

(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  
2013年12月19日(19.12.2013)



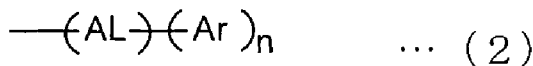
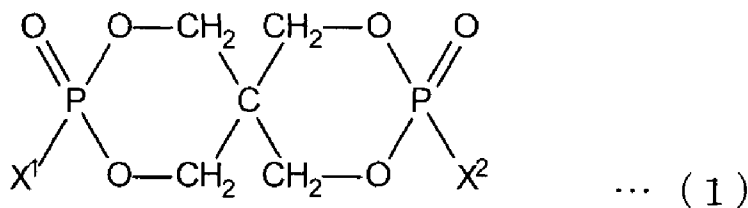
(10) 国際公開番号  
WO 2013/187492 A1

- (51) 国際特許分類:  
D06N 3/00 (2006.01) C08K 5/5357 (2006.01)  
C07F 9/6574 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/066412
- (22) 国際出願日: 2013年6月7日(07.06.2013)
- (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 2012-131646 2012年6月11日(11.06.2012) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP). 丸菱油化学工業株式会社 (MARUBISHI OIL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300004 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目4番16号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山中 克浩 (YAMANAKA Katsuhiko); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 武田 強 (TAKEDA Tsuyoshi); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 帝人株式会社内 Tokyo (JP). 近藤 邦晃 (KONDO Kuniaki); 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町二丁目11番 丸菱油化学工業株式会社内 Osaka (JP). 春吉 真樹 (HARUYOSHI Masaki); 〒5950075 大阪府泉大津市臨海町二丁目11番 丸菱油化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル 大島特許事務所 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, 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, 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), ユーロシヤ (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).

[続葉有]

(54) Title: FLAME-RETARDANT SYNTHETIC LEATHER

(54) 発明の名称: 難燃性合成皮革



(57) Abstract: The present invention provides a flame-retardant synthetic leather having high flame retardancy and excellent physical properties (light resistance, heat resistance, and hand). A flame-retardant synthetic leather containing an organophosphorus compound (component A) expressed by formula (1) (X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup>, which may be the same or different, are an aromatic substituted alkyl group as expressed in formula (2) (AL is a branched or straight C<sub>1-5</sub> aliphatic hydrocarbon group; Ar is a phenyl group, naphthyl group, or anthryl group optionally having a substituent group; n is an integer of 1-3; and Ar may bond with any carbon atom in AL)).

(57) 要約: 本発明は、高度な難燃性および良好な物性(耐光性、耐熱性、風合い)を有する難燃性合成皮革を提供する。下記式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含む難燃性合成皮革。(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一もしくは異なり、下記式(2)で表される芳香族置換アルキル基である。)(式中、ALは炭素数1~5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、Arは置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。nは1~3の整数を示し、ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。)

WO 2013/187492 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

## 難燃性合成皮革

## 5 技術分野

本発明は、高度な難燃性および良好な物性を有する合成皮革に関する。

## 背景技術

近年、天然皮革の代わりとして、自動車、鉄道用内装材や建築物、家具用等インテリア資材等幅広い分野で合成皮革が使用されている。自動車等車両用内装材や家具用等表皮材に用いられる合成皮革は、風合いが柔らかく、柔軟性があり、機械的強度や耐久性が求められている。これらは燃焼しやすいという欠点があるため、難燃性能が要求されている。例えば、自動車内装材ではFMVSS-302やJIS-D-1201、鉄道用内装材では鉄道車両用非金属材料試験法・45度エチルアルコール法、壁装材ではJIS-A-1321等があり、これらの規格に合格する高い難燃性が求められている。

合成皮革は、織物や編物、不織布等の繊維基材にポリウレタンやポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等の表皮樹脂層を積層して形成される。また、繊維基材と表皮樹脂層との間に接着層を介する場合もある。

合成皮革の難燃化は、繊維基材、表皮樹脂層および接着層のうち少なくとも1つ以上を難燃化する方法が報告されており、使用される難燃剤としては、ハロゲン系化合物またはハロゲン系化合物と酸価アンチモンの併用処方が有効である。しかしながら、近年、環境保全、燃焼時の発生ガスの有害性の点から、ハロゲン系難燃剤を使用しない難燃化の要望が増えてきている。非ハロゲン系難燃剤としては、リン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモン、硫酸アンモニウム、硼砂、ほう酸、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、リン酸エステルなど数多くの難燃剤が知られている（特許文献1～4等）。

しかし、難燃効果を出すのに必要な量を添加すると、水溶性難燃剤では、合成

樹脂エマルジョンや溶液の増粘、破壊（ガムアップ）が生じたり、樹脂の皮膜強度低下、耐熱性の低下、風合いの低下等の問題がある。また、非ハロゲン系で比較的防炎効果のあるポリリン酸アンモニウムは水への溶解性があることから、耐水性が求められる条件では、水への溶出が発生し製品の物性面、難燃性で問題が生じる。さらに、改良された樹脂等でカプセル化したポリリン酸アンモニウムでも耐水性は十分ではない。このため、ハロゲン系防炎剤を使用せずに、リン系難燃剤を使用して十分な難燃性及び諸物性を有した合成皮革は提供されていない。

（特許文献1）特開平01-260072号公報

（特許文献2）特開2005-015942号公報

10 （特許文献3）特開2009-019304号公報

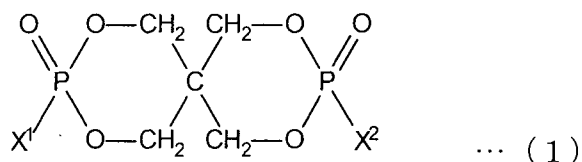
（特許文献4）特開2009-209489号公報

#### 発明の開示

本発明の目的は、高度な難燃性および良好な物性（耐光性、耐熱性、風合い）を有する難燃性合成皮革を提供することにある。

本発明者らは、これらの問題を解決するため、鋭意研究を行った結果、水に不溶ないし難溶性の下記式（1）で表される有機リン化合物（A成分）が合成皮革用難燃加工剤として、高度な難燃性および良好な物性（耐光性、耐熱性、風合い）を有することを見出した。

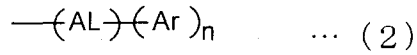
20 すなわち、本発明は、下記式（1）で表される有機リン化合物（A成分）を含む難燃性合成皮革である。



25

（式中、 $X^1$ 、 $X^2$ は同一もしくは異なり、下記式（2）で表される芳香族置換

アルキル基である。)



- 5 (式中、ALは炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、Arは置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。nは1～3の整数を示し、ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。)

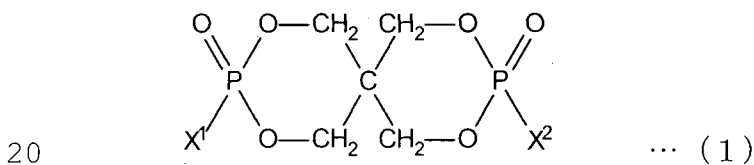
10 また本発明は、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を合成皮革の難燃剤として使用する方法を包含する。また本発明は、合成皮革の難燃性を向上させる方法であって、合成皮革中に、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含有させることを特徴とする方法を包含する。

発明を実施するための最良の形態

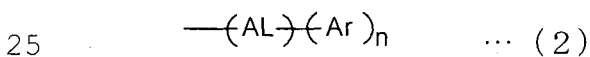
- 15 以下、本発明の難燃性合成皮革について詳細に説明する。

[有機リン化合物(A成分)]

本発明において、有機リン化合物(A成分)は、下記式(1)で表される化合物である。



(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一もしくは異なり、下記式(2)で表される芳香族置換アルキル基である。)



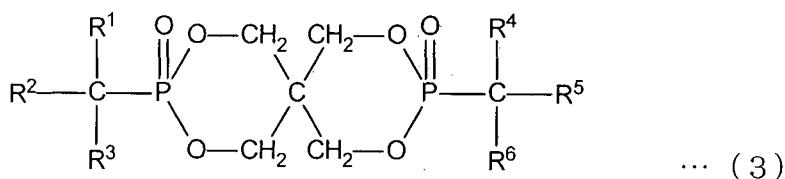
式中、ALは炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基としてアルカンジイル基、アルカントリイル基、アルカンテトライル基等が挙げられる。

具体的には、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、イソプロピルジイル基、ブチレン基、ペンチレン基等の炭素数1～5のアルキレン基が挙げられる。また、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基等の炭素数1～5のアルカントリイル基が挙げられる。また、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基等の炭素数1～5のアルカンテトライル基が挙げられる。

Arは置換基を有しても良い、フェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。nは1～3の整数である。

有機リン化合物（A成分）として下記式（3）で表される化合物が好ましい。



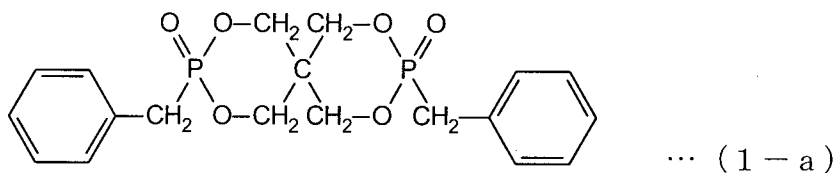
式中、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>は同一または異なってもよく、置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～5のアルキル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子等が挙げられる。

R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>は同一または異なってもよく、水素原子、炭素数1～4の分岐状または直鎖状のアルキル基、置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基から選択される置換基である。炭素数1～4のアル



本発明ではA成分の他に、A成分以外の難燃剤、および／またはその他添加剤を、A成分の使用割合の低減、合成皮革の難燃性の改善、合成皮革の物理的性質の改良、合成皮革の化学的性質の向上またはその他の目的のために当然配合することができる。これらの他の配合成分については後に具体的に説明する。

- 5 本発明の合成皮革用難燃加工剤としての有機リン化合物（A成分）は、前記式（1）で表されるが、最も好ましい代表的化合物は下記式（1-a）で示される化合物である。



10

- 上記式（1）で表される有機リン化合物（A成分）は非ハロゲン系難燃剤で一般的に使用されるポリリン酸アンモニウム、カプセル化されたポリリン酸アンモニウムと比較して水に対する溶解度が極めて低いことから、耐水性をもった難燃性を付与することができる。80℃温水への溶解度は、式（1-a）の有機リン化合物が0.5%以下、ポリリン酸アンモニウムが80.8%、シリカコートポリリン酸アンモニウムが12.8%である。
- 15

次に本発明における有機リン化合物（A成分）の合成法について説明する。A成分は、以下に説明する方法以外の方法によって製造されたものであってもよい。

- A成分は例えばペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、続いて酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属化合物により処理し、次いでアラルキルハライドを反応させることにより得られる。
- 20

- また、ペンタエリスリトールにアラルキルホスホン酸ジクロリドを反応させる方法や、ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させることによって得られた化合物にアラルキルアルコールを反応させ、次いで高温でArbuzov転移を行う方法により得ることもできる。後者の反応は、例えば米国特許第3,141,032号明細書、特開昭54-157156号公報、特開昭53-39698号
- 25



公報に開示されている。

A成分の具体的合成法を以下説明するが、この合成法は単に説明のためであって、本発明において使用されるA成分は、これら合成法のみならず、その改変およびその他の合成法で合成されたものであってもよい。より具体的な合成法は後述する調製例に説明される。

(I) A成分中の前記(1-a)の有機リン化合物；

ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、次いでターシャリーブタノールにより酸化させた反応物を、ナトリウムメトキシドにより処理し、ベンジルブロマイドを反応させることにより得ることができる。

10 また別法としては、ペンタエリスリトールに三塩化リンを反応させ、得られた生成物とベンジルアルコールの反応生成物を触媒共存下で加熱処理することにより得られる。

前述したA成分は、その酸価が0.7 mg KOH/g以下、好ましくは0.5 mg KOH/g以下であるものが使用される。酸価がこの範囲のA成分を使用することにより、難燃性、色相および熱安定性に優れた難燃性合成皮革が得られる。A成分は、その酸価が0.4 mg KOH/g以下のものが最も好ましい。ここで酸価とは、サンプル(A成分)1g中の酸成分を中和するのに必要なKOHの量(mg)を意味する。

さらに、A成分は、そのHPLC純度が、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%であるものが使用される。かかる高純度のものは合成皮革の難燃性、色相および熱安定性に優れ好ましい。ここでA成分のHPLC純度の測定は、以下の方法を用いることにより効果的に測定が可能となる。

25 カラムは野村化学(株)製Develosil ODS-7 300mm×4mmφを用い、カラム温度は40℃とした。溶媒としてはアセトニトリルと水の6:4(容量比)の混合溶液を用い、5μlを注入した。検出器はUV-260nmを用いた。

A成分中の不純物を除去する方法としては、特に限定されるものではないが、水、メタノール等の溶剤でリパルプ洗浄(溶剤で洗浄、ろ過を数回繰り返す)を

行う方法が最も効果的で、且つコスト的にも有利である。

さらに、A成分の平均粒径は5～100 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは10～50 $\mu\text{m}$ である。

#### [合成皮革]

- 5 合成皮革は、通常少なくとも繊維基材および表皮樹脂層を含む構成からなる。また、所望により繊維基材と表皮樹脂層とを接着するための接着層を有する構成からなる。

本発明においては、合成皮革は、上記基材および上記層の少なくとも1つに式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含む。すなわち、合成皮革は、繊維基材および表皮樹脂層を含む構成からなり、繊維基材および/または表皮樹脂層に式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含むことが好ましい。また合成皮革は、繊維基材、接着層および表皮樹脂層を含む構成からなり、繊維基材、接着層および表皮樹脂層からなる群より選ばれる少なくとも1つに、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含むことが好ましい。

#### 15 (繊維基材)

繊維基材としては、織物や編物、不織布等が用いられる。繊維素材の種類は、ポリエステル、ポリアミド、ナイロン、アクリロニトリル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、綿、麻等のセルロース系繊維、あるいは羊毛、絹、羽毛等の動物性繊維が単独又は複合状態で用いられる。また、繊維基材は起毛面を有していてもよく、保護層(耐摩耗層)を有していてもよい。

繊維基材に有機リン化合物(A成分)を含ませる場合、有機リン化合物(A成分)を繊維基材中に含ませてもよく、また繊維基材上に皮膜形成させてもよい。

繊維基材上に皮膜形成させる方法としては、有機リン化合物(A成分)を水、有機溶剤または樹脂溶液、樹脂エマルジョン、ラテックス等の分散剤に混合、分散させて難燃加工剤を調製する方法が好ましい。また、必要に応じて界面活性剤、安定化剤、他の難燃剤等を使用することができる。この際、分散剤100重量部に対する有機リン化合物(A成分)の混合割合は好ましくは5～300重量部、より好ましくは10～200重量部、特に好ましくは20～100重量部である。

有機リン化合物（A成分）が上記範囲であると、難燃効果が十分であり、樹脂の皮膜形成が良好で、合成皮革の品質に優れる。

そして、得られた難燃加工剤を繊維基材に付着させて繊維基材を難燃加工する。加工法としては特に限定されるものではなく、従来より行われている浸漬法、吹き付け（スプレー等）による加工、はけ塗り、ナイフコート等のコーティング法  
5 が一般に用いられる。

繊維基材に対する有機リン化合物（A成分）の含有量は、繊維基材100重量部に対して、有機リン化合物（A成分）を好ましくは1～300重量部、より好ましくは5～200重量部、さらに好ましくは10～100重量部含むことが望ましい。上記範囲であると、得られる合成皮革は高度な難燃性および良好な物性  
10 （耐光性、耐熱性、風合い）を有するため好ましい。

（表皮樹脂層）

表皮樹脂層に用いられる樹脂としては、例えばポリウレタン（ポリエステル系、ポリアーテル系、ポリカーボネート系、ラクトン系）、ポリエステル、ポリアク  
15 リル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルとビニル系モノマーあるいはオレフィン系モノマーとの共重合物、その他オレフィン系モノマー、ビニル系モノマーの重合物、共重物、又はこれらの混合物、ポリ酢酸ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合物、SBR（スチレンブタジエンラバー）、塩化ビニル、塩化ビニリデン等やこれらの内の2種以  
20 上を混合したものが挙げられる。

特に表皮樹脂層に使用される樹脂としては、風合いや耐久性の面からポリカーボネート系のポリウレタンを使用することが好ましい。

なお、表皮樹脂層は1層構造または2層以上の多層構造から形成されていてもよい。

表皮樹脂層に有機リン化合物（A成分）を含ませる場合、表皮樹脂に対する有機リン化合物（A成分）の含有量は、表皮樹脂層（固形分）100重量部に対して、有機リン化合物（A成分）を好ましくは1～300重量部、より好ましくは5～250重量部、さらに好ましくは10～200重量部含むことが望ましい。  
25

上記範囲であると、得られる合成皮革は高度な難燃性および良好な物性（耐光性、耐熱性、風合い）を有するため好ましい。

表皮樹脂の厚さは10～500 μmであることが好ましく、20～300 μmであることがより好ましい。厚さが上記範囲であると、合成皮革の風合いが良好となり好ましい。

#### (接着層)

本発明の難燃性合成皮革において、繊維基材と表皮樹脂層とを接着するための接着層を有することが好ましい。

接着剤としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体系エマルジョン、ポリ塩化ビニルペースト、ポリウレタン接着剤、エポキシ系接着剤などが用いられる。この接着剤は、基布面に塗布しても、また樹脂シート面に塗布してもよい。

接着層を構成する樹脂としては、ウレタン樹脂が好ましい。ウレタン樹脂としては、一般的に接着剤として使用されているウレタン樹脂を用いて得られるものであってよい。かかる接着剤の種類としては、溶剤を乾燥せずに繊維基材と表皮樹脂層とを貼り合わせるウェットラミネート用のものと、溶剤を乾燥させた後、繊維基材と表皮樹脂層とを貼り合わせるドライラミネート用のものがあるがそのいずれでも良い。

ウレタン樹脂としては、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系等や、それらの混合系等であってよく、例えば、平均分子量500～2500程度のポリマージオール、例えばポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステル・エーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどから選ばれた少なくとも1種類のジオールと、有機ポリイソシアネート、例えば芳香族ジイソシアネート、芳香族トリイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなどから選ばれた少なくとも1種類以上の有機ポリイソシアネートとから得られる平均分子量10000～40000程度のものであって、ウレタン樹脂として、固形分40～70質量%の溶液として市販されているものが利用できる。特にポリエステル系のウレタン樹脂が好ましい。

また、工程負荷の軽減や合成皮革の物性向上のために、ウレタン硬化剤やウレ

タン化触媒を用いることができる。

接着層に有機リン化合物（A成分）を含ませる場合、接着層に対する有機リン化合物（A成分）の含有量は、接着層（固形分）100重量部に対して、有機リン化合物（A成分）を好ましくは1～300重量部、より好ましくは5～250重量部、さらに好ましくは10～200重量部含むことが望ましい。上記範囲であると、得られる合成皮革は高度な難燃性および良好な物性（耐光性、耐熱性、風合い）を有するため好ましい。

接着層の厚さは10～500 $\mu$ mであることが好ましく、20～300 $\mu$ mであることがより好ましい。厚さが上記範囲であると、耐摩耗性が良好となり、且つ合成皮革の風合いが良好となり好ましい。

（他の難燃剤、他の添加剤）

本発明において、有機リン化合物（A成分）以外の難燃剤（以下、併用難燃剤と称する）を併用して用いることができる。

併用難燃剤としては特に限定されるものではないが、具体例としては、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、膨張性黒鉛、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、ポリリン酸アンモニウム、赤リン等の無機系併用難燃剤、メラミン、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレート、リン酸エステル系化合物等の有機系併用難燃剤等が挙げられる。併用難燃剤としては1種または2種以上を混合して用いても良い。

前記併用難燃剤としてのリン酸エステル系化合物の例としてはトリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルジ2,6-キシレニルホスフェート、イソプロピルフェニルホスフェート、tert-ブチルフェニルホスフェート、ビフェニルジフェニルホスフェート、ナフチルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（トリブロモネオペンチル）ホスフェート等が挙げ

られる。

併用難燃剤のなかでも、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレートが特に好ましい。

併用難燃剤の配合量は、有機リン化合物（A成分）100重量部に対して、1  
5 ～200重量部が好ましく、3～100重量部がより好ましく、5～50重量部  
がさらに好ましい。

また、本発明の難燃性合成皮革には、必要に応じて防菌・防虫剤、帯電防止剤、  
滑剤、耐光性向上剤、耐熱性向上剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水剤、架橋  
10 剤、可塑剤、着色剤、消泡剤、難燃助剤などの各種補助剤、分散剤や浸透剤等の  
界面活性剤、増粘剤等の安定化剤、クレー、タルク、マイカ、膨張性黒鉛、ワラ  
ストナイト、カオリン、モンモリロナイト、ベントナイト、セピオライト、ゾノ  
トライト、シリカ等の充填剤を添加してもよい。

（難燃性合成皮革の製法）

本発明の難燃性合成皮革の製造方法は特に限定されるものでなく、湿式法ある  
15 いは乾式法のいずれの製造法で製造されても良い。

ここでいう湿式法とは、繊維基材上に溶剤に所定の濃度に溶解させた表皮用の  
樹脂をコーティングし、貧溶媒を含む凝固浴中で固化させるとともに該樹脂層中  
にスポンジ状に多くの微細な連通孔を生ぜしめ、その後水洗及び乾燥工程を経て  
製品とする方法である。

20 また乾式法とは繊維基材の上に溶剤に所定の濃度に溶解した表皮用の樹脂を公  
知のコーティング方法により塗布し、乾燥機にて溶剤を揮散させて固化させるダ  
イレクトコーティング法、または離型紙上に表皮用の樹脂を同じく公知のコーテ  
ィング法によって塗布、乾燥し表皮樹脂層を形成させる。ここでいう離型紙とし  
ては、シリコンタイプ、ポリプロピレンタイプ等があり、表面処理形状もフラ  
25 ットタイプ、エナメルタイプ、マットタイプ、エンボスタイプ等があるが、限定  
されるものではない。次いでこの表皮樹脂層上にポリウレタン樹脂系接着剤を公  
知のコーティング方法によって塗布し、繊維基材と熱圧着で貼り合わせ乾燥して  
製品とするラミネート法がある。

具体的には、以下の方法により製造することができる。

離型紙上に表皮樹脂（例えばポリウレタン樹脂）を含む組成物を塗布し、必要により、熱処理、エージング処理して表皮樹脂層を形成する。次いで、表皮樹脂層表面に加熱溶融状態にある接着剤（例えばホットメルトポリウレタン）を含む組成物を塗布し、該プレポリマー組成物が粘調性を有する状態のうちに、繊維基材に貼り合わせ、室温まで冷却し、エージング処理して接着層を形成する。最後に離型紙を剥離する。

表皮樹脂組成物としては、表皮用樹脂エマルジョンまたは表皮用樹脂溶解液に有機リン化合物（A成分）を添加し、その他必要に応じて架橋剤、顔料等を添加した後均一分散して作製した加工液を使用することが好ましい。

表皮樹脂組成物（加工液）を離型紙上に塗布する方法としては、従来公知の種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。例えば、リバースロールコーター、スプレーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、ナイフコーター、コンマコーター、T-ダイコーターなどの装置を用いた方法を挙げることができる。なかでも、均一な薄膜層の形成が可能であるという点で、ナイフコーターまたはコンマコーターによる塗布が好ましい。

また、接着剤を含む組成物としては、接着層用樹脂エマルジョンまたは接着層用樹脂溶解液に有機リン化合物（A成分）を添加し、その他必要に応じて架橋剤等を添加した後均一分散して作製した加工液を使用することが好ましい。接着剤を含む組成物（加工液）を表皮樹脂層に塗布する方法としては、上述したような従来公知の種々の方法を採用することができる。

#### （合成皮革の用途）

本発明の合成皮革は、自動車などの車両内装（座席、ヘッドレスト、トノカバー、サンバイザー、天井など）、室内の内装材、二輪車のサドルの表皮材、家具（椅子、ソファなど）の表皮材、バッグなど袋物の素材などに好適に用いられる。

本発明は、式（1）で表される有機リン化合物（A成分）を合成皮革の難燃剤

として使用する方法を包含する。

また本発明は、合成皮革の難燃性を向上させる方法であって、合成皮革中に、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含有させることを特徴とする方法を包含する。

- 5      また本発明は、合成皮革の難燃性を向上させる方法であって、合成皮革中の維基材、接着層および表皮樹脂層からなる群より選ばれる少なくとも1つに、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含有させることを特徴とする方法を包含する。

## 10 実施例

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明の技術的範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、部および%は重量部および重量%を意味し、評価は下記の方法で行った。

### (1) 難燃性1

- 15      FMVSS-302に準拠し、難燃性の評価を行った。評価に当たっては、FMVSS-302に規定される、標線を越えてからの燃焼距離、標線を越えてからの燃焼時間、標線を越えてからの燃焼速度をそれぞれ3回測定した。不燃は標線以下で自己消火したことを示す。なお、燃焼速度が10cm/分を越えるものは不合格である。

### 20 (2) 難燃性2

消防法45度エアーマックスバーナー金網法により、炭化長を測定した。燃焼試験試料は温水浸漬(50±2℃×30分間)後、乾燥して燃焼試験を行った。炭化長は最大値7cm以下、平均値5cm以下であれば難燃性が合格である。

### (3) 耐光性

- 25      耐光性はフェードメーターを用い、83℃×200時間照射後の変色の度合いを判定した(JIS-L0842、カーボンアーク燈法;変褪色の程度をJIS変褪色用ブルースケールで判定した等級;等級の数値が大きいほど耐光性に優れることを示す)。



## (4) 耐熱性

耐熱性はギヤオープン乾燥機中で150℃×60分処理した後の変色の度合いを調べた。変色なしを○、変色ありを△で表した。

## (5) 風合い

5 風合いは手で触れた感触で判定した。

## (6) 酸価

JIS-K-3504に準拠して測定を実施した。

調製例1；2，4，8，10-テトラオキサー3，9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカン，3，9-ジベンジル-3，9-ジオキサイド (FR-1) の調  
10 製

攪拌機、温度計、コンデンサーを有する反応容器に、3，9-ジベンジロキシ-2，4，8，10-テトラオキサー3，9-ジホスファスピロ [5.5] ウンデカン22.55 g (0.055モル)、ベンジルブロマイド19.01 g (0.11モル) およびキシレン33.54 g (0.32モル) を充填し、室温下攪拌  
15 しながら、乾燥窒素をフローさせた。次いでオイルバスで加熱を開始し、還流温度(約130℃)で4時間加熱、攪拌した。

加熱終了後、室温まで放冷し、キシレン20 mLを加え、さらに30分攪拌した。析出した結晶をろ過により分離し、キシレン20 mLで2回洗浄した。得られた粗精製物とメタノール40 mLをコンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に  
20 入れ、約2時間還流した。室温まで冷却後、結晶をろ過により分離し、メタノール20 mLで洗浄した後、得られたろ取物を120℃、 $1.33 \times 10^2$  Paで19時間乾燥し、白色の鱗片状結晶を得た。

生成物は質量スペクトル分析、 $^1\text{H}$ 、 $^{31}\text{P}$ 核磁気共鳴スペクトル分析および元素分析でビスベンジルペンタエリスリトールジホスホネートであることを確認した。収量は20.60 g、収率は91%、 $^{31}\text{P}$ NMR純度は99%であった。  
25 また、本文記載の方法で測定したHPLC純度は99%であった。酸価は0.05 mg KOH/gであった。

$^1\text{H}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz):  $\delta$  7.2-7.4 (m, 10

H), 4. 1-4. 5 (m, 8H), 3. 5 (d, 4H)、<sup>31</sup>P-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 120MHz): δ 23. 1 (S)、融点: 257°C、平均粒径: 30 μm

実施例で用いる有機リン化合物 (A成分) は、調製例1で合成した2, 4, 8, 5 10-テトラオキサ-3, 9-ジホスファスピロ [5, 5] ウンデカン, 3, 9-ジベンジル-3, 9-ジオキサイド {式 (1-a) のリン系化合物 (以下FR-1と称する)} を用いた。

#### 実施例1

本実施例では表皮樹脂層に難燃剤を添加した。

10 <処理液1> (表皮樹脂層用加工液)

・ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂 (固形分30%、溶媒DMF) 100部

・MEK 50部

・顔料 (カーボンブラック) 12部

15 ・FR-1 (難燃剤) 20部

・架橋剤 2部

処理液1の配合で調整した表皮樹脂層用加工液を離型紙にドクターナイフ方式で厚さ0. 1mm (乾燥後) になるようコーティングし、乾燥機にて100°Cで2分間熱処理した。

20 <処理液2> (接着層用加工液)

・エステル系ポリウレタン樹脂 (固形分50%、溶媒DMF) 100部

・ウレタン硬化剤 10部

・ウレタン硬化触媒 1部

・顔料 (カーボンブラック) 5部

25 続いて処理液2の配合で調整した接着層用加工液を離型紙上の表皮樹脂層上にドクターナイフ方式で厚さ0. 1mm (乾燥後) になるようコーティングし、ポリエステル織物布 (目付: 200g/m<sup>2</sup>) を貼り合せ、マンゲルでプレス (4kg/m<sup>2</sup>) したものを60°Cで24時間以上エージングし、難燃性合成皮革を

得た。

比較例 1

表皮樹脂層に難燃剤を含有させず、それ以外は実施例 1 と同様にして合成皮革を得た。

5 比較例 2

表皮樹脂層の難燃剤を FR-1 の代わりにデカブロモジフェニルエーテル 20 部を用い、それ以外は実施例 1 と同様にして合成皮革を得た。

比較例 3

10 表皮樹脂層の難燃剤を FR-1 の代わりにトリスジクロロプロピルホスフェート 20 部を用い、それ以外は実施例 1 と同様にして合成皮革を得た。

(試験結果)：難燃性（難燃性 1 の評価）については表 1、物性については表 2 に示す。

表 1

試料名	防炎性試験(FMVSS-302)								
	n=1			n=2			n=3		
	距離 (mm)	時間 (sec)	速度 (cm/min)	距離 (mm)	時間 (sec)	速度 (cm/min)	距離 (mm)	時間 (sec)	速度 (cm/min)
実施例 1	0	0	不燃	0	0	不燃	0	0	不燃
比較例 1	270	119	13.6	270	103	15.7	270	132	12.3
比較例 2	0	0	不燃	0	0	不燃	0	0	不燃
比較例 3	142	168	5.1	162	198	4.9	172	173	6.0

表 2

試料名	耐光性	耐熱性	風合い
実施例 1	4~5級	○	良好
比較例 1	4~5級	○	良好
比較例 2	4級	○	少し硬い
比較例 3	3~4級	△	少しタックあり

20 実施例 2

本実施例では表皮樹脂層及び接着層に難燃剤を添加した。

<処理液 3> (表皮樹脂層用加工液)

- ・ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂 (固形分 30%、溶媒 DMF) 100

部

- ・MEK 50部
- ・顔料（カーボンブラック） 12部
- ・FR-1（難燃剤） 30部
- 5 ・架橋剤 2部

処理液3の配合で調整した表皮樹脂層用加工液を離型紙にドクターナイフ方式で厚さ0.1mm（乾燥後）になるようコーティングし、乾燥機にて100℃で2分間熱処理した。

<処理液4>（接着層用加工液）

- 10 ・エステル系ポリウレタン樹脂（固形分50%、溶媒DMF） 100部
- ・ウレタン硬化剤 10部
- ・ウレタン硬化触媒 1部
- ・顔料（カーボンブラック） 5部
- ・FR-1（難燃剤） 30部

- 15 続いて処理液4の配合で調整した接着層用加工液を離型紙上の表皮樹脂層上にドクターナイフ方式で厚さ0.1mm（乾燥後）になるようコーティングし、ポリエステルジャージ布（目付：150g/m<sup>2</sup>）を貼り合せ、マンゲルでプレス（4kg/m<sup>2</sup>）したものを60℃で24時間以上エージングし、難燃性合成皮革を得た。

#### 20 比較例4

表皮樹脂層及び接着層に難燃剤を含有させず、それ以外は実施例2と同様にして合成皮革を得た。

#### 比較例5

- 25 表皮樹脂層及び接着層の難燃剤をFR-1の代わりにデカブロモジフェニルエーテル30部を用い、それ以外は実施例2と同様にして合成皮革を得た。

#### 比較例6

表皮樹脂層及び接着層の難燃剤をFR-1の代わりにポリリン酸アンモニウム30部を用い、それ以外は実施例2と同様にして合成皮革を得た。

(試験結果)：防炎性（難燃性2の評価）については表3、物性については表4に示す。

表3

試料名	消防法45度エアミックスバーナー金網法試験		
	炭化長(cm)		
	n=1	n=2	n=3
実施例2	3.8	4.2	3.9
比較例4	∞	∞	∞
比較例5	4.0	4.1	4.2
比較例6	∞	∞	∞

5

表4

試料名	耐光性	耐熱性	風合い
実施例2	4~5級	○	良好
比較例4	4~5級	○	良好
比較例5	3~4級	○	良好
比較例6	4級	○	少し硬い

10 実施例3

本実施例では繊維基材に難燃剤を付与した。

先ず、繊維基材を難燃加工した。

処理液（繊維基材用難燃加工液）：エステル系ポリウレタン樹脂（固形分50%、溶媒水）100部へ界面活性剤（分散剤）10部、水40部加えた液に対し、攪拌しながらFR-1（難燃剤）50部を添加し調整した。

15

前記繊維基材用加工液でポリエステル織物布（目付：200g/m<sup>2</sup>）をパディング処理（絞り率80%）後、80℃で5分間乾燥し、次いで150℃で1分間熱処理を行い、難燃加工した繊維基材を得た。

<処理液5>（表皮樹脂層用加工液）

20 ・ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂（固形分30%、溶媒DMF）100部

・MEK 50部

・顔料（カーボンブラック） 12部

・架橋剤

2部

処理液5の配合で調整した表皮樹脂層用加工液を離型紙にドクターナイフ方式で厚さ0.1mm(乾燥後)になるようコーティングし、乾燥機にて100℃で2分間熱処理した。

5 <処理液6> (接着層用加工液)

- ・エステル系ポリウレタン樹脂 (固形分50%、溶媒DMF) 100部
- ・ウレタン硬化剤 10部
- ・ウレタン硬化触媒 1部
- ・顔料 (カーボンブラック) 5部

10 続いて処理液6の配合で調整した接着層用加工液を離型紙上の表皮樹脂層上にドクターナイフ方式で厚さ0.1mm(乾燥後)になるようコーティングし、難燃加工した繊維基材を貼り合せ、マングルでプレス(4kg/m<sup>2</sup>)したものを60℃で24時間以上エージングし、難燃性合成皮革を得た。

比較例7

15 繊維基材に難燃剤を含有させず、それ以外は実施例3と同様にして合成皮革を得た。

比較例8

繊維基材の難燃剤をFR-1の代わりにデカブロモジフェニルエーテル50部を用い、それ以外は実施例3と同様にして合成皮革を得た。

20 比較例9

繊維基材の難燃剤をFR-1の代わりにトリスジクロロプロピルホスフェート50部を用い、それ以外は実施例3と同様にして合成皮革を得た。

(試験結果): 防火性(難燃性1の評価)については表5、物性については表6に示す。

表 5

試料名	防炎性試験 (FMVSS-302)								
	n=1			n=2			n=3		
	距離 (mm)	時間 (sec)	速度 (cm/min)	距離 (mm)	時間 (sec)	速度 (cm/min)	距離 (mm)	時間 (sec)	速度 (cm/min)
実施例3	0	0	不燃	0	0	不燃	0	0	不燃
比較例7	266	100	16.0	256	98	15.7	268	92	17.5
比較例8	0	0	不燃	0	0	不燃	0	0	不燃
比較例9	270	190	8.5	270	201	8.1	265	189	8.4

5

表 6

試料名	耐光性	耐熱性	風合い
実施例3	4~5級	○	良好
比較例7	4~5級	○	良好
比較例8	4~5級	○	少し硬い
比較例9	4~5級	○	良好

#### 発明の効果

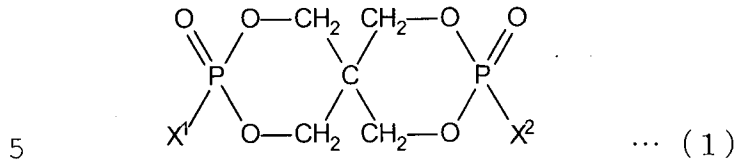
本発明によれば、ハロゲン系難燃剤を使用せずに、合成皮革を難燃加工することが  
 10 ができる。しかも本発明により得られた難燃性合成皮革は、耐光性、耐熱性および風合いが低下することがない。

#### 産業上の利用可能性

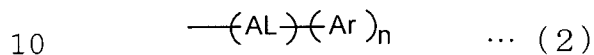
本発明の難燃性合皮皮革は、自動車などの車両内装（座席、ヘッドレスト、ト  
 15 ノカバー、サンバイザー、天井など）用や家具（椅子、ソファなど）用の素材として有用である。

## 請求の範囲

1. 下記式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含む難燃性合成皮革。



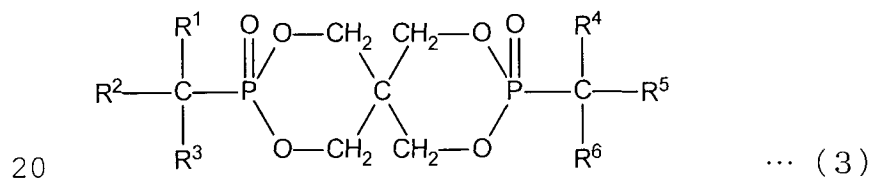
(式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は同一もしくは異なり、下記式(2)で表される芳香族置換アルキル基である。)



(式中、ALは炭素数1~5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、Arは置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。nは1~3の整数を示し、ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。)

15

2. 有機リン化合物が(A成分)が下記式(3)で表される化合物である請求項1記載の難燃性合成皮革。



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^5$ は同一または異なっていてもよく、置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^6$ は同一または異なっていてもよく、水素原子、炭素数1~4の分岐状または直鎖状のア





革。

7. 繊維基材100重量部に対して、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を1~300重量部含む請求項5または6に記載の難燃性合成皮革。

5

8. 表皮樹脂層100重量部に対して、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を1~300重量部含む請求項5または6に記載の難燃性合成皮革。

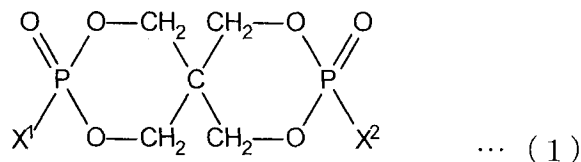
9. 接着層100重量部に対して、式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を1~300重量部含む請求項6に記載の難燃性合成皮革。

10. 式(1)で表される有機リン化合物(A成分)100重量部に対して、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、膨張性黒鉛、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、メラミン、赤リン、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、メラミンシアヌレートおよびリン酸エステルからなる群より

15 選ばれる少なくとも1種の化合物1~200重量部を含む請求項1に記載の難燃性合成皮革。

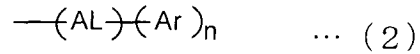
11. 下記式(1)で表される有機リン化合物(A成分)を合成皮革の難燃剤

20 として使用する方法。



(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一もしくは異なり、下記式(2)で表される芳香族置換

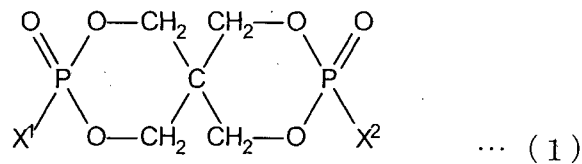
25 アルキル基である。)



(式中、ALは炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、Arは置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。  
5 nは1～3の整数を示し、ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。)

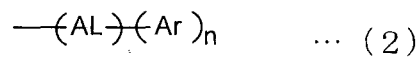
12. 合成皮革の難燃性を向上させる方法であって、合成皮革中に、下記式  
(1)で表される有機リン化合物(A成分)を含有させることを特徴とする方法。

10



(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>は同一もしくは異なり、下記式(2)で表される芳香族置換アルキル基である。)

15



(式中、ALは炭素数1～5の分岐状または直鎖状の脂肪族炭化水素基であり、Arは置換基を有しても良いフェニル基、ナフチル基またはアントリル基である。  
20 nは1～3の整数を示し、ArはAL中の任意の炭素原子に結合することができる。)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066412

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06N3/00(2006.01) i, C07F9/6574(2006.01) i, C08K5/5357(2006.01) i,  
C08L101/00(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)

D06N3/00, C07F9/6574, C08K5/5357, C08L101/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2010-77554 A (Achilles Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; paragraph [0006] (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-235628 A (Toray Industries, Inc., Daikyo Chemical Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraph [0021] (Family: none)	1-12
Y	JP 2004-169197 A (Asahi Kasei Fibers Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-12

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 July, 2013 (02.07.13)Date of mailing of the international search report  
09 July, 2013 (09.07.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/066412

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 52-12329 A (Ciba-Geigy AG.), 29 January 1977 (29.01.1977), claims; page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 12 & GB 1515223 A & DE 2630693 A & FR 2318266 A & BE 844088 A1 & CH 596332 A & NL 7607860 A	1-12
Y	JP 2004-131580 A (Teijin Chemicals Ltd.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims; paragraphs [0001], [0014] to [0015] (Family: none)	1-12
Y	JP 2004-18586 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0014] (Family: none)	1-12
Y	JP 2004-18585 A (Teijin Chemicals Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0014] (Family: none)	1-12
Y	JP 2003-213109 A (Teijin Chemicals Ltd.), 30 July 2003 (30.07.2003), claims; paragraphs [0001], [0013] to [0014] & US 2004/0127611 A1 & EP 1408085 A1 & WO 2002/092690 A1 & DE 60227170 D & CN 1509314 A	1-12
A	WO 2009/145341 A1 (Teijin Chemicals Ltd., Teijin Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims & US 2011/0092623 A1 & EP 2287253 A1 & CN 102037078 A & KR 10-2011-0020230 A & TW 201000556 A	1-12
A	US 4257931 A (American Cyanamid Co.), 24 March 1981 (24.03.1981), claims 1 to 11 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. D06N3/00(2006.01)i, C07F9/6574(2006.01)i, C08K5/5357(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. D06N3/00, C07F9/6574, C08K5/5357, C08L101/00

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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
Y	JP 2010-77554 A (アキレス株式会社) 2010.04.08, 特許請求の範囲, [0006] (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2009-235628 A (東レ株式会社、大京化学株式会社) 2009.10.15, 特許請求の範囲, [0021] (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2004-169197 A (旭化成せんい株式会社) 2004.06.17, 特許請求の範囲, [0001] (ファミリーなし)	1-12

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 02.07.2013	国際調査報告の発送日 09.07.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) ▲吉▼澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S	9543
---	--	----	------

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
Y	JP 52-12329 A (チバ・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト) 1977. 01. 29, 特許請求の範囲, 第 2 頁右下欄 18 行~第 3 頁左上欄 12 行 & GB 1515223 A & DE 2630693 A & FR 2318266 A & BE 844088 A1 & CH 596332 A & NL 7607860 A	1-12
Y	JP 2004-131580 A (帝人化成株式会社) 2004. 04. 30, 特許請求の範 囲, [0001], [0014]-[0015] (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2004-18586 A (帝人化成株式会社) 2004. 01. 22, 特許請求の範 囲, [0001], [0013]-[0014] (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2004-18585 A (帝人化成株式会社) 2004. 01. 22, 特許請求の範 囲, [0001], [0013]-[0014] (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2003-213109 A (帝人化成株式会社) 2003. 07. 30, 特許請求の範 囲, [0001], [0013]-[0014] & US 2004/0127611 A1 & EP 1408085 A1 & WO 2002/092690 A1 & DE 60227170 D & CN 1509314 A	1-12
A	WO 2009/145341 A1 (帝人化成株式会社、帝人株式会社) 2009. 12. 03, 特許請求の範囲 & US 2011/0092623 A1 & EP 2287253 A1 & CN 102037078 A & KR 10-2011-0020230 A & TW 201000556 A	1-12
A	US 4257931 A (American Cyanamid Company) 1981. 03. 24, claim1-11 (ファミリーなし)	1-12