

(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
2015年7月16日(16.07.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/104972 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/48 (2006.01) *C08F 226/00* (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01) *E04F 15/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083583
- (22) 国際出願日: 2014年12月18日(18.12.2014)
- (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 2014-001599 2014年1月8日(08.01.2014) 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5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川合 一成(KAWAI Kazunari); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 草野 晋吾(KUSANO Shingo); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地 ワテラストワー 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVATING ENERGY BEAM-CURABLE COMPOSITION FOR FLOORING MATERIAL

(54) 発明の名称: 床材用活性エネルギー線硬化性組成物

(57) Abstract: Provided is an activating energy beam-curable composition for flooring materials, which more strongly adheres to flooring materials that include vinyl chloride while maintaining the physical performance of conventional compositions. Specifically provided is an activating energy beam-curable composition for flooring materials which includes an activating energy beam-polymerizable compound and a photopolymerization initiator, wherein the activating energy beam-polymerizable compound comprises a polyvinylchloride-insoluble compound (A), which does not dissolve or substantially does not dissolve in polyvinylchloride, and a polyvinylchloride-soluble compound (B), which dissolves in polyvinylchloride, with the content of compound (B) being 3-40 mass% relative to that of compound (A).

(57) 要約: 従来の物理的性能を維持しながら、塩化ビニルが含まれる床材へより強力に接着する床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。活性エネルギー線重合性化合物と光重合開始剤とを含有する床材用活性エネルギー線硬化性組成物であって、該活性エネルギー線重合性化合物がポリ塩化ビニルに全く溶解しないか、殆ど溶解しないポリ塩化ビニル不溶解性化合物(A)と、ポリ塩化ビニルに溶解するポリ塩化ビニル可溶性化合物(B)とからなり、前記化合物(A)に対して、化合物(B)が3~40重量%含有する床材用活性エネルギー線硬化性組成物。



WO 2015/104972 A1

明 細 書

発明の名称：床材用活性エネルギー線硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、床材の表面を被覆する為の活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、建築物や車輛などの床仕上げ材としてポリ塩化ビニルなどの合成樹脂製床材が広く使用されている。この合成樹脂製床材は靴を履いて歩行する際の鞋底との摩擦による汚れ（ヒールマーク）が付きやすいなど、一般的に耐汚染性に劣る為、通常施工後にワックス処理などの防汚処理が施されるが、防汚性を維持する為に定期的に古いワックスを除去してから再度ワックス処理を行うといったメンテナンスを行わなければならない。それらメンテナンス作業はコストと時間がかかる上、廃液が大量に出るなどの環境面でのデメリットも多い。

[0003] ワックスなどの防汚処理が不要な床材として、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により硬化する組成物を被覆した床材が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。活性エネルギー線硬化性組成物は活性エネルギー線を照射することにより瞬時に架橋反応によって硬化する組成物であり、床材に被覆することにより優れた耐汚染性を付与することが可能である。しかしながら、これら活性エネルギー線により硬化する組成物を被覆した床材は耐汚染性には優れていても、耐摩耗性及び耐擦り傷性が充分とは言えなかった。

[0004] そこで耐摩耗性及び耐擦り傷性を向上させるという観点からオリゴマーの官能基数と分子量を規定し、有機粒子や無機粒子を添加した床材が提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、軟質塩ビが主成分である床材には必ずしも接着性が良くなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平6－136668号公報

特許文献2：特開平6－256444号公報

特許文献3：特開2012－136673号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、従来の物理的性能を維持しながら、塩化ビニルが含まれる床材へより強力に接着する床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、床材用活性エネルギー線硬化性組成物中の活性エネルギー線重合性化合物がポリ塩化ビニルに全く溶解しないか、殆ど溶解しないポリ塩化ビニル不溶解性化合物と、ポリ塩化ビニルに溶解するポリ塩化ビニル可溶性化合物が特定の比率からなることで、上記課題を解決した。

[0008] ポリ塩化ビニル可溶性の定義としては、活性エネルギー線硬化性化合物がポリ塩化ビニルを溶解せしめ、活性エネルギー線硬化性化合物との分子レベルでの混合を実現するという観点から、25℃の環境下で軟質塩ビ基材の上に活性エネルギー線硬化性化合物を100μL滴下し、2時間静置後中性洗剤で基材を洗浄後、膨潤または基材表面にタック性が残るものを「ポリ塩化ビニル可溶性化合物(B)」と定義した。また、ポリ塩化ビニル可溶性化合物(B)以外をポリ塩化ビニル不溶解性化合物(A)とする。

[0009] 活性エネルギー線硬化性化合物のポリ塩化ビニル可溶性を上記試験方法にて評価した例を表1に示す。これらの試験結果はほんの一例であり、同様な特性を示す活性エネルギー線硬化性化合物は全て含まれる。

尚、ポリ塩化ビニル可溶性の評価基準としては下記の通りとする。

[0010] ◎…基材に接触している部分が膨潤し、タック感がある

○…やや膨潤し、基材と接触していた部分がはっきり確認できる

△…基材と接触していた部分が確認できる

×…基材と接触していた部分が確認できない

[0011] [表1]

品 名 (表 1)	化学品名	製造メーカー	塩ビ溶解性 (2時間)
V-CAP	N-ビニルカプロラクタム	ASHLAND社製	◎
ビースコート#190	エチルヘキシルアクリレート	大阪有機化学工業社製	△
ACMO	N-アクリロイルモルホリン	興人フィルム&ケミカルズ社製	○
ビームセツ770	N-ビニルホルムアミド	荒川化学工業社製	○
ライトアクリレートHOA-A	イソオクチルアクリレート	共栄社化学社製	×
ライトアクリレートPO-A	2-フェノキシエチルアクリレート	共栄社化学社製	×
MIRAMER M150	テトラヒドロフルフルイルアクリレート	MIWON社製	○
MIRAMER M200	1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート	MIWON社製	○
MIRAMER M202	EO変性-1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート	MIWON社製	○
MIRAMER M210	ヒドロキシベンジルメタクリレート	MIWON社製	×
MIRAMER M220	トリメチロールメタクリレート	MIWON社製	×
MIRAMER M222	ジブチルメタクリレート	MIWON社製	×
MIRAMER M260	トリシクロヘキシルメタクリレート	MIWON社製	×
MIRAMER M300	トリメチロールメタクリレート	MIWON社製	×
MIRAMER M3130	EO3変性トリメチロールメタクリレート	MIWON社製	×
	アクリル酸	日本触媒社製	×
ライトエステルEH	2-エチルヘキシルアクリレート	共栄社化学社製	×
SR399E	ジベンチルメタクリレート	SARTOMER社製	×
CN2303	ヘキサメチレンジメタクリレート	SARTOMER社製	×
CN9026	ウレタンオリゴマー	SARTOMER社製	×
Photomer4703	カルボン酸基含有モノアクリレート	IGM社製	×
アロニックスM-5300	ω -カルボキシポリアクリレート($n=2$) モノアクリレート	東亜合成社製	×

[0012] 即ち本発明は、活性エネルギー線重合性化合物と光重合開始剤とを含有する床材用活性エネルギー線硬化性組成物であって、該活性エネルギー線重合性化合物がポリ塩化ビニルに全く溶解しないか、殆ど溶解しないポリ塩化ビニル不溶解性化合物（A）と、ポリ塩化ビニルに溶解するポリ塩化ビニル可溶性化合物（B）とからなり、前記化合物（A）に対して、化合物（B）が3～40重量%含有することを特徴とする床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0013] また本発明は、前記ポリ塩化ビニル可溶性化合物（B）がN-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフルイルアクリレート、N-アクリロイルモルホ

リン、N-ビニルホルムアミド、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、EO付加1,6-ヘキサンジオールジアクリレートからなる群から選ばれる1種以上の化合物である床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

[0014] 更に本発明は前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物を塗布した後、活性エネルギー線で硬化して得られた床材および床をも提供する。

発明の効果

[0015] 本発明により、従来の物理的性能を維持しながら、塩化ビニルが含まれる床材へ、より強力に接着する床材用活性エネルギー線硬化性組成物を提供することができた。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物は、ポリ塩化ビニル不溶解性化合物(A)に対し、ポリ塩化ビニル溶解性化合物(B)を3~40重量%含有することが良い。このポリ塩化ビニル溶解性化合物(B)を組成物中に添加することによって、床材表面のポリ塩化ビニルを僅かに溶解し、組成物の接着性を著しく高めるものである。この活性エネルギー線重合性化合物の含有量が少なすぎると目的の接着性が得られず、多すぎるとポリ塩化ビニルの床材表面を溶かしすぎてしまい、床材の表面に凹凸が生じたり、光沢の低下を招く。

[0017] 本発明に使用するポリ塩化ビニル溶解性化合物(B)としては、N-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート、N-アクリルイロモルホリン、N-ビニルホルムアミド等を挙げることができるが、特にN-ビニルカプロラクタムを使用すると、その効果が大きい。また、これらを単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0018] 本発明に使用するポリ塩化ビニル不溶解性化合物(A)としては、上記にあげた性状を有する活性エネルギー線重合性化合物以外の活性エネルギー線重合性化合物であれば特に制限を受けるものではない。具体例としては、下記のように併用可能な活性エネルギー線重合性化合物を挙げることができる。

。

(活性エネルギー線重合性化合物)

本発明で使用する活性エネルギー線重合性化合物としては、通常活性エネルギー線硬化性組成物に使用される公知の(メタ)アクリルモノマーおよび/または(メタ)アクリルオリゴマーから任意に選んで用いることができる。なお本発明において「(メタ)アクリル」とはアクリルとメタクリルとを総称したものである。

[0019] (メタ)アクリルモノマーとしては、例えばアクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸又はそのエステル、例えばアルキル、シクロアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、アリル、グリシジル、ベンジル、フェノキシ(メタ)アクリレート、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなど、(メタ)アクリルアミド又はその誘導体、例えばアルキル基やヒドロキシアルキル基でモノ置換又はジ置換された(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N, N'-アルキレンビス(メタ)アクリルアミドなど、アリル化合物、例えばアリルアルコール、アリルイソシアネート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレートなどを挙げることができる。

[0020] (メタ)アクリルモノマーの他の例としては、エチレングリコール単位を分子内にもつポリエチレングリコール(nは3以上であり、およそ14以下)ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性(nは3以上であり、およそ14以下)トリ(メタ)アクリレート、フェノールEO変性(nは3以上であり、およそ14以下)(メタ)アクリレートや、水酸基を分子内にもつ2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロ

キシエチル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。

[0021] これらの（メタ）アクリルモノマーは単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0022] また、硬化収縮が支障となる用途の場合には、例えばイソボルニル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテノキシプロピル（メタ）アクリレートなど、ジエチレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル、ポリオキシエチレン若しくはポリプロピレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルのアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルなど、ジシクロペンテニルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルモノフマレート又はジフマレートなど、3，9－ビス（1，1－ビスメチル－2－オキシエチル）－スピロ〔5，5〕ウンデカン、3，9－ビス（1，1－ビスメチル－2－オキシエチル）－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン、3，9－ビス（2－オキシエチル）－スピロ〔5，5〕ウンデカン、3，9－ビス（2－オキシエチル）－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカンなどのモノマー、ジアクリレート又はモノー、ジメタアクリレート、あるいはこれらのスピログリコールのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加重合体のモノー、ジアクリレート、又はモノー、ジメタアクリレート、あるいは前記モノ（メタ）アクリレートのメチルエーテル、1－アザビシクロ〔2，2，2〕－3－オクテニル（メタ）アクリレート、ビシクロ〔2，2，1〕－5－ヘプテン－2，3－ジカルボキシルモノアリルエステルなど、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリルモノマーを用いることができる。

[0023] これらの活性エネルギー線重合性化合物は単独で用いてもよいし2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0024] 組成物に特に好適な活性エネルギー線重合性化合物としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、ノニルフエノキシエチル、グリシジル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチル、イソボルニル、ジシクロペンタニル、ジシクロペンテニル、ジシクロペンテニロキシエチル等の置換基を有する（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、N-ビニルホルムアミド等の1官能モノマー、

1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、トリシクロデカンジメタノール、エチレングリコール、ポ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、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等のジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、オペンチルグリコール1モルに4モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに2モルのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン1モルに3モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たトリオールのジまたはトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA 1モルに4モル以上のエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（

メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールのポリ(メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸(メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性アルキルリン酸(メタ) アクリレート等の多官能モノマーを挙げることができる。これらは2種類以上併用して用いることができる。

((メタ) アクリルオリゴマー)

実施形態に係る床材用活性エネルギー線硬化性組成物に含有されるオリゴマーは、光の照射により架橋又は重合する化合物である。また、モノマーの重合体を主鎖とする化合物であるが、主鎖を構成するモノマーの数は限定されない。前記オリゴマーの分子量は、500～20000の範囲であることが好ましい。

[0025] オリゴマーの官能基数は2～20であることが好ましく、4～20であることがより好ましく、6～20であるとさらに好ましい。オリゴマーが有する官能基とは光重合性官能基である。光重合性官能基とは、アクリロイル基などの炭素-炭素の二重結合などである。官能基数が多いと、硬化性オリゴマーの硬化感度が高まり、かつ硬化塗膜の硬度も高まる。一方で、官能基数が多すぎると、硬化塗膜の収縮が生じやすくなり、塗膜表面が歪みやすくなる。

[0026] オリゴマーのガラス転移温度(T_g)は40℃以上であることが好ましく、50℃以上であるとより好ましく、70℃以上であると更に好ましい。ガラス転移温度(T_g)の測定は示差走査熱量測定(DSC)、熱機械分析(TMA)等で測定することができる。

[0027] オリゴマーの粘度は特に制限はないが、活性エネルギー線硬化性組成物取扱性および粘度への影響を考慮して、25℃での粘度が、100～10000 mPa・sであることが好ましく、5000 mPa・s以下が好ましく、1000 mPa・s以下がより好ましい。

[0028] オリゴマーの主鎖は、ポリエポキシ、脂肪族ポリウレタン、芳香族ポリウレタン、脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリアミン、ポリアクリレートなどでありうる。オリゴマーの主鎖に、前述の光重合性官能基が付

加していることが好ましい。

[0029] オリゴマーの官能基は、オリゴマーの主鎖に以下の（光重合性）官能基含有化合物を反応させて導入することができる。（光重合性）官能基含有化合物の例には、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸及びマレイン酸等の不飽和カルボン酸やそれらの塩又はエステル、ウレタン、アミド及びその無水物、アクリロニトリル、スチレン、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、並びに不飽和ウレタンが挙げられる。その他にN-ビニル化合物を含んでいてもよい。N-ビニル化合物には、N-ビニルフォルムアミド、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリロイルモルホリン、及びそれらの誘導体などが含まれる。

[0030] オリゴマーの好ましい例には、エポキシ（メタ）アクリレート、アミン（メタ）アクリレート、脂肪族ウレタン（メタ）アクリレート、芳香族ウレタン（メタ）アクリレート、脂肪族ポリエステル（メタ）アクリレート、芳香族ポリエステル（メタ）アクリレートなどが含まれる。

[0031] オリゴマーのガラス転移温度（ T_g ）を高くするには、オリゴマーの主鎖に芳香環やアミド構造等を導入して、主鎖構造を剛直にしたり、オリゴマーの側鎖に大きな置換基を導入したりすればよい。

[0032] オリゴマーは、直鎖状オリゴマーであっても、分岐鎖状オリゴマーであっても、樹枝状オリゴマーであってもよいが、分岐鎖状オリゴマーまたは樹枝状オリゴマーであることが好ましい場合がある。分岐鎖状オリゴマーおよび樹枝状オリゴマーは、比較的低粘度であるため、床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度を上昇させにくいにも係わらず、硬化膜の硬度を高めることができる。樹枝状オリゴマーとは、1分子中に複数の分岐鎖を有するオリゴマーを意味する。

[0033] 樹枝状オリゴマーの例には、デンドリマー、ハイパーブランチオリゴマー、スターオリゴマー及びグラフトオリゴマーなどが含まれる。デンドリマー、ハイパーブランチオリゴマー、スターオリゴマー及びグラフトオリゴマー

は、公知の化合物でありうる。これらのなかでも、デンドリマー及びハイパーブランチオリゴマーであることが好ましく、ハイパーブランチオリゴマーがより好ましい。デンドリマーやハイパーブランチオリゴマーは、活性エネルギー線硬化性組成物の粘度をより上昇させにくい。

[0034] ハイパーブランチオリゴマーは、2個以上のモノマーが繰り返し単位として結合したオリゴマーに複数の光重合性官能基が結合したオリゴマーをいう。ハイパーブランチオリゴマーには、一般に多数の光重合性官能基が含まれる。そのため、ハイパーブランチオリゴマーは、床材用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化速度を一層高めることができ、硬化膜の硬度も一層高めることができる。一分子のハイパーブランチオリゴマーが有する光重合性官能基の数は、6以上であることが好ましい。

[0035] ハイパーブランチオリゴマーの例には、ポリエステル6官能アクリレート、ポリエステル9官能アクリレート、ポリエステル16官能アクリレートなどが含まれる。

[0036] オリゴマーの市販品の例には以下のものがある。

[0037] CN131B、CN292、CN2272、CN2303、CN2304、CN509、CN551、CN790、CN2400、CN2401、CN2402、CN9011、CN9026（以上サートマー社製）、EBECRYL600、EBECRYL605、EBECRYL3700、EBECRYL3701、EBECRYL3702、EBECRYL3703、EBECRYL1830、EBECRYL80、EBECRYL8210、EBECRYL8301（以上ダイセルサイテック）、Etercure6147、Etercure6172-1、Etercure6153-1、Etercure6175-3、Etercure6234、Etercure6237（以上Eternal Chemical co., LTD）

なかでも、ハイパーブランチオリゴマーの市販品の例には以下のものがある。

CN2300、CN2301、CN2302、CN2303（以上サートマ

一社製)、E t e r c u r e 6 3 6 1 - 1 0 0、E t e r c u r e 6 3 6 2 - 1 0 0 (以上E t e r n a l C h e m i c a l c o., L T D)、V # 1 0 0 0、V # 1 0 2 0 (以上、大阪有機化学工業社製)

(光重合開始剤)

本発明で使用する光重合開始剤としては、従来公知のものでよく、具体的には、ベンゾインイソブチルエーテル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が好適に用いられ、さらにこれら以外の分子開裂型のものとして、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、メチルベンゾイルホルマート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンおよび2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン等を併用しても良いし、さらに水素引き抜き型光重合開始剤である、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、イソフタルフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルスルフィド等も併用できる。

[0038] 特に光源として発行ダイオード(以下LEDと称する場合がある)を使用する場合には、LEDの発光ピーク波長を加味して光重合開始剤を選択することが好ましい。例えばUV-LEDを使用する場合に適した光重合開始剤としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオ

キサイド、2，4－ジエチルチオキサントン、2－イソプロピルチオキサントン等が挙げられる。

[0039] また上記光重合開始剤に対し、増感剤として例えば、トリメチルアミン、メチルジメタノールアミン、トリエタノールアミン、p－ジエチルアミノアセトフェノン、p－ジメチルアミノ安息香酸エチル、p－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N，N－ジメチルベンジルアミンおよび4，4’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等の、前述重合性成分と付加反応を起こさないアミン類を併用することもできる。

これらの光重合開始剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] 光重合開始剤の含有量は特に限定はないが、通常は全量の2～20質量％程度配合させる。

（フィラー）

本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物は有機粒子又は無機粒子を添加することにより、より耐擦り傷性に優れるものとすることができる。本発明で用いられる有機粒子としてはアクリル樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂、シリコーン、メラミン樹脂、スチレン樹脂などが挙げられ、無機粒子としては炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、酸化チタン、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ケイ酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられ、それらを単独あるいは併用して用いる事ができるが、好ましくはアルミナが用いられる。また上記の有機粒子及び無機粒子の平均粒径は10 μ m以下のものが好ましい。上記有機粒子及び無機粒子は粒子単体で添加してもよく、あるいは適切な分散媒にあらかじめ分散してから添加してもよい。

[0041] 上記有機粒子及び無機粒子の添加量は活性エネルギー線重合性化合物100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、より好ましくは1～5重量部である。

（着色剤）

床材用活性エネルギー線硬化性組成物には着色し意匠性を付与する事がで

きる。着色のためには公知慣用の着色剤として無機顔料及び有機顔料を用いる事ができる。本発明で使用する顔料としては、無機顔料あるいは有機顔料を使用することができる。

無機顔料としては、アルカリ土類金属の硫酸塩、炭酸塩、微粉ケイ酸、合成珪酸塩、等のシリカ類、ケイ酸カルシウム、アルミナ、アルミナ水和物、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、クレイ等の白色顔料として使用される無機顔料、酸化鉄、あるいはコンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

[0042] また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノロン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

顔料の具体例としては、カーボンブラックとして、三菱化学社製のNo. 2300、No. 900、No. 960、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等が、コロンビア社製のRaven 5750、同5250、同5000、同3500、同1255、同700等が、キャボット社製のRegal 400R、同330R、同660R、Mogul L、同700、Monarch 800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同140U、Special Black 6、同5、同4A、同4等が挙げられる。

イエロー色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、

95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、180、185、213等が挙げられる。

また、マゼンタ色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド 5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57 : 1、112、122、123、168、184、202、209、C. I. ピグメントヴァイオレット 19等が挙げられる。

また、シアン色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー 1、2、3、15 : 3、15 : 4、60、16、22が挙げられる。

また、ホワイト色に使用される顔料としては、C. I. ピグメントホワイト 6、18、21などが目的に応じて使用できるが、隠ぺい力が高い酸化チタンが好適で具体的には、テイカ社製「チタニックス」R-301、403、405、600A、605、600E、603、805、806、701、800、808」「チタニックス」A-1、C、3、4、5」、石原産業社製「タイペーク」CR-50、50-2、57、80、90、93、95、953、97、60、60-2、63、67、58、58-2、85」「タイペーク」R-820、830、930、550、630、680、670、580、780、780-2、850、855」「タイペーク」A-100、220」「タイペーク」W10」「タイペーク」PF-740、744」「TTO-55 (A)、55 (B)、55 (C)、55 (D)、55 (S)、55 (N)、51 (A)、51 (C)」「TTO-S-1、2」「TTO-M-1、2」、デュポン社製「タイピュア」R-900、902、960、706、931」等が挙げられる。

(添加剤)

床材用活性エネルギー線硬化性組成物にはその他添加剤として、光増感剤、消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、艶消し材など従来公知のものを添加することができる。また、機能性を付与する目的で抗菌剤、帯電防止剤などを必要に応じて適宜添加することができる。

[0043] 本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物には、保存安定性を高めるため、ハイドロキノン、メトキノン、ヒンダードアミン系光安定剤、ヒンダードフェノール系光安定剤、ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、*p*-メトキシフェノール、ブチルヒドロキシトルエン、ニトロソアミン塩等の重合禁止剤を床材用活性エネルギー線硬化性組成物中に0.01～2質量%の範囲で添加しても良い。

[0044] また、フィラーの分散安定性を高める目的で分散剤を使用してもよい。分散剤としては、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPB821、PB822、PB881、PB817、ルーブリゾール社製のソルスパーズ24000GR、32000、33000、36000、39000、41000、71000、BASF社製のEFKA-7701、楠本化成社製のディスパロンDA-703-50、DA-705、DA-725等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また分散剤の使用量は、フィラーに対して10～80重量%の範囲が好ましく、特に20～60重量%の範囲が好ましい。使用量が10重量%未満の場合には分散安定性が不十分となる傾向にあり、80質量%を超える場合には床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度が高くなる傾向にあり、床材用活性エネルギー線硬化性組成物のレベリング性が低下する。

[0045] その他、被印刷基材に対する接着性の付与等を目的に、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル等の非反応性樹脂等を配合することができる。

(床材用活性エネルギー線硬化性組成物の製造方法)

必要な活性エネルギー線重合性化合物を配合し、光重合開始剤と光重合禁止剤を攪拌混合しながら加熱することで、活性エネルギー線硬化型組成物を得ることができる。本発明の床材用活性エネルギー線硬化性組成物とするには、さらに、床材用活性エネルギー線硬化性組成物として必要な、表面張力調整剤や滑剤等の添加剤を加えて攪拌することで、活性エネルギー線硬化性組成物を得ることができる。

(床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度)

本発明における床材用活性エネルギー線硬化性組成物の粘度は、あまり高粘度では硬化後の仕上がりにスジ状感が発生するおそれがあるため、粘度としては $50 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ が好ましく、 $100 \sim 400 \text{ mPa} \cdot \text{sec}$ が最も好ましい。

(塗布方法)

床材用活性エネルギー線硬化性組成物の塗布方法はローラーや印毛等を用いて塗布される。また前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物は、各種インキやコーティング用途としても使用することができる。コーティング方法としては、たとえばロールコーター、グラビアコーター、フレキシコーター、エアドクターコーター、ブレードコーター、エアナイフコーター、スクイズコーター、含浸コーター、トランスファロールコーター、キスコーター、カーテンコーター、キャストコーター、スプレーコーター、ダイコーター、オフセット印刷機、スクリーン印刷機等の公知手段を適宜採用することができる。

(硬化)

前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物は、活性エネルギー線、好ましくは紫外線等の光照射をすることにより硬化反応を行う。紫外線等の光源としては、通常のUV硬化性コーティング剤に使用する光源、例えばメタルハライドランプ、キセノンランプ、カーボンアーク灯、ケミカルランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ等であれば問題なく硬化させることができる。例えばFusion System社製のHランプ、Dランプ、Vランプ等の市販されているものを用いて行うことができる。

床材用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化には、近年UV-LEDや、紫外線発光半導体レーザ等の活性エネルギー線照射源により硬化または半硬化させたいという要求があり、例えば、前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物として使用する場合は、床材に塗工する工程と、発光ダイオード(LED)を用いて波長ピークが $365 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲にある活性エネルギー

一線を照射することにより前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させることで、床を形成させることが可能である。

実施例

[0046] 以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、下記実施例に何ら制限されるものではない。なお、以下実施例中にある部とは、質量部を表す。

(実施例 床材用活性エネルギー線硬化性組成物)

ASHLAND社製N-ビニルカプロラクタム「V-CAP/RC」3.0部、MIWON社製ジプロピレングリコールジアクリレート「MIRAMER M222」20.4部、SARTOMER社製ハイパーブランチポリエステルアクリレート「CN2303」21.0部、MIWON社製エチレンオキサイド3モル付加トリメチロールプロパントリアクリレート「MIRAMER M3130」14.0部、東亜合成社製 ω -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート「アロニックス M-5300」10.0部、SARTOMER社製ウレタンオリゴマー「CN9026」22.0部、BASF社製1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン「Irgacure 184」2.0部、BASF社製メチルベンゾイルホルマート「DAROCUR MBF」5.0部、本州化学工業（株）社製ブチルヒドロキソトルエン「H-BHT」0.1部を添加し、60℃で30分加熱攪拌した後、Lubrizol社製ポリエチレン分散体「CC7610」1.0部、BYK-CHMIE社製レベリング剤「BYK-350」1.5部を添加し、充分に混合した。次いで100 μ mのフィルターを用いてろ過することにより床材用活性エネルギー線硬化型組成物を得た。同様に、実施例2～8、及び比較例1～4についても表2及び表3の組成に従って床材用活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

更に、上記配合の活性エネルギー線硬化性組成物を東リ株式会社製コンポジションビニル床タイル「マチコV」及び東リ株式会社製ホモジニアスビニル床タイル「ロイヤルウッドPWT563」の表面(歩行面)に40 μ mの厚さ

に塗布後、紫外線を照射（照射量 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）し、床材用活性エネルギー線硬化型組成物を硬化させて床材を得た。

[0047] [表2]

(表2)	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
V-Cap	3.0	23.9						40.0
MIRAMER M150			23.9					
MIRAMER M200				23.9				
MIRAMER M202					23.9			
ACMO						23.9		
ヒートセツト770							23.9	
ライトアクリレートPO-A								
MIRAMER M222	20.4							
CN2303	21.0	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	20.5	6.9
MIRAMER M3130	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	11.5
アロニックス M-5300	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
CN9026	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Irgacure184	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Darocur MBF	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
H-BHT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BYK-350	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CC7610	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0048]

[表3]

(表3)	比較例			
	1	2	3	4
V-Cap			2.5	45.0
MIRAMER M150				
MIRAMER M200				
MIRAMER M202				
ACMO				
ビームセット770				
ライトアクリレートPO-A	23.9			
MIRAMER M222		23.9	21.4	
CN2303	20.5	20.5	20.5	5.0
MIRAMER M3130	14.0	14.0	14.0	8.4
アロニックス M-5300	10.0	10.0	10.0	10.0
CN9026	22.0	22.0	22.0	22.0
Irgacure184	2.0	2.0	2.0	2.0
Darocur MBF	5.0	5.0	5.0	5.0
H-BHT	0.1	0.1	0.1	0.1
BYK-350	1.5	1.5	1.5	1.5
CC7610	1.0	1.0	1.0	1.0
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0

[0049] V-C a p…ASHLAND社製N-ビニルカプロラクタム

MIRAMER M-150…MIWON社製テトラヒドロフルフリルアクリレート

MIRAMER M-200…MIWON社製1,6-ヘキサンジオールジアクリレート

MIRAMER M-202…MIWON社製EO付加1,6-ヘキサンジオールジアクリレート

ACMO…興人フィルム&ケミカルズ社製N-アクリロイルモルホリン

ビームセット770…荒川化学工業社製N-ビニルホルムアミド

ライトアクリレートPO-A…共栄社化学社製2-フェノキシエチルアクリレート

MIRAMER M-222…MIWON社製ジプロピレングリコールジアクリレート

CN2303…SARTOMER社製ハイパーブランチポリエステルアクリ

レート

MIRAMER M-3130…MIWON社製エチレンオキサイド3モル
付加トリメチロールプロパントリアクリレート

アロニックス M-5300…東亜合成社製 ω -カルボキシ-ポリカプロラク
トンモノアクリレート

CN9026…SARTOMER社製ウレタンオリゴマー

Irgacure 184…BASF社製1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェ
ニル-ケトン

DAROCUR MBF…BASF社製メチルベンゾイルホルマート

H-BHT…本州化学工業（株）社製ブチルヒドロキシトルエン

CC7610…Lubrizol社製ポリエチレン分散体

BYK-350…BYK-CHMIE社製アクリル系レベリング剤

（評価方法）

前記床材用活性エネルギー線硬化性組成物の実施例1～8、比較例1～4
の評価方法を示す。

〔耐擦り傷性〕

平面摩擦試験機（東洋精機製作所製）のアーム先端にスチールウールNo.
000を取り付け、500gの荷重をかけて塗膜表面を100往復ラビング
した後の傷の有無を観察した。

[0050] ◎：傷が全くない

○：傷が目立たない

△：傷がやや目立つ

×：傷がかなりあり、一部に剥離部分あり

〔基材接着性〕

上記実施例および比較例を用いて作製した試料を用いて、JIS K 5400記
載の碁盤目テープ法に準じて評価し、接着性の良否を判定した。表4に評価
基準を示す。

[0051]

[表4]

評価点数 (表4)	傷の状態
10	切り傷1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目にはがれがない。
8	切り傷の交点にわずかなはがれがあり、正方形の一目一目にはがれがなく、欠損部の面積は全正方形面積の5%以内。
6	切り傷の両側と交点とにはがれがあり、欠損部の面積は全正方形の5～15%以内。
4	切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形の15～35%。
2	切り傷によるはがれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形の15～35%。
0	はがれの面積は、全正方形面積の65%以上。

[0052] 評価結果を表5に示す。

[0053] [表5]

評価項目 (表5)		実施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
耐擦り傷性		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	×
基材 接着 性	対コンポジション ビニル 床タイル	10	10	10	10	10	10	10	10	8	8	10	10
	対ホモジニアス ビニル 床タイル	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	2	10

[0054] この結果、実施例で得た前記床材活性エネルギー線硬化性組成物は、基材の光沢を劣化させることなく、基材に対して接着性が良好な床材を得る事ができた。

請求の範囲

- [請求項1] 活性エネルギー線重合性化合物と光重合開始剤とを含有する床材用活性エネルギー線硬化性組成物であって、該活性エネルギー線重合性化合物がポリ塩化ビニルに全く溶解しないか、殆ど溶解しないポリ塩化ビニル不溶解性化合物（A）と、ポリ塩化ビニルに溶解するポリ塩化ビニル可溶性化合物（B）とからなり、前記化合物（A）に対して、化合物（B）が3～40重量%含有することを特徴とする床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項2] 前記ポリ塩化ビニル可溶性化合物（B）がN-ビニルカプロラクタム、テトラヒドロフルフリルアクリレート、N-アクリロイルモルホリン、N-ビニルホルムアミド、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、EO付加1,6-ヘキサンジオールジアクリレートからなる群から選ばれる1種以上の化合物である請求項1記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項3] 請求項1または2記載の床材用活性エネルギー線硬化性組成物を塗布した後、該組成物を活性エネルギー線で硬化して得られた床材および床。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/083583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/48(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i, C08F226/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, E04F15/10(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)

C08F2/46-2/50, B32B27/16, B32B27/30, C08F220/00-220/70, C08F226/00-226/12, C08J7/04, C09D4/00, E04F15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 11-292910 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 26 October 1999 (26.10.1999), claims; paragraph [0128]; examples & DE 19907957 A	1-3
X	JP 2010-174075 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraph [0056]; examples (Family: none)	1-3

☒ 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
20 March 2015 (20.03.15)

Date of mailing of the international search report
31 March 2015 (31.03.15)

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/JP2014/083583

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-167785 A (Chae-Ho KIM), 30 July 2009 (30.07.2009), claims; paragraph [0003]; examples 1 to 4, 6 & US 2009/0186959 A1 & EP 2080792 A2 & DE 102008019623 A & KR 10-2008-0012393 A & CN 101486591 A & TW 200932518 A	1-3
X	JP 2008-231375 A (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims; paragraphs [0001], [0038]; examples (Family: none)	1-3
X	JP 2006-193692 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 27 July 2006 (27.07.2006), claims; paragraphs [0003], [0076], [0088] (Family: none)	1-3
A	JP 11-209489 A (Nissin-High Voltage Co., Ltd., Hayakawa Rubber Co., Ltd.), 03 August 1999 (03.08.1999), claims; examples (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/48(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i, C08F226/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, E04F15/10(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（I P C））

Int.Cl. C08F2/46-2/50, B32B27/16, B32B27/30, C08F220/00-220/70, C08F226/00-226/12, C08J7/04, C09D4/00, E04F15/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 11-292910 A（チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド）1999. 10. 26, 特許請求の範囲, [0128], 実施例 & DE 19907957 A	1-3
X	JP 2010-174075 A（パナソニック電工株式会社）2010. 08. 12, 特許請求の範囲, [0056], 実施例 （ファミリーなし）	1-3

☒ 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

2 0 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X	JP 2009-167785 A (金 在浩) 2009. 07. 30, 特許請求の範囲, [0003], 実施例 1-4, 6 & US 2009/0186959 A1 & EP 2080792 A2 & DE 102008019623 A & KR 10-2008-0012393 A & CN 101486591 A & TW 200932518 A	1-3
X	JP 2008-231375 A (日本化成株式会社) 2008. 10. 02, 特許請求の範 囲, [0001], [0038], 実施例 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 2006-193692 A (三菱レイヨン株式会社) 2006. 07. 27, 特許請求 の範囲, [0003], [0076], [0088] (ファミリーなし)	1-3
A	JP 11-209489 A (日新ハイボルテージ株式会社 ; 早川ゴム株式会社) 1999. 08. 03, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3