

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/115772 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 5/24 (2006.01) D06M 15/647 (2006.01)
B32B 27/12 (2006.01) D06N 3/14 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) D06N 7/00 (2006.01)
D06M 15/564 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/041418

(22) 国際出願日: 2024年11月22日(22.11.2024)

(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 2023-202716 2023年11月30日(30.11.2023) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号(JP). 東レコーテックス株式会社(TORAY COATEX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6018324 京都府京都市南区吉祥院落合町15番地(JP).

(72) 発明者: 篠▲崎▼ 篤史(SHINOZAKI Atsushi); 〒5308222 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番3号 東レ株式会社 大阪事業場内(JP). 山田 幸

平(YAMADA Kohei); 〒6018324 京都府京都市南区吉祥院落合町15番地 東レコーテックス株式会社内(JP). 奥村 香織(OKUMURA Kaori); 〒6018324 京都府京都市南区吉祥院落合町15番地 東レコーテックス株式会社内(JP).

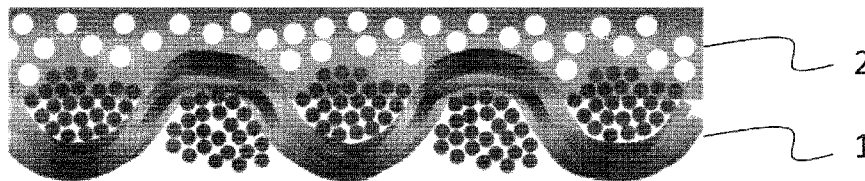
(74) 代理人: 福岡 満(FUKUOKA Mitsuru); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 株式会社東レ知的財産センター(JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: BREATHABLE WATERPROOF MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING BREATHABLE WATERPROOF MATERIAL

(54) 発明の名称: 透湿防水素材および透湿防水素材の製造方法

【図1】



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a non-fluorine waterproof breathable textile product which has high waterproof properties and laundering durability without using a fluorine compound and in which a film or backing material laminated to the waterproof surface can have sufficient adhesive strength, and which has excellent wearing durability. This breathable waterproof material comprises a fabric and a porous polyurethane layer formed thereon, wherein a silicone-based water repellent is adherent to the inner surfaces of pores of the porous polyurethane layer.

(57) 要約: 本発明は、フッ素化合物を使用せず、高い防水性・洗濯耐久性を有するとともに、さらに防水面へのフィルムや裏材貼り合わせにおいても、十分な接着力を得ることができ、着用耐久性に優れた非フッ素防水透湿繊維製品を提供することを課題としてなされたものである。本発明は、布帛と多孔質ポリウレタン層とが積層された透湿防水素材であって、前記多孔質ポリウレタン層の孔内表面にシリコン系撥水剤が付着してなる、透湿防水素材である。

[続葉有]

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：透湿防水素材および透湿防水素材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、スポーツ用等の雨衣類に好適に使用される透湿防水加工布およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来の湿式コーティング系透湿防水素材は、主としてポリウレタン樹脂を水に可溶な溶媒に溶解させて、さらにフッ素系撥水剤を混合させて布帛に塗工し、これを湿式ゲル化させる製造方法であり、溶媒が水によって置換されるときに布帛上に形成されるフッ素系撥水剤を含む多孔質のポリウレタン被膜が雨やその他の水は通さないが、湿気（水蒸気）は通すというものであった。かかる透湿防水加工布は、例えば、特許文献１，２に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開昭６０－４７９５４号公報
特許文献２：特開平１１－１３１３７３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今の法規制の動向からフッ素化合物の不使用を求められているが、単純にフッ素系撥水剤を非フッ素系撥水剤に置き換えるだけでは、同等レベルの性能を得ることができていなかった。

[0005] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、高い防水性・洗濯耐久性を有するとともに、さらに防水面へのフィルムや裏材貼り合わせにおいても、十分な接着力を得ることができ、着用耐久性に優れた非フッ素防水透湿繊維製品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、本発明をする

に至った。本発明は、以下の構成を有する。

(1) 布帛と多孔質ポリウレタン層とが積層された透湿防水素材であって、前記多孔質ポリウレタン層の孔内表面にシリコン系撥水剤が付着してなる、透湿防水素材。

(2) 前記シリコン系撥水剤が変性シリコンである、(1)に記載の透湿防水素材。

(3) 10回洗濯後の耐水圧が5,000mmH₂O以上であり、2,000mmH₂Oの水圧で10分保持するスーター試験で水濡れしない、(1)または(2)に記載の透湿防水素材。

(4) 前記多孔質ポリウレタン層と前記布帛との剥離強度が200cN/cm以上である、(1)～(3)のいずれかに記載の透湿防水素材。

(5) 前記多孔質ポリウレタン層の前記布帛と積層している面とは反対側の面に、無孔親水性樹脂層および／または第2の布帛がさらに積層されてなる、(1)～(4)のいずれかに記載の透湿防水素材。

(6) 前記多孔質ポリウレタン層と前記無孔親水性樹脂層との間で剥離のない、(5)に記載の透湿防水素材。

(7) 10回洗濯後の耐水圧が10,000mmH₂O以上である、請求項5に記載の透湿防水素材。

(8) 多孔質ポリウレタン層と布帛とが積層された透湿防水素材を製造する方法であって、前記多孔質ポリウレタン層と布帛とが積層されてなる積層シートの、前記多孔質ポリウレタン層の布帛との積層面とは反対側の面に、シリコン系撥水剤を付着させる工程を含む、透湿防水素材の製造方法。

(9) 前記シリコン系撥水剤を付着させる工程においてコーティング法を用いる、(8)に記載の透湿防水素材の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明に係る繊維製品は、フッ素化合物を使用していないにもかかわらず、高い洗濯耐久性を有する耐水圧性能を有するとともに、多孔膜面へ無孔質樹脂層又は裏材貼り合わせ時にも着用に耐えうるだけの十分な剥離強度を得

られるものである。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明の一実施の形態に係る透湿防水繊維素材の構成を示す断面図である。

[図2]図2は、本発明の一実施の形態に係る透湿防水繊維素材の構成を示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の一実施の形態に係る透湿防水繊維素材の構成を示す断面図である。

[図4]図4は、本発明の一実施の形態に係る透湿防水繊維素材の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

[0010] 本発明の透湿防水素材は、多孔質ポリウレタン層と布帛とが積層されてなる。

[0011] 前記布帛を構成する有用な繊維の素材としては、ポリエステル、ナイロン、アクリル、ポリウレタン、または、アセテートやビスコースなどのレーヨンなどがあり、さらに、これらの他に、ポリ乳酸、芳香族ポリアミド、ポリイミドまたはポリフェニレンサルファイドなどの化学繊維、綿、麻、絹または羊毛などの天然繊維、あるいは、これらの素材の混織、混紡、交織または交編品を用いることができる。これらの中でも、繊維の素材としては、ポリエステルまたはナイロンを含むものが好ましい。コーティングするポリウレタン樹脂への染料移行昇華の観点からは酸性染料で染色するナイロン系が好ましい。耐水圧や透湿等の性能の観点からは、ポリエステル系やオレフィン系の合成繊維や、天然繊維との混織、混紡品を用いても良い。

[0012] また、前記布帛を構成する繊維は、長繊維および短繊維のいずれであってもよい。また、この繊維を用いた糸は、生糸（フラットヤーン）、撚糸および加工糸のいずれであってもよい。加工糸についても特に限定されるものではなく、仮撚加工糸（ウーリー加工糸、D T Y、改良仮撚加工糸など）、押

込加工系、賦型加工系、擦過加工系、タスラン加工系、糸長差引きそろえ加工系、複合加工系、毛羽加工系、交絡集束系、交絡混織系などを用いることができる。繊維表面にシリコン系撥水剤を多く付着させて撥水性を高めるという観点および引裂強力の向上の観点からは、加工系を用いることが好ましい。

[0013] 図面において、前記布帛（表地）は織物の断面図を模式的に示しているが、織物でなくとも編物や不織布であってもよい。

[0014] 本発明の透湿防水素材は、前記布帛にも、例えばシリコン系撥水剤などのフッ素化合物を含まない撥水剤が付着していてもよい。

[0015] 前記布帛（表地）に撥水加工を施すタイミングとしては、前記多孔質ポリウレタン層を積層させる前に行うことが好ましい。具体的には、例えばシリコン系撥水剤等のフッ素化合物を含まない撥水剤と架橋剤、浸透剤、pH調整剤のうち少なくとも1種類を用い、パッド法、スプレー法などで処理、乾燥、キュアすることで撥水加工を施すことができる。そして、JIS L1092スプレー試験で洗濯前4級以上、洗濯20回後3級以上の性能を付与できると好ましい。

[0016] 図1に示される透湿防水素材は、表地にフッ素化合物を含まない多孔質ポリウレタン層が積層されてなる態様である。

[0017] なお、図面に示されるポリウレタン樹脂内の多孔の態様に関しては、あくまでも模式的に示したもので、形状や大きさはこの態様に限られるわけではない。

[0018] 多孔質ポリウレタン層を形成するポリウレタンとしては、イソシアネート基と反応性のある水酸基を少なくとも2個以上有するポリオール化合物（A）と、イソシアネート構造を有しイソシアネート基を少なくとも2個有するイソシアネート化合物（B）と、必要に応じて添加される鎖長剤（C）を水に可溶な極性溶剤（D）を含む反応溶液中で反応させ、反応停止剤（E）で重合停止することより得られうるポリウレタンが好ましい。

[0019] 前記ポリウレタンは、単なるウレタン結合のみからなるポリウレタンであ

ってもよいし、尿素結合を含むポリウレタン・ポリ尿素樹脂であってもよい。

[0020] 前記ポリオール化合物（A）としては例えば、エステル結合を有するポリエステルポリオール、エーテル結合を有するポリエーテルポリオール、カーボネート基を有するポリカーボネートポリオールを挙げることができる。

[0021] 前記イソシアネート化合物（B）としては例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメリックMDI、ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水素添加MDIなどが挙げられる。

[0022] 前記鎖長剤（C）としては、エチレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール（1，3-ブチレングリコール）、ネオペンチルグリコール、1，5-ペンタンジオール、メチルペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオールなどの脂肪族ジオール、1，4-シクロヘキサジオール、水添キシリレングリコールなどの脂環式ジオール、キシリレングリコールなどの芳香族ジオールなどを挙げることができる。

[0023] 前記極性溶剤（D）としては、特に限定されないが、イソシアネート化合物（B）と容易に溶けるものが好ましく、例えば、ジメチルホルムアミド（DMF）やジメチルスルホキシド（DMSO）などを挙げることができる。

[0024] 前記反応停止剤（E）は、ポリウレタン重合反応において、化学構造の末端に反応させて目的粘度で重合停止するために用いられる。反応停止剤（E）には、一価および多価アルコール、一価アミン等を用いることができる。例えば一価および多価のアルコール（メタノール、エタノール、ブタノール、プロピレングリコール、高級アルコール、水酸基を有する高級脂肪酸エステルなど）、一価アミン（メチルアミン、ブチルアミンなど）があげられる。

。

- [0025] 前記（Ａ）～（Ｅ）成分は、それぞれについて単独で使用しても良いが、２種類以上を混合使用しても良い。
- [0026] 前記ポリウレタンの重合に際し、反応温度はウレタン化反応に通常採用される温度と同様でよく、極性溶剤（Ｄ）を使用する場合は通常３０～９０℃である。
- [0027] 前記多孔質ポリウレタン層を前記布帛に積層させる方法としては、前記布帛の表面に前記ポリウレタンを含むポリウレタン溶液を直接塗布して湿式凝固させてもよいし、前記布帛以外の基材に塗布した後に湿式凝固して多孔質ポリウレタン層のシートを作製し、当該シートを前記布帛の表面に接合させてもよい。
- [0028] 前記布帛または前記基材に前記ポリウレタン溶液を塗布する方法としては、一般的にダイレクトコーティング法と呼ばれるものであればよく、ナイフコーティング、ナイフオーバーロールコーティング、リバーズロールコーティングなどの各種コーティング方法が使用可能である。
- [0029] 前記多孔質ポリウレタン層のシートを作製する場合、前記基材としては前記シートを剥離可能なものであればよく、例えば、前記布帛とは別の布帛や、離型紙等を用いることができる。前記シートを形成したのち、前記シートの表層に接着剤を塗布して前記布帛に接合させることができる。接着剤が固化したのちに前記基材を剥離することで防水加工布帛を得ることができる。
- [0030] 本発明の透湿防水素材は、前記多孔質ポリウレタン層の孔内表面にシリコーン系撥水剤が付着してなる。
- [0031] 前記シリコーン系撥水剤としては、ストレートシリコーンオイル及び変性シリコーンオイルを用いることができる。
- [0032] ストレートシリコーンオイルとしては例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイルが挙げられる。
- [0033] 変性シリコーンオイルとしては例えば、ストレートシリコーンオイルを、

アルキル、アラルキル、ポリエーテル、高級脂肪酸エステル、フルオロアルキル、アミノ、エポキシ、カルボキシル、アルコールなどにより変性したものが挙げられる。

[0034] 変性シリコンオイルの中でも、分子内に反応基を有するものである反応性シリコンオイルが好ましく、その中でも接着性及び撥水性付与の観点からカルボキシル変性シリコンオイルが好ましい。

[0035] 前記シリコン系撥水剤として用いられるシリコン系化合物としては例えば、特開2017-218713号公報、特開2017-226946号公報、特開2017-155095号公報、特開2017-218713号公報などに開示されたものが挙げられる。

[0036] また、前記シリコン系撥水剤として用いられるシリコン系化合物の市販品としては例えば、ゲラネックス（登録商標）SH（松本油脂（株））、ドライポン（登録商標）600E（日華化学（株）製）、リケンパランSG-54（三木理研工業（株））、ライトシリコンP-290E（北広ケミカル（株））、ポロン（登録商標）MR（信越化学工業（株））、ポロン（登録商標）MF-49（信越化学工業（株））、ネオシード（登録商標）NR8000（日華化学（株））、KF-96シリーズ（信越化学工業（株））、KF8005（信越化学工業（株））、KF8010（信越化学工業（株））、KF4003（信越化学工業（株））、X-22-3701E（信越化学工業（株））、SF-8417（ダウ・東レ（株））、BY16-880（ダウ・東レ（株））、MQ-1600（ダウ・東レ（株））などが挙げられる。

[0037] 本発明の透湿防水素材は、例えば、前記多孔質ポリウレタン層と前記布帛とが積層されてなる積層シートの、前記多孔質ポリウレタン層の布帛との積層面とは反対側の面に、シリコン系撥水剤を付着させることで効率良く得ることができる。すなわち本発明の透湿防水素材の製造方法は、多孔質ポリウレタン層と布帛とを含む透湿防水素材を製造する方法であって、前記多孔質ポリウレタン層と前記布帛とが積層されてなる積層シートの、前記多孔質ポリウレタン層の布帛との積層面とは反対側の面に、シリコン系撥水剤を

付着させる工程を含む。

[0038] シリコン系撥水剤を付着させる方法としては、前記多孔質ポリウレタン層に直接塗布してもよいし、布帛側から塗布してもよい。効率的にシリコン系撥水剤を浸透させる上では、前記多孔質ポリウレタン層に直接塗布することが好ましい。

[0039] 前記シリコン系撥水剤を付与する方法としてはグラビア、シリンダーロール、スプレー、キスコーターなど片面処理が可能な各種方法を選ぶことができる。

[0040] 本発明の透湿防水素材は、前記多孔質ポリウレタン層の前記布帛と積層している面とは反対側の面に、無孔親水性樹脂層および／または第2の布帛がさらに積層されてなることも、耐水性を向上させる上で好ましい。

[0041] 図2は、図1で示される透湿防水素材の耐水圧をさらに向上させる目的で無孔親水性樹脂層を追加した態様を示している。

[0042] 前記無孔親水性樹脂層には、ポリオール成分の20～60モル%がポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのうち少なくとも一方である親水性ポリウレタン樹脂が、好ましく用いられる。特に好ましいのはポリオール成分の20～60モル%がポリエチレングリコールであるポリウレタン樹脂である。他のポリオール成分としては特に制限はないが、例えばポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、および他のポリエーテルグリコールが使用される。親水性ポリウレタン樹脂を構成するポリイソシアネート成分としては、公知の脂肪族ポリイソシアネートおよび芳香族ポリイソシアネートが使用でき、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソホロンレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

[0043] 前記親水性無孔質膜は熱融着性を有することが好ましい。熱融着性を有することにより、上記微多孔質膜を溶解することなく親水性無孔質膜を均一に密着させることが出来る。熱融着性は、低融点素材の使用や架橋剤の使用により付与される。

- [0044] 前記親水性無孔質膜の厚みとしては、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。
- [0045] 前記無孔親水性樹脂層は、透湿性の高いフィルムを湿気硬化型ポリウレタン系ホットメルトなどで貼り合わせてもよいし、透湿性の高い樹脂を全面にコーティングしてもよい。また、意匠性や多孔質樹脂層表面の風合い改善のために、部分的なプリントとしてもよい。
- [0046] 前記無孔親水性樹脂層の形成方法としては例えば、前記多孔質ポリウレタン層に直接コーティングして形成する方法や、予め離型紙等に塗布して形成する方法、また、押し出し法によるフィルムの作成等を挙げることができる。
- [0047] 図3は、図1で示される透湿防水素材の多孔質ポリウレタン層を保護する目的で、さらに第2の布帛（裏材）を貼り合わせた態様を示している。また図4は、図2で示される態様の無孔親水性樹脂層の面に、さらに布帛層を貼り合わせた態様を示している。
- [0048] 図3、図4においては第2の布帛は編物として示されているが、織物や不織布の使用を限定するものではない。
- [0049] 前記第2の布帛には、各種合成繊維の平織物（タフタ）、綾織物、サテン等特殊織物または、編物、更には天然繊維や半合成繊維の各種生地、不織布等が使用できる。なかでもナイロントリコット編物が風合い等の点でより好ましい。
- [0050] 前記第2の布帛を有する態様の場合、前記シリコーン系撥水剤を前記多孔質ポリウレタン層に付着させるタイミングとしては、前記第2の布帛層を貼り合わせる前でも後でもよいが、前記多孔質ポリウレタン層に前記シリコーン系撥水剤を効率的に付与する観点からは、貼り合わせる前に付与することが好ましい。
- [0051] 前記無孔親水性樹脂層および／または第2の布帛がさらに積層されてなる態様の透湿防水素材において、前記多孔質ポリウレタン層と前記多孔質ポリウレタン層に接する前記無孔親水性樹脂層または第2の布帛との間で剥離のないことが好ましい。本発明において剥離（デラミ）とは、洗濯時に無孔親

水性樹脂層が多孔質ポリウレタン層から剥がれる若しくは浮く事象のことを示す。

[0052] 本発明の透湿防水素材は、前記多孔質ポリウレタン層と前記布帛との剥離強度が200cN/cm以上であることが好ましい。剥離強度は、JIS L 1086（2020）の測定手法に従い測定される。

[0053] 本発明の透湿防水素材は、10回洗濯後の耐水圧が5,000mmH₂O以上であり、2,000mmH₂Oの水圧で10分保持するスーター試験で水濡れしないことが好ましい。本発明において耐水圧試験は、JIS L 1092：2020 B法（高水圧法）に記載の測定手法に準ずる。スーター試験とは、簡易耐水圧測定機を用いて、水圧2000mmH₂Oを10分間保持し、膜の防水性を評価する手法である。10分後の膜の濡れ性の有無にて防水性が判断される。

[0054] 前記無孔親水性樹脂層および／または第2の布帛がさらに積層されてなる態様の透湿防水素材において、10回洗濯後の耐水圧が10,000mmH₂O以上であることが好ましい。

[0055] 本発明の透湿防水素材は、洗濯耐久を有する耐水圧性能と各界面の接着性に優れ、例えば雨具等の衣料、靴、鞆、テント等のアウトドア用品など、透湿防水性と耐久性とが要求される各種製品の生地として適用することが可能である。

実施例

[0056] 以下、本発明の実施例を説明する。なお、以下に示す実施例のみに本発明が限定されるものではない。

[0057] [測定・評価方法]

以下に測定・評価方法を説明する。なお、透湿防水素材が無孔親水性樹脂層付き、裏材（第2の布帛）付き、または無孔親水性樹脂層および裏材（第2の布帛）付きである場合には、無孔親水性樹脂層および／または裏材（第2の布帛）を含めて測定・評価対象とする。

[0058] （1）多孔質ポリウレタン層におけるシリコーン系撥水剤の分布

透湿防水素材の断面を走査電子顕微鏡（SEM）にて2000倍で観察し、エネルギー分散型X線分光法（EDX）にて多孔質ポリウレタン層内に対するSi元素の存在を確認し、分布状況を特定した。

[0059] (2) 耐水压

JIS L1092:2020 B法（高水压法）に準拠し測定した。測定の際、測定対象の透湿防水素材の伸びを抑えるため、染色堅牢度測定に用いるナイロン添付白布をタフタカバーとして用いた。10回洗濯後の耐水压を測定する場合は、JIS L1930（実用機試験方法）のC4M法を用い10回洗濯を繰り返し、その後に耐水压測定を行った。

[0060] (3) スーター試験による水濡れの有無

透湿防水素材に対してJIS L1930（実用機試験方法）のC4M法により10回洗濯を繰り返した。簡易耐水压測定機を用いて、透湿防水素材の表地側から2000mmH₂Oの水圧をかけて10分間保持し、10分後の表地と反対側の面における濡れの有無を確認した。膜の濡れが確認されなかったものを「A」、膜の濡れが確認されたものを「B」と評価した。

[0061] (4) 透湿度

JIS L1099:2021 A-1法（塩化カルシウム法）に準拠し測定した。

[0062] (5) 剥離強度

JIS L1086:2020 接着芯地および接着布試験方法に準拠し測定した。

[0063] (6) 剥離（デラミ）の有無

無孔親水性樹脂層付き、裏材（第2の布帛）付き、または無孔親水性樹脂層および裏材（第2の布帛）付きの透湿防水素材に対してJIS L1930（実用機試験方法）のC4M法により10回洗濯を繰り返した後、多孔質ポリウレタン層に接する無孔親水性樹脂層または裏材（第2の布帛）が多孔質ポリウレタン層から剥がれる若しくは浮く事象の有無を目視確認し評価を行った。浮きや剥がれが無ければ、「デラミ無し」と表記した。

[0064] (7) 透湿防水素材の品位

多孔質ポリウレタン層形成に使用するコーティング樹脂が布帛に浸透し裏抜けする、生地品位を損なう（裏通り、メムキ）ものか目視確認し評価を行った。衣料に不適であるかを基準に樹脂の裏抜けが確認されたものを「B」、確認されなかったものを「A」と評価した。

[0065] [製造工程]

(1) 表地用布帛の準備

織度50デニール（56 d t e x）のナイロンフィラメントヤーンで構成されたナイロンリップストップタフタを、常法で精練、染色した。この布帛を、非フッ素系撥水剤（日華化学（株）NR-7200）30g/lの希釈液に浸漬し、絞り率40%となるようにマングルで絞った後、ヒートセッターにて150℃×30秒の乾燥熱処理を施し、表地用布帛とした。

[0066] (2) コーティング用ポリウレタン樹脂組成物の調製

攪拌機がついた反応容器にポリカーボネートポリオール（ヘキサメチレンカーボネートジオール）、ポリエーテルポリオール（ポリテトラメチレングリコール）、イソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート）、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、プロピレングリコールモノオレート、プロピレングリコールを加えて攪拌することにより、ウレタン樹脂濃度25.0%、粘度82000 mPa・s（30℃）のポリカーボネート系ポリウレタン樹脂溶液を得た。

[0067] 得られたポリカーボネート系ポリウレタン樹脂溶液80質量部にシリカ微粉末（（株）トクヤマ製、“レオロシール”（登録商標）MT-10、ジメチルジクロロシランの気相反応シリカ）5質量部を添加し、DMF 50質量部で十分に浸漬し、ホモミキサーで約15分間分散攪拌した後、攪拌し、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂を含む液状のコーティング用ポリウレタン樹脂組成物を得た。

[0068] (3) ポリウレタン樹脂のコーティング

上記の撥水処理布帛に対して上記のコーティング用樹脂組成物を塗布量1

50 g/m²でナイフオーバーロールコーターによりコーティングし、DMFを15質量%含有する水溶液を凝固液とするゲル化浴槽中に30℃で2分間浸漬して、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の液状組成物を湿式凝固させた。その後、80℃の温湯で10分間水洗し、140℃にて熱風乾燥することによって、布帛に多孔質ポリウレタン層が積層された透湿防水素材を得た。

[0069] (4) シリコン撥水処理

上記(3)で得た透湿防水素材の多孔質ポリウレタン層側の面に、シリコン系撥水剤を塗布量30 g/m²でグラビアロールを用いて塗布し、シリコン系撥水剤を多孔質ポリウレタン層に浸透させた。その後120℃で乾燥の後、150℃×30秒の乾燥熱処理を施した。

[0070] (5) 無孔親水性樹脂膜のラミネート

下記の処方1に示す組成でポリウレタン溶液を調整した。

(処方1)

ポリエーテル系ポリウレタンレオコートU-6285M (東レコーテックス(株)レオコート(登録商標)U-6285M) 100質量部

MEK 50質量部

トルエン 50質量部。

[0071] 上記のポリウレタン溶液をナイフオーバーロールコーターにて、離型紙(リンテック(株)製EV130TPD)上にクリアランス50 μmで塗工した。ついで80℃にて熱風乾燥して、厚み5 μmの無孔親水性樹脂膜を得た。

[0072] 上記(4)の後の透湿防水素材の多孔質ポリウレタン層に上記の無孔親水性樹脂膜を重ね合わせ、ホットラミネーターにて温度120℃、圧力0.9807 MPa (10 kg/cm²)、速度20 m/分の条件でラミネートを行ない、無孔親水性樹脂層(表中、「HB」と表す。)付きの透湿防水素材を得た。

[0073] (6) 裏材の貼り合わせ

ナイロントリコット（18dハーフトリコット：W×C＝36×40）を裏材（第2の布帛）として用いた。

[0074] 上記（4）の後の透湿防水素材の多孔質ポリウレタン層、または上記（5）の後の透湿防水素材の無孔親水性樹脂層上にポリウレタンホットメルト（品番LA7575UV）を30メッシュのグラビアロールで塗工し、100℃にて熱風乾燥後、裏材を貼り合わせ、圧着したまま24時間40℃で熟成させ、裏材（第2の布帛）付きの透湿防水素材を得た。

[0075] [実施例1]

製造工程（1）～（4）により透湿防水加工布を製造した。ただし、製造工程（4）におけるシリコン系撥水剤としてはジメチルシリコンオイル（信越化学工業（株）KF-96）を用いた。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った多孔質ポリウレタン層側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0076] [実施例2]

製造工程（1）～（4）により透湿防水加工布を製造した。ただし、製造工程（4）におけるシリコン系撥水剤としては、カルボキシル変性シリコンオイル（信越化学工業（株）X-22-3701E）を用いた。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った多孔質ポリウレタン層側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0077] [実施例3]

実施例2で得られた透湿防水加工布にさらに製造工程（5）の加工を施し、無孔親水性樹脂層付きの透湿防水加工布を得た。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った多孔質ポリウレタン層側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0078] [実施例4]

製造工程（４）におけるシリコン撥水剤の塗布を、表地側の面に塗布量 60 g/m^2 で施した。それ以外は実施例３と同様にして、無孔親水性樹脂層付きの透湿防水加工布を得た。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った表地側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0079] [実施例5]

実施例１で得られた透湿防水加工布にさらに製造工程（５）の加工を施し、無孔親水性樹脂層付きの透湿防水加工布を得た。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った多孔質ポリウレタン層側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0080] [実施例6]

製造工程（４）におけるシリコン撥水剤の塗布量を 250 g/m^2 とした以外は実施例５と同様にして、無孔親水性樹脂層付きの透湿防水加工布を得た。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った多孔質ポリウレタン層側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0081] [実施例7]

実施例２で得られた透湿防水加工布にさらに製造工程（６）の加工を施し、裏材（第２の布帛）付きの透湿防水加工布を得た。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った多孔質ポリウレタン層側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0082] [実施例8]

実施例２で得られた透湿防水加工布にさらに製造工程（５）および（６）

の加工をこの順に施し、無孔親水性樹脂層および裏材（第2の布帛）付きの透湿防水加工布を得た。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、塗布を行った多孔質ポリウレタン層側の表面、および孔内表面に存在を確認することができた。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤が付着していることが確認できた。

[0083] [比較例1]

製造工程（1）～（3）により透湿防水加工布を製造した。

[0084] [比較例2]

製造工程（2）においてコーティング用樹脂組成物にカルボキシル変性シリコンオイル（信越化学工業（株）X-22-3701E）を1質量部内添した以外は比較例1と同様にして、透湿防水加工布を得た。多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布は、孔内表面への偏在ではなく、ポリウレタン樹脂内に存在を確認した。すなわち、孔内表面にシリコン系撥水剤は付着していなかった。

[0085] 各実施例・比較例で得られた透湿防水素材について、多孔質ポリウレタン層におけるシリコン系撥水剤の分布、耐水圧（初期、洗濯10回後）、スーター試験（洗濯10回後）、透湿度（A-1）、剥離強度、10回洗濯後のデラミの有無及び品位を測定・評価した。結果を表1、2に示す。

[0086]

[表1]

【表1】		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
表地		リップストップタフタ	←	←	←	←
表地撥水剤		非フッ素系撥水剤	←	←	←	←
多孔質ポリウレタン層の樹脂		ポリカ系樹脂	←	←	←	←
多孔質ポリウレタン層に付与したシリコーン系撥水剤		シタデルシリコーンオイル	カルボキシル変性	カルボキシル変性	カルボキシル変性	シタデルシリコーンオイル
製造工程(4)における塗布面		多孔質ポリウレタン層側	多孔質ポリウレタン層側	多孔質ポリウレタン層側	表地側	多孔質ポリウレタン層側
製造工程(4)における塗布量(g/m ²)		30	30	30	60	30
積層構成		コーティングのみ	コーティングのみ	コーティング+HB	コーティング+HB	コーティング+HB
多孔質ポリウレタン層におけるシリコーン系撥水剤の分布		孔内表面に有り	孔内表面に有り	孔内表面に有り	孔内表面に有り	孔内表面に有り
耐水圧(洗濯前)(mmH ₂ O)		10000	10000	20000	20000	19000
耐水圧(10回洗濯後)(mmH ₂ O)		5500	6000	14000	14000	12000
スター試験による水濡れの有無		B	A	A	A	B
透湿度(A-1)(g)		10000	10000	6000	6000	6000
多孔質ポリウレタン層/表地間の剥離強度(gN/cm)		200	200	200	200	200
洗濯後のデラミの有無		-	-	デラミ無し	デラミ無し	デラミ無し
多孔質ポリウレタン層/裏材間の剥離強度(gN/cm)		-	-	-	-	-
透湿防水素材の品位		A	A	A	A	A

[0087]

[表2]

【表2】		実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
	表地	リップストップブタフタ	←	←	←	←
	表地撥水剤	非フッ素系撥水剤	←	←	←	←
	多孔質ポリウレタン層の樹脂	ポリカ系樹脂	←	←	←	←
	多孔質ポリウレタン層に付与したシリコーン系撥水剤	ジメチルシロキサンオイル	カルボキシル変性	カルボキシル変性	-	カルボキシル変性
	製造工程(4)における塗布面	多孔質ポリウレタン層側	多孔質ポリウレタン層側	多孔質ポリウレタン層側	-	(内添)
	製造工程(4)における塗布量(g/m ²)	250	30	30	-	-
	積層構成	コーティング+HB	コーティング+裏地	コーティング+HB+裏地	コーティングのみ	コーティングのみ
	多孔質ポリウレタン層におけるシリコーン系撥水剤の分布	孔内表面に有り	孔内表面に有り	孔内表面に有り	無し	ポリウレタン樹脂内に有り
	耐水圧(洗濯前)(mmH ₂ O)	18000	10000	20000	10000	10000
	耐水圧(10回洗濯後)(mmH ₂ O)	10000	6000	14000	1000	5000
	スター試験による水濡れの有無	A	A	A	B	A
	透湿度(A-1)(g)	3000	8000	5000	10000	10000
	多孔質ポリウレタン層／表地間の剥離強度(cN/cm)	200	200	200	200	50
	洗濯後のデラミの有無	デラミ無し	-	デラミ無し	-	-
	多孔質ポリウレタン層／裏材間の剥離強度(cN/cm)	-	200cN/cm	200cN/cm	-	-
	透湿防水素材の品位	A	A	A	A	B

符号の説明

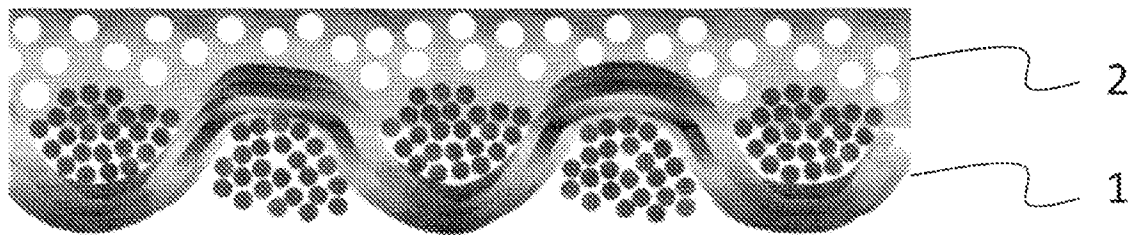
- [0088] 1 : 布帛（表地）
 2 : 多孔質ポリウレタン層
 3 : 無孔親水性樹脂層
 4 : 第2の布帛（裏材）

請求の範囲

- [請求項1] 布帛と多孔質ポリウレタン層とが積層された透湿防水素材であって、前記多孔質ポリウレタン層の孔内表面にシリコーン系撥水剤が付着してなる、透湿防水素材。
- [請求項2] 前記シリコーン系撥水剤が変性シリコーンである、請求項1に記載の透湿防水素材。
- [請求項3] 10回洗濯後の耐水圧が5,000mmH₂O以上であり、2,000mmH₂Oの水圧で10分保持するスーター試験で水濡れしない、請求項1または2に記載の透湿防水素材。
- [請求項4] 前記多孔質ポリウレタン層と前記布帛との剥離強度が200cN/cm以上である、請求項1または2に記載の透湿防水素材。
- [請求項5] 前記多孔質ポリウレタン層の前記布帛と積層している面とは反対側の面に、無孔親水性樹脂層および／または第2の布帛がさらに積層されてなる、請求項1または2に記載の透湿防水素材。
- [請求項6] 前記多孔質ポリウレタン層と前記多孔質ポリウレタン層に接する前記無孔親水性樹脂層または前記第2の布帛との間で剥離のない、請求項5に記載の透湿防水素材。
- [請求項7] 10回洗濯後の耐水圧が10,000mmH₂O以上である、請求項5に記載の透湿防水素材。
- [請求項8] 多孔質ポリウレタン層と布帛とが積層された透湿防水素材を製造する方法であって、前記多孔質ポリウレタン層と前記布帛とが積層されてなる積層シートの、前記多孔質ポリウレタン層の布帛との積層面とは反対側の面に、シリコーン系撥水剤を付着させる工程を含む、透湿防水素材の製造方法。
- [請求項9] 前記シリコーン系撥水剤を付着させる工程においてコーティング法を用いる、請求項8に記載の透湿防水素材の製造方法。

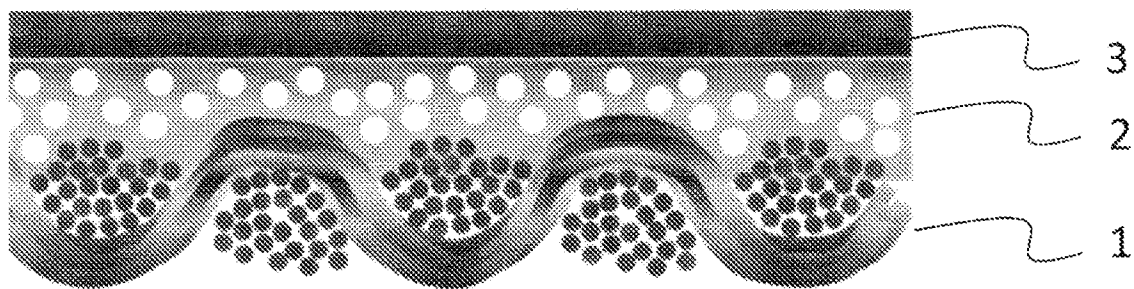
[図1]

【図 1】



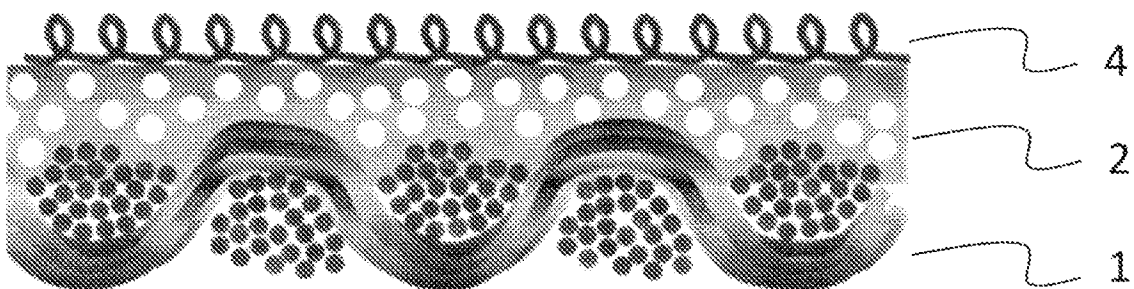
[図2]

【図 2】



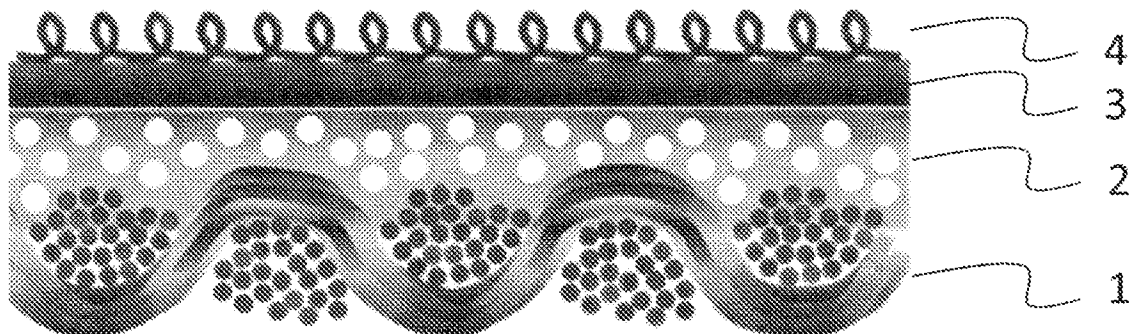
[図3]

【図 3】



[図4]

【図 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/041418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 5/24(2006.01)i; **B32B 27/12**(2006.01)i; **B32B 27/40**(2006.01)i; **D06M 15/564**(2006.01)i; **D06M 15/647**(2006.01)i;
D06N 3/14(2006.01)i; **D06N 7/00**(2006.01)i
 FI: B32B5/24 101; B32B27/12; B32B27/40; D06M15/564; D06M15/647; D06N3/14; D06N7/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B5/24; B32B27/12; B32B27/40; D06M15/564; D06M15/647; D06N3/14; D06N7/00

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 1971-2025
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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 2004-68212 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 04 March 2004 (2004-03-04)	1, 3, 4, 8, 9
A	example 1	2, 5-7
X	JP 1-156579 A (KANEBO LTD.) 20 June 1989 (1989-06-20)	1, 4, 8
A	examples 1, 2	2, 3, 5-7, 9
X	JP 9-228252 A (ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 02 September 1997 (1997-09-02)	1, 4, 8
A	example 1	2, 3, 5-7, 9
X	KR 10-2017-0114227 A (DONG WOO ALT CO., LTD.) 13 October 2017 (2017-10-13)	1, 4, 8
A	examples	2, 3, 5-7, 9



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

10 January 2025

Date of mailing of the international search report

28 January 2025

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/041418

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/080084 A1 (KOMATSU MATERE CO., LTD .) 23 April 2020 (2020-04-23) entire text	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/041418

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-68212	A	04 March 2004	(Family: none)	
JP	1-156579	A	20 June 1989	(Family: none)	
JP	9-228252	A	02 September 1997	(Family: none)	
KR	10-2017-0114227	A	13 October 2017	(Family: none)	
WO	2020/080084	A1	23 April 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B32B 5/24(2006.01)i; B32B 27/12(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i; D06M 15/564(2006.01)i; D06M 15/647(2006.01)i; D06N 3/14(2006.01)i; D06N 7/00(2006.01)i
FI: B32B5/24 101; B32B27/12; B32B27/40; D06M15/564; D06M15/647; D06N3/14; D06N7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

B32B5/24; B32B27/12; B32B27/40; D06M15/564; D06M15/647; D06N3/14; D06N7/00

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 1971-2025年
日本国実用新案登録公報 1996-2025年
日本国登録実用新案公報 1994-2025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 2004-68212 A（東洋紡績株式会社）04.03.2004（2004-03-04）	1,3,4,8,9
A	実施例 1	2,5-7
X	JP 1-156579 A（鐘紡株式会社）20.06.1989（1989-06-20）	1,4,8
A	実施例 1, 2	2,3,5-7,9
X	JP 9-228252 A（旭化成工業株式会社）02.09.1997（1997-09-02）	1,4,8
A	実施例 1	2,3,5-7,9
X	KR 10-2017-0114227 A（DONG WOO ALT CO., LTD.）13.10.2017（2017-10-13）	1,4,8
A	実施例	2,3,5-7,9

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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 10.01.2025

国際調査報告の発送日 28.01.2025

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

川口 裕美子 4S 9829

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
A	WO 2020/080084 A1 (小松マテーレ株式会社) 23.04.2020 (2020 - 04 - 23) 全文	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/041418

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-68212	A	04.03.2004	(ファミリーなし)	
JP	1-156579	A	20.06.1989	(ファミリーなし)	
JP	9-228252	A	02.09.1997	(ファミリーなし)	
KR	10-2017-0114227	A	13.10.2017	(ファミリーなし)	
WO	2020/080084	A1	23.04.2020	(ファミリーなし)	