 (0)	100	"		
18	"	フローライTR	"	"	177 (90)	21 (0)	43 (0)	16 (0)	100	"		
19	"	生石灰	"	"	158 (0)	30 (0)	25 (0)	25 (0)	98	"		
20	"	クリスタライトA1	"	"	188 (90)	42 (0)	71 (0)	31 (0)	41	"		
21	"	アエロジル200	"	"	181 (90)	36 (0)	65 (0)	41 (0)	23	"		
22	"	ホワイトソP-30	"	"	171 (90)	61 (0)	56 (0)	50 (0)	38	"		
23	"	タルク3S	"	"	183 (90)	58 (0)	75 (0)	57 (0)	21	"		
24	"	パーゲスカオリソクレー	No10	"	190 (90)	46 (0)	71 (0)	47 (0)	50	"		
25	"	無添加	"	アデカレジン EP-4100	186 (90)	63 (0)	68 (0)	58 (0)	20	"		

() 内の数値は不割断率

表 4 30°Cの煮沸くり返し経時接着力変化

No	接着剤組成物			煮沸くり返し経時接着力変化					
	酢酸ビニルエマルジョン	改質剤	イソシアネート化合物	エポキシ樹脂	0時間	2時間	8時間	16時間	24時間
実施例 4	Em-1	ケモリットABS-3	ステジェール44V-20	無添加	86 (40)	85 (10)	76 (0)	68 (0)	58 (0)
5	"	ソレックスCM	"	"	74 (60)	80 (20)	74 (0)	70 (0)	61 (0)
6	"	フローライTR	"	"	89 (30)	86 (10)	73 (0)	69 (0)	62 (0)
比較例 14	Em-2	無添加	"	"	31 (0)	21 (0)	11 (0)	5 (0)	5 (0)
15	Em-1	無添加	"	"	38 (0)	36 (0)	26 (0)	23 (0)	16 (0)
16	Em-1	ケモリットABS-3	無添加	"	35 (0)	33 (0)	31 (0)	32 (0)	33 (0)
17	"	ソレックスCM	"	"	33 (0)	31 (0)	34 (0)	33 (0)	32 (0)
18	"	フローライTR	"	"	28 (0)	30 (0)	28 (0)	31 (0)	31 (0)
19	"	生石灰	ステジェール44V-20	"	25 (0)	0	0	0	0
20	"	クリスタライトA1	"	"	31 (0)	29 (0)	20 (0)	19 (0)	14 (0)
21	"	アエロジル200	"	"	41 (0)	40 (0)	33 (0)	22 (0)	13 (0)
22	"	ホワイトPP-30	"	"	50 (0)	48 (0)	40 (0)	26 (0)	18 (0)
23	"	タルク3S	"	"	47 (0)	43 (0)	44 (0)	39 (0)	31 (0)
24	"	パーゲスカオリンクレー	No10	"	45 (0)	45 (0)	38 (0)	28 (0)	21 (0)
25	"	無添加	"	アデカレジン EP-4100	58 (0)	42 (0)	33 (0)	22 (0)	18 (0)

() 内の数値は内部改質率

第 5 表 経時粘度変化

No	PVAセリルゾロン	改質剤	イソシアネート化合物	エポキシ樹脂	経時粘度 P/30℃					
					0時間	2時間	8時間	16時間	24時間	
実施例 4	Em-1	ケモリットABS-3	スミジュール44V-20	無添加	470	540	850	900	980	
5	"	ソレックヌCM	"	"	520	860	880	980	1000	
6	"	フローライTR	"	"	1400	1100	1100	1100	1100	
比較例 1	Em-2	無添加	"	"	280	380	470	500	480	
15	Em-1	無添加	"	"	62	65	69	75	85	
16	"	ケモリットABS-3	無添加	"	430	430	530	430	430	
19	"	生石灰	スミジュール44V-20	"	250	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	
20	"	クリスタライトA1	"	"	75	110	120	130	132	
22	"	ホフイットP-30	"	"	110	145	230	520	520	
25	"	無添加	"	アデカレジン EP-4100	34	52	62	78	85	

単位ボイヌ

第3表、第4表及び第5表に示す結果から、本発明によれば、接着強度の保持時間が長く、特に、初期接着強度の低下が少なく、耐水性（耐水接着力）が従来例に比して優れ、かつ、耐熱性（耐熱接着力）も従来例に比して優れた接着剤を提供することができることが判る。

産業上の利用分野

本発明の接着剤組成物は、接着剤として各種のものを接着する場合に適合できるが、特に、木材用接着剤組成物として好適に使用できる。

例えば、集成材、高級家具、厚単板、耐水フラッシュ板などの高度の耐水性の要求される木材分野の接着剤として有用である。

木材同志の接着の他、木材と紙、繊維製品類、無機質板フィルム等との接着にも使用可能である。

請求の範囲

1. アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンに、ケイ酸カルシウム類を配合してなる接着剤組成物。
2. アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンに、ケイ酸カルシウム類とイソシアネート系化合物またはイソシアネート系重合物を配合してなる接着剤組成物。
3. ケイ酸カルシウム類が、酸化カルシウムと二酸化ケイ素とが結合した組成の化合物である、請求項1または2に記載の接着剤組成物。
4. ケイ酸カルシウム類が、酸化カルシウムと二酸化ケイ素との組成比 ($\text{CaO} / \text{SiO}_2$) が $5 / 95 \sim 60 / 40$ のケイ酸カルシウムである 請求項3に記載の接着剤組成物。
5. ケイ酸カルシウム類の配合量が、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョン100重量部に対し0.5～100重量部である、請求

項 1 または 2 に記載の接着剤組成物。

6. アセトアセチル化ポリビニルアルコールを保護コロイドとする酢酸ビニル系重合体エマルジョンが、そのアセトアセチル化ポリビニルアルコールを、当該酢酸ビニル系重合体エマルジョンの固形分に対し 6 ~ 20 重量% 使用して成る、請求項 2 に記載の接着剤組成物。
7. イソシアネート系化合物またはイソシアネート系重合物の配合割合が、酢酸ビニル系重合体エマルジョン中に含有されるアセトアセチル化ポリビニルアルコール固形分に対し 40 ~ 80 重量部である、請求項 2 に記載の接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP89/01226

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl. ⁵	C09J131/04, C09J129/02			
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	C09J131/04, C09J129/02, C08L31/04, C08L29/02			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
Y	JP, A, 57-202364 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 11 December 1982 (11. 12. 82), & US, A, 4350788 & DE, A1, 3115601	1 - 7		
Y	JP, A, 57-59971 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 April 1982 (10. 04. 82), Claim, (Family: none)	1 - 7		
Y	JP, B1, 37-18622 (Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha), 10 December 1962 (10. 12. 62), Claim, page 1, left column, line 3 from the bottom to right column, line 19, (Family: none)	1 - 7		
Y	JP, A, 59-1581 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 6 January 1984 (06. 01. 84), Claim, (Family: none)	2, 7		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
January 10, 1990 (10. 01. 90)	January 22, 1990 (22. 01. 90)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ C09J131/04, C09J129/02		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C09J131/04, C09J129/02, C08L31/04, C08L29/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の※ カテゴリ	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	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 57-202364 (日本合成化学工業株式会社), 11. 12月. 1982 (11. 12. 82) & US, A, 4350788 & DE, A1, 3115601	1-7
Y	JP, A, 57-59971 (日本合成化学工業株式会社), 10. 4月. 1982 (10. 04. 82). 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, B1, 37-18622 (倉敷レイヨン株式会社). 10. 12月. 1962 (10. 12. 62), 特許請求の範囲, 第1頁左欄末第3行-右欄第19行 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP, A, 59-1581 (日本合成化学工業株式会社), 6. 1月. 1984 (06. 01. 84), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 7
<p>※ 引用文献のカテゴリ</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 「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の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の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の文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 10. 01. 90	国際調査報告の発送日 22.01.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 石井 あき子	4 J 6 9 0 4