

(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
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/100930 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 75/04 (2006.01) **B32B 27/40** (2006.01)
B32B 5/24 (2006.01) **C08L 39/04** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038609

(22) 国際出願日: 2017年10月26日(26.10.2017)

(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 2016-234112 2016年12月1日(01.12.2016) JP

(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: 鉄井 智博 (TETSUI Tomohiro);
〒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).

(74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒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, 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))

(54) Title: AQUEOUS RESIN COMPOSITION AND LAYERED FIBROUS PRODUCT

(54) 発明の名称: 水性樹脂組成物、及び、繊維積層体

(57) Abstract: The present invention provides an aqueous resin composition characterized by comprising a urethane resin (A) having a flow initiation temperature in the range of 50-155 ° C, an aqueous medium (B), and an oxazoline crosslinking agent (C). The present invention further provides a layered fibrous product characterized by comprising a layer (iii) formed from the aqueous resin composition and a fibrous base (iv). The problem to be solved by the present invention is to provide an aqueous resin composition excellent in terms of pot life, adhesive strength, moist-heat resistance, and heat resistance. The aqueous resin composition of the present invention is excellent in terms of pot-life property, adhesive strength, moist-heat resistance, and heat resistance. The aqueous resin composition of the present invention is hence suitable for use in producing gloves, leather-like sheets, curtains, sheets, etc.

(57) 要約: 本発明は、流動開始温度が50～155℃の範囲であるウレタン樹脂(A)、水性媒体(B)、及び、オキサゾリン架橋剤(C)を含有することを特徴とする水性樹脂組成物を提供するものである。また、本発明は、前記水性樹脂組成物により形成された層(iii)、及び、繊維基材(iv)を有することを特徴とする繊維積層体を提供するものである。本発明が解決しようとする課題は、ポットライフ、接着強度、耐湿熱性、及び耐熱性に優れる水性樹脂組成物を提供することである本発明の水性樹脂組成物は、ポットライフ性、接着強度、耐湿熱性、及び耐熱性に優れるものである。よって、本発明の水性樹脂組成物は、手袋、皮革様シート、カーテンやシート等の製造に好適に使用することができる。

WO 2018/100930 A1

明 細 書

発明の名称：水性樹脂組成物、及び、繊維積層体

技術分野

[0001] 本発明は、水性樹脂組成物、及び、繊維積層体に関する。

背景技術

[0002] ウレタン樹脂が水性媒体中に分散した水性ウレタン樹脂組成物は、従来の有機溶剤系ウレタン樹脂組成物と比較して、環境への負荷を低減できることから、人工皮革、合成皮革等の皮革様シート、手袋、カーテンやシート等のコーティング剤、接着剤などを製造する材料として、近年好適に使用され始めている。

[0003] 前記水性ウレタン樹脂組成物としては、優れた剥離強度や耐久性を付与するため、水性ウレタン樹脂を含む主剤に対し、カルボジイミド化合物等の架橋剤を配合した、2液型の態様で使用されることが一般的である（例えば、特許文献1を参照。）。しかしながら、2液型の場合、配合液のポットライフ（配合液の使用可能時間）が非常に短く、さらにエージングも必要であるため、製造工程の管理や、エネルギーコストが極めて大きな課題であった。一方、架橋剤を配合しない1液型では、剥離強度等の接着性や、耐湿熱性や耐熱性の耐久性の向上が長年の課題となっており、両者の性能を併せ持つ材料の開発が強く要望されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-195412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、ポットライフ、接着強度、耐湿熱性、及び耐熱性に優れる水性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、流動開始温度が50～155℃の範囲であるウレタン樹脂（A）、水性媒体（B）、及び、オキサゾリン架橋剤（C）を含有することを特徴とする水性樹脂組成物を提供するものである。

[0007] また、本発明は、前記水性樹脂組成物により形成された層（i i i）、及び、繊維基材（i v）を有することを特徴とする繊維積層体を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明の水性樹脂組成物は、ポットライフ性、接着強度、耐湿熱性、及び耐熱性に優れるものである。よって、本発明の水性樹脂組成物は、手袋、皮革様シート、カーテンやシート等の製造に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の水性樹脂組成物は、流動開始温度が50～155℃の範囲であるウレタン樹脂（A）、水性媒体（B）、及び、オキサゾリン架橋剤（C）を含有するものである。

[0010] 前記ウレタン樹脂（A）は、流動開始温度を前記特定の範囲に設計することで優れた接着強度、及び、耐湿熱性が得られるものである。この理由としては、前記特定範囲の流動開始温度に設計することにより、前記ウレタン樹脂（A）が熱圧着工程で溶融し、前記繊維基材（i v）へ浸透するため優れた接着が可能となる。また、熱圧着工程後、流動開始温度以下の通常使用温度範囲では前記ウレタン樹脂（A）は結晶化、固化するため、耐湿熱条件下においても優れた接着力を維持することができる。前記ウレタン樹脂（A）の流動開始温度としては、より一層優れた接着強度、及び、耐湿熱性が得られる点から、70～130℃の範囲が好ましく、80～120℃の範囲がより好ましく、95～115℃の範囲が更に好ましい。

[0011] 前記ウレタン樹脂（A）の流動開始温度を調整する方法としては、主に後述するウレタン樹脂（A）の原料であるポリオール（a 1）の種類、鎖伸長剤（a 2）の使用量、及びポリイソシアネート（a 3）の種類により調整する方法が挙げられる。前記流動開始温度を高く調整する方法としては、例え

ば、ポリオール（a 1）としてポリカーボネートポリオールのように結晶性の高いポリオールを用いること、鎖伸長剤（a 2）の使用量を多くすること、ポリイソシアネート（a 3）として、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートやジシクロヘキシルメタンジイソシアネートのよう結晶性の高いポリイソシアネートを用いることなどが挙げられる。また、前記流動開始温度を低く調整する方法としては、例えば、ポリオール（a 1）としてポリオキシプロピレングリコールのように結晶性の低いポリオールを用いること、鎖伸長剤（a 2）の使用量を少なくすること、ポリイソシアネート（a 3）として、トルエンジイソシアネートやイソホロンジイソシアネートのよう結晶性の低いポリイソシアネートを用いることなどが挙げられる。よって、これらの方法を適宜選択することによって、前記ウレタン樹脂（A）の流動開始温度を調整することができる。なお、前記ウレタン樹脂（A）の流動開始温度の測定方法は、後述する実施例にて記載する。

[0012] 前記ウレタン樹脂（A）は、後述する水性媒体（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性媒体（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。これらの中でも、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、より一層優れた接着強度、及び耐湿熱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、及び／又はノニオン性ウレタン樹脂を用いることがより好ましい。

[0013] 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グリコール化合物及びスルホン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-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を用いる場合の使用量としては、より一層優れた接着強度、及び、耐湿熱性が得られる点から、ポリオール(a1)、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、及び鎖伸長剤(a2)の合計質量中0.1~4.8質量%の範囲であることが好ましく、0.5~4質量%の範囲であることがより好ましく、1~3質量%の範囲であることが更に好ましい。

[0017] 前記カルボキシル基及びスルホニル基は、水性樹脂組成物中で、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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 前記オキシエチレン構造を有する化合物を用いる場合には、ポリオール（a 1）、オキシエチレン構造を有する化合物、及び鎖伸長剤（a 2）の合計質量中1～20質量%の範囲であることが好ましく、2.5～17.5質量%の範囲であることがより好ましく、5～15質量%の範囲であることが更に好ましい。

[0023] 前記強制的に水性媒体（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テ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。

[0024] 前記ウレタン樹脂（A）としては、具体的には、ポリオール（a 1）、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、鎖伸長

剤（a 2）、及びポリイソシアネート（a 3）の反応物を用いることができる。

[0025] 前記ポリオール（a 1）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。なお、ウレタン樹脂（A）としてノニオン性ウレタン樹脂を採用する場合には、前記ポリオール（a 1）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採用する。

[0026] 前記ポリオール（a 1）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、800～4,000の範囲であることがより好ましい。なお、前記ポリオール（a 1）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。

[0027] 前記鎖伸長剤（a 2）としては、数平均分子量が50～450の範囲のものを用いることができ、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（a 2-1）；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、ヒドラジン等のアミノ基を有する鎖伸長剤（a 2-2）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。

[0028] 前記鎖伸長剤 (a 2) の使用量としては、得られるウレタン樹脂 (A) の流動開始温度を調整しやすく、より一層優れた接着性、及び、耐湿熱性が得られる点から、ポリオール (a 1)、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鎖伸長剤 (a 2) の合計質量中0.8~4.3質量%の範囲であることが好ましく、1~3.5質量%の範囲であることがより好ましく、1.5~3.2質量%の範囲であることが更に好ましい。

[0029] 前記ポリイソシアネート (a 3) 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 (a 3-1) ; 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、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 (a 3-2) 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。

[0030] 前記ポリイソシアネート (a 3) 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、前記ウレタン樹脂 (A) の原料の合計質量中5~40質量%の範囲であることが好ましく、10~30質量%の範囲であることがより好ましい。

[0031] 前記ウレタン樹脂 (A) としてアニオン性ウレタン樹脂を用いる場合には、流動開始温度を調整しやすく、より一層優れた接着性、及び、耐湿熱性が得られる点から、ポリオール (a 1) と、カルボキシル基を有するグリコール化合物と、水酸基を有する鎖伸長剤 (a 2-1) を含む鎖伸長剤と、芳香族ポリイソシアネート (a 3-1) との反応物であるアニオン性ウレタン樹

脂（A-A-1）、又は、ポリオール（a1）と、カルボキシル基を有するグリコール化合物と、アミノ基を有する鎖伸長剤（a3-2）を含む鎖伸長剤と、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（a3-2）との反応物であるアニオン性ウレタン樹脂（A-A-2）を用いることが好ましい。

[0032] また、ウレタン樹脂（A）としてノニオン性ウレタン樹脂を用いる場合には、流動開始温度を調整しやすく、より一層優れた接着性、及び、耐湿熱性が得られる点から、ポリオール（a1）と、オキシエチレン構造を有する化合物と、水酸基を有する鎖伸長剤（a2-1）を含む鎖伸長剤と、芳香族ポリイソシアネート（a3-1）との反応物であるノニオン性ウレタン樹脂（A-N-1）、又は、ポリオール（a1）と、オキシエチレン構造を有する化合物と、アミノ基を有する鎖伸長剤（a3-2）を含む鎖伸長剤と、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（a3-2）との反応物であるノニオン性ウレタン樹脂（A-N-2）を用いることが好ましい。

[0033] 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（a1）、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、前記鎖伸長剤（a2）、及び前記ポリイソシアネート（a3）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。

[0034] 前記ウレタン樹脂（A）を製造する際の、前記ポリオール（a1）が有する水酸基、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水酸基及びアミノ基、並びに前記鎖伸長剤（a3）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（a4）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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 前記水性媒体（B）としては、例えば、水、水と混和する有機溶剤、これらの混合物等を用いることができる。前記水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-及びイソプロパノール等のアルコール溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶媒；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール溶媒；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル溶媒；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム溶媒等を用いることができる。これらの水性媒体は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、安全性、及び環境負荷の軽減化の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いることが好ましく、水のみ用いることがより好ましい。

[0038] 前記ウレタン樹脂（A）と前記水性媒体（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。

[0039] 前記オキサゾリン架橋剤（C）は、優れたポットライフ、及び、耐熱性を

得るうえで必須の成分である。前記オキサゾリン架橋剤（C）は、ポットライフが十分に長く、本発明の水溶性樹脂組成物の乾燥工程や、熱ラミネート工程等をする場合においても架橋が進行せず、加工を阻害することがない。一方、加工後には、時間とともに反応するため、実使用時には優れた耐熱性を実現することができる。

[0040] 前記オキサゾリン架橋剤（C）としては、例えば、2, 2'-ビス（2-オキサゾリン）、1, 2-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）エタン、1, 4-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ブタン、1, 8-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ブタン、1, 4-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）シクロヘキサン、1, 2-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、1, 3-ビス（2-オキサゾリン-2-イル）ベンゼン、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基を有する化合物；オキサゾリン基を有するポリマーなどを用いることができる。これらのオキサゾリン架橋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、より一層優れたポットライフ、及び、耐熱性が得られる点から、オキサゾリン基を有するポリマーを用いることが好ましい。

[0041] 前記オキサゾリン基を有するポリマーとしては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等の重合性オキサゾリン化合物の重合物を用いることができる。

[0042] 前記オキサゾリン基を有するポリマーは、好ましくは、日本触媒株式会社製の「エポクロス」シリーズを市販品として入手することができ、具体的には、水溶性タイプの「エポクロスWS-500」、「エポクロスWS-700」、固形タイプの「RPS-1005」等が挙げられる。

[0043] 前記オキサゾリン架橋剤（C）の含有量としては、より一層優れたポット

ライフ、及び、耐熱性が得られる点から、前記ウレタン樹脂（Ａ）（＝固形分）１００質量部に対して、０．０１～１００質量部の範囲であることが好ましく、０．１～５０質量部の範囲がより好ましく、０．５～３０質量部の範囲が更に好ましく、１～１０質量部が特に好ましい。

[0044] 本発明の水性樹脂組成物は、前記ウレタン樹脂（Ａ）、前記水性媒体（Ｂ）、及び前記オキサゾリン架橋剤（Ｃ）を含有するものであり、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0045] 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、充填剤、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。

[0046] 前記乳化剤としては、例えば、前記強制的に水性媒体（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同様のものを用いることができ、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、ウレタン樹脂（Ａ）の水分散安定性、及び風合いをより一層向上できる点から、ノニオン性乳化剤を用いることが好ましい。

[0047] 前記乳化剤を用いる場合の使用量としては、水分散安定性及び風合いの点から、前記ウレタン樹脂（Ａ）１００質量部に対して、０．１～３０質量部の範囲であることが好ましく、１～１０質量部の範囲であることがより好ましい。

[0048] 前記中和剤は、前記ウレタン樹脂（Ａ）のカルボキシル基を中和するものであり、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の不揮発性塩基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノール等の三級アミン化合物などを用いることができる。これらの中和剤は単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0049] 前記中和剤を用いる場合の使用量としては、前記ウレタン樹脂（Ａ）に含まれるカルボキシル基のモル数に対して０．８～１．２倍の範囲であることが好ましい。

[0050] 次に、本発明の繊維積層体について説明する。

[0051] 前記繊維積層体は、前記水性樹脂組成物により形成された層（*i i i*）、及び、繊維基材（*i v*）を有するものである。

[0052] 前記繊維基材（*i v*）としては、例えば、不織布、織布、編み物等を使用することができる。前記繊維基材を構成するものとしては、例えば、ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維、綿、麻、絹、羊毛、それらの混紡繊維等を使用することができる。

[0053] 前記繊維積層体を製造する方法としては、ドライラミネート法を用いることが好ましく、例えば、離型紙（*i*）上に、前記水性樹脂組成物を塗布し、乾燥させた後に、繊維基材（*i v*）を貼り合せ、熱圧着する方法が挙げられる。

[0054] 前記水性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、アプリケーションター等を使用する方法が挙げられる。前記水性樹脂組成物の乾燥後の塗布物の厚さとしては、例えば、5～100 μm の範囲である。

[0055] 前記水性樹脂組成物の乾燥方法としては、例えば、60～130℃の温度で30秒～10分間乾燥させる方法が挙げられる。

[0056] 前記水性樹脂組成物の乾燥物は、引き続き繊維基材と貼り合せ（重ね合せ）、例えば80～140℃に加熱された圧着ロール等を使用して、例えば5～10 MPa/ m^2 の圧力で、熱圧着することが好ましい。その後、必要に応じて20～100℃の温度下でエージングを行ってもよい。以上の方法により、優れた接着性、及び耐湿熱性を有する繊維積層体を得ることができる。

[0057] また、前記水性樹脂組成物を用いて合成皮革を製造する方法としては、例えば、離型紙（*i*）上に形成された表皮層（*i i*）上に、前記水性樹脂組成物を塗布し、乾燥させた後に、繊維基材（*i v*）を貼り合せ、熱圧着する方法が挙げられる。

[0058] 前記表皮層（*i i*）を形成する樹脂組成物としては、公知のものを用いる

ことができ、例えば、水性ウレタン樹脂組成物、水性アクリル樹脂組成物、溶剤系ウレタン樹脂組成物、溶剤系アクリル樹脂組成物等を用いることができる。これらの中でも、環境負荷の低減化の点から、水性ウレタン樹脂組成物、水性アクリル樹脂組成物を用いることが好ましい。

[0059] 前記表皮層 (i i) を形成する方法としては、例えば、前記離型紙 (i) 上に前記表皮層 (i i) を形成する樹脂組成物を塗布し、乾燥させる方法が挙げられる。前記樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、ロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、アプリケーションター等を使用する方法が挙げられる。前記樹脂組成物の乾燥後の塗布物の厚さとしては、例えば、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲である。引き続き、前記表皮層 (i i) 上に、前記水性樹脂組成物により形成された層 (i i i) 及び繊維基材 (i v) を形成するが、前述と同様の方法により、合成皮革を製造することができる。

[0060] 以上、本発明の水性樹脂組成物は、架橋剤を用いることなく、優れた接着性、及び、耐湿熱性を有するものである。また、架橋剤を用いないため、ポットライフやエージングを考慮する必要がないものである。よって、本発明の水性樹脂組成物は、手袋、皮革様シート、カーテンやシート等のコーティング剤などの製造に好適に使用することができる。

実施例

[0061] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0062] [実施例 1] 水性樹脂組成物 (X-1) の調製

メチルエチルケトン 3, 736 質量部及びオクチル酸第一錫 0.1 質量部の存在下、ポリエーテルポリオール (三菱化学株式会社製「PTMG1000」、数平均分子量; 1, 000) 1, 000 質量部と、2, 2-ジメチロールプロピオン酸 20 質量部と、1, 4-ブタンジオール 77 質量部と、ジフェニルメタンジイソシアネート 485 質量部とを溶液粘度が $20, 000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ に達するまで 70°C で反応させた後、メタノール 3 質量部を加えて反応を停止させてアニオン性ウレタン樹脂 (A-1-1) のメチルエチルケトン溶液を得た。このウレタン樹脂溶液にポリオキシエチレンジスチレン

化フェニルエーテル (Hydrophile-Lipophile Balance (以下、「HLB」と略記する。)) ; 13) 70質量部と、トリエチルアミン17質量部を混合させた後に、イオン交換水5,408質量部を加えて転相乳化させることで前記アニオン性ウレタン樹脂 (A-A-1-1) 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することによって、不揮発分60質量%の樹脂組成物 (X-1) を得た。なお、前記アニオン性ウレタン樹脂 (A-A-1-1) の流動開始温度は100℃であった。

この樹脂組成物 (X-1) 100質量部、増粘剤 (Borchers社製「Borchi Gel ALA」) 2質量部、オキサゾリン架橋剤 (日本触媒株式会社製「エポクロスWS-700」 (固形分25質量%)、以下「WS-700」と略記する。) 5質量部を容器に入れ、メカニカルミキサーにて2,000rpmで2分間攪拌し、次いで、真空脱泡器により脱泡させて水性樹脂組成物 (X-1) を得た。

[0063] [ウレタン樹脂 (A) の流動開始温度の測定方法]

得られた水性樹脂組成物 (X-1) を離型紙に塗布し (塗布厚さ150μm)、熱風乾燥機にて70℃、4分間、次いで120℃で2分間乾燥することで乾燥物を得た。この乾燥物を、株式会社島津製作所製フローテスター「CFT-500A」 (口径1mm、長さ1mmのダイスを使用、荷重98N、昇温速度3℃/分) を使用して、流動開始温度を測定した。

[0064] [実施例2] 水性樹脂組成物 (X-2) の調製

ポリエーテルポリオールをポリカーボネートポリオール (宇部興産株式会社製「ETERNACOLL UH-100」、数平均分子量; 1,000) に変更した以外は、実施例1と同様にして、アニオン性ウレタン樹脂 (A-A-1-2) を含む水性樹脂組成物 (X-2) を得た。なお、前記アニオン性ウレタン樹脂 (A-A-1-2) の流動開始温度は110℃であった。

[0065] [実施例3] 水性樹脂組成物 (X-3) の調製

ポリエーテルポリオールをポリエステルポリオール (株式会社ダイセル製

「プラクセ 210」、数平均分子量；1,000）に変更した以外は、実施例 1 と同様に、アニオン性ウレタン樹脂（A-A-1-3）を含む水性樹脂組成物（X-3）を得た。なお、前記アニオン性ウレタン樹脂（A-A-1-3）の流動開始温度は 100℃であった。

[0066] [比較例 1] 水性樹脂組成物（X'-1）の調製

実施例 1 において、オキサゾリン架橋剤（日本触媒株式会社製「エポクロス WS-700」）7 質量部を 0 質量部に変更した以外は、同様に、水性樹脂組成物（X'-1）を得た。

[0067] [比較例 2] 水性樹脂組成物（X'-2）の調製

実施例 1 において、オキサゾリン架橋剤（日本触媒株式会社製「エポクロス WS-700」）5 質量部を、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート化合物（以下、「NCO 架橋剤」と略記する。）2 質量部に変更した以外は、同様に、水性樹脂組成物（X'-2）を得た。

[0068] [比較例 3] 水性樹脂組成物（X'-3）の調製

実施例 1 において、オキサゾリン架橋剤（日本触媒株式会社製「エポクロス WS-700」）7 質量部を、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」（固形分 40 質量%）、以下「カルボジイミド架橋剤」と略記する。）3 質量部に変更した以外は、同様に、水性樹脂組成物（X'-3）を得た。

[0069] [比較例 4] 水性樹脂組成物（X'-4）の調製

メチルエチルケトン 3,080 質量部及びオクチル酸第一錫 0.1 質量部の存在下、ポリエーテルポリオール（三菱化学株式会社製「PTMG1000」、数平均分子量；1,000）1,000 質量部と、2,2-ジメチロールプロピオン酸 20 質量部と、ジフェニルメタンジイソシアネート 288 質量部とを溶液粘度が 20,000 mPa・s に達するまで 70℃で反応させた後、メタノール 3 質量部を加えて反応を停止させてアニオン性ウレタン樹脂（A'-3）のメチルエチルケトン溶液を得た。このウレタン樹脂溶液にポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル（Hydrophil

e-Lipophile Balance（以下、「HLB」と略記する。）；13）66質量部、トリエチルアミン17質量部を混合させた後に、イオン交換水4，474質量部を加えて転相乳化させることで前記アニオン性ウレタン樹脂（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することによって、不揮発分60質量%の樹脂組成物（X' - 4）を得た。なお、前記アニオン性ウレタン樹脂（A' - 1）の流動開始温度は40℃以下であった。

このアニオン性ウレタン樹脂（A' - 1）100質量部、増粘剤（Borchers社製「Borch Gel ALA」）2質量部、オキサゾリン架橋剤（日本触媒株式会社製「エポクロスWS-700」、以下「WS-700」と略記する。）5質量部を容器に入れ、メカニカルミキサーにて2，000rpmで2分間攪拌し、次いで、真空脱泡器により脱泡させて水性樹脂組成物（X - 4）を得た。

[0070] [数平均分子量の測定方法]

実施例及び比較例にて用いたポリオール等の数平均分子量は、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。

[0071] 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：100 μ L（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。

[0072]（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」

[0073] [ポットライフの評価方法]

実施例及び比較例において、ウレタン樹脂（A）に架橋剤（B）を配合したときを基点として、3時間経過した後の水性樹脂組成物の粘度（B型粘度計、10Pコーン）を測定し、30,000 mPa・s以下であれば「T」、30,000 mPa・sを超えた場合は「F」と評価した。

[0074] [調製例1] 表皮層用配合液の調製

エーテル系ウレタンディスパージョン（DIC株式会社製「ハイドランWLS-120AR」100質量部、増粘剤（Borcher社製「Borch Gel ALA」）2質量部、レベリング剤（Evonik社製「TEGO Flow 425」）0.2質量部、消泡剤（Evonik社製「TEGO Twin 4000」）0.2質量部、黒色顔料（DIC株式会社製「

D I L A C H S - 9 5 5 0」) 5 質量部をメカニカルミキサーにて 2, 0 0 0 r p m、2 分間攪拌し、次いで真空脱泡機を使用して脱泡させて表皮層用配合液を得た。

[0075] [合成皮革の製造方法]

離型紙（リンテック株式会社製「E K - 1 0 0 D」）上に、表皮層用配合液をナイフコーターにて塗布した後（塗布厚さ 1 5 0 μ m）、熱風乾燥機を使用して 7 0 °C で 2 分間、次いで 1 2 0 °C で 2 分間乾燥させることにより表皮層を得た。更にこの表皮層上に、実施例及び比較例で得られた水性樹脂組成物を、ナイフコーターを使用して塗布した後（塗布厚さ 1 5 0 μ m）、熱風乾燥機を使用して 7 0 °C で 4 分間、次いで 1 2 0 °C で 2 分間乾燥させた。最後に、不織布基材（目付 3 0 0 g / m²）を前記乾燥物上に重ね、熱ロールプレス（ロール温度 1 3 0 °C、プレス線圧 8 M P a / m²、送り速度 1 m / m i n）にて熱圧着させ、合成皮革を得た。

[0076] [初期接着強度の評価方法]

前記合成皮革から離型紙を剥離し、その上に 2. 5 c m 幅のホットメルトテープ（サン化成工業株式会社製「B W - 2」）を載置して 1 5 0 °C で 3 0 秒間加熱し、接着させた。ホットメルトテープの幅に沿って試料を切断し、この一部を剥離し、基材とホットメルトテープをチャックでつかみ、株式会社島津製作所製オートグラフ試験機「A G - X p l u s」を使用して、剥離強度を測定した。試験片を 2 0 c m 剥離して得られたデータの平均値を求め、1 c m 幅に換算した。なお、表皮層が剥離し、接着強度が測定できなかったものは「-」とした。

[0077] [耐湿熱性の評価方法]

前記合成皮革を 7 0 °C、湿度 9 5 % の環境下で 5 週間放置した後、同様に剥離強度を測定した。なお、耐湿性試験中に表皮層が脱落したものは「-」とした。

[0078] [耐熱性の評価方法]

前記合成皮革を 1 2 0 °C の環境下で 2 0 0 時間、及び 4 0 0 時間放置した

後、同様に剥離強度を測定した。なお、耐湿性試験中に表皮層が脱落したものは「－」とした。

[0079] [表1]

表1	実施例1	実施例2	実施例3
水性樹脂組成物	(X-1)	(X-2)	(X-3)
ウレタン樹脂(A)	(A-A-1-1)	(A-A-1-2)	(A-A-1-3)
流動開始温度 (°C)	100	110	100
オキサゾリン架橋剤(C)	WS-700	WS-700	WS-700
その他の架橋剤			
架橋剤の含有量(ウレタン樹脂(A)100質量部に対して)	2.1	2.1	2.1
ポットライフの評価	T	T	T
接着強度の評価 初期接着強度(MPa)	0.34	0.39	0.35
耐湿熱性の評価 耐湿熱試験後の接着強度(MPa)	0.31	0.38	0.22
耐熱性の評価 耐湿熱試験後の接着強度(MPa)	0.30	0.39	0.31

[0080] [表2]

表2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
水性樹脂組成物	(X'-1)	(X'-2)	(X'-3)	(X'-4)
ウレタン樹脂(A)	(A-A-1-1)	(A-A-1-1)	(A-A-1-1)	(A'-1)
流動開始温度 (°C)	100	100	100	40以下
オキサゾリン架橋剤(C)				WS-700
その他の架橋剤		NCO架橋剤	カルボジイミド架橋剤	
架橋剤の含有量(ウレタン樹脂(A)100質量部に対して)	0	2	2	2.1
ポットライフの評価	T	F	F	T
接着強度の評価 初期接着強度(MPa)	0.34	0.35	－	0.02
耐湿熱性の評価 耐湿熱試験後の接着強度(MPa)	0.25	0.31	－	0.02
耐熱性の評価 耐湿熱試験後の接着強度(MPa)	－	0.29	－	0.24

[0081] 本発明である実施例1～3は、優れたポットライフ、接着強度、耐湿熱性、及び耐熱性を有することが分かった。

[0082] 一方、比較例1は、架橋剤を用いない態様であるが、耐熱性が不良であった。

[0083] 比較例2は、オキサゾリン架橋剤(C)の代わりに、NCO架橋剤を用いた態様であるが、ポットライフが不良であった。

[0084] 比較例3は、オキサゾリン架橋剤(C)の代わりに、カルボジイミド架橋剤を用いた態様であるが、初期接着強度が不良であり、表皮層が剥離してしまった。

[0085] 比較例4は、流動開始温度が本発明で規定する範囲より低いウレタン樹脂(A)を用いた態様であるが、熱圧着工程後も前記接着層が熔融状態のため、初期の剥離強度が低く、合成皮革の実生産には用いることができないもの

であった。

請求の範囲

- [請求項1] 流動開始温度が50～155℃の範囲であるウレタン樹脂（A）、水性媒体（B）、及び、オキサゾリン架橋剤（C）を含有することを特徴とする水性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記オキサゾリン架橋剤（C）の含有量が、前記ウレタン樹脂（A）100質量部に対して、0.01～100質量部の範囲である請求項1記載の水性樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の水性樹脂組成物により形成された層（iii）、及び、繊維基材（iv）を有することを特徴とする繊維積層体。
- [請求項4] 前記繊維積層体が、ドライラミネート法により形成されたものである請求項3記載の繊維積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L75/04 (2006.01) i, B32B5/24 (2006.01) i, B32B27/40 (2006.01) i, C08L39/04 (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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, B32B5/24, B32B27/40, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	JP 2003-277636 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 02 October 2003, claims, [0016]-[0130], examples (Family: none)	1-4
A	JP 2008-266520 A (CHUO RIKI KOGYO CORP.) 06 November 2008, entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2003-119677 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 23 April 2003, entire text (Family: none)	1-4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
22 January 2018

Date of mailing of the international search report
30 January 2018

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/JP2017/038609

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/093299 A1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 25 June 2015, entire text (Family: none)	1-4
P, A	WO 2017/169244 A1 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 05 October 2017, entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, B32B5/24(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08L39/04(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, B32B5/24, B32B27/40, C08G18/00-18/87, C08G71/00-71/04

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-277636 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.10.02, 特許請求の範囲, 【0016】－【0130】, 実施例（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2008-266520 A（中央理化工業株式会社）2008.11.06, 全文（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2003-119677 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.04.23, 全文（ファミリーなし）	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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

22.01.2018

国際調査報告の発送日

30.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

大木 みのり

4 J

4871

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	W0 2015/093299 A1 (D I C株式会社) 2015.06.25, 全文 (ファミリーなし)	1-4
P, A	W0 2017/169244 A1 (D I C株式会社) 2017.10.05, 全文 (ファミリーなし)	1-4