

(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
2018年8月9日(09.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/143446 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/00 (2006.01) **C08K 5/29** (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) **C08K 5/54** (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) **C09J 167/00** (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) **C09J 175/06** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003714

(22) 国際出願日: 2018年2月5日(05.02.2018)

(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 2017-019649 2017年2月6日(06.02.2017) JP
特願 2017-210873 2017年10月31日(31.10.2017) JP

(71) 出願人: ユニチカ株式会社 (UNITIKA LTD.)
[JP/JP]; 〒6600824 兵庫県尼崎市東本町 1
丁目 5 0 番地 Hyogo (JP). 日本エス
テル株式会社 (NIPPON ESTER CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒4448511 愛知県岡崎市日名北町
4 番地 1 Aichi (JP).

(72) 発明者: 小野 勝則 (ONO Masanori); 〒4448511
愛知県岡崎市日名北町 4 番地 1 日本エス
テル株式会社 岡崎工場内 Aichi (JP). 浅井 文
雄 (ASAI Fumio); 〒4448511 愛知県岡崎市日名
北町 4 番地 1 日本エステル株式会社 岡崎工
場内 Aichi (JP). 奥村 麻子 (OKUMURA Mako);
〒4448511 愛知県岡崎市日名北町 4 番地 1 日本
エステル株式会社 岡崎工場内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人森本国際特許事
務所 (MORIMOTO INT'L PATENT OFFICE);
〒5500004 大阪府大阪市西区靱本町 1
丁目 1 1 番 7 号信濃橋三井ビルデ
ィング3階 Osaka (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, 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,
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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION, ADHESIVE AGENT, AND LAMINATED BODY

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物、接着剤および積層体

(57) Abstract: This polyester resin composition is characterized by containing 100 parts by mass of a polyester resin (A), 0.1-5 parts by mass of a silane coupling agent (B), and 1-5 parts by mass of an isocyanate compound (C), wherein the polyester resin (A) has a glass transition temperature of -20°C to 30°C and a melting point of 110-150°C.

(57) 要約: ポリエステル樹脂 (A) 100質量部と、シランカップリング剤 (B) 0.1~5質量部と、イソシアネート化合物 (C) 1~5質量部とを含有し、ポリエステル樹脂 (A) は、ガラス転移温度が-20°C~30°Cであり、融点が110~150°Cであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。



WO 2018/143446 A1

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂組成物、接着剤および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステルフィルムや金属に対して優れた接着性を有し、フレキシブルフラットケーブル用の接着剤として好適に使用することができるポリエステル樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] これまで、電子機器の内部配線等に、断面が扁平状の導電体を電気絶縁性合成樹脂フィルムでサンドイッチ状に被覆したフレキシブルフラットケーブル（以降、FFCと称することがある）が広く用いられており、配線作業の効率化が図られている。

[0003] FFCを構成する電気絶縁性合成樹脂フィルムには、従来からポリエステルフィルムが利用されており、また、この電気絶縁性合成樹脂フィルムと導電体とを接着するための接着剤として、絶縁性や耐久性、さらには基材である電気絶縁性合成樹脂フィルムとの接着性の点から、ポリエステル系樹脂が使用されている。

[0004] また、薄い・軽い・誤配線しにくいなどの特徴を有するFFCは、自動車分野において、部品のモジュール化や車内空間の拡大を図れることから、種々の配線や部品などへの採用が増加しており、コクピットやルーフ内部配線などの固定配線や、ステアリング、バックモニタなど可動部配線などへの採用が進んでいる。

[0005] さらに、FFCは、軽量化と高機能化の要望が高まるに伴い、より過酷な使用環境となるエンジンルームへの展開が期待されている。エンジンルームで使用される部品においては、耐熱性はもちろん、エンジンルームに侵入する水や、沿岸付近を走行した際に侵入する塩分の影響にも耐えうる、耐塩水性が要求される。FFC用の接着剤においても、水や塩分の影響を受けても接着強度の低下が生じにくい、耐塩水性が要求されている。

[0006] しかしながら、このような耐熱性や耐塩水性に優れた性能を有するポリエステル樹脂組成物からなる接着剤は未だ提案されていない。特許文献1、2に開示されたポリエステル樹脂と硬化剤を含有する接着剤組成物は、接着強度を向上させることを目的としたものであり、耐塩水性については考慮されておらず、塩水噴霧処理後に接着力が大きく低下し、耐塩水性が不十分なものであった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2011／129278号

特許文献2：特開2008－150443号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記の問題点を解決するものであって、特に、ポリエステルフィルムや金属に対する接着性に優れており、電子機器の内部配線等に用いられるFFC用の接着剤として好適に使用することができ、高温雰囲気下での接着力が高く耐熱性に優れ、塩水噴霧処理後の接着力の低下が小さく、耐塩水性に優れた性能を有するポリエステル樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下の(1)～(8)を要旨とするものである。

(1) ポリエステル樹脂(A) 100質量部と、シランカップリング剤(B) 0.1～5質量部と、イソシアネート化合物(C) 1～5質量部とを含有し、

ポリエステル樹脂(A)は、ガラス転移温度が $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、融点が $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(2) ポリエステル樹脂 (A) が、酸成分としてテレフタル酸 60～90 mol %と、炭素数 4～15 の脂肪族ジカルボン酸 10～50 mol %を含有し、グリコール成分として 1, 4-シクロヘキサンジメタノール 25～55 mol %を含有することを特徴とする (1) 記載のポリエステル樹脂組成物。

(3) シランカップリング剤 (B) が、末端基としてアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかを有することを特徴とする (1) または (2) 記載のポリエステル樹脂組成物。

(4) イソシアネート化合物 (C) が、分子内に 2 以上のイソシアネート基を有することを特徴とする (1)～(3) のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

(5) 上記 (1)～(4) のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を含有することを特徴とする接着剤。

(6) 上記 (1)～(4) のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を含有する層を含むことを特徴とする積層体。

発明の効果

[0010] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、特定のポリエステル樹脂中に、シランカップリング剤とイソシアネート化合物を特定量含有してなるものであるため、特に、ポリエステルフィルムや金属に対する接着性に優れており、また接着後は、高温雰囲気下での接着力が高く耐熱性に優れ、塩水噴霧処理を施しても接着力の低下が小さく、耐塩水性に優れた接着性を有するものである。このため、本発明のポリエステル樹脂組成物を接着層として用いる FFC 等の製品は、耐熱性と耐塩水性に優れ、過酷な環境下で使用しても、剥離や接触不良等の問題が生じにくいものとなる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂 (A)、シランカップリング剤 (B)、イソシアネート化合物 (C) を含有するものである。

[0012] まず、本発明におけるポリエステル樹脂（A）について説明する。

ポリエステル樹脂（A）は、ガラス転移温度が $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ であることが必要であり、中でも $-10\sim 20^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。ポリエステル樹脂（A）は、ガラス転移温度が -20°C 未満であると、常温での弾性率が低下するため、ポリエステル樹脂組成物は、金属に対する接着力が不足する。一方、ポリエステル樹脂（A）は、ガラス転移温度が 30°C を超えると、室温付近での弾性率が高くなり、樹脂自体が硬くなりすぎて、ポリエステル樹脂組成物は、被着体に対して接着性が発現しない。

[0013] また、ポリエステル樹脂（A）の融点は、 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることが必要であり、中でも $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。ポリエステル樹脂（A）の融点が 110°C 未満であったり、融点を有していない場合、ポリエステル樹脂組成物は、高温雰囲気下での接着力が低下する。一方、ポリエステル樹脂（A）の融点が 150°C を超えると、ポリエステル樹脂組成物は、ラミネート時の流動性が低下し、接着力が低下する。

[0014] ポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度と融点を上記の範囲とするには、ポリエステル樹脂（A）の組成を以下のようにすることが好ましい。

まず、グリコール成分は、グリコール成分の合計量を $100\text{mol}\%$ とすると、1, 4-シクロヘキサジメタノールを $25\sim 55\text{mol}\%$ 含有することが好ましく、中でも $35\sim 45\text{mol}\%$ 含有することがより好ましい。1, 4-シクロヘキサジメタノールの含有量が $25\text{mol}\%$ 未満では、ポリエステル樹脂（A）は、融点が低下し、上の段落で説明したように、ポリエステル樹脂組成物は、高温雰囲気下での接着力が低下することがある。一方、1, 4-シクロヘキサジメタノールの含有量が $55\text{mol}\%$ を超えると、ポリエステル樹脂（A）は、融点は高くなるが、上の段落で説明したように、ポリエステル樹脂組成物は、ラミネート時の樹脂の流動性が低下し、接着力が低下することがある。

[0015] ポリエステル樹脂（A）における、1, 4-シクロヘキサジメタノール以外の他のグリコール成分としては、エチレングリコール、1, 4-ブタン

ジオール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの脂肪族グリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコールなどの芳香族グリコールが挙げられる。中でも、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールが好ましい。

グリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

[0016] ポリエステル樹脂(A)の酸成分は、酸成分の合計量を100mol%とするとき、テレフタル酸を60~90mol%含有することが好ましく、中でも70~80mol%含有することがより好ましい。テレフタル酸の含有量が90mol%を超えると、ポリエステル樹脂(A)は、溶解性が低下することある。一方、テレフタル酸の含有量が60mol%未満では、ポリエステル樹脂(A)は、結晶性が下がり融点が低下するため、ポリエステル樹脂組成物は、高温雰囲気下での接着力が低下することがある。

[0017] また、ポリエステル樹脂(A)の酸成分は、酸成分の合計量を100mol%とするとき、炭素数が4~15の脂肪族ジカルボン酸を10~50mol%含有することが好ましく、中でも20~40mol%含有することが好ましい。炭素数が4~15の脂肪族ジカルボン酸の含有量が50mol%を超えると、ポリエステル樹脂(A)は、ガラス転移温度が低くなり、高温下での弾性率が低下するため、ポリエステル樹脂組成物は、接着力が不足することがある。一方、炭素数が4~15の脂肪族ジカルボン酸の含有量が10

m o l %未満では、ポリエステル樹脂（A）は、ガラス転移温度が高くなり、室温付近での弾性率が高くなるため、ポリエステル樹脂組成物は、接着力が低下することがある。

[0018] 炭素数が4～15の脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸等が挙げられ、この中から単独で、あるいは2種以上を併用して使用される。中でも、アジピン酸とセバシン酸が好ましい。

[0019] ポリエステル樹脂（A）における、テレフタル酸、炭素数4～15の脂肪族ジカルボン酸以外の他の酸成分としては、イソフタル酸、5-（アルカリ金属）スルホイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

ジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

[0020] また、本発明のポリエステル樹脂（A）は後述するような水酸基価と酸価を有していることが好ましい。

ポリエステル樹脂（A）の水酸基価は、3～20 mg KOH/g が好ましく、中でも5～11 mg KOH/g が好ましい。ポリエステル樹脂（A）は、水酸基価が3 mg KOH/g 未満では、イソシアネート化合物（C）との反応が十分に進まないため、ポリエステル樹脂組成物は、接着力や耐熱性に劣ることがある。一方、ポリエステル樹脂（A）は、水酸基価が20 mg KOH/g を超えると、硬化収縮が大きくなるため、ポリエステル樹脂組成物は、接着力が低下することがある。

[0021] また、ポリエステル樹脂（A）の酸価は、5 mg KOH/g 以下が好まし

く、中でも 3 mg KOH/g 以下が好ましい。ポリエステル樹脂 (A) は、酸価が 5 mg KOH/g を超えると、イソシアネート化合物との反応が速くなり、溶液安定性が低下することがある。

[0022] ポリエステル樹脂 (A) の重合方法、重合時間等を変更することにより、ポリエステル樹脂 (A) の水酸基価と酸価を上記の範囲とすることが可能である。そして、ポリエステル樹脂 (A) のインヘレント粘度を $0.52 \sim 1.00$ とすることが好ましい。

[0023] 本発明において、ポリエステル樹脂 (A) およびポリエステル樹脂組成物は、その特性を損なわない範囲で、酸化防止剤を含有してもよい。例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 1, 3-トリ (4-ヒドロキシ-2-メチル-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 1-ビス (3-tert-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、3, 5-ビス (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシ-ベンゼンプロパノイック酸、ペンタエリトリチルテトラキス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、3- (1, 1-ジメチルエチル) -4-ヒドロキシ-5-メチル-ベンゼンプロパノイック酸、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- [(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニロキシ] エチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) ベンゼン等が挙げられる。リン系酸化防止剤として、3, 9-ビス (p-ニルフェノキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス (オクタデシロキシ) -2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ [5. 5] ウンデカン、トリ (モノニルフェニル) フォスファイト、トリフェノキシフォスフィン、イソデシルフォスファイト、イソデシルフェニルフォスファイト、ジフェニル2-エチルヘキシルフォスファイト、ジニルフェニルビス (

ノニルフェニル) エステルフォスフォラス酸、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルフォスファイト-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、ペンタエリスリトールビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニルフォスファイト)、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) 2-エチルヘキシルフォスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト等が挙げられる。チオエーテル系酸化防止剤として、4, 4'-チオビス[2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール] ビス[3-(ドデシルチオ) プロピオネート]、チオビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-5-メチル-4, 1-フェニレン] ビス[3-(テトラデシルチオ)-プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス(3-*n*-ドデシルチオプロピオネート)、ビス(トリデシル) チオジプロピオネートが挙げられる。酸化防止剤は単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0024] 本発明におけるポリエステル樹脂(A)は、従来公知のポリエステルの合成方法によって合成することができる。例えば、前記のような酸成分とグリコール成分を原料とし、常法によって、220～280℃の温度でエステル化またはエステル交換反応を行った後、重縮合触媒を添加し、5 h Pa以下の減圧下、230～280℃、好ましくは240～260℃の温度で重縮合反応を行うことで得ることができる。さらに目的や用途によっては重縮合反応により得られたポリマーに、酸成分またはグリコール成分を添加して、220～280℃の温度で解重合反応を行う方法で得ることもできる。また、後述する難燃剤や充填材は、重縮合反応時に添加することもできる。

[0025] 次に、シランカップリング剤(B)について説明する。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、シランカップリング剤(B)を、ポリエステル樹脂(A) 100質量部に対して、0.1～5質量部含有することが必要であり、中でも0.3～3.5質量部含有することが好ましい。

シランカップリング剤(B)を上記範囲で含有することにより、ポリエス

テル樹脂組成物は、特に、金属表面との密着性が向上し、金属に対する接着性が向上するとともに、塩水噴霧処理後の接着力の低下が小さく、耐塩水性に優れた性能を有するものとなる。

シランカップリング剤（B）の含有量が0.1質量部未満では、ポリエステル樹脂組成物は、金属に対する接着性の向上効果が不十分となり、塩水噴霧処理後の接着力も大きく低下する。一方、シランカップリング剤（B）の含有量が5質量部を超えると、ポリエステル樹脂組成物は、金属に対する接着性の向上効果が不十分となり、塩水噴霧処理後の接着力も大きく低下する。また、ポリエステル樹脂組成物は、高温雰囲気下での接着力に劣るものとなる。さらには、後述するポリエステル樹脂組成物の溶液は、安定性が低下する。

[0026] シランカップリング剤（B）は、一般式： $Y-R-Si-X_3$ で示される加水分解性のシラン化合物が好ましい。Yとしては、例えば、ビニル基、エポキシ基、メタクリル基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基が挙げられる。Rは、直鎖状、分岐状のアルキレン基である。Xとしては、例えば、メトキシ基またはエトキシ基等のアルコキシ基、クロロ基、アセトキシ基、オキシム基、イソプロペノキシ基が挙げられる。複数のXは、互いに同一であっても異なってもよい。ポリエステル樹脂組成物に優れた耐塩水性を付与できる点から、Yは、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基が好ましく、中でも、耐塩水性の向上効果が高いアミノ基がより好ましい。

[0027] シランカップリング剤（B）の具体例としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （N-ビニル

ベンジルアミノエチル)ーγーアミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

シランカップリング剤 (B) の市販品としては、例えば、信越化学社製の「KBE-903」(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)、「KBM-403」(3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、「KBE-9007」(3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン)が挙げられる。

[0028] 次にイソシアネート化合物 (C) について説明する。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、イソシアネート化合物 (C) を、ポリエステル樹脂 (A) 100質量部に対して、1～5質量部含有することが必要であり、中でも1.5～3.5質量部であることが好ましい。

イソシアネート化合物 (C) は、含有量が1質量部未満では、ポリエステル樹脂組成物を硬化させる働きが不足するため、ポリエステル樹脂組成物は、金属に対する接着力や塩水噴霧処理後の接着力に劣るとともに、耐熱性が低下する。一方、イソシアネート化合物 (C) の含有量が5質量部を超えると、ポリエステル樹脂組成物は、ゲル化し、流動性が低下し、これにより、接着時の作業性が低下するとともに、接着性に劣るものとなる。

[0029] 本発明においてイソシアネート化合物 (C) は、分子内に2以上のイソシアネート基を有することが好ましく、中でも、耐熱性の観点から3以上のイソシアネート基を有することが好ましい。

イソシアネート化合物 (C) の具体例としては、2, 4-もしくは2, 6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 2, 4-もしくは2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネートなど

から選ばれるイソシアネート化合物の単体、あるいは一種以上から選択される上記イソシアネート化合物からなるアダクト体、イソシアヌレート体、ビユーレット体、イソシアイソシアヌレート体が挙げられる。中でも、分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するイソシアヌレート体、または芳香環を有するポリイソシアネートが好ましい。

[0030] 分子内に2つ以上のイソシアネート基を有するイソシアヌレート体であるイソシアネート化合物（C）の市販品としては、旭化成社製の「TPA-100」（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体）が好ましく、芳香環を有するポリイソシアネートであるイソシアネート化合物（C）の市販品としては、コベストロ社製のデスモジュールRFE（トリス（フェニルイソシアネート）チオフォスフェート）が好ましい。

[0031] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、上述のように、特定のポリエステル樹脂中に、シランカップリング剤と硬化剤を特定量含有してなるものであるため、特に、ポリエステルフィルムや金属に対する接着性に優れており、また接着後は、高温雰囲気下での接着力が高く耐熱性に優れ、塩水噴霧処理を施しても接着力の低下が小さく、耐塩水性に優れた接着性を有するものである。このため、本発明のポリエステル樹脂組成物を接着層として用いるFFC等の製品は、耐熱性と耐塩水性に優れ、過酷な環境下で使用しても、剥離や接触不良等の問題が生じにくいものとなる。

[0032] さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物は、難燃剤（D）や充填材（E）を含有することが好ましい。

難燃剤（D）は、ポリエステル樹脂組成物に難燃性を付与することができるものであって、ハロゲン系難燃剤、窒素系難燃剤、リン系難燃剤が好ましく、中でもハロゲン系難燃剤がより好ましい。

[0033] ハロゲン系難燃剤としては、ヘキサブROMシクロドデカン、ビス（ジブROMプロピル）テトラブROMビスフェノールA、ビス（（ジブROMプロピル）テトラブROMビスフェノールS、トリス（ジブROMプロピル）イソシアヌレート、トリス（トリブROMネオペンチル）ホスフェート、デカブROMジ

フェニレンオキサイド、臭素化エポキシ樹脂、ビス（ペンタブロモフェニル）エタン、トリス（トリブロモフェノキシ）トリアジン、エチレンビス（テトラブロモフタル）イミド、エチレンビスペンタブロモフェニル、ポリブロモフェニルインダン、臭素化ポリスチレン、T B B Aポリカーボネート、臭素化ポリフェニレンオキシド、ポリペンタブロモベンジルアクリレート等の臭素系化合物や、[2, 2-ビス（クロロメチル）-1, 3-プロパンジール]ビスオキシビスホスホン酸テトラキス（2-クロロエチル）、リン酸トリス（1-メチル-2-クロロエチル）、リン酸2, 2-ビス（ブロモメチル）-3-クロロプロピル=ビス[2-クロロ-1-（クロロエチル）エチル]等の塩素系化合物が挙げられる。

[0034] 窒素系難燃剤としては、脂肪族アミン化合物、芳香族アミン化合物、トリアジン、メラミン、ベンゾグアナミン、メチルグアナミン、シアヌル酸等の含窒素複素環化合物、シアン化合物、脂肪族アミド、芳香族アミド、尿素、チオ尿素等が挙げられる。

[0035] リン系難燃剤としては、ポリリン酸塩系、ホスフィン酸塩系、リン酸エステル系、縮合リン酸エステル系、ホスファゼン系などの難燃剤が挙げられる。

[0036] 充填材（E）として添加するものは、上記の難燃剤の難燃性を向上させるための難燃助剤や、酸化防止剤、熱安定剤、顔料等の各種添加剤等も含むものである。難燃助剤としては、例えば、三酸化アンチモンや、錫酸亜鉛、ホウ酸亜鉛が挙げられる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール化合物やリン系酸化防止剤が好ましい。熱安定剤としては、リン酸等が挙げられる。顔料としては、酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。その他の充填材としては、膨潤性粘土鉱物、シリカ、アルミナ、ガラスビーズ等が挙げられる。

充填材（E）はそれぞれ単独で、または2種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0037] 充填材（E）は、ポリエステル樹脂組成物中においてフィラーとして作用

することにより、本発明のポリエステル樹脂組成物のポリエステルフィルムや金属に対する接着力を向上させることができるものである。

したがって、難燃剤（D）を用いる場合においても、このような作用を有するもの、もしくは阻害しないものを選択することが好ましく、中でもハロゲン系難燃剤を用いることが好ましい。

[0038] 本発明のポリエステル樹脂組成物中に難燃剤（D）や充填材（E）を含む場合、これらの合計量は、ポリエステル樹脂組成物中の20～80質量%であることが好ましく、中でも30～75質量%であることが好ましい。

これらは、含有量が20質量%未満であると、フィラーとしての作用が不十分となり、ポリエステル樹脂組成物は、ポリエステルフィルムや金属に対する接着力が低下する傾向がある。一方、これらの含有量が80質量%を超える場合は、ポリエステル樹脂組成物は、樹脂の含有割合が少なくなることから、ポリエステルフィルムや金属に対する接着力が低下する傾向がある。

[0039] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、接着剤として使用することができる。接着剤として使用する際には、本発明のポリエステル樹脂組成物を有機溶剤に溶解して使用することが好ましい。有機溶剤は、本発明のポリエステル樹脂組成物を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶剤、酢酸エチル、イソホロン、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ジエチルエーテル、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール系溶剤、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、ノナン等の脂肪族炭化水素系溶剤、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤等が挙げられ、中でも、塩化メチレン、ト

ルエン、メチルエチルケトンが好ましい。有機溶剤は、単独で使用しても、あるいは複数種を混合して使用してもよい。

[0040] ポリエステル樹脂組成物を有機溶剤に溶解させた接着剤において、ポリエステル樹脂組成物の含有量（固形分濃度）は、10～40質量%であることが好ましく、中でも20～30質量%であることがより好ましい。ポリエステル樹脂組成物の固形分濃度が40質量%より高いと、接着剤は、溶液安定性が低下することがあり、一方、固形分濃度が10質量%未満である接着剤は、接着層の厚みを高める際には、塗布量や塗布回数を増やすことが必要となり、作業効率が劣り生産性が低下することがある。

[0041] 次に、本発明の積層体について説明する。

本発明の積層体は、本発明のポリエステル樹脂組成物を含有する層（以下、接着層と称することがある）を含むものである。中でも、フィルム層／接着層／金属層の順で積層された積層体であることが好ましく、さらには、フィルム層／接着層／金属層／接着層／フィルム層の順で積層された積層体であることが好ましい。

フィルム層を構成する樹脂は、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルが好ましく、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリエーテルサルホン、ポリサルホン、ポリスチレン、メタアクリル等の樹脂でもよい。

金属層は、導電体となる金属線が複数配置された層であることが好ましく、導電体を構成する金属としては、銅、鉄、アルミニウム等が挙げられ、導電体は、これらにスズ、亜鉛などをメッキしたもの、たとえばブリキ、あるいはリン酸亜鉛、クロメートなどの化成処理品等でもよい。

[0042] 本発明の積層体を作製する方法としては、本発明のポリエステル樹脂組成物を含有する接着剤をフィルム層と金属層の間に塗布し、次に、ヒートシー、ロール接着、加熱圧着等の従来公知の方法によって、溶剤を除去して接着させる方法が好適である。

実施例

[0043] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例中の各特性値の測定、評価方法は以下のように行った。

(1) ポリエステル樹脂の組成

日本電子社製ECZ400R型NMR装置にて、 ^1H -NMRを測定し、得られたチャートの各共重合成分のプロトンのピーク積分強度比から求めた。

[0044] (2) ポリエステル樹脂のインヘレント粘度 (η_{inh})

ウペローデ型粘度管を使用し、フェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタン＝50／50（質量比）の混合液を溶媒として、濃度0.5 g／dl、温度25℃において測定した相対粘度 (η_{rel}) をもとに下記式により算出し、dl／g単位で表した。

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel}) / c$$

η_{rel} : 相対粘度、 c : 濃度 (g／dl)

[0045] (3) ポリエステル樹脂の酸価

JIS K-0070に準拠して、試料0.5 gを25 mlのジオキサンに溶解し、クレゾールレッドを指示薬として0.1 N-KOHで滴定した。その滴定した値を用いて、中和に消費されたKOHのmg数をポリエステル樹脂1 gあたりに換算し、酸価を求めた。

[0046] (4) ポリエステル樹脂の水酸基価

JIS K-0070に準拠して、試料3 gをピリジン50 mlに加熱還流溶解し、無水酢酸をアセチル化溶液、クレゾールレッド-チモールブルーを指示薬として、0.5 Nの水酸化カリウムメタノール溶液で滴定した。その滴定した値を用いて、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とするKOHのmg数をポリエステル樹脂1 gあたりに換算し、水酸基価を求めた。

[0047] (5) ガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m)

パーキンエルマー社製、示差走査熱量計 (Diamond DSC) を用いて、昇温速度20℃／minで測定した。

[0048] (6) 溶液安定性

得られた接着剤の溶液粘度を、B型回転粘度計を用いて測定し、経時変化で安定性を評価した。調製後、1時間静置したときの接着剤の溶液粘度を溶解直後の粘度1とした。その後、接着剤を23℃で24時間密閉保管し、同様にB型回転粘度計を用いて接着剤の溶液粘度2を測定した。溶解直後の粘度1に対する粘度2の比率を下記判定基準に従って、2段階で評価した。

○：粘度2が粘度1の1.0倍以上、1.3倍未満

×：粘度2が粘度1の1.3倍以上

[0049] (7) ニッケルメッキ銅との接着性（導線との接着力）

得られた接着剤を、PETフィルム（厚さ30μm）の上に塗布（塗布厚み100μm）し、150℃で3分間乾燥し、さらに50℃で72時間処理を行い、PETフィルム上に、ポリエステル樹脂組成物からなる厚み30μmの接着層が積層された積層体1を作製した。

得られた積層体1の接着層面に、ニッケルメッキ銅線（厚さ0.035mm、幅0.3mm、長さ150mm）5本を、1～2mm間隔で、ラミネーター（テスター産業社製 SA-1010）を用いて、温度180℃、線圧40N/cm、速度1.0m/minの条件にて貼り合わせ、PETフィルム／接着層／ニッケルメッキ銅線の順に積層された積層体2を得た。

得られた積層体2を、島津製作所社製オートグラフAG-2を用いて、23℃雰囲気下で、300mm/minの引張速度で試験を行い、180°剥離接着力（剥離接着力1）を測定した。

[0050] (8) 塩水噴霧処理後のニッケルメッキ銅との接着力

上記(7)と同様にして作製した積層体2を、JIS Z2371に規定の方法に従って、72時間塩水噴霧処理を行い、24時間乾燥し、積層体3を得た。積層体3について(7)と同様にして180°剥離接着力（剥離接着力2）を測定した。

[0051] (9) 塩水噴霧処理後の剥離接着力の保持率

塩水噴霧処理後の剥離接着力の保持率を下記式で算出した。なお、剥離接着力2が0.01N/0.3mm未満の積層体については、剥離接着力の保

持率は算出せず、表において「－」と記載した。

剥離接着力の保持率（％）＝〔（剥離接着力２）／（剥離接着力１）〕×１００

[0052] （１０）ニッケルメッキ銅との接着性（高温雰囲気下（８５℃））

上記（７）と同様にして作製した積層体２について、島津製作所社製オートグラフＡＧ－２を用いて、８５℃雰囲気下で、３００ｍｍ／ｍｉｎの引張速度で試験を行い、１８０°剥離接着力を測定した。

[0053] （１１）ポリエステルフィルムとの接着性

上記（７）と同様にして作製した積層体１の接着層面に、ＰＥＴフィルム（厚さ３０μｍ）を、ラミネーター（テスター産業社製 ＳＡ－１０１０）を用いて、温度１８０℃、線圧４０Ｎ／ｃｍ、速度１．０ｍ／ｍｉｎの条件にて貼り合わせ、ＰＥＴフィルム／接着層／ＰＥＴフィルムの順に積層された積層体４を得た。

得られた積層体４から２５ｍｍ幅の試験片を作製し、島津製作所社製オートグラフＡＧ－２を用いて、２３℃雰囲気下で、５０ｍｍ／ｍｉｎの引張速度で試験を行い、Ｔ型剥離接着力を測定した。なお、剥離試験において材料破壊になった試験片を合格とした。

[0054] ポリエステル樹脂組成物の原料として、下記のものを使用した。

〔ポリエステル樹脂（Ａ－１）〕

エステル化反応器に、ポリブチレンテレフタレート６０．４質量部、テレフタル酸１７．５質量部、アジピン酸２９．９質量部、１，４－シクロヘキサジメタノール３３．６質量部、トリエチレングリコール４２．０質量部、イルガノックス１０１０（ＢＡＳＦ社製）を０．１２質量部となる量で仕込み、温度２１５℃で４時間エステル化反応を行った。得られたエステル化物を重縮合反応槽に移送した後、重縮合触媒としてテトラブチルチタネートを０．０３質量部添加した。次いで、９０分間で反応系内を０．４ｈＰａとなるまで徐々に減圧し、２４５℃で７時間重縮合反応を行い、ガラス転移温度が－５℃、融点１４０℃のポリエステル樹脂（Ａ－１）を得た。

。

[0055] [ポリエステル樹脂 (A-2) ~ (A-17) の合成]

表 1 に示す組成のポリエステル樹脂となるように、エステル化反応器に仕込む成分の量を変更した以外は、ポリエステル樹脂 (A-1) と同様の方法でポリエステル樹脂を得た。

[0056] 得られたポリエステル樹脂 (A-1) ~ (A-17) の組成と特性値を表 1 に示す。

[0057]

[表1]

ポリエステル樹脂(A)の組成 (mol%)										特性値				
酸成分					ジオール成分					インヘレント 粘度	酸価 (mgKOH /g)	水酸基価 (mgKOH /g)	ガラス 転移温度 (℃)	融点 (℃)
TPA	IPA	ADA	SEA	EG	BD	CHDM	TEG	PTMG						
A-1	67		33			34	36	30		0.70	0.2	9.6	-5	140
A-2	83		17			30	39	31		0.72	0.4	8.0	10	140
A-3	75		25		8	38	50		4	0.77	0.1	9.6	-10	140
A-4	60		40			25	40	35		0.74	0.1	9.8	-18	115
A-5	70	15	15			35	40	25		0.67	0.4	9.4	3	110
A-6	75	10	15			35	40	25		0.69	0.3	9.0	5	120
A-7	80			20		30	40	30		0.63	0.6	11.3	5	128
A-8	81		19			19	48	33		0.57	0.1	12.1	9	150
A-9	80	10	10			35	40	25		0.70	0.3	8.6	20	135
A-10	80	10	10			50	40	10		0.66	0.5	10.9	30	132
A-11	45		55			30	40	30		0.91	1.4	9.6	-25	-
A-12	80	10	10			55	40	5		0.73	0.4	7.9	35	138
A-13	80		20			30	20	50		0.74	0.1	9.7	-4	-
A-14	70	15	15			40	35	25		0.69	0.2	9.1	6	100
A-15	95		5			30	40	30		0.61	0.7	11.7	22	158
A-16	72		28			38	49	13		0.61	0.7	11.8	5	169
A-17	70		30			18	60	22		0.70	0.3	9.5	-2	181

TPA:テレフタル酸 IPA:イソフタル酸 ADA:アジピン酸 SEA:セバシン酸
EG:エチレングリコール、BD:1,4-ブタンジオール、CHDM:1,4-シクロヘキサンジメタノール
TEG:トリエチレングリコール、PTMG:ポリテトラメチレングリコール(分子量1000)

[0058] [シランカップリング剤]

B-1: 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製 KBE-903)

B-2: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製 KBM-403)

B-3 : 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン (信越化学社製
KBE-9007)

[0059] [イソシアネート化合物]

C-1 : ヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネート体 (旭化成
社製 TPA-100)

C-2 : 4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート (関東化学社製)

C-3 : 2, 4- / 2, 6-トルエンジイソシアネート [80 / 20混合物]
] (東ソー社製 コロネートT-80)

C-4 : トリス (フェニルイソシアネート) チオフォスフェート (コベスト
ロ社製 デスモジュールRFE)

[0060] 難燃剤 : ビス (ペンタブロモフェニル) エタン (アルベマール社製 SAY
TEX8010)

難燃助剤 : 三酸化アンチモン (山中産業社製)

顔料 : 酸化チタン (富士チタン工業社製)

充填材 : シリカ (日本アエロジル社製 アエロジルR972)

[0061] 実施例 1

ポリエステル樹脂 (A-1) を 20 質量部、ジクロロメタンを 48 質量部、
トルエンを 9.6 質量部、メチルエチルケトン 2.4 質量部を、直径 2 mm
のガラスビーズを入れた 100 mL のガラス瓶に仕込み、金属キャップで
密閉した後、セイワ技研製高速ボールミル (ロッキングミルRM-50) で
、23℃で1時間かけて完全に溶解させた。

次に、上記溶液 80 質量部に、難燃剤としてビス (ペンタブロモフェニル)
エタンを 10 質量部、難燃助剤として三酸化アンチモンを 7.2 質量部、
顔料として酸化チタンを 2 質量部、充填材としてシリカを 0.8 質量部仕込
み、同ボールミルで、23℃で1時間かけて分散させた。

さらに、シランカップリング剤 (B-1) 0.2 質量部、イソシアネート
化合物 (C-1) 0.62 質量部を、上記溶液に添加して、同ボールミルに
て、23℃で30分攪拌混合して、ポリエステル樹脂とシランカップリング

剤とイソシアネート化合物とを含有するポリエステル樹脂組成物の溶液である接着剤を得た。

[0062] 実施例 2 ～ 29、比較例 1 ～ 14

ポリエステル樹脂の種類、またシランカップリング剤、イソシアネート化合物の種類およびポリエステル樹脂 100 質量部に対する質量部、また難燃剤と充填材の質量部が表 2 ～ 3 に示すものになるように変更した以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂組成物の溶液である接着剤を作製した。

[0063] 実施例 1 ～ 29、比較例 1 ～ 14 で得られたポリエステル樹脂組成物の組成および評価結果を表 2 ～ 3 に示す。

[0064]

[表2]

ポリエステル樹脂組成物の組成										ポリエステル樹脂組成物の評価							
ポリエステル樹脂 (A)		シランカップリング剤 (B)		イソシアネート 化合物(C)		難燃 剤 (D)		充填材(E)			溶 液 安 定 性		金属との接着力				ポリエステル フィルムとの 接着力
													23℃ 雰囲気下		高温 雰囲気下		
													接着力	接着力	接着力	保持率	
種類	部	種類	部	種類	部	三酸化 アンチモン	酸化 チタン	シリカ	N/ 0.3mm	N/ 0.3mm	(%)	N/ 0.3mm	N/ 0.3mm	N/ 25mm			
1	A-1	100	B-1	1	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.41	0.58	141	0.25	材料破壊	
2	A-1	100	B-1	0.1	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.32	0.40	125	0.15	材料破壊	
3	A-1	100	B-1	0.3	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.36	0.48	133	0.20	材料破壊	
4	A-1	100	B-1	2	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.40	0.53	133	0.18	材料破壊	
5	A-1	100	B-1	3.5	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.37	0.47	127	0.16	材料破壊	
6	A-1	100	B-1	4	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.34	0.42	124	0.15	材料破壊	
7	A-1	100	B-2	1	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.25	0.32	128	0.16	材料破壊	
8	A-1	100	B-3	1	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.34	0.42	124	0.17	材料破壊	
9	A-1	100	B-1	1	C-1	1.2	50	36	10	4	○	0.32	0.37	116	0.15	材料破壊	
10	A-1	100	B-1	1	C-1	1.5	50	36	10	4	○	0.37	0.49	132	0.17	材料破壊	
11	A-1	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.39	0.53	136	0.20	材料破壊	
12	A-1	100	B-1	1	C-1	4.5	50	36	10	4	○	0.25	0.35	140	0.18	材料破壊	
13	A-1	100	B-1	1	C-1	4.0	50	36	10	4	○	0.36	0.47	131	0.21	材料破壊	
14	A-1	100	B-1	1	C-2	3.1	50	36	10	4	○	0.32	0.42	131	0.17	材料破壊	
15	A-1	100	B-1	1	C-3	3.1	50	36	10	4	○	0.25	0.30	120	0.16	材料破壊	
16	A-1	100	B-1	1	C-4	2.0	50	36	10	4	○	0.40	0.54	135	0.23	材料破壊	
17	A-2	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.40	0.60	150	0.31	材料破壊	
18	A-2	100	B-1	1	C-2	2.5	50	36	10	4	○	0.33	0.43	130	0.19	材料破壊	
19	A-2	100	B-1	1	C-3	2.5	50	36	10	4	○	0.25	0.28	112	0.18	材料破壊	
20	A-2	100	B-1	1	C-4	1.7	50	36	10	4	○	0.43	0.59	137	0.32	材料破壊	

実施例

実施例

[0065]

[表3]

ポリエステル樹脂組成物の組成													ポリエステル樹脂組成物の評価								
ポリエステル樹脂 (A)				シランカップリング剤 (B)		イソシアネート化合物(C)		難燃剤 (D)		充填材(E)			溶液安定性		金属との接着力			ポリエステルフィルムとの接着力			
種類		部		種類		部		種類		部		三酸化アンチモン	酸化チタン	シリカ	23℃ 雰囲気下 接着力		塩水噴霧処理後 接着力		高温 雰囲気下 接着力	N/ 25mm 材料破壊	
種類		部		種類		部		種類		部		部	部	部	N/ 0.3mm	N/ 0.3mm	(%)	N/ 0.3mm	N/ 0.3mm		
実施例				21	A-3	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.40	0.55	138	0.25	材料破壊	比較例
				22	A-5	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.35	0.44	126	0.15	材料破壊	
				23	A-6	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.39	0.54	138	0.20	材料破壊	
				24	A-8	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.33	0.42	127	0.25	材料破壊	
				25	A-9	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.36	0.48	133	0.29	材料破壊	
				26	A-10	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.25	0.31	124	0.21	材料破壊	
				27	A-4	100	B-1	1	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.28	0.35	125	0.17	材料破壊	
				28	A-7	100	B-1	1	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.33	0.42	127	0.21	材料破壊	
				29	A-1	100	B-1	1	C-1	3.1	-	-	-	-	○	0.18	0.22	122	0.10	材料破壊	
				1	A-1	100	B-1	0.05	C-1	3.1	-	-	-	-	○	0.11	0.06	55	0.08	材料破壊	
				2	A-1	100	B-1	0.05	C-1	3.1	50	36	10	4	○	0.23	0.11	48	0.13	材料破壊	
				3	A-2	100	B-1	0.05	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.12	0.03	25	0.12	材料破壊	
				4	A-1	100	B-1	6	C-1	3.1	50	36	10	4	×	0.13	0.02	15	0.05	材料破壊	
				5	A-1	100	B-1	1	C-1	0.6	50	36	10	4	○	0.14	0.10	71	0.05	材料破壊	
				6	A-1	100	B-1	1	C-1	5.4	50	36	10	4	×	0.05	<0.01	-	<0.01	3	
				7	A-2	100	B-1	1	C-1	5.1	50	36	10	4	×	0.04	<0.01	-	<0.01	2	
				8	A-11	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.20	0.24	120	0.03	材料破壊	
				9	A-12	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	×	0.20	0.25	125	0.12	材料破壊	
				10	A-13	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.33	0.42	127	0.02	材料破壊	
				11	A-14	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.35	0.43	123	0.07	材料破壊	
				12	A-15	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	○	0.15	0.18	120	0.14	材料破壊	
				13	A-16	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	-	-	-	-	-	-	13
				14	A-17	100	B-1	1	C-1	2.5	50	36	10	4	-	-	-	-	-	-	-

[0066] 表2～3から明らかなように、実施例1～29で得られたポリエステル樹脂組成物を用いた接着剤は、金属との接着力に優れ、かつ塩水噴霧処理を行った後の接着力保持率が高く、耐塩水性に優れるものであった。

[0067] 一方、比較例 1～3 のポリエステル樹脂組成物は、シランカップリング剤の含有量がポリエステル樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部未満であるため、得られた接着剤は、金属との接着力に劣るものであり、かつ塩水噴霧処理後の接着力保持率に劣るものであった。比較例 4 のポリエステル樹脂組成物は、シランカップリング剤の含有量がポリエステル樹脂 100 質量部に対して 5 質量部を超えるため、得られた接着剤は、金属との接着力に劣るとともに、溶液安定性に劣るものであった。

比較例 5 のポリエステル樹脂組成物は、イソシアネート化合物の含有量がポリエステル樹脂 100 質量部に対して 1 質量部未満であるため、得られた接着剤は、硬化不足となり、高温雰囲気下での接着力が低く耐熱性に劣り、金属との接着力に劣るものであった。比較例 6～7 のポリエステル樹脂組成物は、イソシアネート化合物の含有量がポリエステル樹脂 100 質量部に対して 5 質量部を超えており、ゲル化したため、ラミネート時の流動性が低下し、金属との接着力に劣るものであった。

比較例 8 のポリエステル樹脂組成物は、樹脂のガラス転移温度が -20°C 未満であるため、得られた接着剤は、常温での弾性率が低下し、金属との接着力に劣るものであった。比較例 9 のポリエステル樹脂組成物は、樹脂のガラス転移温度が 30°C を超えるため、常温での弾性率が高くなり、金属との接着力に劣るものであった。

比較例 10 のポリエステル樹脂組成物は、樹脂の融点が存在せず、非晶性であるため、また、比較例 11 のポリエステル樹脂組成物は、樹脂の融点が 110°C 未満であるため、得られた接着剤は、いずれも、高温雰囲気下での接着力が低く、耐熱性に劣るものであった。

比較例 12～14 のポリエステル樹脂組成物は、いずれも樹脂の融点が高過ぎたため、比較例 12 では、ラミネート時の樹脂の流動性が低下し、接着力に劣るものであり、比較例 13～14 では、溶剤に溶解せず、接着剤を得ることができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステル樹脂（A）100質量部と、シランカップリング剤（B）0.1～5質量部と、イソシアネート化合物（C）1～5質量部とを含有し、
- ポリエステル樹脂（A）は、ガラス転移温度が $-20\sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、融点が $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [請求項2] ポリエステル樹脂（A）が、酸成分としてテレフタル酸60～90mol%と、炭素数4～15の脂肪族ジカルボン酸10～50mol%を含有し、グリコール成分として1,4-シクロヘキサンジメタノール25～55mol%を含有することを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項3] シランカップリング剤（B）が、末端基としてアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基のいずれかを有することを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項4] イソシアネート化合物（C）が、分子内に2以上のイソシアネート基を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を含有することを特徴とする接着剤。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を含有する層を含むことを特徴とする積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L67/00 (2006.01) i, B32B27/18 (2006.01) i, B32B27/36 (2006.01) i,
 C08G18/42 (2006.01) i, C08K5/29 (2006.01) i, C08K5/54 (2006.01) i,
 C09J167/00 (2006.01) i, C09J175/06 (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)

Int.Cl. C08L67/00, B32B27/18, B32B27/36, C08G18/42, C08K5/29, C08K5/54,
 C09J167/00, C09J175/06

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2009-025575 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 05 February 2009 (Family: none)	1-6
A	JP 2016-204567 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 08 December 2016 & KR 10-2016-0127657 A & CN 106085274 A	1-6
A	JP 2014-170632 A (NITTO SHINKO CORPORATION) 18 September 2014 (Family: none)	1-6



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

"I" 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

06 April 2018 (06.04.2018)

Date of mailing of the international search report

17 April 2018 (17.04.2018)

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/JP2018/003714

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/083626 A1 (UNITIKA LTD.) 11 June 2015 & CN 105593297 A & KR 10-2016-0091879 A	1-6
A	JP 2017-007206 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN METAL PRODUCTS CO., LTD.) 12 January 2017 (Family: none)	1-6
A	JP 7-011225 A (TAKEDA PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 13 January 1995 & US 5478897 A & EP 622437 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L67/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C09J167/00(2006.01)i, C09J175/06(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. C08L67/00, B32B27/18, B32B27/36, C08G18/42, C08K5/29, C08K5/54, C09J167/00, C09J175/06

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
A	JP 2009-025575 A（東洋インキ製造株式会社）2009.02.05（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2016-204567 A（東洋インキSCホールディングス株式会社） 2016.12.08 & KR 10-2016-0127657 A & CN 106085274 A	1-6
A	JP 2014-170632 A（日東シンコー株式会社）2014.09.18（ファミリーなし）	1-6

☑ 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

06.04.2018

国際調査報告の発送日

17.04.2018

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）

藤本 保

4 J

7884

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	WO 2015/083626 A1 (ユニチカ株式会社) 2015.06.11 & CN 105593297 A & KR 10-2016-0091879 A	1-6
A	JP 2017-007206 A (日鐵住金建材株式会社) 2017.01.12 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-011225 A (武田薬品工業株式会社) 1995.01.13 & US 5478897 A & EP 622437 A1	1-6