

(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
2022年5月12日(12.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/097331 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/48* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C09D 175/12* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *D06N 3/08* (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01) *D06N 3/14* (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/028037

(22) 国際出願日: 2021年7月29日(29.07.2021)

(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 2020-184984 2020年11月5日(05.11.2020) 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: 小松崎 邦彦 (KOMATSUZAKI Kunihiko); 〒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). 前田 亮(MAEDA Ryo); 〒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: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) Title: URETHANE RESIN COMPOSITION, FILM, LAMINATE, AND SYNTHETIC LEATHER

(54) 発明の名称: ウレタン樹脂組成物、皮膜、積層体、及び、合成皮革

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a urethane resin composition having excellent plasticizer-bleeding inhibition. The present invention provides a urethane resin composition containing a urethane resin, the urethane resin composition being characterized in that the swelling rate of a film, which is formed of said urethane resin composition and has a thickness of 30 μ m, a length of 3 cm, and a width of 3 cm, after being immersed in a plasticizer for 24 hours is at least 10%. Moreover, the present invention provides a film characterized by being formed of said urethane resin composition. Further, the present invention provides a laminate characterized by having at least a polyvinyl chloride layer and said film. Furthermore, the present invention provides a synthetic leather characterized by having at least a polyvinyl chloride layer, said film, and a surface-treated layer in this order.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、可塑剤のブリード抑制に優れたウレタン樹脂組成物を提供することである。本発明は、ウレタン樹脂を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記ウレタン樹脂組成物により形成された厚さ30 μ m、縦3cm、及び、横3cmのフィルムを、可塑剤に24時間浸漬させた後のフィルムの膨潤率が、10%以上であることを特徴とするウレタン樹脂組成物を提供することである。また、本発明は、前記ウレタン樹脂組成物により形成されたことを特徴とする皮膜を提供するものである。また、本発明は、少なくとも、ポリ塩化ビニル層、及び、前記皮膜を有することを特徴とする積層体を提供するものである。更に、本発明は、少なくとも、ポリ塩化ビニル層、前記皮膜、及び、表面処理層を順次有することを特徴とする合成皮革を提供するものである。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

ウレタン樹脂組成物、皮膜、積層体、及び、合成皮革

技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン樹脂組成物、皮膜、積層体、及び、合成皮革に関する。

背景技術

[0002] ウレタン樹脂を含有するウレタン樹脂組成物は、合成皮革、人口皮革、フィルム、シート、接着剤、シート状物の表面処理などに広く利用されている。この中でも、車輛用内装材用の合成皮革などの長期間使用される部材に利用される場合には、より高い耐久性が要求される。

[0003] 一方、コスト面からポリ塩化ビニル（PVC）を基材にコーティング又は貼り合わせたPVC合皮の需要が伸長するも、低温屈曲性等の課題があり、これを解決するため、ウレタン樹脂をPVC層上にコーティングした、いわゆるセミ合皮が台頭しつつある状況にある。しかしながら、係るセミ合皮では、PVC層に含有される可塑剤のブリードを抑制する必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-293220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、可塑剤のブリード抑制に優れたウレタン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、ウレタン樹脂を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記ウレタン樹脂組成物により形成された厚さ30 μ m、縦3cm、及び、横3cm

mのフィルムを、可塑剤に24時間浸漬させた後のフィルムの膨潤率が、10%以上であることを特徴とするウレタン樹脂組成物を提供することである。

[0007] また、本発明は、前記ウレタン樹脂組成物により形成されたことを特徴とする皮膜を提供するものである。また、本発明は、少なくとも、ポリ塩化ビニル層、及び、前記皮膜を有することを特徴とする積層体を提供するものである。更に、本発明は、少なくとも、ポリ塩化ビニル層、前記皮膜、及び、表面処理層を順次有することを特徴とする合成皮革を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明のウレタン樹脂組成物は、可塑剤のブリード抑制（以下、「耐ブリード性」と略記する。）に優れるものである。よって、本発明のウレタン樹脂組成物は、ポリ塩化ビニル層を有する合成皮革の製造に特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] 本発明のウレタン樹脂組成物は、ウレタン樹脂を含有するものであり、前記ウレタン樹脂組成物により形成された厚さ30 μ m、縦3cm、及び、横3cmのフィルムを、可塑剤に24時間浸漬させた後のフィルムの膨潤率（以下、「フィルムの膨潤率」と略記する。）が、10%以上であることが必須である。

[0010] 前記フィルムの膨潤率が、係る条件を満たす場合には、優れた耐ブリード性を得ることができる。この理由としては、前記フィルムの膨潤率が10%以上である場合には、フィルム中のウレタン樹脂が可塑剤を内包しやすくなるため、優れた耐ブリード性が得られるものと推察される。前記フィルムの膨潤率としては、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、10～40%の範囲が好ましく、10～25%の範囲がより好ましい。なお、前記フィルムの膨潤率の測定方法は、後述する実施例に詳述する。

[0011] 前記可塑剤としては、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジブチル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジ

オクチル、アジピン酸ジイソノニル等のアジピン酸エステル；トリメルット酸トリオクチル等のトリメリット酸エステル；リン酸トリクレシル等のリン酸エステル；アセチルクエン酸トリブチル等のクエン酸エステル；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化植物油；セバシン酸エステル；アゼライン酸エステル；マレイン酸エステル；安息香酸エステル；その他ポリエステルなどを用いることができる。これらの可塑剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。本発明においては、ポリ塩化ビニルによく使用されるフタル酸エステルに対しても優れた耐ブリード性を有する。

[0012] 前記ウレタン樹脂としては、例えば、有機溶剤を含む溶剤系ウレタン樹脂組成物；水を含む水系ウレタン樹脂組成物等を用いることができる。この中でも、環境負荷低減の点から、水系ウレタン樹脂組成物が好ましい。

[0013] 前記溶剤系ウレタン樹脂組成物としては、例えば、ウレタン樹脂、及び、有機溶剤を含むものが挙げられる。

[0014] 前記ウレタン樹脂としては、例えば、ポリオール（a 1 - 1）、及び、ポリイソシアネート（a 2 - 1）の反応物を用いることができる。

[0015] 前記ポリオール（a 1 - 1）としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記ポリオール（a 1 - 1）としては、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、ポリエーテルポリオールが好ましく、ポリテトラメチレングリコールがより好ましい。

[0016] 前記ポリオール（a 1 - 1）中における前記ポリエーテルポリオールの含有量としては、同様の理由から、30質量%以上が好ましく、50質量%以上が好ましい。

[0017] 前記ポリオール（a 1 - 1）の数平均分子量としては、フィルムの機械的特性、及び、耐ブリード性の点から、500～10,000の範囲であることが好ましく、700～8,000の範囲がより好ましい。なお、前記ポリオール（a 1 - 1）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマト

グラフィー（GPC）法により測定した値を示す。

[0018] 前記ポリオール（a 1-1）には、必要に応じて、分子量が500未満（好ましくは50～450の範囲）の鎖伸長剤（a' 1-1）を併用してもよい。前記鎖伸長剤（a' 1-1）としては、例えば、水酸基を有する鎖伸長剤、アミノ基を有する鎖伸長剤等を用いることができる。これらの鎖伸長剤（a' 1-1）は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0019] 前記水酸基を有する鎖伸長剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の脂肪族ポリオール化合物；ビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン等の芳香族ポリオール化合物；水などを用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0020] 前記アミノ基を有する鎖伸長剤としては、例えば、エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、1, 2-シクロヘキサンジアミン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン等を用いることができる。これらの鎖伸長剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0021] 前記鎖伸長剤（a' 1-1）としては、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、アミノ基を有する鎖伸長剤が好ましく、ピペラジン、ヒドラジン、イソホロンジアミン

、及び、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物を用いることがより好ましい。

[0022] 前記鎖伸長剤(a' 1-1)を用いる場合の使用量としては、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、ポリオール(a 1-1)中0.1~80質量%の範囲が好ましく、1~60質量%の範囲がより好ましい。

[0023] 前記ポリイソシアネート(a 2-1)としては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、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、ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、水添キシリ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等の脂肪族ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、脂肪族ポリイソシアネートが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジアミン、及び、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートからなる群より選ばれる1種以上のポリイソシアネートが好ましい。

[0024] 前記ポリイソシアネート(a 2-1)中の前記脂肪族ポリイソシアネートの含有量としては、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、30質量%以上が好ましく、50質量%がより好ましい。

[0025] 前記ウレタン樹脂の製造方法としては、例えば、前記ポリオール(a 1-1)と前記ポリイソシアネート(a 2-1)と必要に応じて前記鎖伸長剤(a' 1-1)とを仕込み、反応させることによって製造する方法が挙げられ

る。これらの反応は、50～100℃の温度で概ね3～10時間行うことが好ましい。また、前記反応は、後述する有機溶剤中で行ってもよい。

[0026] 前記ポリオール（a1-1）が有する水酸基並びに前記鎖伸長剤（a'-1）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（a2-1）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。

[0027] 前記ウレタン樹脂の重量平均分子量としては、フィルムの機械的特性、及び、耐ブリード性の点から、5,000～1,000,000の範囲であることが好ましく、10,000～500,000の範囲がより好ましい。なお、前記ウレタン樹脂の重量平均分子量は、前記ポリオール（a1-1）の数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0028] 前記ウレタン樹脂の含有量としては、例えば、溶剤系ウレタン樹脂組成物中10～90質量部の範囲が挙げられる。

[0029] 前記有機溶剤としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N，N，2-トリメチルプロピオンアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルプロピオンアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジエチルアクリルアミド、N-エチルピロリドン、2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド等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。また、必要に応じて、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、sec-ブタノール、ターシャリーブタノール等の有機溶剤を併用してもよい。

[0030] 前記有機溶剤の含有量としては、例えば、溶剤系ウレタン樹脂組成物中10～90質量%の範囲が挙げられる。

[0031] 前記水系ウレタン樹脂組成物としては、例えば、ウレタン樹脂、及び、水

を含むものが挙げられる。

[0032] 前記ウレタン樹脂は、水に分散し得るものであり、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は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0033] 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化合物及びスルホニル基を有する化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物を原料として用いる方法が挙げられる。

[0034] 前記カルボキシル基を有する化合物としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-吉草酸等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0035] 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。

[0036] 前記カルボキシル基及びスルホニル基は、ウレタン樹脂組成物中で、一部又は全部が塩基性化合物に中和されていてもよい。前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミン；モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン；ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム等を含む金属塩基化合物などを用いることができる。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 前記強制的に水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aryl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。

[0042] 前記ウレタン樹脂としては、より一層優れた水分散安定性、耐加水分解性、剥離強度、即剥離性、耐ブリード性、及び、耐光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、ノニオン性基を有するウレタン樹脂が好ましい。

[0043] 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の使用量としては、ウレタン樹脂の親水性基の濃度を調整して、より一層優れた水分散安定性、耐加水分解性、剥離強度、即剥離性、耐ブリード性、及び、耐光性が得られる点から、前記ウレタン樹脂を構成する原料中0.01～10質量%の範囲が好ましく、0.1～5質量%の範囲がより好ましい。

[0044] 前記ウレタン樹脂としては、具体的には、例えば、ポリオール（a1-2）、ポリイソシアネート（a2-2）、及び、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の反応物が挙げられる。

[0045] 前記ポリオール（a1-2）としては、前記ポリオール（a1-1）と同様のものを用いることができ、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、ポリエーテルポリオールが好ましく、ポリテトラメチレングリコールがより好ましい。

[0046] 前記ポリオール（a1-2）中における前記ポリエーテルポリオールの含有量としては、同様の理由から、30質量%以上が好ましく、50質量%以上が好ましい。

[0047] 前記ポリオール（a1-2）には、必要に応じて、分子量が500未満（好ましくは50～450の範囲）の鎖伸長剤（a'1-2）を併用してもよい。前記鎖伸長剤（a'1-2）としては、前記鎖伸長剤（a'1-1）と同様のものを用いることができ、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、アミノ基を有する鎖伸長剤が好ましく、ピペラジン、ヒドラジン、イソホロンジアミン、及び、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンからなる群より選ばれる1種以上の化合物を用いることがより好ましい。

[0048] 前記鎖伸長剤（a'1-2）を用いる場合の使用量としては、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、ポリオール（a1-2）中0.1～80質量%の範囲が好ましく

、 1 ～ 6 0 質量%の範囲がより好ましい。

[0049] 前記ポリイソシアネート (a 2 - 2) としては、前記ポリイソシアネート (a 2 - 1) と同様のものを用いることができ、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、脂環式ポリイソシアネートが好ましく、イソホロンジアミン、及び／又は、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが好ましい。

[0050] 前記ポリイソシアネート (a 2 - 2) 中の前記脂環式ポリイソシアネートの含有量としては、フィルムの膨潤率を特定の範囲に調整しやすく、より一層優れた耐ブリード性が得られる点から、30質量%以上が好ましく、50質量%がより好ましい。

[0051] 前記ウレタン樹脂の製造方法としては、例えば、前記親水性基を有するウレタン樹脂を製造するために用いる原料、前記ポリイソシアネート (a 2 - 2)、ポリオール (a 1 - 2)、及び、必要に応じて前記鎖伸長剤 (a' 1 - 2) を一括に仕込み反応させる方法等が挙げられる。これらの反応は、例えば、50～100℃の温度で3～10時間行う方法が挙げられる。

[0052] 前記ポリオール (a 2 - 1) と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、並びに、前記鎖伸長剤 (a' 1 - 2) を用いる場合にはそれが有する水酸基及びアミノ基の合計と、前記芳香族ポリイソシアネート (a 2 - 2) 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の合計)] としては、0.8～1.2の範囲であることが好ましく、0.9～1.1の範囲がより好ましい。

[0053] 前記前記ウレタン樹脂を製造する際には、前記ウレタン樹脂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。前記アルコールを用いる場合の使用量としては、ウレタン樹脂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。

[0054] また、前記ウレタン樹脂を製造する際には、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、ウレタン樹脂組成物を得る際には蒸留法等によって除去されることが好ましい。

[0055] 前記水としては、例えば、例えば、イオン交換水、蒸留水、水道水等を用いることができる。これらの中でも、不純物の少ないイオン交換水を用いることが好ましい。前記水（B）の含有量としては、作業性、塗工性、及び保存安定性の点から、水系ウレタン樹脂組成物中20～90質量%の範囲が好ましく、40～80質量%の範囲がより好ましい。

[0056] 本発明のウレタン樹脂組成物は、溶剤系ウレタン樹脂組成物、水系ウレタン樹脂組成物のいずれの場合においても、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0057] 前記その他の添加剤としては、例えば、ウレタン化触媒、中和剤、架橋剤、シランカップリング剤、増粘剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、熱安定剤、耐光安定剤、蛍光増白剤、発泡剤、顔料、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、整泡剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤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。

[0058] 以上、本発明のウレタン樹脂組成物は、可塑剤の耐ブリード性に優れるものである。よって、本発明のウレタン樹脂組成物は、ポリ塩化ビニル層を有する合成皮革の製造に特に好適に使用することができる。

[0059] 次に、本発明の合成皮革について説明する。

[0060] 前記合成皮革は、例えば、基材、熱可塑性樹脂層、前記ウレタン樹脂組成物により形成された皮膜、及び、表面処理層を順次有するものが挙げられる。

- [0061] 前記基材としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維、綿、麻、絹、羊毛、グラスファイバー、炭素繊維、それらの混紡繊維等による不織布、織布、編み物などを用いることができる。
- [0062] 前記熱可塑性樹脂層としては、例えば、公知のポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン等により形成されたものを用いることができる。本発明に於いては、前記熱可塑性樹脂として、ポリ塩化ビニルを用いた場合であっても優れた耐ブリード性を有する。
- [0063] 前記表面処理層としては、例えば、公知の溶剤系ウレタン樹脂、水系ウレタン樹脂、溶剤系アクリル樹脂、水系アクリル樹脂等により形成されたものを用いることができる。

実施例

- [0064] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0065] [実施例 1]

<水系ウレタン樹脂組成物（１）の調製>

攪拌機、還流冷却管、温度計及び窒素吹き込み管を備えた４ツ口フラスコに、窒素気流下、ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量：2,000）220質量部、メチルエチルケトン150質量部、ジメチロールプロピオン酸17質量部を加え、均一に混合した後、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート110質量部を加え、次いでカルボン酸ビスマス0.02質量部を加え、75℃で約4時間反応させ、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーのメチルエチルケトン溶液を得た。次いで、トリエチルアミン16質量部を加え、前記ウレタンプレポリマー中のカルボキシ基を中和した後、イオン交換水780質量部を加え、次いでヒドラジン5.9質量部を加え反応させた。反応終了後、メチルエチルケトンを減圧下留去することによって、水系ウレタン樹脂組成物（１）を得た。

[0066] <フィルムの作製>

前記水系ウレタン樹脂組成物（１）を100質量部、DIC株式会社製会

合型増粘剤「ハイドラン アシスター T 1 0」1 質量部、架橋剤（日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライト V-0 2-L 2」）4 質量部を配合した配合液をフラット離型紙（リンテック株式会社製「EK-1 0 0 D」）上に固形分厚膜が 3 0 μ m となるように塗布し、7 0℃で 2 分間、更に 1 2 0℃で 2 分間乾燥させ、フィルムを得た。

[0067] <耐ブリード性の評価方法>

得られたフィルムを縦 3 c m、横 3 c m に裁断し、これを 3 種の可塑剤（フタル酸ジオクチル（D O P）、フタル酸ジイソノニル（D I N P）、フタル酸ジイソデシル（D I D P））にそれぞれ浸漬させ、2 4 時間後のフィルムの長さを計測し、膨潤率（%）を下記式（1）に従って算出した。

膨潤率（%）＝（2 4 時間試験後のフィルムの長さ－試験前のフィルムの長さ）／試験前のフィルムの長さ×1 0 0 （1）

[0068] 得られた膨潤率により、耐ブリード性を以下のように評価した。

「○」；1 0 %以上である。

「×」；1 0 %未満である。

[0069] [実施例 2]

<水系ウレタン樹脂組成物（2）の調製>

ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート 1 1 0 質量部をイソホロンジイソシアネート 9 5 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして水系ウレタン樹脂組成物（2）、フィルムを得、耐ブリード性の評価を行った。

[0070] [実施例 3]

<水系ウレタン樹脂組成物（3）の調製>

ヒドラジン 5. 9 質量部をピペラジン 8. 1 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして水系ウレタン樹脂組成物（3）、フィルムを得、耐ブリード性の評価を行った。

[0071] [実施例 4]

<水系ウレタン樹脂組成物（4）の調製>

ヒドラジン 5. 9 質量部をイソホロンジアミン 1 6 質量部に変更した以外

は実施例 1 と同様にして水系ウレタン樹脂組成物（４）、フィルムを得、耐ブリード性の評価を行った。

[0072] [比較例 1]

＜水系ウレタン樹脂組成物（Ｒ１）の調製＞

ポリテトラメチレングリコール（数平均分子量：２，０００）２２０質量部をポリカーボネートポリオール（数平均分子量：２，０００）２２０質量部に変更した以外は実施例 1 と同様にして水系ウレタン樹脂組成物（Ｒ１）、フィルムを得、耐ブリード性の評価を行った。

[0073] [数平均分子量、重量平均分子量の測定方法]

実施例および比較例で用いたポリオールの数平均分子量、ウレタン樹脂の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・カラムクロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定し得られた値を示す。

[0074] 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：100μL（試料濃度 0.4 質量％のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0075] （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ゲル 標準ポリスチレン A-2500」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン A-5000」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-1」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-2」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-4」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-10」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-20」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-40」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-80」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-128」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-288」
 東ソー株式会社製「TSKゲル 標準ポリスチレン F-550」

[0076] [表1]

表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
耐ブリード性の評価	○	○	○	○	×
膨潤率(%)) DOP	17	22	15	16	8
膨潤率(%)) DINP	15	19	13	14	7
膨潤率(%)) DIDP	13	17	12	13	7

[0077] 本発明のウレタン樹脂組成物である実施例 1～4 は、耐ブリード性に優れていることが分かった。

[0078] 一方、比較例 1 は、フィルムの膨潤率が本発明で規定する範囲を下回る態様であるが、耐ブリード性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタン樹脂を含有するウレタン樹脂組成物であって、前記ウレタン樹脂組成物により形成された厚さ30 μ m、縦3cm、及び、横3cmのフィルムを、可塑剤に24時間浸漬させた後のフィルムの膨潤率が、10%以上であることを特徴とするウレタン樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ウレタン樹脂が、アミノ基を有する鎖伸長剤を原料とするものである、請求項1記載のウレタン樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ウレタン樹脂が、脂肪族ポリイソシアネートを原料とするものである、請求項1又は2記載のウレタン樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項記載のウレタン樹脂組成物により形成されたことを特徴とする皮膜。
- [請求項5] 少なくとも、熱可塑性樹脂層、及び、請求項4記載の皮膜を有することを特徴とする積層体。
- [請求項6] 少なくとも、熱可塑性樹脂層、請求項4記載の皮膜、及び、表面処理層を順次有することを特徴とする合成皮革。
- [請求項7] 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニルである請求項6記載の合成皮革。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/10(2006.01)i; **B32B 27/30**(2006.01)i; **B32B 27/40**(2006.01)i; **C08G 18/00**(2006.01)i; **C08G 18/08**(2006.01)i;
C08G 18/48(2006.01)i; **C09D 175/12**(2006.01)i; **D06N 3/08**(2006.01)i; **D06N 3/14**(2006.01)i
 FI: C08G18/10; B32B27/30 101; B32B27/40; C08G18/00 C; C08G18/08 019; C08G18/48 054; C09D175/12; D06N3/08;
 D06N3/14

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)

C08G18/00-18/87; C09D1/00-201/10; C08L1/00-101/16; B32B1/00-43/00; D06N3/00-3/18

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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/129604 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 25 June 2020 (2020-06-25) claims, column "examples", etc.	1-7
X	JP 2019-199498 A (MITSUI CHEMICALS INC) 21 November 2019 (2019-11-21) claims, column "examples" (for example, [example 11]), etc.	1-7
X	WO 2019/202938 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 24 October 2019 (2019-10-24) claims, column "examples" (for example, [synthesis example 8]), etc.	1-7
X	WO 2019/098039 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 23 May 2019 (2019-05-23) claims, column "examples" (for example, [synthesis example 5]), etc.	1-7
X	WO 2019/054104 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 21 March 2019 (2019-03-21) claims, column "examples" (for example, [preparation example 1]), etc.	1-7
X	WO 2012/017724 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 09 February 2012 (2012-02-09) claims, column "examples", etc.	1-7



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

29 September 2021

Date of mailing of the international search report

12 October 2021

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/JP2021/028037

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-36960 A (NICCA CHEMICAL CO LTD) 09 February 2006 (2006-02-09) claims, column "examples" (for example, [synthesis example 3]), etc.	1-7
X	JP 2005-273083 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD) 06 October 2005 (2005-10-06) claims, column "examples" (for example, [synthesis example A-1]), etc.	1-7
X	JP 2005-206970 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD) 04 August 2005 (2005-08-04) claims, column "examples" (for example, [synthesis example A-1]), etc.	1-7
X	JP 2005-89650 A (MITSUI CHEMICALS INC) 07 April 2005 (2005-04-07) claims, column "examples", etc.	1-7
X	JP 2006-523756 A (GENTROL) 19 October 2006 (2006-10-19) claims, column "examples" (for example, [production examples 1-2]), etc.	1-7
X	JP 2002-235027 A (MITSUI CHEMICALS INC) 23 August 2002 (2002-08-23) claims, column "examples" (for example, paragraph [0106]), etc.	1-7
X	JP 2002-12812 A (MITSUI CHEMICALS INC) 15 January 2002 (2002-01-15) claims, column "examples" (for example, paragraph [0095]), etc.	1-7
X	CN 107419540 A (FUJIAN MINGHONG RESIN CO., LTD.) 01 December 2017 (2017-12-01) claims, column "examples", etc.	1-7
X	CN 106750149 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31 May 2017 (2017-05-31) claims, column "examples" (for example, [example 2]), etc.	1-7
X	CN 104629609 A (ANQING HAOYE RESIN MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 May 2015 (2015-05-20) claims, column "examples" (for example, [examples 1-2]), etc.	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/028037

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/129604	A1	25 June 2020	(Family: none)	
JP	2019-199498	A	21 November 2019	(Family: none)	
WO	2019/202938	A1	24 October 2019	US 2021/0040315 A1	claims, column "examples" (for example, [synthesis example 8]), etc.
WO	2019/098039	A1	23 May 2019	US 2021/0164157 A1	claims, column "examples" (for example, [synthesis example 5]), etc.
WO	2019/054104	A1	21 March 2019	US 2020/0224362 A1	claims, column "examples" (for example, [preparation example 1]), etc.
				EP 3677722 A1	
WO	2012/017724	A1	09 February 2012	US 2013/0136913 A1	claims, column "examples", etc.
				EP 2602273 A1	
JP	2006-36960	A	09 February 2006	(Family: none)	
JP	2005-273083	A	06 October 2005	(Family: none)	
JP	2005-206970	A	04 August 2005	(Family: none)	
JP	2005-89650	A	07 April 2005	(Family: none)	
JP	2006-523756	A	19 October 2006	WO 2004/092240 A1	claims, column "examples" (for example, [preparations 1- 2]), etc.
JP	2002-235027	A	23 August 2002	(Family: none)	
JP	2002-12812	A	15 January 2002	(Family: none)	
CN	107419540	A	01 December 2017	(Family: none)	
CN	106750149	A	31 May 2017	(Family: none)	
CN	104629609	A	20 May 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 18/10(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i; C08G 18/00(2006.01)i; C08G 18/08(2006.01)i; C08G 18/48(2006.01)i; C09D 175/12(2006.01)i; D06N 3/08(2006.01)i; D06N 3/14(2006.01)i FI: C08G18/10; B32B27/30 101; B32B27/40; C08G18/00 C; C08G18/08 019; C08G18/48 054; C09D175/12; D06N3/08; D06N3/14																																			
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）） C08G18/00-18/87; C09D1/00-201/10; C08L1/00-101/16; B32B1/00-43/00; D06N3/00-3/18 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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） CAPLUS/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																									
日本国実用新案公報	1922-1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																																		
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																																		
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																																		
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>W0 2020/129604 A1 (D I C株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) 請求の範囲, 実施例欄等</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-199498 A (三井化学株式会社) 21.11.2019 (2019-11-21) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[実施例11])等</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>W0 2019/202938 A1 (D I C株式会社) 24.10.2019 (2019-10-24) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例8])等</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>W0 2019/098039 A1 (D I C株式会社) 23.05.2019 (2019-05-23) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例5])等</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>W0 2019/054104 A1 (D I C株式会社) 21.03.2019 (2019-03-21) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[調製例1])等</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>W0 2012/017724 A1 (D I C株式会社) 09.02.2012 (2012-02-09) 請求の範囲, 実施例欄等</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> ☒ 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。 <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			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	W0 2020/129604 A1 (D I C株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) 請求の範囲, 実施例欄等	1-7	X	JP 2019-199498 A (三井化学株式会社) 21.11.2019 (2019-11-21) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[実施例11])等	1-7	X	W0 2019/202938 A1 (D I C株式会社) 24.10.2019 (2019-10-24) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例8])等	1-7	X	W0 2019/098039 A1 (D I C株式会社) 23.05.2019 (2019-05-23) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例5])等	1-7	X	W0 2019/054104 A1 (D I C株式会社) 21.03.2019 (2019-03-21) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[調製例1])等	1-7	X	W0 2012/017724 A1 (D I C株式会社) 09.02.2012 (2012-02-09) 請求の範囲, 実施例欄等	1-7	* 引用文献のカテゴリー	"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	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
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	W0 2020/129604 A1 (D I C株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) 請求の範囲, 実施例欄等	1-7																																	
X	JP 2019-199498 A (三井化学株式会社) 21.11.2019 (2019-11-21) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[実施例11])等	1-7																																	
X	W0 2019/202938 A1 (D I C株式会社) 24.10.2019 (2019-10-24) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例8])等	1-7																																	
X	W0 2019/098039 A1 (D I C株式会社) 23.05.2019 (2019-05-23) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例5])等	1-7																																	
X	W0 2019/054104 A1 (D I C株式会社) 21.03.2019 (2019-03-21) 請求の範囲, 実施例欄(例えば[調製例1])等	1-7																																	
X	W0 2012/017724 A1 (D I C株式会社) 09.02.2012 (2012-02-09) 請求の範囲, 実施例欄等	1-7																																	
* 引用文献のカテゴリー	"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																																		
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																																		
"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	"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																																		
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																																		
"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																																			
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																		
29.09.2021	12.10.2021																																		
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） 前田 孝泰 4J 9456 電話番号 03-3581-1101 内線 3457																																		

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 2006-36960 A (日華化学株式会社) 09.02.2006 (2006 - 02 - 09) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例3])等	1-7
X	JP 2005-273083 A (第一工業製薬株式会社) 06.10.2005 (2005 - 10 - 06) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例A-1])等	1-7
X	JP 2005-206970 A (第一工業製薬株式会社) 04.08.2005 (2005 - 08 - 04) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[合成例A-1])等	1-7
X	JP 2005-89650 A (三井化学株式会社) 07.04.2005 (2005 - 04 - 07) 特許請求の範囲, 実施例欄等	1-7
X	JP 2006-523756 A (ジェントロール) 19.10.2006 (2006 - 10 - 19) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[製造例1]～[製造例2])等	1-7
X	JP 2002-235027 A (三井化学株式会社) 23.08.2002 (2002 - 08 - 23) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[0106])等	1-7
X	JP 2002-12812 A (三井化学株式会社) 15.01.2002 (2002 - 01 - 15) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[0095])等	1-7
X	CN 107419540 A (FUJIAN MINGHONG RESIN CO., LTD.) 01.12.2017 (2017 - 12 - 01) 特許請求の範囲, 実施例欄等	1-7
X	CN 106750149 A (SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 31.05.2017 (2017 - 05 - 31) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[実施例2])等	1-7
X	CN 104629609 A (ANQING HAQYE RESIN MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 20.05.2015 (2015 - 05 - 20) 特許請求の範囲, 実施例欄(例えば[実施例1]～[実施例2])等	1-7

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/JP2021/028037

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/129604	A1	25.06.2020	(ファミリーなし)	
JP	2019-199498	A	21.11.2019	(ファミリーなし)	
WO	2019/202938	A1	24.10.2019	US 2021/0040315 A1 特許請求の範囲, 実施例 欄(例えば[Synthesis Example 8])等	
WO	2019/098039	A1	23.05.2019	US 2021/0164157 A1 特許請求の範囲, 実施例 欄(例えば[Synthesis Example 5])等	
WO	2019/054104	A1	21.03.2019	US 2020/0224362 A1 特許請求の範囲, 実施例 欄(例えば[Preparation Example 1])等 EP 3677722 A1	
WO	2012/017724	A1	09.02.2012	US 2013/0136913 A1 特許請求の範囲, 実施例欄等 EP 2602273 A1	
JP	2006-36960	A	09.02.2006	(ファミリーなし)	
JP	2005-273083	A	06.10.2005	(ファミリーなし)	
JP	2005-206970	A	04.08.2005	(ファミリーなし)	
JP	2005-89650	A	07.04.2005	(ファミリーなし)	
JP	2006-523756	A	19.10.2006	WO 2004/092240 A1 特許請求の範囲, 実施例欄 (例えば[Preparation 1]~ [Preparation 2])等	
JP	2002-235027	A	23.08.2002	(ファミリーなし)	
JP	2002-12812	A	15.01.2002	(ファミリーなし)	
CN	107419540	A	01.12.2017	(ファミリーなし)	
CN	106750149	A	31.05.2017	(ファミリーなし)	
CN	104629609	A	20.05.2015	(ファミリーなし)	