

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208579 A1

- (51) 国際特許分類:
D06M 15/263 (2006.01) *C09J 133/10* (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) *D04H 1/587* (2012.01)
C08L 33/04 (2006.01) *D06M 13/322* (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01) *D06M 15/273* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066795
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 25 日(25.06.2014)
- (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 2013-135988 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 敦史(YAMAGUCHI, Atsushi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 羽根田 英和(HANEDA, Hidekazu); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル 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, LT, 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, 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: CROSSLINKABLE AQUEOUS DISPERSION

(54) 発明の名称: 架橋性水性分散液

(57) Abstract: Provided is a crosslinkable aqueous dispersion which contains: a latex of a (meth)acrylate polymer (A) that is obtained by copolymerizing a monomer mixture containing a (meth)acrylic acid ester monomer and a crosslinkable monomer and has a glass transition temperature (T_g) of 10°C or less; and a carbodiimide compound (B). The present invention is able to provide a crosslinkable aqueous dispersion which is capable of providing a nonwoven fabric that has a high tensile strength, excellent water washing resistance (resistance to decrease in the strength when water washed) and excellent dry cleaning resistance (resistance to organic solvents used in dry cleaning).

(57) 要約: (メタ) アクリル酸エステル単量体および架橋性単量体を含む単量体混合物を共重合してなり、ガラス転移温度 (T_g) が 10°C 以下である (メタ) アクレート系重合体 (A) のラテックスと、カルボジイミド化合物 (B) とを含有してなる架橋性水性分散を提供する。本発明によれば、引張強度が高く、耐水洗性 (水洗時の強度低下に対する耐性)、および耐ドライクリーニング性 (ドライクリーニングで使用される有機溶剤に対する耐性) に優れた不織布を与えることのできる架橋性水性分散液を提供することができる。

WO 2014/208579 A1

明 細 書

発明の名称： 架橋性水性分散液

技術分野

[0001] 本発明は、架橋性水性分散液に係り、さらに詳しくは、引張強度が高く、耐水洗性（水洗時の強度低下に対する耐性）、および耐ドライクリーニング性（ドライクリーニングで使用される有機溶剤に対する耐性）に優れた不織布を与えることのできる架橋性水性分散液に関する。

背景技術

[0002] 従来から、不織布を基材として用いてなる接着芯地が知られており、不織布（繊維同士を接着剤で接着したもの）の接着剤としては、耐水洗性および耐ドライクリーニング性に優れることから、ニトリルゴムのラテックスが用いられてきた。しかしながら、ニトリルゴムのラテックスは、耐水洗性および耐ドライクリーニング性に優れるものの、熱によって黄変してしまうため、衣服用途に用いられる不織布用の接着剤としては、必ずしも好ましいものではなかった。

[0003] これに対し、たとえば、特許文献1では、粒子径10～80 μ mのアクリロニトリルーアルキルアクリレート系共重合体粒子を含むラテックスを、接着剤として用いる技術が開示されている。この特許文献1の技術では、重合体ラテックスとして、アクリロニトリルーアルキルアクリレート系共重合体粒子を含有するラテックスを用いることで、熱による黄変の問題は解決できるものの、耐水洗性、および耐ドライクリーニング性が十分でなかった。特に、衣服用途に用いる場合には、通常は、洗濯機による水洗に加え、ドライクリーニングも行われることとなるため、耐水洗性、および耐ドライクリーニング性の改善が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－3781号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、引張強度が高く、耐水洗性（水洗時の強度低下に対する耐性）、および耐ドライクリーニング性（ドライクリーニングで使用される有機溶剤に対する耐性）に優れた不織布を与えることのできる架橋性水性分散液、およびこの架橋性水性分散液を用いて得られる不織布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、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、所定の単量体混合物を共重合してなり、ガラス転移温度（ T_g ）が 10°C 以下に制御された（メタ）アクレート系重合体ラテックスに、カルボジイミド化合物を配合してなる水性分散液により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、（メタ）アクリル酸エステル単量体および架橋性単量体を含む単量体混合物を共重合してなり、ガラス転移温度（ T_g ）が 10°C 以下である（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスと、カルボジイミド化合物（B）とを含有してなる架橋性水性分散液が提供される。

本発明の架橋性水性分散液において、前記架橋性単量体として、ビニル基を2以上有する単量体およびエポキシ基を有する単量体を含有するものを用いることが好ましい。

本発明の架橋性水性分散液において、前記ビニル基を2以上有する単量体がジビニルベンゼンであり、前記エポキシ基を有する架橋性単量体が（メタ）アクリル酸グリシジルであることが好ましい。

本発明の架橋性水性分散液において、前記カルボジイミド化合物が、水溶性カルボジイミド化合物であることが好ましい。

[0008] また、本発明によれば、上記いずれかに記載の架橋性水性分散液を、繊維に付着させてなる不織布が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、引張強度が高く、耐水洗性（水洗時の強度低下に対する耐性）、および耐ドライクリーニング性（ドライクリーニングで使用される有機溶剤に対する耐性）に優れた不織布を与えることのできる架橋性水性分散液、および該架橋性水性分散液を、繊維に付着させることにより得られ、上記特性を有する不織布を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の架橋性水性分散液は、（メタ）アクリル酸エステル単量体および架橋性単量体を含む単量体混合物を共重合してなり、ガラス転移温度（ T_g ）が 10°C 以下である（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスと、カルボジイミド化合物（B）とを含有してなる。

[0011] （メタ）アクレート系重合体（A）のラテックス

まず、本発明で用いる（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスについて説明する。本発明で用いる（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスは、（メタ）アクリル酸エステル単量体および架橋性単量体を含む単量体混合物を共重合してなり、ガラス転移温度（ T_g ）が 10°C 以下である重合体のラテックスである。

[0012] （メタ）アクリル酸エステル単量体〔アクリル酸エステル単量体および／またはメタクリル酸エステル単量体の意。以下、（メタ）アクリル酸メチルなど同様。〕としては、本発明の効果がより一層顕著になることから、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体および（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体が好ましく、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体が特に好ましい。

[0013] （メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体としては、炭素数1～8のアルカノールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル

、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられる。これらは、単独でまたは２種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチルおよび（メタ）アクリル酸ｎ－ブチルが好ましい。

[0014] （メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体としては、炭素数２～８のアルコキシアルキルアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルが好ましく、具体的には、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸３－メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－メトキシブチルなどが挙げられる。これらは、単独でまたは２種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも（メタ）アクリル酸２－エトキシエチルおよび（メタ）アクリル酸２－メトキシエチルが好ましい。

[0015] 本発明で用いる（メタ）アクレート系重合体（Ａ）のラテックスを製造するための単量体混合物中における、（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有割合は、好ましくは５０～９９重量％、より好ましくは７０～９９重量％、さらに好ましくは８０～９８重量％である。（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有割合が低すぎると、耐候性、耐熱性および耐油性が低下するおそれがある。

[0016] 架橋性単量体としては、架橋性基を有し、上述した（メタ）アクリル酸エステル単量体と共重合可能な単量体であればよく、特に限定されないが、得られる不織布の耐水洗性および耐ドライクリーニング性をより高めることができるという点より、ビニル基を２以上有する単量体およびエポキシ基を有する単量体が好ましい。

[0017] ビニル基を２以上有する単量体としては、１，４－ペンタジエン、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、３，３－ジメチル－１，４－ペンタジエン、３，５－ジメチル－１，６－ヘプタジエン、３，５－ジメトキシ

ー1, 6-ヘプタジエン、1, 3, 5-ヘキサトリエン等のビニル基を2以上有する直鎖状ジエン（共役ジエンを除く）またはトリエン；1, 2-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、ジビニルシクロペンタン等のビニル基を2以上有するシクロアルカン；ジビニルベンゼン、ジアリルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルアントラセン、ジビニルフェナントレン、トリビニルベンゼン等のビニル基を2以上有する芳香族炭化水素；ジビニルエーテル、アリルビニルエーテル、ジアリルエーテル等のビニル基を2以上有するエーテル；1, 5-ヘキサジエン-3-オン等のビニル基を2以上有するケトン；マレイン酸ジビニル、マレイン酸ジアリル、マロン酸ジビニル、マロン酸ジアリル、コハク酸ジビニル、コハク酸ジアリル、グルタル酸ジビニル、グルタル酸ジアリル、アジピン酸ジビニル、アジピン酸ジアリル、フタル酸ジビニル、フタル酸ジアリル、シアン酸トリビニル、シアン酸トリアリル、イソシアン酸トリビニル、イソシアン酸トリアリル等のビニル基を2以上有するエステル；等が挙げられる。これらは、1種単独でも、2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、得られる不織布の耐水洗性および耐ドライクリーニング性の向上効果が大きいという点より、ビニル基を2以上有する芳香族炭化水素が好ましく、ジビニルベンゼンが特に好ましい。

[0018] エポキシ基を有する単量体としては、（メタ）アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル；アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有エーテル；等が挙げられる。これらは、1種単独でも、2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのなかでも、得られる不織布の耐水洗性および耐ドライクリーニング性の向上効果が大きいという点より、（メタ）アクリル酸グリシジルが好ましく、メタクリル酸グリシジルがより好ましい。

[0019] 本発明で用いる（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスを製造するための単量体混合物中における、架橋性単量体の含有割合は、好ましくは

0.1～20重量%、より好ましくは0.2～15重量%、さらに好ましくは0.3～10重量%である。架橋性単量体の含有割合が低すぎると、得られる不織布の耐水洗性および耐ドライクリーニング性が低下するおそれがあり、一方、多すぎると、不織布を構成する繊維同士の接合が不十分となるおそれがある。

[0020] なお、本発明で用いる（メタ）アクリレート系重合体（A）のラテックスを構成する（メタ）アクリレート系重合体（A）を得るための単量体としては、架橋性単量体を少なくとも1種用いればよいが、得られる不織布の耐水洗性および耐ドライクリーニング性の向上効果をより高めるという点より、架橋性単量体を2種以上用いることが好ましく、ビニル基を2以上有する単量体と、エポキシ基を有する単量体とを併用することがより好ましい。

[0021] また、本発明で用いる（メタ）アクリレート系重合体（A）のラテックスを製造するために用いる単量体混合物中には、得られるラテックスの安定性の観点から、上述した（メタ）アクリル酸エステル単量体および架橋性単量体に加えて、酸性基含有単量体をさらに含有することが好ましい。

[0022] 酸性基含有単量体としては、酸性を示す官能基を有する単量体であればよく特に限定されないが、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等のエチレン性不飽和モノカルボン酸；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物；スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体；等が挙げられる。これらは、1種単独でも、2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの中でも、本発明の効果がより一層顕著になることから、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体が好ましく、アクリル酸およびメタクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が特に好ましい。

[0023] 本発明で用いる（メタ）アクリレート系重合体（A）のラテックスを製造するための単量体混合物中における、酸性基含有単量体の含有割合は、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは0.8～15重量%、さらに好ま

しくは1.7～10重量%である。

[0024] また、本発明で用いる（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスを製造するために用いる単量体混合物中には、上述した各単量体に加えて、これらと共重合可能な他の単量体を含有させてもよい。

[0025] 共重合可能な他の単量体としては、特に限定されないが、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等の芳香族モノビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のエチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン単量体；酢酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル単量体；塩化ビニルなどのハロゲン化ビニル単量体；塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニリデン単量体；ビニルピリジン；等が挙げられる。

[0026] 本発明で用いる（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスを製造するための単量体混合物中における、共重合可能な他の単量体の含有割合は、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。

[0027] 本発明で用いる（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスの製造方法は、特に限定されないが、上述した各単量体を含有する単量体混合物を、水媒体中で、乳化重合法により共重合する方法が簡便で好ましい。重合方式は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式でもよい。重合圧力、重合温度および重合時間は特に限定されず、公知の条件が採られる。乳化重合に際しては、乳化重合反応に一般に使用される、界面活性剤、重合開始剤、連鎖移動剤、キレート剤、電解質、脱酸素剤などの各種添加剤を、重合用副資材として使用することができる。

[0028] 乳化重合に用いる界面活性剤としては、一般に公知の界面活性剤を用いることができ、具体的には、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム等のロジン酸塩；オレイン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸ナトリウム

、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸；ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウムなどのアルキルエーテル硫酸塩；などのアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル、アルキルエーテルまたはアルキルフェニルエーテルなどのノニオン性界面活性剤、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール等の親水性合成高分子物質；ゼラチン、水溶性でんぷん等の天然親水性高分子物質；カルボキシメチルセルロース等の親水性半合成高分子物質；などの分散安定剤などが挙げられる。これらは単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。界面活性剤の使用量は、重合に用いる単量体混合物100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部である。

[0029] 乳化重合における単量体混合物の重合転化率は、通常、90重量%以上、好ましくは97重量%以上である。また、生成する共重合体の組成は、通常、単量体混合物の組成とほぼ同じものとなる。

[0030] 乳化重合を行う際における、界面活性剤の添加方法は、特に限定されず、界面活性剤は、反応系に一括で、あるいは、分割して、または連続的に添加することができる。また、単量体混合物と界面活性剤とは、混合して反応系に添加してもよいし、あるいは、別々に反応系に添加してもよいが、単量体混合物と界面活性剤とを水媒体とともに混合し、乳化物の状態として、反応系に添加することが好ましい。

[0031] また、乳化重合に用いる重合開始剤としては、特に限定されないが、たとえば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノール-2,5-ジハイドロパーオキシド、ジ-*t*

ーブチルパーオキサイド、ジ- α -クミルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物；等を挙げることができる。これらは単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。

[0032] また、本発明で用いる（メタ）アクリレート系重合体（A）のラテックスを構成する（メタ）アクリレート系重合体（A）は、ガラス転移温度（ T_g ）が10℃以下に制御されたものであり、好ましくは5℃以下、より好ましくは-1℃以下である。なお、ガラス転移温度の下限は、特に限定されないが、好ましくは-50℃以上、より好ましくは-30℃以上、特に好ましくは-10℃以上である。ガラス転移温度が高すぎると、不織布を構成する繊維同士の接合が不十分となる。

[0033] なお、本発明において、ガラス転移温度を制御する方法としては、特に限定されないが、（メタ）アクリレート系重合体（A）を製造するために用いる単量体混合物中の単量体の比率を調整することにより制御することができる。一例を挙げると、（メタ）アクリル酸エステル単量体として、アルキル基の炭素数が1である（メタ）アクリル酸メチルと、アルキル基の炭素数が2以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステルとを併用し、これらの割合を調整することにより制御することができ、アルキル基の炭素数が1である（メタ）アクリル酸メチルの量を比較的多くすることにより、ガラス転移温度を比較的高くすることができ、一方、アルキル基の炭素数が2以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステルの量を比較的多くすることにより、ガラス転移温度を比較的低くすることができる。

[0034] なお、ガラス転移温度を本願所定の範囲とし、かつ、本発明の効果がより一層顕著になることから、使用する（メタ）アクリル酸エステル単量体の合計100重量部のうち、（メタ）アクリル酸メチル1～20重量部、（メタ）アクリル酸エチル30～75重量部および（メタ）アクリル酸ブチル5～50重量部を用いることが好ましく、（メタ）アクリル酸メチル5～15重

量部、(メタ)アクリル酸エチル40～75重量部および(メタ)アクリル酸ブチル10～45重量部を用いることが特に好ましい。

[0035] また、本発明で用いる(メタ)アクレート系重合体(A)のラテックスを構成する(メタ)アクレート系重合体(A)は、得られる不織布の耐水洗性および耐ドライクリーニング性をより向上させることができるという点より、ガラス転移温度が上記範囲にあることに加えて、ガラス転移温度を1つだけ有する重合体であることが好ましい。なお、この場合においては、ガラス転移温度が実質的に1つだけであると判断できるものであればよく、たとえば、不純物や添加剤などの影響により、共重合体に起因する主となるガラス転移温度以外に、別のガラス転移温度が観測されるようなものであってもよい。なお、(メタ)アクレート系重合体(A)をガラス転移温度を1つだけ有する重合体とする方法としては、特に限定されないが、たとえば得られる重合体が、全体にわたって(すなわち、単一の重合体粒子内、および各重合体粒子間の全体にわたって)、ほぼ均一な単量体組成を有するもの(すなわち、単一の重合体粒子内においてほぼ均一な単量体組成を有するものであるとともに、各重合体粒子間においても、ほぼ均一な単量体組成を有するもの)となるように、重合を制御する方法などが挙げられる。

[0036] 本発明で用いる(メタ)アクレート系重合体(A)のラテックスの体積平均粒径は、50～300nmが好ましく、100～200nmが特に好ましい。

また、(メタ)アクレート系重合体(A)中のゲルの含有割合(THF不溶解分)は、30～99重量%が好ましく、65～98重量%が特に好ましい。

そして、本発明で用いる(メタ)アクレート系重合体(A)のラテックスの固形分濃度は、10～60重量%が好ましく、30～50重量%が特に好ましい。

なお、本発明で用いる(メタ)アクレート系重合体(A)のラテックスのpHは、6～10が好ましく、7.1～10が特に好ましい。

[0037] カルボジイミド化合物（B）

本発明の架橋性水性分散液は、上述した（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスに加えて、カルボジイミド化合物（B）を含有する。カルボジイミド化合物（B）は、分子中にカルボジイミド基を有する化合物であり、本発明の架橋性水性分散液中において、架橋剤として作用する。本発明によれば、上述した（メタ）アクレート系重合体（A）のラテックスに、架橋剤として、カルボジイミド化合物（B）を配合することにより、本発明の架橋性水性分散液を用いて得られる不織布を、耐水洗性および耐ドライクリーニング性に優れたものとすることができる。

[0038] 本発明で用いるカルボジイミド化合物（B）としては、分子中にカルボジイミド基を有する化合物であればよいが、分子中に2つ以上のカルボジイミド基を有しているものが好ましい。カルボジイミド化合物（B）の具体例としては、p-フェニレンービス（2，6-キシリルカルボジイミド）、テトラメチレンービス（t-ブチルカルボジイミド）、シクロヘキサンー1，4-ビス（メチレンーt-ブチルカルボジイミド）などのカルボジイミド基を有する化合物や、カルボジイミド基を有する重合体であるポリカルボジイミドが挙げられる。これらは、単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0039] カルボジイミド化合物（B）としては、たとえば、日清紡ケミカル社製のカルボジライトシリーズなどの市販品のポリカルボジイミドを用いることができ、たとえば、カルボジライトシリーズの商品名を挙げて例示すると、水溶性タイプである、「SV-02」、「V-02」、「V-02-L2」、「V-04」；エマルジョンタイプである、「E-01」、「E-02」；有機溶液タイプである、「V-01」、「V-03」、「V-07」、「V-09」；無溶剤タイプである、「V-05」；などが挙げられる。

そして、本発明においては、カルボジイミド化合物（B）としては、本発明の効果がより一層顕著になるという点より、エマルジョン（水性分散液）および水溶性カルボジイミド化合物が好ましく、水溶性カルボジイミドがよ

り好ましい。

[0040] 本発明の架橋性水性分散液中における、カルボジイミド化合物（B）の含有量は、（メタ）アクリレート系重合体（A）のラテックス中の固形分である、（メタ）アクリレート系重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.1～30重量部、より好ましくは0.5～20重量部、さらに好ましくは1～10重量部である。カルボジイミド化合物（B）の含有量が少なすぎると、耐水洗性および耐ドライクリーニング性の改善効果が得られなくなるおそれがあり、一方、カルボジイミド化合物（B）の含有量が多すぎると、不織布を構成する繊維同士の接合が不十分となるおそれがある。

[0041] 架橋性水性分散液の調製

本発明の架橋性水性分散液は、上述した（メタ）アクリレート系重合体（A）のラテックスと、カルボジイミド化合物（B）とを混合することにより、調製することができる。この場合における、混合方法としては特に限定されず、公知の方法を採用すればよい。

[0042] また、本発明の架橋性水性分散液には、必要に応じて、上記以外の配合剤、たとえば、耐水化剤、分散剤、粘度調整剤、pH調整剤、消泡剤、防腐剤などを配合してもよい。

[0043] 本発明の架橋性水性分散液の固形分濃度は、10～60重量%が好ましく、30～50重量%が特に好ましい。

また、本発明の架橋性水性分散液のpHは、6～10が好ましく、7.1～10が特に好ましい。

[0044] なお、本発明の架橋性水性分散液は、例えば、繊維加工、紙加工、塗料、接着剤、粘着剤、補強材などの分野において用いることができるが、繊維加工に用いることが好ましく、不織布製造用のバインダー（接着剤）として用いることが特に好ましい。

[0045] 不織布

本発明の不織布は、上述した本発明の架橋性水性分散液を、繊維に付着させることにより得られる不織布である。

本発明の不織布に用いる繊維は、特に限定されないが、例えば、絹、綿、麻等の天然繊維；ポリエステル、ポリアミド等の合成繊維；炭素繊維等が挙げられる。

不織布用バインダーとしての本発明の架橋性水性分散液の付着量は、出来上りの不織布に対して、通常15～50重量%（固形分）である。付着量が少ないと不織布の強度が低くなり場合があり、逆に多くしても不織布の強度は一定の値以上には高くなりにくい。

[0046] 本発明において、架橋性水性分散液を繊維に付着させる方法としては特に限定されないが、繊維を架橋性水性分散液に浸漬し、架橋性水性分散液が付着した繊維を得て、次いで乾燥させる方法や、繊維に、架橋性水性分散液を塗布し、乾燥する方法などが挙げられる。

[0047] また、繊維に、架橋性水性分散液を付着させた後、必要に応じて、好ましくは100～200℃にて加熱処理を行ってもよく、これにより、架橋性水性分散液を構成する各重合体粒子同士、および、重合体粒子と繊維とを熱融着させることができる。加熱処理は、たとえば、熱風や赤外線等を用いて行うことができる。

[0048] 本発明の不織布の用途としては、衣料部品（肩パッド、ジャンパーライナー）、靴（インソール、釣靴底）、マスク、シーツ類、抗菌マット、壁紙、自動車内装品（フロアマット、天井成型材、内張り布）などが挙げられる。

実施例

[0049] 以下、本発明を、さらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。なお、以下において、「部」は、特に断りのない限り重量基準である。また、試験、評価は下記によった。

[0050] ガラス転移温度（T_g）

得られた（メタ）アクレート系重合体のラテックスをガラスモールドに流延し、温度20℃、相対湿度65%の恒温恒湿室に48時間静置することにより乾燥を行い、厚さ0.3mmの乾燥フィルムを作製した。そして、得られた乾燥フィルムのガラス転移温度を、示差走査熱量計（セイコー電子工業

社製、SSC5200)を用いて、昇温速度5℃/分、測定温度範囲-100℃~+150℃の条件で測定した。

[0051] 乾燥強度

得られた架橋性水性分散液（または、（メタ）アクリレート系重合体のラテックス）をガラスモールドに流延し、温度20℃、相対湿度65%の恒温恒湿室に48時間静置することにより乾燥を行い、厚さ0.3mmの乾燥フィルムを作製した。そして、得られた乾燥フィルムを130℃で10分間熱処理した後、2号ダンベルの型で打ち抜くことで、乾燥試験片（フィルム状架橋体）を得た。次いで、JIS K6251に準拠して、得られた乾燥試験片を、テンシロン万能試験機（オリエンテック社製、RTC-1225A）を用いて、引張速度500mm/分で引っ張り、破断したときの引張強度（単位：MPa）を測定した。

[0052] 湿潤強度

上記乾燥強度の測定と同様にして、乾燥試験片を作製し、作製した乾燥試験片を、さらに、温度23℃の蒸留水中に、1時間浸漬した後、紙製フキンで余剰水を除去することで、湿潤試験片を得た。そして、湿潤試験片を用いた以外は、上記乾燥強度の測定と同様に、テンシロン万能試験機（オリエンテック社製、RTC-1225A）を用いて、引張速度500mm/分で引っ張り、破断したときの引張強度（単位：MPa）を測定した。なお、湿潤強度が高いほど、水洗時の強度低下に対する耐性に優れ、そのため、耐水洗性に優れた不織布を与えるものと判断することができる。

[0053] 膨潤度

上記乾燥強度の測定と同様にして、乾燥フィルムを作製した。そして、得られた乾燥フィルムを130℃で10分間熱処理した後、縦5mm、横5mmの大きさに細分して、測定用試料（フィルム状架橋体）とした。次いで、得られた測定用試料0.2gを、80メッシュのステンレス金網製の籠に入れ、籠に入れた状態にて、80mlのテトラヒドロフラン（THF）を入れたビーカー中に浸漬し、23℃で24時間静置し、次いで、取り出し、THF

で膨潤したフィルム（THF膨潤フィルム）の重量（W1）を測定した。次いで、THF膨潤フィルムを23℃の室内に1時間間静置した後、105℃で1時間加熱し、乾燥したフィルムの重量（W2）を測定した。そして、得られた重量（W1、W2）から、膨潤度を、下記式（1）にしたがって、算出した。

$$\text{膨潤度（単位：倍）} = W1 / W2 \quad (1)$$

なお、膨潤度が低いほど、有機溶剤を使用した際における膨潤性が低く、ドライクリーニングで用いられる有機溶剤に対する耐性に優れ、そのため、耐ドライクリーニング性に優れた不織布を与えるものと判断することができる。

[0054] 製造例 1

脱イオン水35部に、アクリル酸エチル65部、アクリル酸ブチル20部、メタクリル酸メチル11.5部、メタクリル酸3部、およびジビニルベンゼン0.5部からなる単量体混合物、ならびに、ラウリル硫酸ナトリウム0.3部を混合、攪拌して、単量体乳化物を得た。

[0055] 次いで、上記とは別に、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、および攪拌機を備えたガラス製反応容器を準備し、このガラス製反応容器に、脱イオン水70部を入れ、上記にて得られた単量体乳化物のうち、10重量%を添加して、次いで、温度を70℃に昇温させた。そして、70℃を維持した状態で、脱イオン水10部に溶解させた過硫酸アンモニウム0.5部を添加して、重合反応を開始した。重合反応開始後30分経過した時点で、上記にて得られた単量体乳化物の残り（90重量%）を、5時間かけて徐々に添加した。そして、添加終了後、反応容器を80℃に昇温し、さらに3時間攪拌を継続した後、冷却して反応を終了させ、（メタ）アクレート系重合体（A-1）のラテックスを得た。この時の重合転化率は98%以上であり、上記した方法にしたがって、得られた（メタ）アクレート系重合体（A-1）のガラス転移温度（T_g）を測定したところ、ガラス転移温度（T_g）は-4.7℃であった。また、得られた（メタ）アクレート系重合体（A-

1) の組成を分析したところ、(メタ) アクレート系重合体 (A-1) を構成する単量体単位の構成比率は、重合に用いた単量体混合物を構成する各単量体の構成比率とほぼ同様であった。

[0056] 製造例 2 ～ 8

重合に用いる単量体混合物の組成を、表 1 に示すとおりとした以外は、製造例 1 と同様にして、(メタ) アクレート系重合体 (A-2) ～ (A-8) のラテックスを得た。この時の重合転化率は、いずれも 98% 以上であり、また、得られた重合体 (A-2) ～ (A-8) のガラス転移温度 (T_g) は、表 1 に示すとおりであった。また、得られた (メタ) アクレート系重合体 (A-2) ～ (A-8) の組成を分析したところ、(メタ) アクレート系重合体 (A-2) ～ (A-8) を構成する単量体単位の構成比率は、重合に用いた単量体混合物を構成する各単量体の構成比率とほぼ同様であった。

[0057] [表 1]

表 1

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7	製造例 8
(メタ) アクレート系重合体の種類	(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-8)
単量体組成								
アクリル酸エチル (部)	65	65	65	65	65	65	20	26
アクリル酸ブチル (部)	20	20	20	20	20	20	67	26
メタクリル酸メチル (部)	11.5	11	11	10.5	7.5	12	9.5	44.5
メタクリル酸 (部)	3	3	3	3	3	3	3	3
ジビニルベンゼン (部)	0.5	1	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5
メタクリル酸グリシジル (部)			0.5	1	4			
重合体の種類ガラス転移温度 (°C)	-4.7	-4.2	-5.6	-5.1	-3.8	-6.3	-19.7	25.8

[0058] 実施例 1

製造例 1 で得られた (メタ) アクレート系重合体 (A-1) のラテックスの固形分 100 部に対して、カルボジイミド化合物 (B-1) (製品名「カルボジライト V-02-L2」、日清紡ケミカル社製、水溶性タイプ) 3.5 部を添加し、攪拌することで、架橋性水性分散液を得た。そして、得られた架橋性水性分散液を用いて、上記方法にしたがって、乾燥強度、湿潤強度および膨潤度の各測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0059] 実施例 2

カルボジイミド化合物（Ｂ－１）（製品名「カルボジライトＶ－０２－Ｌ２」、日清紡ケミカル社製、水溶性タイプ）３．５部の代わりに、カルボジイミド化合物（Ｂ－２）（製品名「カルボジライトＥ－０２」、日清紡ケミカル社製、エマルジョンタイプ）３．５部を使用した以外は、実施例１と同様にして、架橋性水性分散液を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0060] 実施例３～７

製造例１で得られた（メタ）アクレート系重合体（Ａ－１）のラテックスの代わりに、製造例２～５および７で得られた（メタ）アクレート系重合体（Ａ－２）～（Ａ－５）および（Ａ－７）のラテックスを、それぞれ使用した以外は（いずれも、使用量は、固形分換算で１００部）、実施例１と同様にして、架橋性水性分散液を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0061] 比較例１

製造例１で得られた（メタ）アクレート系重合体（Ａ－１）のラテックスの代わりに、製造例６で得られた（メタ）アクレート系重合体（Ａ－６）のラテックスを使用した以外は、実施例１と同様にして、架橋性水性分散液を得て、同様に評価を行った。結果を表２に示す。

[0062] 比較例２～８

カルボジイミド化合物（Ｂ－１）（製品名「カルボジライトＶ－０２－Ｌ２」、日清紡ケミカル社製、水溶性タイプ）を配合せず、製造例１～７で得られた（メタ）アクレート系重合体（Ａ－１）～（Ａ－７）のラテックスをそのまま用いて、上記方法にしたがって、乾燥強度、湿潤強度および膨潤度の各測定を行った。結果を表２に示す。

[0063] 比較例９

製造例１で得られた（メタ）アクレート系重合体（Ａ－１）のラテックスの代わりに、製造例８で得られた（メタ）アクレート系重合体（Ａ－８）のラテックスを使用した以外は、実施例１と同様にして、架橋性水性分散液を

得て、同様に評価を行った。結果を表2に示す。

[0064] [表2]

表 2

	実 施 例							比 較 例								
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
配合																
(メタ)アクリレート系重合体(A-1)のラテックス (部)	100	100							100							
(メタ)アクリレート系重合体(A-2)のラテックス (部)			100							100						
(メタ)アクリレート系重合体(A-3)のラテックス (部)				100							100					
(メタ)アクリレート系重合体(A-4)のラテックス (部)					100							100				
(メタ)アクリレート系重合体(A-5)のラテックス (部)						100							100			
(メタ)アクリレート系重合体(A-6)のラテックス (部)							100							100		
(メタ)アクリレート系重合体(A-7)のラテックス (部)								100							100	
(メタ)アクリレート系重合体(A-8)のラテックス (部)																100
カルボジイミド化合物(B-1) (水性タイプ)	3.5		3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5								3.5
カルボジイミド化合物(B-2) (エマルジョンタイプ)		3.5														
評価																
乾燥強度 (Mpa)	4.05	3.57	4.65	4.84	6.45	4.17	3.42	3.25	1.68	1.49	1.18	1.82	3.17	2.29	1.04	連続膜 得られず
湿潤強度 (Mpa)	2.66	2.17	3.12	3.54	4.55	3.79	2.06	1.82	0.81	0.99	0.73	1.33	2.33	0.75	0.71	連続膜 得られず
膨潤度 (倍)	26.2	29.7	24.5	18.8	15.9	11.1	20.1	35.1	53.8	51.4	38.1	32.5	33.1	70.2	52.1	30.2

* (メタ)アクリレート系重合体(A-1)~(A-6)のラテックスの配合量は、固形分換算の配合量

[0065] 表2に示すように、本発明所定の(メタ)アクリレート系重合体(A)のラテックスに、カルボジイミド化合物(B)を配合してなる架橋性水性分散液をフィルム化し、これを架橋して得られたフィルム状架橋体は、乾燥強度が高く、そのため、乾燥状態における引張強度に優れ、また、湿潤強度が高く、しかも、THFに対する膨潤度も低く、そのため、繊維に付着させて不織布とした場合に、優れた耐水洗性および耐ドライクリーニング性を実現可能なものであった(実施例1~7)。

[0066] 一方、(メタ)アクリレート系重合体のラテックスとして、架橋性単量体を共重合していないものを用いた場合には、カルボジイミド化合物を配合した場合でも、湿潤強度が低く、また、THFに対する膨潤度が高くなる結果となり、耐水洗性および耐ドライクリーニング性を実現できないものであった(比較例1)。

さらに、カルボジイミド化合物を配合しなかった場合には、いずれも、THFに対する膨潤度が高くなり、いずれも、耐ドライクリーニング性を実現できないものであり、また、(メタ)アクリレート系重合体のラテックスの種類によっては、湿潤強度も低く、耐水洗性も実現できないものであった(比較例2~8)。

さらに、(メタ)アクリレート系重合体のラテックスとして、ガラス転移温度(T_g)が25.8℃のものを用いた場合には、カルボジイミド化合物を配合した場合でも、乾燥強度や湿潤強度を評価可能な程度の連続した膜が得られず、耐水洗性も実現できないものであった(比較例9)。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル酸エステル単量体および架橋性単量体を含む単量体混合物を共重合してなり、ガラス転移温度 (T_g) が 10°C 以下である (メタ) アクレート系重合体 (A) のラテックスと、カルボジイミド化合物 (B) とを含有してなる架橋性水性分散液。
- [請求項2] 前記架橋性単量体として、ビニル基を 2 以上有する単量体およびエポキシ基を有する単量体を含有する請求項 1 に記載の架橋性水性分散液。
- [請求項3] 前記ビニル基を 2 以上有する単量体がジビニルベンゼンであり、前記エポキシ基を有する架橋性単量体が (メタ) アクリル酸グリシジルである請求項 2 に記載の架橋性水性分散液。
- [請求項4] 前記 (メタ) アクリル酸エステル単量体として、(メタ) アクリル酸エステル単量体の合計 100 重量部に対して、(メタ) アクリル酸メチルを 1～20 重量部、(メタ) アクリル酸エチルを 30～75 重量部、および (メタ) アクリル酸ブチルを 5～50 重量部含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の架橋性水性分散液。
- [請求項5] 前記 (メタ) アクレート系重合体 (A) のラテックスが、前記 (メタ) アクリル酸エステル単量体および前記架橋性単量体に加えて、酸性基含有単量体を含む単量体混合物を共重合してなるものである請求項 1～4 のいずれかに記載の架橋性水性分散液。
- [請求項6] 前記カルボジイミド化合物 (B) が、水溶性カルボジイミド化合物である請求項 1～5 のいずれかに記載の架橋性水性分散液。
- [請求項7] 前記 (メタ) アクレート系重合体 (A) のラテックス中の (メタ) アクレート系重合体 (A) 100 重量部に対する、前記カルボジイミド化合物 (B) の含有量が 0.1～30 重量部である請求項 1～6 のいずれかに記載の架橋性水性分散液。
- [請求項8] 請求項 1～7 のいずれかに記載の架橋性水性分散液を、繊維に付着させてなる不織布。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M15/263(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)i, C09J133/08(2006.01)i, C09J133/10(2006.01)i, D04H1/587(2012.01)i, D06M13/322(2006.01)i, D06M15/273(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)

D06M13/00-15/715, D04H1/00-18/04, C08K5/29, C08L33/04, C09J133/08, C09J133/10

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2005-213308 A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 11 August 2005 (11.08.2005), claims; paragraphs [0011], [0019], [0023], [0027], [0028], [0035], [0036], [0112] (Family: none)	1-3, 5-8 4
X A	JP 2002-69854 A (Hiraoka & Co., Ltd.), 08 March 2002 (08.03.2002), claims; paragraphs [0008], [0011] to [0013], [0020] (Family: none)	1, 5, 7, 8 2-4, 6

☒ 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
05 September, 2014 (05.09.14)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2014 (22.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066795

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-84709 A (Chuo Rika Kogyo Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), claims; paragraphs [0011], [0015], [0016], [0027], [0028], [0030] (Family: none)	1, 5-8 2-4
A	JP 2003-166175 A (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 13 June 2003 (13.06.2003), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. D06M15/263(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08L33/04(2006.01)i, C09J133/08(2006.01)i, C09J133/10(2006.01)i, D04H1/587(2012.01)i, D06M13/322(2006.01)i, D06M15/273(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. D06M13/00-15/715, D04H1/00-18/04, C08K5/29, C08L33/04, C09J133/08, C09J133/10

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 A	JP 2005-213308 A（日本カーバイド工業株式会社）2005. 08. 11, 特許請求の範囲、段落【0011】、【0019】、【0023】、【0027】、【0028】、 【0035】、【0036】、【0112】（ファミリーなし）	1-3, 5-8 4
X A	JP 2002-69854 A（平岡織染株式会社）2002. 03. 08, 特許請求の範囲、【0008】、【0011】 - 【0013】、【0020】 （ファミリーなし）	1, 5, 7, 8 2-4, 6

☒ 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

0 5 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

相田 元

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

4 S

3 6 4 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 A	JP 2009-84709 A (中央理化工業株式会社) 2009. 04. 23, 特許請求の範囲、段落【0011】、【0015】、【0016】、【0027】、【0028】、 【0030】 (ファミリーなし)	1, 5-8 2-4
A	JP 2003-166175 A (日本カーバイド工業株式会社) 2003. 06. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-8