

(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 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/007119 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/10 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
C09J 123/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067485
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 26 日(26.06.2013)
- (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 2012-150416 2012 年 7 月 4 日(04.07.2012) 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 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 栗山 ちさと(KURIYAMA Chisato); 〒
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). 千代延 一彦
(CHIYONOBU Kazuhiko); 〒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). 北田 満(KITADA Mitsuru); 〒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: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
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: HEAT SEALING AGENT, LAMINATE USING SAME, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: ヒートシール剤、それを用いた積層体及び太陽電池モジュール

(57) Abstract: The present invention provides a heat sealing agent which contains a urethane resin, a polyolefin resin, a crosslinking agent and an aqueous medium. The urethane resin is obtained by reacting (a1) a urethane resin having an isocyanate group and (a2) a compound having a primary amino group with each other under such conditions that the equivalent ratio of the primary amino group to the isocyanate group, namely (primary amino group/isocyanate group) is 1-2. The crosslinking agent is composed of one or more compounds that are selected from the group consisting of melamine compounds, epoxy compounds, oxazoline compounds, carbodiimide compounds and isocyanate compounds. This heat sealing agent has excellent adhesion to a base, and is capable of forming a heat seal layer that is provided with wet heat resistance sufficient for not causing decrease in adhesion by the influence of heat or the like.

(57) 要約: 本発明は、ウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、架橋剤及び水性媒体を含有し、前記ウレタン樹脂が、イソシアネート基を有するウレタン樹脂 (a1) と 1 級アミノ基を有する化合物 (a2) とを、前記イソシアネート基に対する前記 1 級アミノ基の当量割合 [1 級アミノ基/イソシアネート基] が 1 ~ 2 となる条件で反応させることによって得られたものであり、かつ、前記架橋剤が、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれた 1 種以上であるヒートシール剤を提供する。このヒートシール剤は、基材に対して優れた密着性を有し、熱等の影響によって、密着性の低下を引き起こさないレベルの耐湿熱性を備えたヒートシール層を形成可能である。

WO 2014/007119 A1

明 細 書

発明の名称：

ヒートシール剤、それを用いた積層体及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、例えば太陽電池モジュールのバックシート層の接着をはじめ、様々な部材、特に極性部材と非極性部材との接着に使用可能なヒートシール剤に関する。

背景技術

[0002] 自動車部品や家電製品、太陽光発電装置等の製造に使用する部材としては、従来から耐候性や耐水性等に優れ、易成形性、リサイクル性に優れるエチレンー酢酸ビニル樹脂やポリオレフィン樹脂等からなる部材が広く使用されている。

[0003] 前記エチレンー酢酸ビニル樹脂は、一般に、熱や水（湿気）等に晒されることで劣化しやすく、耐湿熱性の点で不十分である。そのため、通常、前記エチレンー酢酸ビニル樹脂からなる部材に、ガラスやポリエチレンテレフタレート基材等を貼り合わせ複合部材とすることによって、前記劣化を抑制可能なレベルの耐湿熱性を、エチレンー酢酸ビニル樹脂基材に付与している場合が多い。

[0004] しかし、エチレンー酢酸ビニル樹脂等からなる基材は、一般に表面極性の低い基材であるため、例えば接着剤を用いて前記エチレンー酢酸ビニル樹脂基材等と前記ガラス等と貼り合わせようとしても、前記エチレンー酢酸ビニル樹脂基材等の表面と接着剤層との界面で容易に剥離したり、一時的に接着できても、熱や水等の影響によって接着剤層が劣化し、経時的に剥離を引き起こす場合があった。

[0005] 一方、前記接着剤の組成を調整することによって、前記エチレンー酢酸ビニル樹脂等の非極性基材に対する密着力を向上することは可能である。しかし、それと貼り合わせる基材が前記ガラスやポリエチレンテレフタレート基

材等の極性基材である場合には、前記極性基材と接着剤層との密着性が低下し、やはり経時的に剥離を引き起こす場合があった。

[0006] このように、非極性基材と極性基材との両方に対して優れた密着力を備えた接着剤を見出すことは、技術上困難であった。

[0007] 優れた密着性を備えた接着剤としては、例えば水系媒体中に酸変性ポリオレフィン樹脂とポリウレタン樹脂と脂肪酸アミドとテルペン系粘着付与材とを特定割合で含有する水性分散体からなる接着剤が知られており、かかる接着剤であれば熱可塑性樹脂基材に対する密着性に優れることが知られている（例えば特許文献1参照。）。

[0008] しかし、前記接着剤は、前記したような非極性基材と極性基材との両方に対して優れた密着力を有するものではないため、いずれかの基材と接着剤層との界面で経時的に剥離する場合があった。

[0009] また、前記接着剤は、熱や水（湿気）等にさらされることで劣化しやすいため、熱や水などの影響によって経時的に前記接着剤層の劣化や剥離を引き起こし、その結果、前記基材自体の劣化をも引き起こす場合があった。

[0010] ところで、前記したような接着剤を用いて基材の貼り合わせを行う場合、通常、貼り合わせを行う直前に、いずれか一方の基材表面に接着剤を塗布し、次いで該接着剤層が完全に硬化する前の、タック感がある接着剤層表面に、他方の基材を積層し、硬化させることによってそれらを貼り合わせる場合が多い。

[0011] しかし、かかる方法は、基材の貼り合わせを行う作業現場において接着剤を塗工したり、該接着剤中に含まれる溶媒を除去する等の作業を行う必要があるため、前記複合部材の生産効率を著しく低下させる場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2009-235289号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明が解決しようとする課題は、例えば極性基材と非極性基材とのいずれの基材に対しても優れた密着性を有し、かつ、熱や水（湿気）等の影響によって、密着性の低下を引き起こさないレベルの耐湿熱性を備えたヒートシール層を形成可能なヒートシール剤、それを用いた積層体及び太陽電池モジュールを提供することである。

[0014] また、本発明が解決しようとする課題は、例えば極性基材と非極性基材とのいずれの基材に対しても優れた密着性を有し、熱や水（湿気）等の影響によって、劣化や密着性の低下を引き起こさないレベルの耐湿熱性を備えたヒートシール層を形成可能であり、かつ、一方の基材表面に、予め前記ヒートシール剤を塗工し乾燥することによって架橋したヒートシール層を形成した後、該ヒートシール層上に他方の基材を載置し加熱することによって、それらの基材を接着することの可能なヒートシール剤、それを用いた積層体及び太陽電池モジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者等は前記課題を解決すべく検討するなかで、イソシアネート基を有するウレタン樹脂（a 1）と、1級アミノ基を有する化合物（a 2）とを特定の割合で反応させることによって得られたウレタン樹脂（A）と、ポリオレフィン樹脂（B）とを組み合わせ使用するとともに、所定の架橋剤（C）を組み合わせ使用することによって、前記課題を解決可能な本発明のヒートシール剤を見出した。

[0016] すなわち、本発明は、ウレタン樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）、架橋剤（C）及び水性媒体（D）を含有するヒートシール剤であって、前記ウレタン樹脂（A）が、イソシアネート基を有するウレタン樹脂（a 1）と1級アミノ基を有する化合物（a 2）とを、前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基に対する前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基の当量割合〔前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基／前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基〕が1～2となる条件で反応させることに

よって得られたものであり、かつ、前記架橋剤（C）が、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれる１種以上であることを特徴とするヒートシール剤に関するものである。

発明の効果

[0017] 本発明のヒートシール剤は、産業界において幅広く使用されているエチレン酢酸ビニル樹脂やポリオレフィン系樹脂だけでなく、ポリエチレンテレフタレート等からなる基材に対しても優れた密着性を有することから、例えば各種非極性基材や極性基材の貼り合わせや、それらの基材の表面被覆等を使用することができる。

[0018] また、本発明のヒートシール剤は、各種基材を積層して得られる積層体（複合部材）、特に、太陽電池モジュールの生産効率を著しく向上することも可能である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のヒートシール剤は、ウレタン樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）、架橋剤（C）及び水性媒体（D）を含有するヒートシール剤であって、前記ウレタン樹脂（A）が、イソシアネート基を有するウレタン樹脂（a 1）と１級アミノ基を有する化合物（a 2）とを、前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基に対する前記化合物（a 2）が有する１級アミノ基の当量割合〔前記化合物（a 2）が有する１級アミノ基／前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基〕が１～２となる条件で反応させることによって得られたものであり、かつ、前記架橋剤（C）が、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれる１種以上であることを特徴とする。

[0020] 前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリオレフィン樹脂（B）とは、前記水性媒体（D）中にそれぞれ独立して分散または溶解することが好ましいが、それらの一部が結合し樹脂粒子を形成しても、いわゆるコア・シェル型の複合

樹脂粒子を形成していてもよい。

- [0021] なかでも、前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリオレフィン樹脂（B）とは、それぞれ独立して樹脂粒子を形成し、前記水性媒体（D）中に分散できることが好ましい。
- [0022] 前記樹脂粒子は、形成しうる塗膜の平滑性を高めるうえで、概ね10 nm～500 nmの範囲の平均粒子径であることが好ましい。ここで言う平均粒子径とは、動的光散乱法により測定した体積基準での平均粒子径を指す。
- [0023] 前記ウレタン樹脂（A）と前記ポリオレフィン樹脂（B）との質量割合〔ウレタン樹脂（A）／ポリオレフィン樹脂（B）〕は、9／1～2／8の範囲であることが好ましく、8／2～3／7の範囲であることがより好ましく、8／2～5／5の範囲であることが、より一層優れた耐湿熱性と各種基材に対する優れた密着性とを両立するうえでさらに好ましい。
- [0024] また、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）は、本発明のヒートシール剤の全量に対して5質量％～70質量％の範囲で含まれることが、ヒートシール剤の良好な分散安定性及び塗工作業性を維持するうえで好ましい。
- [0025] また、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）は、前記水性媒体（D）中における良好な分散安定性を付与する観点から、親水性基を有していてもよい。前記親水性基としては、例えばアニオン性基、カチオン性基、及び、ノニオン性基としてのポリオキシエチレン構造を使用することができる、なかでもアニオン性基を使用することがより好ましい。
- [0026] 前記アニオン性基としては、例えばカルボキシ基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等を使用することができ、なかでも、一部または全部が塩基性化合物によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基を使用することが、良好な水分散性を前記ウレタン樹脂（A）や前記ポリオレフィン樹脂（B）に付与する上で好ましい。
- [0027] また、前記カチオン性基としては、例えば3級アミノ基やそれを酸化合物や4級化剤を用いて中和したもの等を使用することができる。

[0028] また、前記ノニオン性基としては、例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ（オキシエチレンーオキシプロピレン）基、及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を使用することができる。

[0029] 前記ウレタン樹脂（A）としては、イソシアネート基を有するウレタン樹脂（a 1）と、1級アミノ基を有する化合物（a 2）とを反応させることによって形成されるウレア結合を有するものを使用する。これにより、各種基材に対する密着性を格段に向上することができる。特に、コロナ処理等の施された極性基材（I）等の基材の表面に対して、各段に優れた密着性を発現する。これは、前記コロナ処理等によって前記基材表面にカルボニル基が生成され、かかるカルボニル基が、前記ウレア結合を形成する窒素原子と結合を形成するためであると推測される。

また、前記ウレタン樹脂（A）としては、単にイソシアネート基を有するウレタン樹脂（a 1）と、1級アミノ基を有する化合物（a 2）とを反応させウレタン結合を形成したものを使用するのではなく、前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基に対する前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基の当量割合〔前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基／前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基〕が1～2となる条件で反応させることによって得られるものを使用することが、例えば極性基材と非極性基材とのいずれの基材に対して、特に優れた密着性を備えたヒートシール層を形成するうえで好ましく、1を超え2以下であることがより好ましく、1.05～1.5であることがさらに好ましい。

前記ウレタン樹脂（A）としては、極性基材（I）や非極性基材（II）に対する優れた密着性と耐久性とを付与する観点から、3,000～300,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、3,000～200,000の範囲であることがより好ましく、3,000～50,000の範囲のものを使用することがさらに好ましい。

また、前記ウレタン樹脂（A）としては、後述する架橋剤（C）としてエ

ポキシ化合物を使用した場合に、それが有するエポキシ基や加水分解性シリル基等の官能基と反応し得る官能基〔X〕を有するものを使用することが、より一層優れた耐湿熱性と各種基材に対する優れた密着性とを両立したヒートシール剤を得るうえで好ましい。

前記官能基〔X〕としては、例えばカルボキシル基や水酸基、アミノ基等が挙げられる。なお、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）を水性媒体（D）中に安定して存在させるために、アニオン性基やカチオン性基等の親水性基を有するウレタン樹脂やポリオレフィン樹脂を使用する場合には、該親水性基としてのカルボキシル基や、それを塩基性化合物等を用いて中和したカルボキシレート基等が、前記架橋反応の際に、前記官能基〔X〕としても作用し、前記架橋剤（C）の一部と反応しうる。したがって、前記官能基〔X〕としては、前記親水性基として機能しうる、塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基等のアニオン性基や、酸基含有化合物によって中和されたアミノ基等のカチオン性基を使用することもできる。前記官能基〔X〕としては、前記したなかでも、カルボキシル基やカルボキシレート基であることが好ましい。

[0030] 特に、前記官能基〔X〕としてカルボキシル基を使用する場合、前記ウレタン樹脂（A）としては、5～70の酸価を有するものを使用することが好ましく、5～50の酸価を有するものを使用することが各種基材に対する密着性を向上するうえで好ましい。また、前記ポリオレフィン樹脂（B）としては、5～300の酸価を有するものを使用することが好ましく、10～250の酸価を有するものを使用することがより好ましい。

[0031] 前記ウレタン樹脂（A）としては、例えばポリオール（a1-1）とポリイソシアネート（a1-2）とを反応させることによって得たイソシアネート基を有するウレタン樹脂（a1）と、前記1級アミノ基を有する化合物（a2）とを、〔前記化合物（a2）が有する1級アミノ基／前記ウレタン樹脂（a1）が有するイソシアネート基〕が1～2となる条件で反応させることによって製造したものを使用することができる。

[0032] 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やポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール等を単独または2以上を併用して使用することができる。

[0033] なかでも、ポリエーテルポリオールを使用することが、非極性基材（II）に対する密着性をより一層向上できるため好ましい。

[0034] 前記ポリオール（a 1 - 1）に使用可能な前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたものを使用することができる。

[0035] 前記開始剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができる。

[0036] 前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

前記ポリオール（a 1 - 1）に使用可能なポリエーテルポリオールとしては、具体的にはテトラヒドロフランが開環して形成されたポリオキシテトラメチレングリコールを使用することが好ましい。

前記ポリエーテルポリオールとしては、極性基材（I）や非極性基材（II）に対する密着性をより一層向上するうえで、数平均分子量500～3,000のものを使用することが好ましい。

前記ポリエーテルポリオールは、前記ウレタン樹脂（A）を製造する際に使用するポリオール（a 1 - 1）全体に対して1,000～3,000の範囲で使用することが好ましい。

[0037] また、前記ポリオール（a 1 - 1）に使用可能なポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反

応して得られるものや、 ε -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

[0038] 前記低分子量のポリオールとしては、例えば概ね分子量が50～300程度である、エチレングリコールやプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール等の脂肪族ポリオールや、シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族環式構造含有ポリオール、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール化合物及びそれらのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族構造含有ポリオールを使用することができる。

[0039] また、前記ポリエステルポリオールの製造に使用可能な前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、及びそれらの無水物またはエステル形成性誘導体等を使用することができる。

[0040] 前記ポリエステルポリオールとしては、200～5,000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。

[0041] また、前記ポリオール(a1-1)に使用可能なポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるものや、ホスゲンとビスフェノールA等とを反応させて得られるものを使用することができる。

[0042] 前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネートや、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。

[0043] 前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール

、 1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の概ね分子量 50~2, 000である比較的低分子量のジオールや、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールや、ポリヘキサメチレンアジペート等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

[0044] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、500~4, 000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することが、優れた耐湿熱性を損なうことなく、エチレン-酢酸ビニル樹脂やポリプロピレン等からなる非極性基材 (I) に対する密着性を付与するうえで好ましい。

[0045] また、前記ポリオール (a 1-1) に使用可能な前記ポリオレフィンポリオールとしては、例えばポリエチレンポリオール、ポリプロピレンポリオール、ポリイソブテンポリオール、水素添加 (水添) ポリブタジエンポリオール、水素添加 (水添) ポリイソプレンポリオール、を使用することができる。

[0046] また、前記ポリオール (a 1-1) としては、前記ウレタン樹脂 (A) に良好な水分散安定性を付与する観点から、前記したもの他に、親水性基を有するポリオールを組み合わせ使用することができる。

[0047] 前記親水性基を有するポリオールとしては、例えば前記したポリオール以外のアニオン性基を有するポリオール、カチオン性基を有するポリオール、及び、ノニオン性基を有するポリオールを使用することができる。なかでも、アニオン性基を有するポリオールまたはカチオン性基を有するポリオールを使用することが好ましく、アニオン性基を有するポリオールを使用することがより好ましい。

[0048] 前記アニオン性基を有するポリオールとしては、例えばカルボキシル基を有するポリオールや、スルホン酸基を有するポリオールを使用することができる。

[0049] 前記カルボキシル基を有するポリオールとしては、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'-ジメチロール吉草酸等を使用することができ、な

かでも2, 2'-ジメチロールプロピオン酸を使用することが好ましい。また、前記カルボキシル基を有するポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基を有するポリエステルポリオールも使用することもできる。

[0050] 前記スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のジカルボン酸またそれらの塩と、前記芳香族構造を有するポリエステルポリオール(a1-1)の製造に使用可能なものとして例示した低分子量ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールを使用することができる。

[0051] 前記カルボキシル基を有するポリオールやスルホン酸基を有するポリオールは、前記ウレタン樹脂(A)の酸価が10~70となる範囲で使用するものが好ましく、10~50となる範囲で使用するものがより好ましい。なお、本発明で言う酸価は、前記ウレタン樹脂(A)の製造に使用したカルボキシル基を有するポリオール等の酸基含有化合物の使用量に基づいて算出した理論値である。

[0052] 前記アニオン性基は、それらの一部または全部が塩基性化合物等によって中和されていることが、良好な水分散性を発現するうえで好ましい。

[0053] 前記アニオン性基を中和する際に使用可能な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、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の沸点が200℃以上の有機アミンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含む金属水酸化物等を使用することができる。前記塩基性化合物は、得られるヒートシール剤の水分散安定性を向上させる観点から、塩基性化合物/アニオン性基=0.5~3.0(モル比)となる範囲で使用するものが好ましく、0.8~2.0(モル比)となる範囲で使用するものがより好ましい。

[0054] また、前記カチオン性基を有するポリオールとしては、例えば3級アミノ基を有するポリオールを使用することができ、具体的にはN-メチルルギエ

タノールアミンや、1分子中にエポキシを2個有する化合物と2級アミンとを反応させて得られるポリオールなどを使用することができる。

[0055] 前記カチオン性基は、その一部または全部が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、アジピン酸等の酸性化合物で中和されていることが好ましい。

[0056] また、前記カチオン性基としての3級アミノ基は、その一部または全部が4級化されていることが好ましい。前記4級化剤としては、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸、メチルクロライド、エチルクロライド等を使用することができ、ジメチル硫酸を使用することが好ましい。

[0057] また、前記ノニオン性基を有するポリオールとしては、ポリオキシエチレン構造を有するポリオール等を使用することができる。

[0058] 前記親水性基を有するポリオールは、前記ウレタン樹脂(A)の製造に使用するポリオール(a1-1)の全量に対して、0.3質量%~10.0質量%の範囲で使用することが好ましい。

[0059] また、前記ポリオール(a1-1)としては、前記したポリオールの他に、必要に応じてその他のポリオールを使用することができる。

[0060] 前記その他のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の比較的低分子量のポリオールを使用することができる。

本発明では、ヒートシール剤の各種基材への密着性をより一層向上するうえで、ネオペンチルグリコール等を使用することが好ましい。

[0061] 前記ポリオール(a1-1)と反応しうるポリイソシアネート(a1-2)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、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、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などの脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンイソシアネート、イソホロンイソシアネート等の脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートを使用することができる。

[0062] 前記ウレタン樹脂（a 1）は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオール（a 1）と前記ポリイソシアネート（a 2）とを反応させることによって、イソシアネート基を有するウレタン樹脂（A'）を製造し、次いで、前記ウレタン樹脂（A'）中に親水性基がある場合には、該親水性基の一部または全部を必要に応じて中和したものを、水性媒体（D）中に混合し水性化する際に、1級アミノ基を有する化合物と混合し、前記ウレタン樹脂（A'）の有するイソシアネート基と反応させることによって製造することができる。

[0063] 前記ポリオール（a 1-1）とポリイソシアネート（a 1-2）との反応は、例えば、前記ポリオール（a 1-1）が有する水酸基に対する、前記ポリイソシアネート（a 1-2）が有するイソシアネート基の当量割合が、1.05～2.50の範囲で行うことが好ましく、1.10～2.00の範囲で行うことがより好ましい。

[0064] また、前記ウレタン樹脂（a 1）を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を、単独で使用または2種以上を使用することができる。

[0065] また、本発明で使用するウレタン樹脂（A）を製造する際に使用する1級アミノ基を有する化合物（a 2）は、各種基材に対する優れた密着性を付与

するうえで使用する。

前記1級アミノ基を有する化合物(a2)としては、例えばヒドラジンや、ジカルボン酸ジヒドラジド、カルボヒドラジド、1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、エタノールアミン等を使用することができ、ヒドラジンまたはジカルボン酸ジヒドラジドまたはカルボヒドラジドを使用することが好ましく、ヒドラジンを使用することが、耐湿熱性をより一層向上するうえでより好ましい。

前記ジカルボン酸ジヒドラジドとしては、例えばヒドラジン、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド； β -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド等の1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。なかでもヒドラジンを使用することが、優れた密着性を付与するうえで好ましい。

[0066] また、前記方法で製造したウレタン樹脂(A)の水性化は、例えば、次のような方法で行うことができる。

[0067] [方法1] ポリオール(a1-1)とポリイソシアネート(a1-2)とを反応させて得られたウレタン樹脂(a1)の親水性基の一部又は全てを中和又は4級化した後、水を投入して水分散せしめ、その後に前記1級アミノ基を有する化合物(a2)を用いて鎖伸長することによりウレタン樹脂(A)を水分散させる方法。

[0068] [方法2] ポリオール(a1-1)とポリイソシアネート(a1-2)とを反応させて得られたウレタン樹脂(a1)と、前記1級アミノ基を有する化合物(a2)とを、反応容器中に一括又は分割して仕込み、鎖伸長反応させることでウレタン樹脂(A)を製造し、次いで得られたウレタン樹脂(A)中の親水基の一部又は全てを中和又は4級化した後、水を投入して水分散せしめる方法。

[0069] 前記[方法1]～[方法2]では、必要に応じて乳化剤を使用してもよい。また、水溶解や水分散の際には、必要に応じてホモジナイザー等の機械を

使用しても良い。

[0070] 前記乳化剤としては、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チリルフェニルエーテル、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系乳化剤；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系乳化剤；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系乳化剤が挙げられる。なかでも本発明のコーティング剤の優れた保存安定性を維持する観点から、基本的にアニオン性又はノニオン性の乳化剤を使用することが好ましい。

[0071] 前記方法で得られたウレタン樹脂（A）が水性媒体（D）中に分散したウレタン樹脂（A）水分散体は、前記ウレタン樹脂（A）を、該水分散体の全量に対して10～50の範囲で含むものであることが、本発明のヒートシール剤の製造のしやすさを向上するとともに、優れた耐湿熱性と各種基材に対する優れた密着性とを両立したヒートシール剤を調製するうえで好ましい。

[0072] 前記ウレタン樹脂（A）水分散体は、組成の異なる2種以上のウレタン樹脂を混合したものであってもよい。具体的には、ウレタン樹脂の製造に使用するポリオール（a1）の組成が異なるウレタン樹脂を2種以上組み合わせ使用することができる。

[0073] 次に、本発明のヒートシール剤の製造に使用するポリオレフィン樹脂（B）について説明する。

[0074] 本発明で使用するポリオレフィン樹脂（B）としては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン等のホモポリマーやコポリマー等を使用することが

でき、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン-プロピレン共重合体、天然ゴム、合成イソプロピレングム、エチレン-酢酸ビニル共重合体等を使用することができる。前記ポリオレフィン樹脂（B）がコポリマーである場合には、ランダムコポリマーであってもブロックコポリマーであっても良い。

[0075] 前記ポリオレフィン樹脂（B）は、必要に応じて後述する架橋剤（C）と反応し得る官能基を有するものを使用することが好ましく、特に、架橋剤（C）としてエポキシ化合物を使用する場合には、それが有するエポキシ基や加水分解性シリル基等の官能基と反応し得る官能基〔X〕を有するものを使用することがより好ましい。

前記官能基〔X〕としては、前記ウレタン樹脂（A）の有する官能基〔X〕と同様に例えばカルボキシル基等が挙げられ、なかでもカルボキシル基であることが好ましい。なお、前記官能基〔X〕は、ポリオレフィン樹脂（B）の有する親水性基と同様の官能基であっても良い。具体的には、前記親水性基としてアニオン性基であるカルボキシル基やカルボキシレート基を使用した場合、前記カルボキシル基等は、架橋反応の際に前記官能基〔X〕として作用してもよい。

[0076] 前記官能基〔X〕としてのカルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂（B）としては、上記で例示したポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸と反応させて得られたものや、ビニル単量体と反応させて得られたものや、塩素化したもの等の、いわゆる変性ポリオレフィン系樹脂を使用することが好ましい。

[0077] 前記官能基〔X〕としての、例えばカルボキシル基は、ポリオレフィン樹脂と、（無水）マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸とを反応させることによって、ポリオレフィン樹脂（B）に導入することができる。

[0078] 前記不飽和ジカルボン酸としては、たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびこれらの無水物、不飽和ジカルボン酸エステル類（マレイン酸ブチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ブチル等）が

挙げられ、これら１種以上を用いることができる。このうち好ましいのは、無水マレイン酸である。

[0079] 前記不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂（Ｂ）は、５～２５０の範囲の酸価を有するものであることが、熱や水（湿気）等の影響による樹脂硬化層の劣化を防止し、各種基材に対する密着性の低下を防止するうえで好ましい。

[0080] 前記ポリオレフィン樹脂の変性は、例えば、前記したようなポリオレフィン樹脂とマレイン酸等の不飽和ジカルボン酸等とを加熱等し反応させることによって行うことができる。

[0081] また、前記ポリオレフィン樹脂（Ｂ）としては、熱や水（湿気）等の影響による樹脂硬化層の劣化を防止し、各種基材に対する密着性の低下を防止するうえで２０，０００～５００，０００の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましい。なお、前記重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定された値を指す。

[0082] 次に、本発明で使用する架橋剤（Ｃ）について説明する。

前記架橋剤（Ｃ）としては、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれる１種以上のものを使用することができる。

なかでも、メラミン化合物、エポキシ化合物及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれる１種以上を組み合わせ使用することが好ましく、メラミン化合物とエポキシ化合物とを組み合わせ使用することがより好ましい。

前記メラミン化合物としては、特にアルキル化メチロールメラミン樹脂（ｃ１）を使用することが好ましい。

前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（ｃ１）は、自己架橋反応によって架橋構造を形成しうる。また、前記ウレタン樹脂（Ａ）及び前記ポリオレフィン樹脂（Ｂ）の有する官能基〔Ｘ〕と、前記エポキシ化合物とが反応した際に水酸基等の官能基が生成された場合には、該水酸基と前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（ｃ１）とが反応し架橋構造を形成する。

[0083] 前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）としては、例えばメチロール化メラミン樹脂と、メチルアルコールやブチルアルコール等の低級アルコール（炭素原子数 1～6 のアルコール）とを反応して得られるものを使用することができる。具体的には、イミノ基含有アルキル化メチロールメラミン樹脂やアミノ基含有アルキル化メチロールメラミン樹脂等を使用することができる。

[0084] 前記メチロール化メラミン樹脂としては、例えばメラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるアミノ基含有メチロール型メラミン樹脂、イミノ基含有メチロール型メラミン樹脂、トリメトキシメチロール型メラミン樹脂、ヘキサメトキシメチロール型メラミン樹脂等を使用することができ、トリメトキシメチロール型メラミン樹脂、ヘキサメトキシメチロール型メラミン樹脂を使用することが好ましい。

[0085] 前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）は、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）の合計質量に対して 3 質量%～50 質量%の範囲で使用することが好ましく、3 質量%～30 質量%の範囲で使用することがより好ましい。これにより、熱や水（湿気）等の影響によらず前記ヒートシール層の劣化や密着力の低下を引き起こすことのない優れた耐湿熱性と、各種基材に対する優れた密着性とを両立することが可能となる。

[0086] 前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）の使用量は、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）の合計質量に対して 10 質量%～30 質量%の範囲で使用することが、より一層優れた耐湿熱性と、各種基材に対する優れた密着性とを両立するうえで好ましい。

[0087] また、前記架橋剤（C）に使用可能なエポキシ化合物は、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）のいずれか一方または両方が有する官能基〔X〕と反応し架橋構造を形成し、その結果、優れた耐湿熱性と、各種基材に対する優れた密着性とを付与するうえで使用することができる。

本発明では、前記架橋剤（C）として記アルキル化メチロールメラミン樹脂

脂（c 1）と前記エポキシ化合物とを組み合わせ使用することが、優れた耐湿熱性と各種基材に対する優れた密着性とを両立するうえで特に好ましい。

[0088] また、前記架橋剤（C）としてエポキシ化合物を使用する場合には、ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）は、前記エポキシ化合物が有するエポキシ基や加水分解性シリル基等の官能基と反応しうる官能基〔X〕を有するものを使用する。前記エポキシ化合物が有する官能基は、具体的にはエポキシ基や、アルコキシシリル基またはシラノール基等の加水分解性シリル基である。

[0089] 前記エポキシ化合物としては、エポキシ基を好ましくは2～5個、より好ましくは3～4個有するものを使用することができる。

[0090] 前記エポキシ化合物としては、例えばビスフェノールAエピクロルヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジルアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルーm-キシリレンジアミン、1,3-ビス（N, N'-ジアミングリシジルアミノメチル）シクロヘキサン等を使用することができる。

[0091] なかでも、前記エポキシ化合物としては、エポキシ当量が100～300であることが耐久性を付与するうえで好ましく、具体的にはトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、または、グリセリントリグリシジルエーテルの1種または2種以上を使用することがより好ましく、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、または、グリセリントリグリシジルエーテルを使用することがさらに好ましい。

[0092] また、前記エポキシ化合物としては、加水分解性シリル基を有するエポキシ化合物を使用することもできる。

[0093] 前記加水分解性シリル基を有するエポキシ化合物としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエ

トキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等を使用することができる。

[0094] また、前記架橋剤(C)としては、前記エポキシ化合物を、前記ウレタン樹脂(A)及び前記ポリオレフィン樹脂(B)が有する前記官能基[X]の合計物質質量(モル数)に対する、前記エポキシ化合物の有するエポキシ基の物質質量(モル数)の割合〔エポキシ基の物質質量(モル数)/官能基[X]の合計物質質量(モル数)〕が $5/1 \sim 1/5$ となる範囲で使用する事が好ましい。これにより、加熱等によって、より一層、硬化する際に強固な架橋密度を形成したヒートシール層を形成できるため、熱や水(湿気)等の影響によらず前記ヒートシール層の劣化や密着力の低下を引き起こすことのない、優れた耐湿熱性と、各種基材に対する優れた密着性とを両立することが可能となる。

[0095] 前記使用割合〔エポキシ基の物質質量/官能基[X]の合計物質質量〕は、好ましくは $2/1 \sim 1/5$ の範囲であることが、より一層優れた耐湿熱性と各種基材に対する優れた密着性とを両立するうえで好ましい。

[0096] また、前記アルキル化メチロールメラミン樹脂(c1)と前記エポキシ化合物とは、より一層優れた耐湿熱性と各種基材に対する優れた密着性とを両立するうえで、質量割合〔前記アルキル化メチロールメラミン樹脂(c1)/前記エポキシ化合物〕= $7/1 \sim 1/4$ の範囲で使用する事が好ましく、 $5/1 \sim 1/4$ の範囲で使用する事がより好ましい。

また、前記架橋剤(C)としては、前記したものほかに、例えば2,2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-メチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-トリメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-テトラメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレンビス-(2-オキサゾリン)、2,2'-オクタメチレンビス-(2-オキサゾリン)

、2, 2'-エチレンビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)
、2, 2'-p-フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-
フェニレンビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン
ビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾ
リニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノルボル
ナン)スルフィド、市販品としてはエポクロスWS-500、WS-700
(日本触媒株式会社)等のオキサゾリン化合物、ポリ[フェニレンビス(ジ
メチルメチレン)カルボジイミド]やポリ(メチル-1, 3-フェニレンカル
ボジイミド)、市販品では、例えばカルボジライトV-02、V-04、
E-01、E-02など(日清紡(株)製)、UCARLINK XL-29SE、XL-29MP(ユニオンカーバイド(株)製)等のカルボジイミド化合
物、トリレンジイソシアネート、クロルフェレンジイソシアネート、ヘキ
サメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、イソホロ
ンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添されたジフ
ェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネートモノマーや、それらを
トリメチロールプロパンなどの2価以上のアルコール化合物等に付加反応さ
せたもの等の各種イソシアネート化合物を使用することもできる。

[0097] 次に、本発明で使用する水性媒体(D)について説明する。

本発明で使用する水性媒体(D)として、例えば、水、水と混和する有機
溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては
、例えば、メタノール、エタノール、n-及びイソプロパノール等のアルコ
ール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール
、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコ
ール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；N-メチル-2-ピ
ロリドン等のラクタム類、等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても
良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混
和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、
水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみ

が特に好ましい。

[0098] 前記水性媒体（D）は、本発明のヒートシール剤の全量に対して、30質量％～90質量％の範囲で含まれることが、本発明のヒートシール剤の塗工作業性等の向上と、密着性や耐湿熱性とを両立するうえで好ましい。

[0099] 本発明のヒートシール剤は、例えば前記方法で得られたウレタン樹脂（A）の水分散体と、前記ポリオレフィン樹脂（B）の水分散体と、前記架橋剤（C）とを、一括または分割して供給し、混合することによって製造することができる。前記架橋剤（C）は、前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（c1）や前記エポキシ化合物が予め混合されていてもよく、それらを別々に、ウレタン樹脂（A）の水分散体や前記ポリオレフィン樹脂（B）の水分散体と混合しても良い。

[0100] 前記方法で得られた本発明のヒートシール剤は、前記した成分のほかに、必要に応じてその他の添加剤等を含有していても良い。

[0101] 前記添加剤としては、例えば酸化防止剤、耐光剤、可塑剤、造膜助剤、レベリング剤、発泡剤、増粘剤、着色剤、難燃剤、他の水性樹脂、各種フィラー等を、本発明の効果を損なわない範囲で使用する事ができる。

[0102] また、前記添加剤としては、本発明のヒートシール剤の分散安定性をより一層向上する観点から、例えば界面活性剤を使用することができる。しかし、界面活性剤は、得られる被膜の密着性や耐水性を低下する場合があることから、ウレタン樹脂（A）及びポリオレフィン樹脂（B）の合計100質量部に対して、20質量部以下の範囲で使用する事が好ましく、できるだけ使用しないことが好ましい。

[0103] 本発明のヒートシール剤は、基材に対する優れた密着性と耐湿熱性に優れたヒートシール層を形成できる。とりわけ、本発明のヒートシール剤は、極性基材（I）と非極性基材（II）のいずれに対しても優れた密着力を有することから、極性基材（I）と非極性基材（II）との接着用のヒートシール剤に好適に使用することができる。具体的には、太陽電池を構成する受光面に対して反対側（面）を構成しうる、エチレン-酢酸ビニル共重合体やポリフッ化

ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン樹脂、ポリビニルブチラール、ガラス等によって構成される非極性基材と、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等からなるバックシート層（極性基材）との接着用のヒートシール剤として好適に使用することができる。

[0104] 前記ヒートシール層を形成可能な基材としては、例えば各種プラスチックやそのフィルム、金属、ガラス、紙、木材等が挙げられる。具体的には、極性基材としてはポリエチレンテレフタレート基材等が挙げられる。また、非極性基材としては、例えばエチレンー酢酸ビニル共重合体やポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン樹脂、ポリビニルブチラール、ガラス等から構成される基材が挙げられる。

前記基材の表面には、予め表面処理が施されていてもよく、具体的にはコロナ処理の施されていることが好ましい。コロナ処理によって、前記基材の表面にカルボニル基等の反応性基が形成された場合、本発明のヒートシール剤に含まれる前記ウレタン樹脂（A）のウレア結合と結合を形成し、その結果、密着性をより一層向上できるものと推測される。

[0105] また、本発明のヒートシール剤は、一方の基材表面に塗布し乾燥することによってある程度架橋し形成した樹脂層表面に、他の基材を載置し、加熱することによって、前記架橋反応によって生成した水酸基と、前記エポキシ化合物の有する加水分解性シリル基とが反応し、両基材を貼り合わせる際に使用することができる。前記一方の基材表面に塗布し乾燥することによって形成された樹脂層の表面は、前記加熱をする前であればほとんどタック感がないため、一方の基材表面に予め前記樹脂層が設けられた部材を、積層した状態で保管等することも可能である。

[0106] 一方で、前記基材表面に予め前記ヒートシール層表面に他方の基材を載置し、加熱すると、該ヒートシール層の溶融と架橋反応とが進行し、両基材を強固に接着することが可能である。また、前記架橋反応後に形成されるヒ-

トシール層は、耐湿熱性にも優れるため、熱や水（湿気）等の影響による該ヒートシール層の劣化を防止することが可能である。

[0107] 本発明のヒートシール剤を、基材表面に塗工する方法としては、例えばスプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

[0108] 特に、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチックフィルム表面に前記ヒートシール剤等を塗布する場合には、プラスチック基材を約200℃程度の条件下で二軸延伸する工程の途中で、そのフィルム表面に前記ヒートシール剤を塗布及び乾燥し、架橋反応させることによってヒートシール層を形成し、次いで、該フィルムを横方向に延伸する、インラインコーティング法を採用することができる。

[0109] また、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチックフィルム表面に前記ヒートシール剤等を塗布する場合には、前記二軸延伸することによって得られたプラスチックフィルムを、一度、ロール等に巻き取り、次いで、該ロールからプラスチックフィルムを引きだし、その表面に前記ヒートシール剤等を塗布する、オフラインコーティング法を採用することができる。

[0110] 前記オフラインコーティング法によって、前記プラスチックフィルム表面に前記ヒートシール剤等を塗布する場合には、前記プラスチックフィルムの寸法安定性を損なわないよう、概ね150℃以下の温度で乾燥等を行うことが好ましい。

[0111] 以上の方法によって、基材表面に前記ヒートシール剤が架橋し硬化して形成されたヒートシール層を形成することができる。

[0112] また、一方の基材表面に、本発明のヒートシール剤を、前記したように塗布し、該基材表面に前記ヒートシール剤が架橋し硬化して形成されたヒートシール層を設けた場合、該ヒートシール層の表面に、他の基材を載置し、次いで、減圧または加圧した状態で概ね100℃～160℃に加熱することによって、それらの貼り合わせられた積層体を得ることができる。

[0113] 前記積層体は、耐湿熱性にも優れることから、例えば太陽電池モジュール

（太陽光発電装置）の製造場面や、自動車内装材の固定をはじめとする様々な用途に使用することが可能である。特に、太陽電池を構成する受光面に対して反対側（面）を構成する、エチレンー酢酸ビニル共重合体やポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン樹脂、ポリビニルブチラール、ガラス等からなる非極性基材と、ポリエチレンテレフタレートまたはポリプロピレン等からなるバックシート層（非極性基材）との接着に、好適に使用することが可能である。

[0114] 前記太陽電池モジュールは、一般に、太陽電池を構成する受光面に対して反対側の面を構成するエチレンー酢酸ビニル共重合体等からなる基材表面上に、その劣化等を防止することを目的として、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等からなるバックシート層が設けられていることが多い。それらは、例えば太陽電池を構成する受光面に対して反対側の面を構成する前記エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる基材表面上に、本発明のヒートシール剤が硬化して形成されるヒートシール層を設け、次いで、前記ヒートシール層上に、ポリエチレンテレフタレートまたはポリプロピレン等からなるバックシート層を積層することによって製造することができる。

[0115] より具体的には、前記バックシート層を形成しうるポリエチレンテレフタレートまたはポリプロピレン等からなるシート表面に、前記ヒートシール剤が硬化して形成されるヒートシール層を備えた積層シートを準備し、太陽電池を構成する受光面に対して反対側の、エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる基材表面上に、前記積層シートのヒートシール層と前記エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる基材表面が接触するように載置し、加熱することによってそれらを積層することができる。

[0116] このような方法で得られた太陽電池モジュールは、長期間、屋外で使用した場合であっても、耐湿熱性等に耐久性に優れる。

実施例

[0117] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

[0118] [調製例 1]

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 ツロフラスコに、窒素気流下、ポリオキシテトラメチレングリコール（重量平均分子量：2,000）1000 質量部、2,2'-ジメチロールプロピオン酸 79.4 質量部、酢酸エチル 884.3 質量部を加え、均一に混合した後、トリレンジイソシアネート 247.2 質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート 0.1 質量部を加え、80℃で約 4 時間反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（前記ウレタンプレポリマーに対するイソシアネート基の質量割合（イソシアネート基含有量）；2.1 質量％）の酢酸エチル溶液を得た。

次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を 40℃まで冷却し、トリエチルアミン 65.9 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ル基を中和した後、イオン交換水 2849.1 質量部を加え、次いで、80 質量％水加ヒドラジン（ヒドラジンの一水和物、全体に対して 80 質量％がヒドラジン）24.6 質量部を加え反応させた。

反応終了後、酢酸エチルを減圧下留去し、その不揮発分が 35 質量％となるようイオン交換水を加えることによって組成物（I）を得た。

[0119] [調製例 2]

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 ツロフラスコに、窒素気流下、ポリオキシテトラメチレングリコール（重量平均分子量：2,000）1000 質量部、2,2'-ジメチロールプロピオン酸 79.4 質量部、酢酸エチル 668.2 質量部を加え、均一に混合した後、トリレンジイソシアネート 247.2 質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート 0.1 質量部を加え、80℃で約 4 時間反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（イソシアネート基含有量；2.1 質量％）の酢酸エチル溶液を得た。

次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を 40℃まで冷却し、トリエチルアミン 65.4 質量部を加え、前記ウレタンプレ

レポリマー中のカルボキシル基を中和した後、イオン交換水 3 1 7 4 . 1 質量部を加え、次いで、アジピン酸ジヒドラジド 1 3 6 . 9 質量部を加え反応させた。

反応終了後、酢酸エチルを減圧下留去し、その不揮発分が 3 5 質量%となるようイオン交換水を加えることによって組成物 (II) を得た。

[0120] [調製例 3]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、ポリエステル V S - 1 2 3 6 (星光 P M C 株式会社製、無水マレイン酸変性ポリオレフィンの水分散体、重量平均分子量 7 0 0 0 0) を 1 0 0 0 質量部入れ、8 0 ° C で 3 時間攪拌し溶融させ、次いで 5 0 ° C まで冷却し、トリエチルアミン 1 8 0 質量部加えて中和した後、水 2 1 5 3 質量部を加えて水溶化することにより、不揮発分 3 0 質量%の組成物 (III) を得た。

[0121] [調製例 4]

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 ツロフラスコに、窒素気流下、ポリオキシテトラメチレングリコール (重量平均分子量 : 2 , 0 0 0) 1 0 0 0 質量部、2 . 2 ' - ジメチロールプロピオン酸 7 9 . 4 質量部、酢酸エチル 6 6 8 . 2 質量部を加え、均一に混合した後、トリレンジイソシアネート 2 4 7 . 2 質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート 0 . 1 質量部を加え、8 0 ° C で約 4 時間反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (イソシアネート基含有量 ; 2 . 1 質量%) の酢酸エチル溶液を得た。

次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を 4 0 ° C まで冷却し、トリエチルアミン 6 5 . 9 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ル基を中和した後、イオン交換水 3 1 1 1 . 0 質量部を加え、次いで、カルボヒドラジド 7 0 . 8 質量部を加え反応させた。

反応終了後、酢酸エチルを減圧下留去し、その不揮発分が 3 5 質量%となるようイオン交換水を加えることによって組成物 (IV) を得た。

[0122] [調製例 5]

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、ポリオキシテトラメチレングリコール（重量平均分子量：2,000）1000質量部、2,2'-ジメチロールプロピオン酸79.4質量部、酢酸エチル884.3質量部を加え、均一に混合した後、トリレンジイソシアネート247.2質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート0.1質量部を加え、80℃で約4時間反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（前記ウレタンプレポリマーに対するイソシアネート基の質量割合（イソシアネート基含有量）；2.1質量%）の酢酸エチル溶液を得た。

次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を40℃まで冷却し、トリエチルアミン65.9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ル基を中和した後、イオン交換水2865.0質量部を加え、次いで、80%水加ヒドラジン（ヒドラジンの一水和物、全体に対して80質量%がヒドラジン）41.0質量部を加え反応させた。

反応終了後、酢酸エチルを減圧下留去し、その不揮発分が35質量%となるようイオン交換水を加えることによって組成物（V）を得た。

[0123] [調製例6]

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、ポリオキシテトラメチレングリコール（重量平均分子量：2,000）1000質量部、2,2'-ジメチロールプロピオン酸79.4質量部、酢酸エチル884.3質量部を加え、均一に混合した後、トリレンジイソシアネート247.2質量部を加え、次いでジブチル錫ジラウレート0.1質量部を加え、80℃で約4時間反応させることによって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（前記ウレタンプレポリマーに対するイソシアネート基の質量割合（イソシアネート基含有量）；2.1質量%）の酢酸エチル溶液を得た。

次いで、前記方法で得られたウレタンプレポリマーの酢酸エチル溶液を40℃まで冷却し、トリエチルアミン65.9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ル基を中和した後、イオン交換水 2849.1 質量部を加え、次いで、80 質量%水加ヒドラジン（ヒドラジンの一水和物、全体に対して 80 質量%がヒドラジン）18.5 質量部を加え反応させた。

反応終了後、酢酸エチルを減圧下留去し、その不揮発分が 35 質量%となるようイオン交換水を加えることによって組成物（VI）を得た。

[0124] [実施例 1]

調製例 1 で得た組成物（I）を 100 質量部と、調製例 3 で得た組成物（II）78 質量部とを混合した。次いで、ベッカミン M-3（DIC 株式会社製のトリメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分 80 質量%）5 質量部とデナコール EX-321（ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、不揮発分 100 質量%）4 質量部とを添加、攪拌し、水を加えることによって、不揮発分 20 質量%の水性樹脂組成物（X-1）からなるヒートシール剤（X-1）を得た。

[0125] [実施例 2]

調製例 1 で得た組成物（I）100 質量部の代わりに、調製例 2 で得た組成物（II）を 100 質量部使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で水性樹脂組成物（X-2）からなるヒートシール剤（X-2）を得た。

[0126] [実施例 3]

ベッカミン M-3（DIC 株式会社製のトリメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分 80 質量%）の使用量を、5 質量部から 23 質量部に変更すること以外は、実施例 1 と同様の方法で水性樹脂組成物（X-3）からなるヒートシール剤（X-3）を得た。

[0127] [実施例 4]

デナコール EX-321（ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、不揮発分 100 質量%）の使用量を 4 質量部から 42 質量部に変更すること以外は、実施例 1 と同様の方法で水性樹脂組成物（X-4）からなるヒートシール剤（X-4）を得た。

[0128] [実施例 5]

デナコールE X-321（ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、不揮発分100質量%）の使用量を4質量部から1質量部に変更すること以外は、実施例1と同様の方法で水性樹脂組成物（X-5）からなるヒートシール剤（X-5）を得た。

[0129] [実施例6]

調製例3記載の組成物（III）の使用量を、78質量部から175質量部に変更し、ベッカミンM-3（DIC株式会社製のトリメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分80質量%）の使用量を、5質量部から7質量部に変更し、かつ、デナコールE X-321（ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、不揮発分100質量%）の使用量を4質量部から8質量部に変更すること以外は、実施例1と同様の方法で水性樹脂組成物（X-6）からなるヒートシール剤（X-6）を得た。

[0130] [実施例7]

ベッカミンM-3（DIC株式会社製のトリメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分80質量%）の代わりに、ベッカミンJ-101（DIC株式会社製、ヘキサメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分80質量%）を5質量部使用すること以外は、実施例1と同様の方法で水性樹脂組成物（X-7）からなるヒートシール剤（X-7）を得た。

[0131] [実施例8]

調製例1で得た組成物（I）100質量部の代わりに、調製例4で得た組成物（IV）を100質量部使用すること以外は、実施例1と同様の方法で水性樹脂組成物（X-8）からなるヒートシール剤（X-8）を得た。

[0132] [実施例9]

調製例1で得た組成物（I）100質量部の代わりに、調製例5で得た組成物（V）を100質量部使用すること以外は、実施例1と同様の方法で水性樹脂組成物（X-9）からなるヒートシール剤（X-9）を得た。

[0133] [比較例1]

調製例 1 で得た組成物 (I) 100 質量部と、調製例 3 で得た組成物 (III) 78 質量部とを混合、攪拌し、水を加えることによって、不揮発分 20 質量%の水性樹脂組成物 (X' - 1) からなるヒートシール剤 (X' - 1) を得た。

[0134] [比較例 2]

調製例 3 で得た組成物 (III) 100 質量部と、ベッカミン M-3 (DIC 株式会社製のトリメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分 80 質量%) 2 質量部と、デナコール EX-321 (ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、不揮発分 100 質量%) 4 質量部とを添加、攪拌し、水を加えることによって、不揮発分 20 質量%の水性樹脂組成物 (X' - 2) からなるヒートシール剤 (X' - 2) を得た。

[0135] [比較例 3]

ベッカミン M-3 (DIC 株式会社製のトリメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分 80 質量%) 5 質量部とデナコール EX-321 (ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、不揮発分 100 質量%) 4 質量部との代わりに、ケミタイト PZ-33 を (日本触媒株式会社製、多官能アジリジン、不揮発分 100 質量%) 使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で水性樹脂組成物 (X' - 3) からなるヒートシール剤 (X' - 3) を得た。

[0136] [比較例 4]

調製例 1 で得た組成物 (I) 100 質量部の代わりに、調製例 6 で得た組成物 (VI) を 100 質量部使用すること以外は、比較例 3 と同様の方法で水性樹脂組成物 (X' - 4) からなるヒートシール剤 (X' - 4) を得た。

[0137] [極性基材及び非極性基材に対する密着性の評価方法]

極性基材であるポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、乾燥膜厚が 5 μ m となるよう、前記実施例及び比較例で得たヒートシール剤を塗布し、150℃の条件で 5 分間乾燥することによって、前記フィルム用面に架橋

した樹脂硬化層（ヒートシール層）が設けられた積層体を得た。

- [0138] 前記積層体の前記樹脂硬化層（ヒートシール層）の表面に、非極性基材であるエチレン-酢酸ビニルからなるフィルム（縦5 cm×幅1 cm）を載置し、次いで真空圧着装置を用いて150℃で15分間それらを圧着することによって、ポリエチレンテレフタレートフィルムとポリオレフィンフィルムとが、前記樹脂硬化層（ヒートシール層）を介して接着された積層体を得た。

- [0139] [密着性の試験方法]

前記方法で製造した直後の積層体の密着性は、引張り試験機（株式会社 島津製作所製オートグラフ）を用いT型剥離試験（1000Nセル）によって評価した。前記密着性は、ヒートシール層と、前記エチレン-酢酸ビニルからなるフィルムとの間の密着性に基いて評価した。

- [0140] 前記方法で測定した剥離強度が概ね30 N/cm以上であるものを、密着性に優れるものとし、35 N/cm以上であるものを、特に密着性に優れるものと評価した。

- [0141] [耐湿熱性の評価]

前記で得た積層体を120℃×100%RHの条件に設定された恒温恒湿機内に72時間静置し湿熱試験を行った。前記静置後の積層体の密着力を、前記と同様の方法によって測定し評価した。

- [0142] 前記方法で測定した剥離強度が概ね25 N/cm以上であるものを、密着性に優れるものとし、35 N/cm以上であるものを、特に密着性に優れるものと評価した。

- [0143] [剥離界面の観察（湿熱試験後）]

前記で得た積層体を121℃×100%RHの条件に設定された恒温恒湿機内に72時間静置し湿熱試験を行った。

前記湿熱試験後の積層体の剥離界面を、目視で観察した。その結果、前記エチレン-酢酸ビニルからなるフィルム自体が凝集破壊により破断したものを「◎」と評価し、ヒートシール剤層が凝集破壊により破断したものを「○

」と評価し、前記フィルム及び前記層ともに破断せず、前記エチレンー酢酸ビニルからなるフィルムと前記ヒートシール剤層との界面剥離が生じたものを「△」と評価し、前記フィルム及び前記層ともに破断せず、前記ポリエチレンテレフタレートフィルムと前記ヒートシール剤層との界面剥離が生じたものを「×」と評価した。

[0144] [表1]

表 1	実施例1	実施例2	実施例3
〔前記化合物 (a 2) が有する 1 級アミノ基／前記ウレタン樹脂 (a 1) が有するイソシアネート基〕	1. 2	1. 2	1. 2
架橋剤	M-3 EX-321	M-3 EX-321	M-3 EX-321
〔架橋剤が有するエポキシ基の物質質量／官能基 [X] の合計物質質量〕	0. 5/1. 0	0. 5/1. 0	0. 5/1. 0
アルキル化メチロールメラミン樹脂 (c 1) の含有量 〔質量%〕	6. 4	6. 4	32
密着性 (剥離強度) 〔N／c m〕	60	60	50
耐湿熱性 (耐湿熱試験後の剥離強度) 〔N／c m〕	45	40	30
剥離界面 (湿熱試験後)	◎	◎	△

[0145]

[表2]

表2	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
〔前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基／前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基〕	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
架橋剤	M-3 EX-321	M-3 EX-321	M-3 EX-321	J-101 EX-321	M-3 EX-321
〔架橋剤が有するエポキシ基の物質質量／官能基〔X〕の合計物質質量〕	5.2/1.0	0.14/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0	0.5/1.0
アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）の含有量〔質量％〕	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
密着性（剥離強度）〔N／c m〕	50	45	40	50	55
耐湿熱性（耐湿熱試験後の剥離強度）〔N／c m〕	30	45	35	40	40
剥離界面（湿熱試験後）	△	△	○	◎	◎

[0146] [表3]

表3	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
〔前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基／前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基〕	2.0	1.2	—	1.2	0.9
架橋剤	M-3 EX-321	—	M-3 EX-321	PZ-33	PZ-33
〔架橋剤が有するエポキシ基の物質質量／官能基〔X〕の合計物質質量〕	0.5/1.0	0	0.5/1.0	0	0
アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）の含有量〔質量％〕	6.4	0	6.4	0	0
密着性（剥離強度）〔N／c m〕	65	35	1	30	30
耐湿熱性（耐湿熱試験後の剥離強度）〔N／c m〕	45	1	1	15	15
剥離界面（湿熱試験後）	○	×	×	×	×

[0147] 表1～3中の「アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）の含有量〔質量％〕」は、ウレタン樹脂及びポリオレフィン樹脂の合計質量に対するアル

キル化メチロールメラミン樹脂の質量割合を表す。

また、表中の「M-3」は、ベッカミンM-3（DIC株式会社製のトリメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分80質量%）を表し、「EX-321」は、デナコールEX-321（ナガセケムテックス株式会社製、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、不揮発分100質量%）を表し、「J-101」はベッカミンJ-101（DIC株式会社製、ヘキサメトキシメチロール型メラミン樹脂、不揮発分80質量%）を表し、「PZ-33」はケミタイトPZ-33を（日本触媒社株式会社製、多官能アジリジン、不揮発分100質量%）を表す。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタン樹脂（A）、ポリオレフィン樹脂（B）、架橋剤（C）及び水性媒体（D）を含有するヒートシール剤であって、前記ウレタン樹脂（A）が、イソシアネート基を有するウレタン樹脂（a 1）と1級アミノ基を有する化合物（a 2）とを、前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基に対する前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基の当量割合〔前記化合物（a 2）が有する1級アミノ基／前記ウレタン樹脂（a 1）が有するイソシアネート基〕が1～2となる条件で反応させることによって得られたものであり、かつ、前記架橋剤（C）が、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物及びイソシアネート化合物からなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とするヒートシール剤。
- [請求項2] 前記1級アミノ基を有する化合物（a 2）がヒドラジンまたはジカルボン酸ジヒドラジドまたはカルボヒドラジドである請求項1に記載のヒートシール剤。
- [請求項3] 前記架橋剤（C）が、メラミン化合物としてのアルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）と、エポキシ化合物（c 2）とを含有し、かつ、前記ウレタン樹脂（A）及びポリオレフィン樹脂（B）のいずれか一方または両方がエポキシ基と反応しうる官能基〔X〕を有するものである請求項1に記載のヒートシール剤。
- [請求項4] 前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）が、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）の合計質量に対して5質量％～50質量％の範囲で含まれ、前記ウレタン樹脂（A）及びポリオレフィン樹脂（B）のいずれか一方または両方が有する前記官能基〔X〕の合計物質質量に対する前記エポキシ化合物（c 2）の有するエポキシ基の物質質量の割合〔エポキシ基の物質質量／官能基〔X〕の合計物質質量〕が5／1～1／5である請求項1に記載のヒートシール剤。

- [請求項5] 前記ウレタン樹脂（A）及びポリオレフィン樹脂（B）のいずれか一方または両方が有する前記官能基〔X〕が、カルボキシル基、水酸基及びアミノ基からなる群より選ばれる１種以上である請求項１に記載のヒートシール剤。
- [請求項6] 前記エポキシ化合物（c 2）が、加水分解性シリル基を有するエポキシ化合物、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、または、グリセリントリグリシジルエーテルである請求項１に記載のヒートシール剤。
- [請求項7] 極性基材（I）の表面に、請求項１～６のいずれか１項に記載のヒートシール剤を塗布し乾燥することによって形成されるヒートシール層を設け、前記ヒートシール層表面に非極性基材（II）を載置し、次いで８０℃～１８０℃で加熱することによって得られる積層体。
- [請求項8] 前記極性基材（I）がポリエチレンテレフタレート基材、ポリプロピレン基材、ポリカーボネート基材またはポリアミド基材であり、かつ、前記非極性基材（II）がエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる基材である請求項７に記載の積層体。
- [請求項9] 極性基材（I）表面に、請求項１～６のいずれか１項に記載のヒートシール剤を塗布し乾燥することによって、前記ウレタン樹脂（A）及び前記ポリオレフィン樹脂（B）のいずれか一方または両方が有する官能基〔X〕と、前記エポキシ化合物（c 2）が有するエポキシ基とを反応させるとともに、
前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）の自己架橋反応、
及び／または、
前記官能基〔X〕と前記エポキシ化合物（c 2）との反応によって生成した水酸基と前記アルキル化メチロールメラミン樹脂（c 1）との反応
を進行させることによってヒートシール層を設け、次いで、前記ヒートシール層表面に非極性基材（II）を載置し、次いで８０℃～１８０

℃で加熱することによって、前記極性基材（I）及び非極性基材（II）を接着することを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項10] 太陽電池を構成する受光面に対して反対側の、エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる基材表面上に、請求項1～6のいずれか1項に記載のヒートシール剤を用いて形成されるヒートシール層を有し、該ヒートシール層上に、ポリエチレンテレフタレート基材、ポリプロピレン基材、ポリカーボネート基材またはポリアミド基材からなるバックシート層を有することを特徴とする太陽電池モジュール。

[請求項11] ポリエチレンテレフタレート基材、ポリプロピレン基材、ポリカーボネート基材またはポリアミド基材からなるシート表面に、請求項1～6のいずれか1項に記載のヒートシール剤を用いて形成されるヒートシール層を備えた積層シートを、
太陽電池を構成する受光面に対して反対側の面を構成するエチレンー酢酸ビニル共重合体からなる基材表面に、
前記積層シートのヒートシール層と前記エチレンー酢酸ビニル共重合体からなる基材表面とが接触するように載置し、加熱することを特徴とする太陽電池モジュールの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/10(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, H01L31/042(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)

C09K3/10, B32B27/40, C09J123/00, C09J175/04, H01L31/042

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.
A	JP 2008-88332 A (Unitika Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1 to 9 (Family: none)	1-11
A	JP 6-80844 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 22 March 1994 (22.03.1994), claims 1 to 4 (Family: none)	1-11
P, A	JP 5071750 B1 (DIC Corp.), 14 November 2012 (14.11.2012), claims 1 to 9 & WO 2012/124445 A1 & TW 1245329 A	1-11

☐ 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
24 September, 2013 (24.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K3/10(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, H01L31/042(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. C09K3/10, B32B27/40, C09J123/00, C09J175/04, H01L31/042

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2008-88332 A（ユニチカ株式会社）2008.04.17, 請求項 1-9（ファミリーなし）	1-11
A	JP 6-80844 A（日本製紙株式会社）1994.03.22, 請求項 1-4（ファミリーなし）	1-11
P A	JP 5071750 B1（D I C株式会社）2012.11.14, 請求項 1-9 & WO 2012/124445 A1 & TW 1245329 A	1-11

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

中野 孝一

4 V

9 1 5 3

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