(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
2024年10月17日(17.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/214476 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 161/28 (2006.01) *C09J 163/00* (2006.01)
C09J 7/22 (2018.01) *C09J 173/02* (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01) *C09J 179/02* (2006.01)
C09J 133/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/010051

(22) 国際出願日： 2024年3月14日(14.03.2024)

(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 2023-065021 2023年4月12日(12.04.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社寺岡製作所 (**TERAOKA SEISAKUSHO CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1408711 東京都品川区広町１丁目４番２２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 足利 是貴 (**ASHIKAGA Yoshiki**); 〒1408711 東京都品川区広町１丁目４番２２号 株式会社寺岡製作所内 Tokyo (JP). 落合 淳一 (**OCHIAI Junichi**); 〒1408711 東京都品川区広町１丁目４番２２号 株式会社寺岡製作所内 Tokyo (JP). 田中 剛 (**TANAKA Goh**); 〒1408711 東京都品川区広町１丁目４番２２号 株式会社寺岡製作所内 Tokyo (JP). 熊澤 拓巳 (**KUMAZAWA Takumi**); 〒1408711 東京都品川区広町１丁目４番２２号 株式会社寺岡製作所内 Tokyo (JP). 土屋 靖史 (**TSUCHIYA Yasushi**); 〒1408711 東京都品川区広町１丁目４番２２号 株式会社寺岡製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (**MIYAZAKI Teruo** et al.); 〒1350016 東京都江東区東陽５丁目２９番３号 住友不動産第２東陽ビル４階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

WO 2024/214476 A1

(54) **Title:** FLAME-RETARDANT ADHESIVE COMPOSITION AND FLAME-RETARDANT ADHESIVE TAPE

(54) 発明の名称： 難燃性粘着剤組成物及び難燃性粘着テープ

(57) **Abstract:** Provided is an adhesive composition which enables the achievement of an adhesive tape that has high flame retardancy and is not likely to cause deterioration in the electrical characteristics of a member such as an electric wire due to corrosion or the like. This flame-retardant adhesive composition contains an adhesive polymer, a curing agent, and a flame retardant, the flame-retardant adhesive composition being characterized in that the curing agent contains an alkylated melamine curing agent and the flame retardant contains an acidic phosphorus-based flame retardant.

(57) 要約：難燃性が高く、電線等の部材の腐食などによる電気特性の劣化を起こしにくい粘着テープを得ることができる粘着剤組成物を提供する。粘着剤ポリマーと、硬化剤と、難燃剤とを含む粘着剤組成物であって、前記硬化剤がアルキル化メラミン硬化剤を含み、前記難燃剤が酸性リン系難燃剤を含むことを特徴とする難燃性粘着剤組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 難燃性粘着剤組成物及び難燃性粘着テープ

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性粘着剤組成物及び難燃性粘着テープに関するものである。

背景技術

[0002] 電子・電気分野では製品の安全性確保の観点から、製品を構成する粘着テープについても高い難燃性と絶縁性が求められている。

従来、粘着テープに難燃性を付与する方法としては、ハロゲン系難燃剤と、難燃助剤としてアンチモン化合物を粘着剤中に混合することにより、高い難燃性を付与する方法が一般的であった。しかしながら、ハロゲン系難燃剤は燃焼時に有毒なガスを発生し、またアンチモン化合物はアンチモン自体が毒性を有することから、人体への影響が専門家から指摘されているという問題があった。

[0003] これらの課題を解決するため、特許文献１には、ハロゲン系難燃剤とアンチモン化合物を使用せず、芳香族リン酸エステル系難燃剤（モノマー型の芳香族リン酸エステル、芳香族縮合リン酸エステル）と、窒素含有リン酸塩化合物系難燃剤（ポリリン酸メラミン等）を特定の比率でベースポリマーに添加してなる組成物からなる粘着剤層を設けた粘着テープが開示され、この粘着テープは、優れた難燃性、粘着性等を有するとともに、芳香族リン酸エステル系難燃剤の粘着剤層表面への析出を有効に防止できることが記載されている。

[0004] 特許文献２には、特定量のカルボキシル基含有モノマーを用いてなるアクリル系ポリマーと、イソシアネート系硬化剤と、特定の平均粒子径を持つホスフィン酸塩を特定の比率で含む粘着剤、及びこの粘着剤からなる粘着剤層を有する粘着テープが開示され、この粘着剤は、難燃性を有し、粘着性に優れ、さらに粘着性の保持力に優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００６－２１９５６４号公報

特許文献2：特開２０１２－１４９１８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に記載された方法で十分な難燃性を有する粘着剤を得るには、複数種の特定の難燃剤を組み合わせて使用する必要があり、これらを均一に分散させるのに時間がかかるのが実状であった。

[0007] 一方で、難燃性の高い難燃剤は、酸性を示すものが多く、電子・電気分野において使用した場合、例えば金属の溶解・劣化のような腐食の問題が起きやすく、電線等の部材の電気特性を劣化させるという問題がある。特許文献２に記載された粘着テープは、粘着剤層にホスフィン酸塩が含有され、腐食を起こす場合がある。

[0008] 一般的に、電線の腐食防止には、ベンゾトリアゾールのような防錆剤を使用するが、本発明者らが検討した結果、酸性の難燃剤を含む粘着剤へのベンゾトリアゾールの使用は逆に著しい電線の腐食を引き起こすことがわかった。

その他の腐食防止方法として、酸性度を下げるために遊離の塩基を粘着剤に添加することが考えられるが、湿熱促進後に粘着剤の凝集力が下がるという問題がある。特に（メタ）アクリル系ポリマー等のエステル結合を含む材料を含む粘着剤は、エステル結合の切断による凝集力の低下が考えられる。

[0009] このように、通常の方法では、酸性を示す難燃剤を粘着剤に使用した場合の問題を解決することは困難であった。

[0010] また、粘着テープを絶縁用途に使用する場合は、例えば電線が巻かれたコイルに巻き付けて使用したときに、粘着剤の構成によっては粘着テープが剥がれてしまう問題があった。

[0011] そこで本発明の目的は、上記の問題を解決することにあり、難燃性が高く、電線等の部材の腐食などによる電気特性の劣化を起こしにくい粘着テープを得ることができる粘着剤組成物、及びこれを用いた難燃性粘着テープを提供することにある。また、本発明の他の目的は、難燃性が高く、電線等の部材の腐食などによる電気特性の劣化を起こしにくく、さらに巻き付けた状態であっても剥がれにくい粘着テープを得ることができる粘着剤組成物、及びこれを用いた難燃性粘着テープを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、以下の［１］～［１９］の態様を含む。

［１］粘着剤ポリマーと、硬化剤と、難燃剤とを含む粘着剤組成物であって、

前記硬化剤がアルキル化メラミン硬化剤を含み、

前記難燃剤が酸性リン系難燃剤を含むことを特徴とする難燃性粘着剤組成物。

［２］前記酸性リン系難燃剤が、下記のｐＨ測定法で測定されたｐＨが２以上６以下である難燃剤である、［１］に記載の難燃性粘着剤組成物。

（ｐＨ測定法）

室温（２３±２℃）下で、難燃剤１ｇとイオン交換水５０ｇを混合して１分間撹拌し、１０分経過した後、得られた混合液のｐＨをガラス電極式ｐＨメータで測定する。

［３］前記酸性リン系難燃剤が、ホスフィン酸系難燃剤又は／及びポリリン酸系難燃剤である、［１］又は［２］に記載の難燃性粘着剤組成物。

［４］前記酸性リン系難燃剤が、ホスフィン酸塩、アルキルホスフィン酸塩、ポリリン酸メラミンから選ばれる少なくとも１種である、［１］又は［２］に記載の難燃性粘着剤組成物。

［５］前記難燃剤が、２３℃で液状ではない難燃剤である、［１］から［４］のいずれかに記載の難燃性粘着剤組成物。

［６］前記酸性リン系難燃剤の含有量が、前記粘着剤ポリマー１００質量部

に対して２０質量部以上６０質量部以下であり、

前記アルキル化メラミン硬化剤の含有量が、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．０３質量部以上０．５質量部以下である、［１］から［５］のいずれかに記載の難燃性粘着剤組成物。

［７］前記硬化剤として、アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤をさらに含む、［１］から［６］のいずれかに記載の難燃性粘着剤組成物。

［８］前記アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤として、エポキシ系硬化剤、金属キレート系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、アジリジン系硬化剤から選ばれる少なくとも１種を含む、［７］に記載の難燃性粘着剤組成物。

［９］前記アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤として、エポキシ系硬化剤を含む、［７］に記載の難燃性粘着剤組成物。

着剤組成物。

［１０］前記アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤の含有量が、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．００２質量部以上０．５質量部以下である、［７］から［９］のいずれかに記載の難燃性粘着剤組成物。

［１１］前記粘着剤ポリマーが（メタ）アクリル系ポリマーである、［１］から［１０］のいずれかに記載の難燃性粘着剤組成物。

［１２］下記の巻き付け試験で測定された剥がれ距離が７ｍｍ以下である、［１］から［１１］のいずれかに記載の難燃性粘着剤組成物。

（巻き付け試験）

厚み５０μｍのＰＥＴフィルムの片面に剥離剤（長鎖アルキルペンダントポリマー）をマイヤーバーで０．１５ｇ／ｍ^{2}塗工した後、８０℃で１分間乾燥し、次いで該ＰＥＴフィルムの他方の面に難燃性粘着剤組成物を塗工した後、１００℃で１分間乾燥し、１０ｍｍ幅に加工して試験用粘着テープを作製し、該試験用粘着テープ（１０ｍｍ幅）を、直径５．２０ｍｍ±０．１０ｍｍの鉄丸釘に、該試験用粘着テープの長手方向両側端部をそろえて、該試験用粘着テープに１００ｇｆ（９．８ｍＮ）の荷重をかけながら２周半重ね

巻きし、端末を切り取り、剥がれの無い試験用サンプルを作製し、該試験用サンプルを温度２３±１℃、相対湿度は５０±５％の環境で２０分放置した後、１２０℃に設定した乾燥機で１時間加熱し、得られた試験用サンプルの粘着テープ端末の剥がれた部分の長さ（剥がれ距離）を定規で計測する。

［１３］基材と、前記基材の少なくとも一方の面上に設けられた粘着剤層と、を有する難燃性粘着テープであって、

前記粘着剤層が［１］から［１２］のいずれかに記載の難燃性粘着剤組成物からなることを特徴とする難燃性粘着テープ。

［１４］前記基材が、電気絶縁性材料からなる層の少なくとも一層からなる、［１３］に記載の難燃性粘着テープ。

［１５］前記基材の一方の面上に前記粘着剤層を有し、

前記基材の前記粘着剤層を設けた側と反対側の少なくとも最外層が樹脂材料からなる、［１３］又は［１４］に記載の難燃性粘着テープ。

［１６］前記樹脂材料がポリエステルである、［１５］に記載の難燃性粘着テープ。

［１７］ＵＬ５１０（電気絶縁用テープ規格）燃焼試験において合格することを特徴とする、［１３］から［１６］のいずれかに記載の難燃性粘着テープ。

［１８］ＪＩＳ　Ｃ　２１０７：２０１１（７．８．２　Ｂ法）に準じて測定される電食係数が０．９８以上である、［１３］から［１７］のいずれかに記載の難燃性粘着テープ。

［１９］前記難燃性粘着テープが電気絶縁用である、［１３］から［１８］のいずれかに記載の難燃性粘着テープ。

発明の効果

[0013] 本発明の一実施形態によれば、難燃性が高く、電線等の部材の腐食などによる電気特性の劣化を起こしにくい粘着テープを得ることができる粘着剤組成物、及びこれを用いた難燃性粘着テープを提供することができる。また本発明の他の実施形態によれば、難燃性が高く、電線等の部材の腐食などによ

る電気特性の劣化を起こしにくく、さらに巻き付けた状態であっても剥がれにくい粘着テープを得ることができる粘着剤組成物、及びこれを用いた難燃性粘着テープを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る難燃性粘着テープの層構成例を示す模式的断面図である。

[図2]本発明に係る難燃性粘着テープの他の層構成例を示す模式的断面図である。

[図3]難燃性粘着テープの巻き付け時の粘着性（剥がれ距離）を測定するための方法（巻き付け試験）の説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

[0016] 本発明の一実施形態の難燃性粘着剤組成物は、粘着剤ポリマーと、この粘着剤ポリマーの硬化剤（架橋剤）と、難燃剤とを含むものであり、前記硬化剤としてアルキル化メラミン硬化剤を含み、前記難燃剤として酸性リン系難燃剤を含むことを特徴とする。

また本発明の他の実施形態の難燃性粘着テープは、基材と、前記基材の少なくとも一方の面上に設けられた粘着剤層とを有し、前記粘着剤層が前記難燃性粘着剤組成物からなるものである。

[0017] 本発明者らは、難燃性粘着テープを電子・電気分野に適用した場合、その粘着剤層に酸性の難燃剤を使用したときに腐食に起因する電気特性の劣化の問題に着目し、鋭意検討した結果、粘着剤ポリマーの硬化剤（架橋剤）としてアルキル化メラミン硬化剤を使用すると電気特性の劣化を抑制できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

また、粘着剤層を特定の粘着剤組成物で形成すると、粘着テープが細い電線に巻き付けた状態であっても剥がれにくくなることを見出した。

以下、本発明の実施形態について詳細について説明する。

[0018] （難燃剤）

本発明に係る難燃性延着剤組成物及び粘着テープの粘着剤層に含まれる難

燃剤は、酸性のリン系難燃剤を含む。

酸性のリン系難燃剤としては、以下のｐＨ測定法で測定されたｐＨが２以上６以下であるリン系難燃剤であることが好ましい。

＜ｐＨ測定法＞

室温（２３±２℃）下で、難燃剤１ｇとイオン交換水５０ｇを混合し、ガラス棒を使用して１分間撹拌し、１０分経過した後、得られた混合液のｐＨをガラス電極式ｐＨメータで測定する。

[0019] 酸性のリン系難燃剤としては、

ホスフィン酸アルミニウム、ジメチルホスフィン酸アルミニウム、エチルメチルホスフィン酸アルミニウム、ジエチルホスフィン酸アルミニウム、メチル－ｎ－プロピルホスフィン酸アルミニウム、メタンジ（メチルホスフィン酸アルミニウム）、ベンゼン－１，４－（ジメチルホスフィン酸アルミニウム）、メチルフェニルホスフィン酸アルミニウム、ジフェニルホスフィン酸アルミニウム等のホスフィン酸塩もしくはアルキルホスフィン酸塩等のホスフィン酸系難燃剤；

リン酸メラミン、リン酸ジメラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸メラム、ポリリン酸メレム等のリン酸又はポリリン酸のメラミン／メラム／メレムの塩；

メチルアッシドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアッシドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、２－エチルヘキシルアシッドホスフェート等の酸性リン酸エステルが挙げられる。

これらの中でも、好適な酸性リン系難燃剤としては、ホスフィン酸系難燃剤、ポリリン酸系難燃剤が好ましく、ホスフィン酸塩、アルキルホスフィン酸塩、ポリリン酸メラミンから選ばれる少なくとも１種がより好ましい。

ホスフィン酸塩としては、Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ Ｃｈｅｍｔｅｃｈ Ｃｏ．，　ＬＴＤ．製の難燃剤、製品名：ＰＮＦ１００Ｒが挙げられる。

アルキルホスフィン酸塩としては、Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ Ｃｈｅｍｔｅｃ

ｈ　Ｃｏ．，　ＬＴＤ．製の難燃剤、製品名：ＯＭＰ－８００が挙げられる。

ポリリン酸メラミンとしては、株式会社三和ケミカル製の難燃剤、製品名（グレード名）：ＭＰＰ－Ａが挙げられる。

[0020] また、前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層に含まれる難燃剤は、難燃剤の染み出しを抑える点から、大気圧下２３℃で液状ではない難燃剤（流体でない難燃剤）が好ましい。ここで、２３℃で液状ではない難燃剤とは、２３℃において半固体状、ゲル状又は固体状の難燃剤であることをいう。２３℃で固体状の難燃剤がより好ましい。

[0021] 前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層中の前記酸性リン系難燃剤の含有量は、粘着剤ポリマー１００質量部に対して、前記酸性リン系難燃剤を２０質量部以上６０質量部以下が好ましく、３０質量部以上５０質量部以下がより好ましい。前記酸性リン系難燃剤の含有量が前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して２０質量部以上であることにより、難燃性の効果を十分に得ることができる。また、前記酸性リン系難燃剤の含有量が前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して６０質量部以下であることにより、絶縁性の低下や、酸性リン系難燃剤の粘着剤層表面への析出、粘着剤層の凝集力の低下、粘着テープとしての粘着力の低下等を抑制することができ、また、アルキル化メラミン硬化剤による腐食防止効果がより得やすくなる。

[0022] 前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層は、難燃性の更なる向上の観点から、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、前記酸性リン系難燃剤以外の他の難燃剤（併用成分）を含んでいてもよい。この併用成分としては、金属水酸化物、メラミン化合物、トリアジン化合物、グアニジン化合物、グアニル尿素化合物、ジシアンジアミド、硼酸化合物等を挙げられる。前記金属水酸化物としては、例えば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。前記メラミン化合物としては、例えば硫酸メラミン、硝酸メラミン、硼酸メラミン、フタル酸メラミン、スルファミン酸メラミン、メラミンシアヌレート等が挙げられる。これらの併用成分は一種

を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0023] 前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層が難燃剤の前記併用成分を含む場合、前記難燃性粘着剤組成物中及び前記粘着剤層中の前記併用成分の含有量は、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．１質量部以上６０質量部以下に設定することができ、この併用成分と前記酸性リン系難燃剤と後述の難燃助剤との合計が６０質量部以下であることが好ましい。

[0024] また、前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層は難燃助剤を含んでいてもよい。前記難燃助剤の具体例としては、酸化亜鉛、硫化鉛、酸化錫、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層が前記難燃助剤を含む場合、前記難燃性粘着剤組成物中及び前記粘着剤層中の前記難燃助剤の含有量は、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．１質量部以上６０質量部以下に設定することができ、この難燃助剤と前記酸性リン系難燃剤と前記併用成分との合計が６０質量部以下であることが好ましい。

[0025] 前記難燃剤及び前記難燃助剤の平均粒径は、０．５μｍ以上２５μｍ以下が好ましく、１μｍ以上１０μｍ以下がより好ましい。前記平均粒径が０．５μｍ以上であることにより、粉体として取扱いやすくなる。また、前記平均粒径が２５μｍ以下であることにより、前記難燃性粘着剤組成物中及び粘着剤層中に分散した後の安定性が高く、また粘着剤層表面への露出による面荒れが生じにくいため、粘着力が低下しにくい。

[0026] （粘着剤ポリマー）

前記粘着剤ポリマーとしては、アクリル系粘着剤（（メタ）アクリル系ポリマー）を用いることが好ましい。前記アクリル系粘着剤としては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル等の（メタ）アクリル酸エステルモノ

マーを主成分とし、これに（メタ）アクリル酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、（無水）マレイン酸等の不飽和カルボン酸又はその無水物等の官能基を含むモノマーや、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等のビニル系モノマー、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、２－メチロールエチルアクリルアミド等の（メタ）アクリル系モノマー等を必要に応じて共重合させることにより得られるアクリル系粘着剤が挙げられる。

なお、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは「アクリル」又は／及び「メタクリル」を意味する。（メタ）アクリル系ポリマーの場合、「アクリル系ポリマー」又は／及び「メタクリル系ポリマー」を意味する。

[0027] 前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、粘着付与樹脂、着色剤、酸化防止剤、耐候剤、軟化剤、安定剤、充填剤、増量剤、補強剤等の各種添加剤を１種又は２種以上を組み合わせて含むことができる。

[0028] （アルキル化メラミン硬化剤）

前記硬化剤は、前記粘着剤ポリマーに対して架橋剤として作用して前記粘着剤ポリマーを架橋するものであり、粘着剤層の性能を向上することができる。このような硬化剤としてアルキル化メラミン硬化剤を前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層に含む。

また、アルキル化メラミン硬化剤を用いることにより、難燃剤の酸性に起因する腐食を、アルキル化メラミン硬化剤の塩基性により抑制することができる。その際、アルキル化メラミン硬化剤は架橋剤として粘着剤ポリマーに結合するため、遊離の塩基を添加する場合に起きる問題を防ぐことができる。

[0029] アルキル化メラミン硬化剤としては、メチル化メラミン樹脂、エチル化メラミン樹脂、プロピル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、ヘキシル化メラミン樹脂、オクチル化メラミン樹脂、メチル－ブチル混合アルキル化メラミン樹脂等が挙げられる。

アルキル化メラミン硬化剤の具体例としては、以下の製品が挙げられる。

メチル化メラミン樹脂として、株式会社三和ケミカル製のメチル化メラミン樹脂：ニカラックＭＷ－３０（製品名）、ニカラックＭＷ－２２（製品名）、ニカラックＭＳ－１１（製品名）が挙げられる。

ｎ－ブチル化メラミン樹脂として、ＤＩＣ株式会社製のメラミン樹脂：アミディアＪ－８２０－６０（製品名）；三井化学株式会社製のアミノ樹脂：ユーバン２０ＳＢ（製品名）、ユーバン２０ＳＥ６０（製品名）、ユーバン２１Ｒ（製品名）、ユーバン２２Ｒ（製品名）、ユーバン１２２（製品名）、ユーバン１２５（製品名）、ユーバン１２８（製品名）、ユーバン２２８（製品名）が挙げられる。

ｉｓｏ－ブチル化メラミン樹脂として、三井化学株式会社製のアミノ樹脂：ユーバン６０Ｒ（製品名）、ユーバン６２（製品名）、ユーバン６２Ｅ（製品名）、ユーバン３６０（製品名）、ユーバン１６５（製品名）、ユーバン１６６－６０（製品名）が挙げられる。

混合アルキル化メラミン樹脂として、株式会社三和ケミカル製の混合エーテル化メラミン樹脂（アルキル基：メチル／ｎ－ブチル）：ニカラックＭＸ－４５（製品名）、ニカラックＭＸ－４１０（製品名）が挙げられる。

[0030] 前記難燃性粘着剤組成物中及び前記粘着剤層中の前記アルキル化メラミン硬化剤の含有量は、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．０３質量部以上０．５質量部以下が好ましく、０．０５質量部以上０．４質量部以下がより好ましく、０．１質量部以上０．３質量部以下がさらに好ましい。前記アルキル化メラミン硬化剤の含有量が０．０３質量部以上であると、硬化剤としての効果を得ながら腐食防止効果をより十分に得ることができ、また０．５質量部以下であれば、所望の効果に対する量が過剰とならず、材料コストを抑えることができる。

[0031] （その他の硬化剤（硬化剤併用成分））

前記難燃性粘着剤組成物及び前記粘着剤層に含まれる前記硬化剤は、前記アルキル化メラミン硬化剤と他の硬化剤（硬化剤併用成分）を併用することが好ましい。

前記アルキル化メラミン硬化剤と併用する成分（硬化剤併用成分）としては、使用する粘着剤ポリマーを架橋できるものであれば特に制限はないが、エポキシ系硬化剤、金属キレート系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、アジリジン系硬化剤等が挙げられ、エポキシ系硬化剤、キレート系硬化剤が好ましく、エポキシ系硬化剤がより好ましい。

アルキル化メラミン硬化剤と他の硬化剤（硬化剤併用成分）を併用することにより、腐食防止効果に加えて、粘着力の向上効果が得られ、難燃性粘着テープの巻き付け後の剥がれ防止効果も高めることができる。

[0032] 前記硬化剤併用成分の具体例としては、以下の製品が挙げられる。

キレート系硬化剤として、マツモトファインケミカル株式会社製の有機チタン化合物：オルガチックスＴＣ－１００（製品名）（チタンアセチルアセトネート）、川研ファインケミカル株式会社製のアルミニウム有機化合物：アルミキレートＡ（製品名）（アルミニウムトリス（アセチルアセトネート））が挙げられる。

エポキシ系硬化剤として、綜研化学株式会社製のエポキシ系硬化剤：Ｅ－ＡＸ（製品名）、三菱ガス化学株式会社製の多官能エポキシ系硬化剤：ＴＥＴＲＡＤ－Ｃ（製品名）が挙げられる。

イソシアネート系硬化剤として、日本ポリウレタン工業株式会社製の硬化剤：コロネートＬ－４５Ｅ（製品名）が挙げられる。

[0033] 前記難燃性粘着剤組成物中及び前記粘着剤層中の前記硬化剤併用成分の含有量は、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．００２質量部以上０．５質量部以下が好ましく、０．００５質量部以上０．４質量部以下がより好ましく、０．０１質量部以上０．３質量部以下がさらに好ましい。特に前記硬化剤併用成分としてエポキシ系硬化剤を使用する場合は、このエポキシ系硬化剤の含有量は、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．００２質量部以上０．３質量部以下が好ましく、０．００５質量部以上０．１質量部以下がより好ましく、０．０１質量部以上０．１質量部以下がさらに好ま

しい。前記硬化剤併用成分の含有量が０．００２質量部以上であると、より高い粘着力が得られ（巻き付け後の剥がれも抑えることができ）、０．５質量部以下であると、適度な粘着力が得られ、巻き付け後の剥がれを抑えることができ、また所望の効果に対する量が過剰とならず、材料コストを抑えることができる。

[0034] 前記硬化剤併用成分と前記アルキル化メラミン硬化剤との合計の含有量は、十分な粘着力を得る点から（さらに巻き付け後の剥がれを抑える点から）、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．０５質量部以上が好ましく、０．０７質量部以上がより好ましく、また、所望の効果に対する過剰量、及び巻き付け後の剥がれを抑える点から、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．７質量部以下が好ましく、０．５質量部以下がより好ましく、０．４質量部がさらに好ましい。

[0035] （巻き付け後の剥がれ距離）

前記難燃性粘着剤組成物は、下記の巻き付け試験で測定された剥がれ距離が１２ｍｍ以下となるものが好ましく、７ｍｍ以下となるものがより好ましく、３ｍｍ以下となるものがさらに好ましい。

図３に巻き付け試験の説明図を示す。図３（ａ）は、鉄丸釘に試験用粘着テープを巻きつける状態を示し、図３（ｂ）及び（ｃ）は、剥がれ距離の測定箇所を示す。剥がれ距離は、巻き付けた試験用粘着テープの端末部分において、剥がれた粘着テープ部分の長さ（図３（ｃ）に示されるように、粘着テープの剥がれはじめ箇所から粘着テープ末端までの粘着テープの長さ）の計測値を意味する。なお、図３（ｃ）は、鉄丸釘３１の長手方向から見た模式図であり、この図において、試験用粘着テープ３２は剥がれた部分と鉄丸釘３１に巻き付けられた外側部分を示し、内側部分を省略し、鉄丸釘３１は頭部（外縁部）を省略している。

[0036] ＜巻き付け試験＞

厚み５０μｍのＰＥＴフィルムの片面に剥離剤（長鎖アルキルペンダントポリマー）をマイヤーバーで約０．１５ｇ／ｍ^{2}塗工した後、８０℃で１分間

乾燥し、次いで該ＰＥＴフィルムの他方の面に難燃性粘着剤組成物を塗工した後、１００℃で１分間乾燥し、１０ｍｍ幅に加工して試験用粘着テープ３２を作製し、該試験用粘着テープ（１０ｍｍ幅）３２を、直径５．２０ｍｍ±０．１０ｍｍの鉄丸釘３１に、該試験用粘着テープの長手方向両側端部をそろえて、該試験用粘着テープに１００ｇの重り３３で荷重（１００ｇｆ（９．８ｍＮ））をかけながら２周半重ね巻きし、端末を切り取り、剥がれの無い試験用サンプルを作製し、該試験用サンプルを温度２３±１℃、相対湿度は５０±５％の環境で２０分放置し、続いて１２０℃に設定した乾燥機で１時間加熱し、得られた試験用サンプルの粘着テープ端末の剥がれた部分の長さ（剥がれ距離）を定規で計測する。

[0037] （難燃性粘着剤テープ）

本発明に係る難燃性粘着テープは、基材の少なくとも一方の面上に設けられた粘着剤層を有する。この粘着剤層は、前述の本発明に係る難燃性粘着剤組成物から形成される。

前記粘着剤層は、前記基材の一方の面のみに形成されていてもよく、両方の面に形成されていてもよい。また、前記粘着剤層は、前記基材と直接接して形成されていてもよく、前記基材と前記粘着剤層との間に易接着処理層を設けてもよい。

前記粘着剤層の厚さは特に限定されないが、例えば５μｍ以上１００μｍ以下に設定でき、１０μｍ以上６０μｍ以下が好ましい。

[0038] 図１に、本発明に係る難燃性粘着テープの層構成例の模式的断面図を示す。

図１は、基材１１の片面に粘着剤層１２を設けた片面粘着テープを示す。図２は、基材２１の両面に粘着剤層２２、２３を設けた両面粘着テープを示す。

片面粘着テープにおいて、基材１１は、積層構造を有していてもよく、面１１Ｂ側の層（最外層）が樹脂層であることが好ましく、ポリエステル樹脂層であることがより好ましい。

基材１１の面１１Ａには、必要に応じて、易接着処理、例えばコロナ放電処理などの表面処理を行ったり、易接着処理層などの下塗り層を設けたりしてもよい。易接着処理を行うことにより、粘着剤層１２の基材１１に対する密着性を高めることができる。

基材１１の面１１Ｂには、必要に応じて、剥離剤処理、例えば剥離層を設けることにより、片面粘着テープをロール状に巻回した際に、基材１１の面１１Ｂに粘着剤層１２の粘着剤組成物が接着することを防ぐとともに、巻き戻し（引き出し）やすさを維持できる。

粘着剤層１２の表面（基材１１側とは反対側の面）には、後述のセパレータ（剥離ライナー）を設けることができる。

[0039] 図２に示す両面粘着テープにおいては、基材２１の両面（２１Ａ及び２１Ｂ）あるいはいずれか一方の面に、易接着処理、例えばコロナ放電処理などの表面処理を行ったり、易接着処理層などの下塗り層を設けたりしてもよい。易接着処理を行うことにより、粘着剤層２２又は粘着剤層２３と基材２１との密着性を高めることができる。

粘着剤層２２又は／及び粘着剤層２３の表面（基材２１側とは反対側の面）には、後述のセパレータ（剥離ライナー）を設けることができる。

[0040] （基材）

本発明に係る難燃性粘着テープは、前記粘着剤層を支持する支持体としての基材を有する。前記基材は特に限定されないが、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリアセテート、ポリエーテルエーテルケトン等の樹脂フィルム基材、ガラスクロス、アセテートクロス、ポリエステルクロス等の布基材（織布基材）、レーヨン不織布、芳香族ポリアミド不織布、ポリエステル不織布等の不織布基材、ペーパー基材等が挙げられる。前記基材は単体で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、前記基材は、電気絶縁性材料からなる層の少なくとも一層からなる

ことが好ましく、他の材料からなる層を有している積層体であってもよい。電気絶縁性材料からなる層としては、前記樹脂フィルム基材や、前記布基材、前記不織布基材、前記ペーパー基材等を用いることができる。

また、前記基材に対して必要に応じて、紙、織布、不織布等を粘着剤や接着剤等で積層した基材を用いてもよい。

また、基材の粘着剤層を設ける面に前述の易接着処理を行ってもよい。易接着処理として、合成樹脂をコーティングしてもよい。易接着処理により、基材と粘着剤層との密着性を高めることができる。

前記基材の厚さは特に限定されないが、例えば５μｍ以上１００μｍ以下の厚みの基材を使用することができる。

[0041] 前記粘着剤層が、前記基材の一方の面のみに形成されている場合は、前記基材の前記粘着剤層を設けた側と反対側の少なくとも最外層が樹脂材料からなることが好ましく、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）等のポリエステルからなることがより好ましい。また、前記基材の表面もしくは前記最外層の表面（粘着剤層を設けていない側）には離型剤処理が施されていることが好ましい。剥離剤処理を施すことにより、ロール状に巻かれた絶縁性粘着テープを容易に剥がして使用することが可能になる。製造時には、難燃性粘着剤組成物を基材に塗布して形成した難燃性粘着テープをロール状に巻いた後、難燃性粘着テープを剥がして（巻き戻して）、加工や処理を行い、再び巻き戻すことが可能になる。剥離剤としては、アクリル系樹脂や、フッ素系樹脂、アルキド系樹脂、アルキル樹脂とアミノ樹脂の混合物、ポリビニルカルバメート系樹脂、長鎖アルキル変性樹脂等からなる非シリコーン系剥離剤が好ましい。

[0042] （セパレータ）

本発明に係る難燃性粘着テープは、必要に応じて粘着剤層上に、さらにセパレータ（剥離ライナー）を有することができる。セパレータには離型剤処理が施されており、使用時にセパレータは粘着剤層から剥離される。セパレータとしては、離型剤処理が施された、前記基材として用いることができる

フィルムや紙、布などを用いることができる。

[0043] （難燃性粘着テープの製造方法）

本発明に係る難燃性粘着テープの製造方法は特に限定されないが、例えば酸性リン系難燃剤及び硬化剤等の添加成分が粘着剤ポリマー中に分散した難燃性粘着剤組成物を、基材上に塗工する方法が挙げられる。

塗工する際の粘着剤組成物の粘度を調整するために、溶剤を添加してもよい。溶剤の具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；ヘキサン、オクタン、イソパラフィン等の脂肪族系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤；ジイソプロピルエーテル、１，４－ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。

酸性リン系難燃剤や硬化剤等の添加成分の粘着剤ベースポリマーへの分散方法としては、機械的混練分散法、溶剤分散法が挙げられる。この分散に用いられる装置としては、混合・混練機、ボールミル、プラネタリーミキサー、ペイントコンデショナー、３本ロールミル等を使用することができる。これらの装置の二種以上を組み合わせて使用してもよい。

難燃性粘着剤組成物の基材上への塗工方法は、例えば、ロールコーターやリバースコーターを用いる方法が挙げられる。

上記の塗工方法等により、難燃性粘着剤組成物を基材の少なくとも一方の面上に１層又は２層以上塗工することができ、必要に応じて加熱することにより、本発明に係る難燃性粘着テープを得ることができる。

[0044] （難燃性粘着テープの特性及び用途）

本発明に係る難燃性粘着テープは、ＪＩＳ　Ｃ　２１０７：２０１１（７．８．２　Ｂ法）に準じて測定される電食係数が０．９８以上であることが好ましい。前記電食係数が０．９８以上であることにより、電気特性の劣化を起こしにくくなる。

[0045] 本発明に係る難燃性粘着テープは、以下の方法で測定した粘着力（Ｎ／１０ｍｍ）が、３．０以上であることが好ましく、３．５以上であることがよ

り好ましく、４．０以上であることがさらに好ましい。

＜粘着力の測定方法＞

粘着力の測定は、ＪＩＳ　Ｚ０２３７：２０００に準じて行う。ただし、試験片の幅は１０ｍｍとし、試験板はＳＵＳ３０４鋼板を２８０番の耐水研磨紙で磨き、表面粗さを中心線平均粗さR_a：０．０５μｍ＜R_a＜０．４０μｍ、最大高さR_{max}：R_{max}＜３μｍとし、圧着は、約５ｍｍ／ｓの速度、１往復で実施し、剥離は１８０°の剥離角度で実施する。

[0046] また、本発明に係る難燃性粘着テープは、前述の巻き付け試験で測定された剥がれ距離が１２ｍｍ以下となる難燃性粘着剤組成物からなる粘着剤層を有することが好ましく、より好ましくは７ｍｍ以下、さらに好ましくは３ｍｍ以下となる難燃性粘着剤組成物からなる粘着剤層を有することが好ましい。前記剥がれ距離が７ｍｍ以下となる難燃性粘着剤組成物からなる粘着剤層を有する難燃性粘着テープは、電線等の細い線状の被着体に巻き付けた状態であっても剥がれにくい。

[0047] 本発明に係る難燃性粘着テープは、ＵＬ５１０（電気絶縁用テープ規格）燃焼試験において合格することが好ましい。ＵＬ５１０燃焼試験において合格することで、高い難燃性を有することができ、実用上好ましい。

[0048] 本発明に係る難燃性粘着テープは、ＪＩＳ　Ｃ　２１３４（ＩＥＣ１１２）に準じて測定される比較トラッキング指数（ＣＴＩ値）が６００Ｖ以上であることが好ましい。前記比較トラッキング指数が６００Ｖ以上であることにより、高い絶縁性を有することができ、実用上好ましい。

[0049] 本発明に係る難燃性粘着テープは、電気、電子、ＯＡ機器、家電、航空機、船舶、車両等の各分野で使用でき、本発明の実施形態によれば、各種機器内部の高温化や蓄熱によっても発火が抑制され、仮に発火しても速やかに消火する機能を有すると共に、経時による変化が少なく更に熱に耐える十分な粘着力を有している難燃性粘着テープを提供することができる。

[0050] 本発明に係る難燃性粘着テープが使用された各種機器部品がその役目を終えてそのリサイクル処理が行われる場合、廃棄物として焼却しても、その難

燃性粘着テープの熱分解により環境や人体に好ましくない有毒な塩素、臭素等を含む含ハロゲン系ガスを発生しない。

[0051] 本発明に係る難燃性粘着テープは、高い難燃性及び絶縁性と優れた粘着特性を有すると共に、電気特性の劣化の抑制効果を有する。このため、例えば、電線やトランス類等の電気・電子部品の絶縁用途、自動車の電気電子機器、オーディオビジュアル機器、ゲーム機、情報機器等のポータブル電子機器等の絶縁用途に好適に用いることができる。

実施例

[0052] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例において「部」は「質量部」を示し、「％」は「質量％」を示す。

[0053] （難燃剤のｐＨ）

以下の実施例及び比較例で使用した難燃剤のｐＨは以下の方法で測定した。

＜難燃剤のｐＨ測定法＞

室温（２３±２℃）下で、難燃剤１ｇをイオン交換水５０ｇへ添加し、ガラス棒を使用して１分間撹拌し、１０分経過した後、得られた混合液のｐＨをガラス電極式ｐＨメータ（商品名：ポータブルｐＨ・イオン・ＯＲＰ計ＨＭ－４０Ｐ（ｐＨ複合電極セット）、東亜ディーケーケー株式会社製）で測定した。

[0054] （粘着力）

以下の実施例及び比較例で得られた難燃性粘着剤組成物の粘着力は、以下の方法により測定した。

＜粘着力の測定方法＞

粘着力の測定は、ＪＩＳ　Ｚ０２３７：２０００に準じて行った。ただし、試験片の幅は１０ｍｍとし、試験板はＳＵＳ３０４鋼板を２８０番の耐水研磨紙で磨き、表面粗さを中心線平均粗さR_a：０．０５μｍ＜R_a＜０．４

０μｍ、最大高さＲ$_{max}$：Ｒ$_{max}$＜３μｍとした。圧着は、約５ｍｍ／ｓの速度、１往復で実施し、剥離は１８０°の剥離角度で実施した。

[0055] （剥がれ距離）

以下の実施例及び比較例で得られた難燃性粘着剤組成物について、粘着テープとして巻き付けた際の粘着力（剥がれ距離）の測定は、以下の方法により行った。図３に巻き付け試験の説明図を示す。図３（ａ）は、鉄丸釘に試験用粘着テープを巻きつける状態を示し、図３（ｂ）及び（ｃ）は、剥がれ距離の測定箇所を示す。前述の通り、剥がれ距離は、巻き付けた試験用粘着テープの端末部分において、剥がれた粘着テープ部分の長さ（図３（ｃ）に示されるように、粘着テープの剥がれはじめ箇所から粘着テープ末端までの粘着テープの長さ）の計測値を意味する。

＜巻き付け試験＞

厚み５０μｍのＰＥＴフィルム（東レ株式会社製、商品名：ルミラー、品番タイプ：＃５０－Ｓ１０）の片面に剥離剤（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製、商品名：ピーロイル１０１０）をマイヤーバーで０．１５ｇ／ｍ^{2}塗工した後、８０℃で１分間乾燥し、次いで該ＰＥＴフィルムの他方の面に各実施例及び各比較例の難燃性粘着剤組成物を塗工した後、１００℃で１分間乾燥し、１０ｍｍ幅に加工して試験用粘着テープ３２を作製した。

次に、前記試験用粘着テープ（１０ｍｍ幅）を、異物等を拭き取った直径５．２０ｍｍ±０．１０ｍｍ、長さ１５０ｍｍの鉄丸釘３１（アマテイ株式会社製、製品名：Ｎ１５０，ＪＩＳ　Ａ　５５０８適合品）に、該試験用粘着テープの長手方向両側端部をそろえて、該試験用粘着テープに１００ｇの重り３３で荷重（１００ｇｆ（９．８ｍＮ））をかけながら２周半重ね巻きし、端末を切り取り、剥がれの無い試験用サンプルを作製した。

次に、前記試験用サンプルを、温度２３±１℃、相対湿度は５０±５％の環境で２０分放置した後、前記試験用サンプルを１２０℃に設定した乾燥機（エスペック（株）製、恒温器（強制熱風循環・換気方式）、型式：ＰＨ－

１０１、風速２）に入れて加熱し、１時間後に、取り出した。取り出した試験用サンプルの粘着テープ端末の剥がれた部分の長さ（剥がれ距離）を定規で計測した。

[0056] （電食係数）

以下の実施例及び比較例で得られた難燃性粘着テープの電食係数は、ＪＩＳ　Ｃ　２１０７：２０１１（７．８．２　Ｂ法）に準じて測定した。

[0057] （難燃性）

以下の実施例及び比較例で得られた難燃性粘着テープの難燃性の評価は、ＵＬ５１０（電気絶縁用テープ規格）燃焼試験により行った。

[0058] （粘着剤の調製）

ブチルアクリレート７５部、２－エチルヘキシルアクリレート２０部、アクリル酸４．５部、２－ヒドロキシエチルアクリレート０．５部、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド１部を酢酸エチルに溶解し、窒素雰囲気下、６７℃で５時間反応させ、固形分を４０％に希釈し、重量平均分子量約６０万のアクリル酸エステル共重合体の溶液（以下アクリル系粘着剤と言う）を調製した。

なお、重量平均分子量は、ＧＰＣ法（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ；ゲル浸透クロマトグラフィー）（分子量標準：ポリスチレン）で測定した。

[0059] （実施例１～９）

上記の調製したアクリル系粘着剤の固形分１００部に対して、表１に示す配合比率で、酸性リン系難燃剤を添加し、混合・混練機（プライミクス（株）製、製品名：ハイビスディスパーミックス　３Ｄ－５型）で練り込み、充分に分散させ、続いて、表１に示す配合比率で、アルキル化メラミン硬化剤、その他の硬化剤（硬化剤併用成分）及び適量の有機溶剤を加えて均一になるまで充分に撹拌して、塗布用の難燃性粘着剤組成物を得た。

次に、得られた難燃性粘着剤組成物を、一方の面に易接着処理及び他方の面に離型剤処理が行われたＰＥＴフィルム（厚み２５μｍ）の易接着処理さ

れた面に、乾燥後の粘着剤層の厚みが２５μｍ以上３５μｍ以下になるように塗布し、乾燥して、難燃性粘着テープを得た。

[0060] （比較例１）

アルキルメラミン硬化剤を添加しなかった以外は、実施例１と同様にして、難燃性粘着剤組成物、及び難燃性粘着テープを得た。

[0061] （比較例２）

アルキルメラミン硬化剤を添加せず、硬化剤をイソシアネート系硬化剤のみとし、各成分の配合比率を表１のようにした以外は、実施例７と同様にして難燃性粘着剤組成物、及び難燃性粘着テープを得た。

[0062] （比較例３）

アルキルメラミン硬化剤を添加せず、ベンゾトリアゾールを添加し、各成分の配合比率を表１のようにした以外は、実施例７と同様にして難燃性粘着剤組成物、及び難燃性粘着テープを得た。

[0063] 以上の実施例１～９及び比較例１～３で得られた難燃性粘着剤組成物及び難燃性粘着テープについて、それぞれ前記の方法で評価を行った。結果を表１に示す。

なお、表１中の硬化剤等の各成分の数値（質量部）は有効成分の配合量（質量部）を示す。

[0064] 表中の総合評価の判定結果を示す記号は以下を意味する。

◎：電食係数が高く（０．９８以上）、且つ、粘着力が高く、巻き付け後の剥がれも小さい（７ｍｍ以下）。

〇：電食係数が高く（０．９８以上）、且つ、巻き付け後の剥がれはやや大きい（７ｍｍを超え１２ｍｍ以下）が粘着力は十分に高い。

×：電食係数が低い（０．９８未満）。

[0065] 表１中の各成分の説明は以下の通りである。

粘着剤ポリマー：粘着剤の調製において形成されたアクリル酸エステル共重合体

酸性リン系難燃剤Ａ：アルキルホスフィン酸金属塩（製品名：ＯＭＰ－８

００、Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｃｈｅｍｔｅｃｈ　Ｃｏ．，　ＬＴＤ．製）

酸性リン系難燃剤Ｂ：ホスフィン酸金属塩（製品名：ＰＮＦ１００Ｒ、Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｃｈｅｍｔｅｃｈ　Ｃｏ．，　ＬＴＤ．製）

酸性リン系難燃剤Ｃ：ポリリン酸メラミン（製品名：ＭＰＰ－Ａ、株式会社三和ケミカル製）

ブチル化メラミン硬化剤：アミディアＪ－８２０－６０（製品名）、６０％、ＤＩＣ株式会社製

メチル化メラミン硬化剤：ニカラックＭＷ－３０（製品名）、１００％、株式会社三和ケミカル製

キレート系硬化剤：オルガチックスＴＣ－１００（製品名）、７５％、マツモトファインケミカル株式会社製

エポキシ系硬化剤：Ｅ－ＡＸ（製品名）、５％、綜研化学株式会社製

イソシアネート系硬化剤：コロネートＬ－４５Ｅ（製品名）、４５％、日本ポリウレタン工業株式会社製

ＰＥＴ：ポリエチレンテレフタレート

ＰＥＮ：ポリエチレンナフタレート

ＰＩ：ポリイミド

[0066]

[表1]

（表1）

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
粘着剤ポリマー（質量部）		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸性リン系難燃剤A（質量部）		40	40	40	30	60	—	—	40	40	40	—	—
酸性リン系難燃剤B（質量部）		—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
酸性リン系難燃剤C（質量部）		—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	50	40
ブチル化メラミン硬化剤（質量部）		0.21	0.21	0.15	0.06	0.06	—	0.15	0.23	0.15	—	—	—
メチル化メラミン硬化剤（質量部）		—	—	—	—	—	0.20	—	—	—	—	—	—
キレート系硬化剤（質量部）		—	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ系硬化剤（質量部）		0.05	0.05	—	0.025	0.0025	0.03	0.05	0.0025	0.45	0.05	—	0.2
イソシアネート系硬化剤（質量部）		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.58	—
ベンゾトリアゾール（質量部）		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5
基材	種類	PET	PEN	PET	PI	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
	厚み（μm）	50	23	50	25	23	23	23	23	23	50	23	23
粘着剤層の厚み（μm）		35	30	37	35	35	35	35	33	35	35	35	32
粘着力（N/10mm）		6.5	4.5	5.1	4.8	4.2	5.0	4.5	5.6	4.2	6.3	5.0	5.0
剥がれ距離（mm）		1.0	1.0	1.3	1.5	5.3	2.0	1.5	0.5	11.2	1.1	6.3	6.9
電食係数		1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	0.99	0.95	0.94	0.59
UL510燃焼試験		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
難燃剤のpH		4.05	4.05	4.05	4.05	4.05	3.94	5.37	4.05	4.05	4.05	5.37	5.37
評価		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×

[0067] 表１に示されるように、実施例１と比較例１との対比、及び実施例７と比較例２～３との対比から、粘着剤層にアルキル化メラミン硬化剤を含む粘着剤テープは、粘着剤層にアルキル化メラミン硬化剤を含まない粘着剤テープ

より電食係数が高いことが分かる。また、比較例３の評価結果が示すように、粘着剤層にベンゾトリアゾールを含む粘着剤テープは、電食係数が著しく低下することが分かる。これらのことから、本発明の実施例の粘着テープは、電気絶縁用テープとして優れることが分かる。

[0068] また、実施例１～８、特に実施例１～４、６～８の難燃性粘着剤組成物は、巻き付け後の剥がれ距離が小さい。このことから、本発明の粘着剤組成物からなる粘着剤層を有する粘着テープは、直径が５ｍｍ程度の細い被着体に巻き付けた場合であっても剥がれにくいことが分かる。

一方、粘着剤層中の硬化剤（特にアルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤）の含有量が多い実施例９及び比較例２の難燃性粘着剤組成物では、巻き付け後の剥がれ距離が大きくなることが分かる。逆に、実施例５の評価結果が示すように、粘着剤層中の硬化剤（特にアルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤）の含有量が少なくても、巻き付け後の剥がれ距離が大きくなることが分かる。

符号の説明

[0069] １１　基材

１２　粘着剤層

２１　基材

２２　粘着剤層

２３　粘着剤層

３１　鉄丸釘

３２　試験用粘着テープ（１０ｍｍ幅）

３３　重り

請求の範囲

[請求項1] 粘着剤ポリマーと、硬化剤と、難燃剤とを含む粘着剤組成物であって、

前記硬化剤がアルキル化メラミン硬化剤を含み、

前記難燃剤が酸性リン系難燃剤を含むことを特徴とする難燃性粘着剤組成物。

[請求項2] 前記酸性リン系難燃剤が、下記のｐＨ測定法で測定されたｐＨが２以上６以下である難燃剤である、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

（ｐＨ測定法）

室温（２３±２℃）下で、難燃剤１ｇとイオン交換水５０ｇを混合して１分間撹拌し、１０分経過した後、得られた混合液のｐＨをガラス電極式ｐＨメータで測定する。

[請求項3] 前記酸性リン系難燃剤が、ホスフィン酸系難燃剤又は／及びポリリン酸系難燃剤である、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項4] 前記酸性リン系難燃剤が、ホスフィン酸塩、アルキルホスフィン酸塩、ポリリン酸メラミンから選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項5] 前記難燃剤が、２３℃で液状ではない難燃剤である、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項6] 前記酸性リン系難燃剤の含有量が、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して２０質量部以上６０質量部以下であり、

前記アルキル化メラミン硬化剤の含有量が、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．０３質量部以上０．５質量部以下である、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項7] 前記硬化剤として、アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤をさらに含む、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項8] 前記アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤として、エポキシ系硬

化剤、金属キレート系硬化剤、イソシアネート系硬化剤、酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、アジリジン系硬化剤から選ばれる少なくとも１種を含む、請求項７に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項9] 前記アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤として、エポキシ系硬化剤を含む、請求項７に記載の難燃性粘着剤組成物。

着剤組成物。

[請求項10] 前記アルキル化メラミン硬化剤以外の硬化剤の含有量が、前記粘着剤ポリマー１００質量部に対して０．００２質量部以上０．５質量部以下である、請求項７に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項11] 前記粘着剤ポリマーが（メタ）アクリル系ポリマーである、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

[請求項12] 下記の巻き付け試験で測定された剥がれ距離が７ｍｍ以下である、請求項１に記載の難燃性粘着剤組成物。

（巻き付け試験）

厚み５０μｍのＰＥＴフィルムの片面に剥離剤（長鎖アルキルペンダントポリマー）をマイヤーバーで０．１５ｇ／ｍ^{2}塗工した後、８０℃で１分間乾燥し、次いで該ＰＥＴフィルムの他方の面に難燃性粘着剤組成物を塗工した後、１００℃で１分間乾燥し、１０ｍｍ幅に加工して試験用粘着テープを作製し、該試験用粘着テープ（１０ｍｍ幅）を、直径５．２０ｍｍ±０．１０ｍｍの鉄丸釘に、該試験用粘着テープの長手方向両側端部をそろえて、該試験用粘着テープに１００ｇｆ（９．８ｍＮ）の荷重をかけながら２周半重ね巻きし、端末を切り取り、剥がれの無い試験用サンプルを作製し、該試験用サンプルを温度２３±１℃、相対湿度は５０±５％の環境で２０分放置した後、１２０℃に設定した乾燥機で１時間加熱し、得られた試験用サンプルの粘着テープ端末の剥がれた部分の長さ（剥がれ距離）を定規で計測する。

[請求項13] 基材と、前記基材の少なくとも一方の面上に設けられた粘着剤層と

、を有する難燃性粘着テープであって、

前記粘着剤層が請求項１から１２のいずれか一項に記載の難燃性粘着剤組成物からなることを特徴とする難燃性粘着テープ。

[請求項14] 前記基材が、電気絶縁性材料からなる層の少なくとも一層からなる、請求項１３に記載の難燃性粘着テープ。

[請求項15] 前記基材の一方の面上に前記粘着剤層を有し、

前記基材の前記粘着剤層を設けた側と反対側の少なくとも最外層が樹脂材料からなる、請求項１３に記載の難燃性粘着テープ。

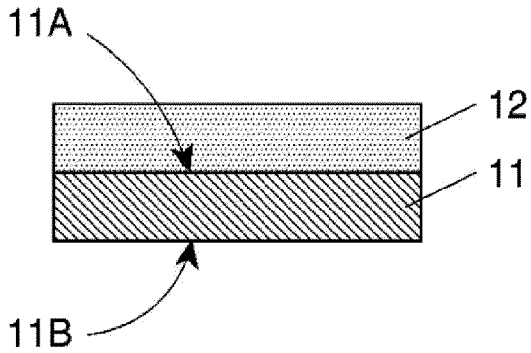
[請求項16] 前記樹脂材料がポリエステルである、請求項１５に記載の難燃性粘着テープ。

[請求項17] ＵＬ５１０（電気絶縁用テープ規格）燃焼試験において合格することを特徴とする、請求項１３に記載の難燃性粘着テープ。

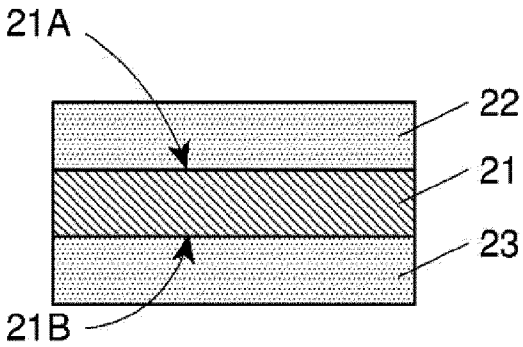
[請求項18] ＪＩＳ　Ｃ　２１０７：２０１１（７．８．２　Ｂ法）に準じて測定される電食係数が０．９８以上である、請求項１３に記載の難燃性粘着テープ。

[請求項19] 前記難燃性粘着テープが電気絶縁用である、請求項１３に記載の難燃性粘着テープ。

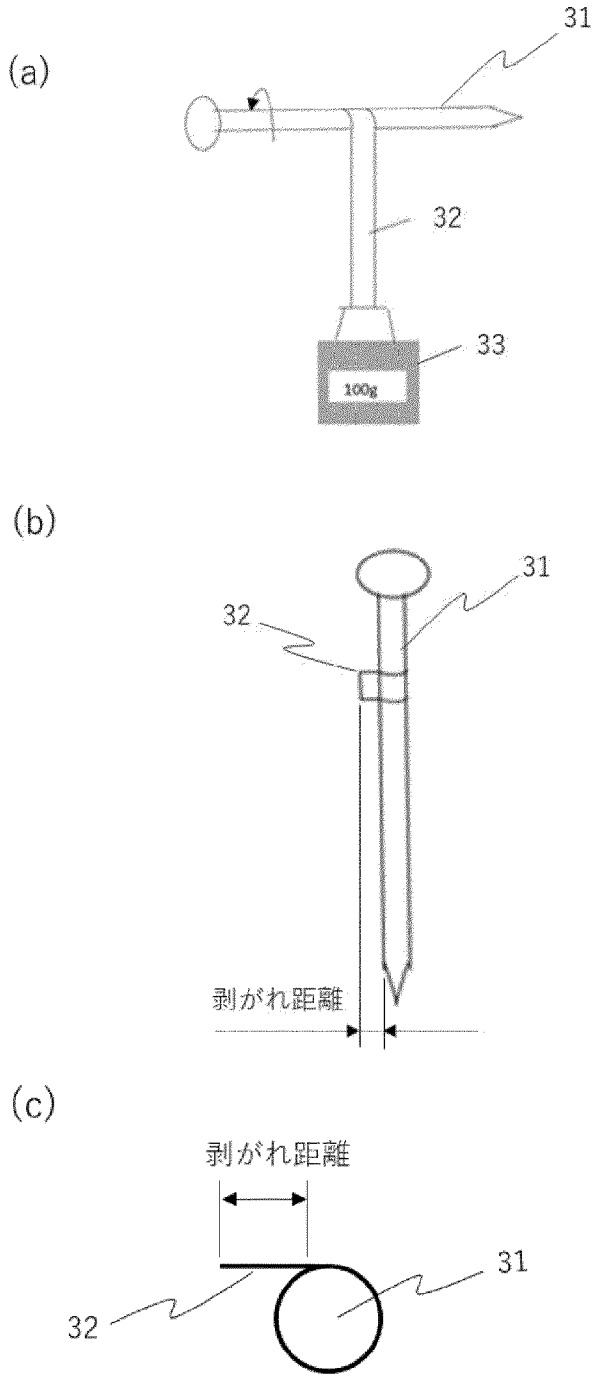
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010051

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J 161/28(2006.01)i; ***C09J 7/22***(2018.01)i; ***C09J 7/38***(2018.01)i; ***C09J 133/06***(2006.01)i; ***C09J 133/14***(2006.01)i; ***C09J 163/00***(2006.01)i; ***C09J 173/02***(2006.01)i; ***C09J 175/04***(2006.01)i; ***C09J 179/02***(2006.01)i
FI: C09J161/28; C09J7/22; C09J7/38; C09J133/06; C09J133/14; C09J163/00; C09J173/02; C09J175/04; C09J179/02

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)

C09J161/28; C09J7/22; C09J7/38; C09J133/06; C09J133/14; C09J163/00; C09J173/02; C09J175/04; C09J179/02

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111004602 A (ANHUI YUEQI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 April 2020 (2020-04-14) claims 4-9, examples 6, 8, comparative examples 2-3, 5-6	1-6, 11-18
Y		7-10, 13-19
Y	JP 2022-159098 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 17 October 2022 (2022-10-17) claims 1-6, paragraphs [0055]-[0063]	7-10, 13-18
Y	JP 2014-167094 A (NITTO DENKO CORPORATION) 11 September 2014 (2014-09-11) claims 1-4, paragraphs [0079], [0090]	7-10, 13-18
Y	WO 2020/129355 A1 (DIC CORPORATION) 25 June 2020 (2020-06-25) claims 1-13, paragraphs [0091]-[0101]	7-10, 13-18
Y	JP 2019-087471 A (HITACHI METALS LTD.) 06 June 2019 (2019-06-06) claims 1-10	19

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
02 May 2024	**21 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/039430 A1 (TERAOKA SEISAKUSHO KK) 28 February 2019 (2019-02-28) claims 1-8	19
Y	JP 2015-533895 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 26 November 2015 (2015-11-26) claims 1-20	19
A	CN 103337263 A (ZHEJIANG CHUANKE SAFETY MATERIAL DEVELOPMENT CO., LTD.) 02 October 2013 (2013-10-02) entire text, all drawings	1-19
A	US 4699824 A (PUFAHL, Joseph) 13 October 1987 (1987-10-13) entire text, all drawings	1-19
A	JP 7-101021 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 April 1995 (1995-04-18) entire text, all drawings	1-19
A	JP 2010-76261 A (TERAOKA SEISAKUSHO KK) 08 April 2010 (2010-04-08) entire text, all drawings	1-19
A	JP 2010-184952 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 26 August 2010 (2010-08-26) entire text, all drawings	1-19
A	JP 2013-100419 A (DIC CORPORATION) 23 May 2013 (2013-05-23) entire text, all drawings	1-19
A	JP 2010-189580 A (KURAMOTO SANGYO KK) 02 September 2010 (2010-09-02) entire text, all drawings	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010051

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 111004602 A	14 April 2020	(Family: none)	
JP 2022-159098 A	17 October 2022	(Family: none)	
JP 2014-167094 A	11 September 2014	CN 103965798 A claims 1-4, paragraphs [0094], [0112]	
WO 2020/129355 A1	25 June 2020	CN 113166601 A claims 1-13, paragraphs [0091]-[0101]	
JP 2019-087471 A	06 June 2019	(Family: none)	
WO 2019/039430 A1	28 February 2019	(Family: none)	
JP 2015-533895 A	26 November 2015	WO 2014/047932 A1 claims 1-20 US 2015/0232718 A1 EP 2900779 A1	
CN 103337263 A	02 October 2013	(Family: none)	
US 4699824 A	13 October 1987	JP 56-53585 A	
JP 7-101021 A	18 April 1995	(Family: none)	
JP 2010-76261 A	08 April 2010	(Family: none)	
JP 2010-184952 A	26 August 2010	(Family: none)	
JP 2013-100419 A	23 May 2013	(Family: none)	
JP 2010-189580 A	02 September 2010	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/010051

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J 161/28(2006.01)i; C09J 7/22(2018.01)i; C09J 7/38(2018.01)i; C09J 133/06(2006.01)i; C09J 133/14(2006.01)i; C09J 163/00(2006.01)i; C09J 173/02(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 179/02(2006.01)i

FI: C09J161/28; C09J7/22; C09J7/38; C09J133/06; C09J133/14; C09J163/00; C09J173/02; C09J175/04; C09J179/02

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））

C09J161/28; C09J7/22; C09J7/38; C09J133/06; C09J133/14; C09J163/00; C09J173/02; C09J175/04; C09J179/02

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	CN 111004602 A (ANHUI YUEQI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 14.04.2020 (2020-04-14) 請求項４－９、実施例６，８、比較例２－３，５－６	1-6,11-18
Y		7-10,13-19
Y	JP 2022-159098 A (三菱ケミカル株式会社) 17.10.2022 (2022-10-17) 請求項１－６、［００５５］－［００６３］	7-10,13-18
Y	JP 2014-167094 A (日東電工株式会社) 11.09.2014 (2014-09-11) 請求項１－４、［００７９］、［００９０］	7-10,13-18
Y	WO 2020/129355 A1 (ＤＩＣ株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) 請求項１－１３、［００９１］－［０１０１］	7-10,13-18
Y	JP 2019-087471 A (日立金属株式会社) 06.06.2019 (2019-06-06) 請求項１－１０	19

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“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	国際調査報告の発送日
02.05.2024	21.05.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
河村　明希乃 4F 2566
電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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	WO 2019/039430 A1 (株式会社寺岡製作所) 28.02.2019 (2019-02-28) 請求項１－８	19
Y	JP 2015-533895 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 26.11.2015 (2015-11-26) 請求項１－２０	19
A	CN 103337263 A (ZHEJIANG CHUANKE SAFETY MATERIAL DEVELOPMENT CO.,LTD.) 02.10.2013 (2013-10-02) 全文、全図	1-19
A	US 4699824 A (PUFAHL; JOSEPH) 13.10.1987 (1987-10-13) 全文、全図	1-19
A	JP 7-101021 A (東レ株式会社) 18.04.1995 (1995-04-18) 全文、全図	1-19
A	JP 2010-76261 A (株式会社寺岡製作所) 08.04.2010 (2010-04-08) 全文、全図	1-19
A	JP 2010-184952 A (東亞合成株式会社) 26.08.2010 (2010-08-26) 全文、全図	1-19
A	JP 2013-100419 A (ＤＩＣ株式会社) 23.05.2013 (2013-05-23) 全文、全図	1-19
A	JP 2010-189580 A (株式会社倉本産業) 02.09.2010 (2010-09-02) 全文、全図	1-19

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/010051

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 111004602 A	14.04.2020	（ファミリーなし）	
JP 2022-159098 A	17.10.2022	（ファミリーなし）	
JP 2014-167094 A	11.09.2014	CN 103965798 A 請求項１－４、［００９４］、［０１１２］	
WO 2020/129355 A1	25.06.2020	CN 113166601 A 請求項１－１３、［００９１］－［０１０１］	
JP 2019-087471 A	06.06.2019	（ファミリーなし）	
WO 2019/039430 A1	28.02.2019	（ファミリーなし）	
JP 2015-533895 A	26.11.2015	WO 2014/047932 A1 請求項１－２０ US 2015/0232718 A1 EP 2900779 A1	
CN 103337263 A	02.10.2013	（ファミリーなし）	
US 4699824 A	13.10.1987	JP 56-53585 A	
JP 7-101021 A	18.04.1995	（ファミリーなし）	
JP 2010-76261 A	08.04.2010	（ファミリーなし）	
JP 2010-184952 A	26.08.2010	（ファミリーなし）	
JP 2013-100419 A	23.05.2013	（ファミリーなし）	
JP 2010-189580 A	02.09.2010	（ファミリーなし）	