

(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2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/021132 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) *C08G 18/40* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
B65D 75/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026221
- (22) 国際出願日: 2017年7月20日(20.07.2017)
- (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 2016-146346 2016年7月26日(26.07.2016) 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番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中村 英美 (NAKAMURA Hidemi);
〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 三木翔(MIKI Shou); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 小林裕季(KOBAYASHI Hiroki); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 武田美穂(TAKEDA Miho); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 松尾高年(MATSUO Takatoshi); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 神山達哉(KOUYAMA Tatsuya); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、及び積層体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: an adhesive which brings about excellent moldability and which, even after a long-term durability test, neither shows a decrease in interlaminar bonding strength nor causes an appearance failure such as delamination; and a laminate including the adhesive. The purpose is achieved with a resin composition which comprises a polyol, a polyisocyanate compound, and a ketone resin. Specifically, in the resin composition, the solid mass ratio between the polyol and the ketone resin, (solid mass of the ketone resin)/(solid mass of the polyol), is in the range of 1/100 to 20/100.

(57) 要約: 優れた成型性を有し、長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良の無い接着剤、及びそれを用いた積層体を提供することを目的とする。ポリオール、ポリイソシアネート化合物、及びケトン樹脂を含有する樹脂組成物、詳しくは、ポリオールとケトン樹脂の固形分質量の比(ケトン樹脂の固形分質量/ポリオールの固形分質量)が、1/100~20/100の範囲である樹脂組成物によりこれを解決する。

WO 2018/021132 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、及びケトン樹脂を含有する樹脂組成物、該樹脂組成物を用いた接着剤、及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、車載や家庭蓄電など用途が拡大すると共に、二次電池の大容量化が求められ、成型性の良さが電池用包装材には求められるようになっている。

また、ブリスターパックにおいては医薬品の長期保存が可能なため、医薬品用包装材として広く用いられており、特に金属箔層を有するPTP用積層体は、高い遮光性と防湿性を有するので多用されている。特にブリスターパックは、食品用、或いはペット餌料用パックとしても用いられており、内容物の保護の観点から、同様の高い防湿性が求められている。

[0003] さらに、金属箔と各プラスチックフィルムなどを用いた包装材は層間の接着強度が長期耐久試験性を保持しつつ、外観に異常が無いことが求められている。

[0004] 特許文献1には、主剤と硬化剤を含有する電池用包装材用ポリウレタン接着剤であって、前記主剤が、数平均分子量が10,000～100,000であり、かつ、水酸基価が1～53mg KOH/gであるアクリルポリオール(A)を含み、前記アクリルポリオール(A)由来のヒドロキシル基に対する、硬化剤中に含まれる芳香族ポリイソシアネート(B)由来のイソシアネート基の当量比[NCO]/[OH]が10～30であることを特徴とする電池用包装材用ポリウレタン接着剤が記載されており、該接着剤はPTP包装の接着剤としても利用が可能であることが記載されている。

[0005] 特許文献2には、基材層とバリア層とシーラント層とが接着剤層を介して、この順で積層された積層体であって、前記バリア層が金属箔からなり、前記バリア層とシーラント層との間の接着剤層が、主剤としてポリエステルポ

リオールとエポキシ化合物とを含み、硬化剤としてポリイソシアネートとを含むウレタン系接着剤からなり、前記主剤と前記硬化剤との比が、固形分質量比で10:1.269~10:2.885であることを特徴とする、積層体が記載されており、該積層体は、アルコールを高濃度で含む液状物を包装するのに適した包装容器に使用される包装体に用いられることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5578269号公報

特許文献2：特開2015-157363号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、前記背景を鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、優れた成型性を有し、長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良の無い接着剤、及びそれを用いた積層体を提供する事にある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、ポリオール、ポリイソシアネート化合物、及びケトン樹脂を含有する樹脂組成物により課題が解決される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた成型性を有し、長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良の無い接着剤、及びそれを用いた積層体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 1. ポリオール、ポリイソシアネート化合物、及びケトン樹脂を含有する樹脂組成物、
2. ポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、

ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール、又はこれらの混合物である、１．に記載の樹脂組成物、

３．ポリオールとケトン樹脂の固形分質量の比（ケトン樹脂の固形分質量/ポリオールの固形分質量）が、 $1/100 \sim 20/100$ の範囲である１．又は２．に記載の樹脂組成物、

４．ポリオール由来の水酸基（OH）とポリイソシアネート化合物由来のイソシアネート基（NCO）の当量比（NCO/OH）が、 $1 \sim 30$ の範囲である１．～３．の何れかに記載の樹脂組成物、

５．ポリイソシアネート化合物が、芳香族基を有するポリイソシアネート化合物である、１．～４．の何れかに記載の樹脂組成物、

６．１．～５．の何れかに記載の樹脂組成物を含有する接着剤用樹脂組成物、

７．６．に記載の接着剤用樹脂組成物を用いた接着剤層を介して基材が積層して構成された積層体、

８．７．に記載の積層体を用いた電池用包装材、

９．７．に記載の積層体を用いた医療用PTP、

１０．７．に記載の積層体を用いた食品用包装材、

１１．７．に記載の積層体を用いたペット餌料用パック。

[0011] 本発明では、ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、多塩基酸と多価アルコールを反応して得られるポリエステルポリオール、ポリエステルポリオールをポリイソシアネートで架橋したポリエステルポリウレタンポリオール、ポリオールとポリイソシアネートを反応して得られるポリエーテルポリオール、更に前述のポリオールを２種以上ブレンド、或いは架橋したポリエーテルポリエステルポリウレタンポリオール等を用いることができる。多塩基酸としては公知であればいずれの原料をも使用することができる。

[0012] 多塩基酸としては、ダイマー酸も用いることができる。ダイマー酸とはオ

レイン酸、リノール酸などのC 18の不飽和脂肪酸のディールスアルダー型2量化反応による生成物であり、不飽和結合に水素を添加し飽和させたものなど種々のものが市販されている。代表的なものは、C 18のモノカルボン酸0～5重量%、C 36のダイマー酸70～98%およびC 54のトリマー酸0～30重量%からなるものである。また、ダイマージオールとは上記で説明したダイマー酸を還元させて得られるものである。

[0013] また、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体、ダイマー酸等の多塩基酸を単独であるいは二種以上の混合物で使用する事ができる。

[0014] 多価アルコールとしては公知で有ればいずれをも使用することができる。具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、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, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、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、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ダイマージオール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等のグリコール類、プロピオラクトン、ブチロラクトン、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロ

ラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステル類、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-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の活性水素原子を2個有する化合物の1種または2種以上を開始剤として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、シクロヘキシレン、等のモノマーの1種または2種以上を常法により付加重合したポリエーテル類等の多価アルコール成分を単独であるいは二種以上の混合物として使用できる。

[0015] 上記ポリエステルはウレタン化を行いポリエステルポリウレタンとして使用することもできる。ウレタン化に用いられる有機ジイソシアネート類としては、芳香族ジイソシアネート（ジフェニルメタンジイソシアネート、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、トリレンジイソシアネート、低分子グリコール類と前記芳香族ジイソシアネートとのプレポリマー等）；脂肪族ジイソシアネート（1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、エチレングリコール、プロピレングリコール等の低分子グリコール類と前記脂肪族ジイソシアネートとのプレポリマー等）；脂環族ジイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、水添化4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレ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、低分子グリコール類と前記脂環族ジイソシアネートとのプレポリマー等）；及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。ウレタン化の際、前記のポリエステル以外に前記の多価アルコール、後述のポリエーテルポリオールを使用することができる。また、これらのポリエステル、ポリウレタンには、前記の多価アルコールや後述のポリエーテルポリオール成分をブレンドして使用することもできる。

[0016] ポリエーテルポリオールとしては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を、例えば水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量ポリオールを開始剤として重合して得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。

[0017] 本発明に用いられるポリイソシアネートは、公知慣用のものを使用することができる。

例えば、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、ジフェニルメタ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、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート；これらのポリイソシアネートのアダクト体、これらのポリイソシアネートのビュレット体、または、これらのポリイソシアネートのイソシアヌレート体などのポリイソシアネートの誘導体(変性物)などが挙げられる。

ポリイソシアネートに限定はないが、脂肪族系より芳香族系のものの方が剥離強度、成形性において好成績である。

[0018] 本発明の接着剤組成物は、ポリオールとポリイソシアネートとから成ることを特徴とし、前記したポリオールがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール、又はそれらの混合物である接着剤組成物である。

[0019] また、本発明の樹脂組成物はケトン樹脂を含有することに特徴を有する。本発明で用いられるケトン樹脂は公知慣用のものを挙げることができるが、ホルムアルデヒド樹脂、シクロヘキサノン・ホルムアルデヒド樹脂また、ケトンアルデヒド縮合樹脂等を好適に用いることができる。

[0020] 本発明では、ポリオールとケトン樹脂の固形分質量の比（ケトン樹脂の固形分質量／ポリオールの固形分質量）が、 $1/100 \sim 20/100$ の範囲であることに特徴を有する。当該範囲内であると、剥離強度（ $7\text{ N}/15\text{ mm}$ 以上）、成形性（ $30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 正方形、深さ 6 mm 以上）、耐湿熱性（ $65^\circ\text{C}-90\%/72$ 時間で深さ 6.5 mm 成形フランジ部と側壁部の境界部付近に浮きが無いこと）、ヒートシール性（ $190^\circ\text{C}/3$ 秒で深さ 6.5 mm 成形フランジ部と側壁部の境界部付近に浮きが無いこと）のバランスが最も良い。

$1/100$ より低いと、成形性が悪くなり、 $20/100$ より高いと、基材との密着性が悪くなり剥離強度が悪くなる。

[0021] また、本発明では、ポリオール由来の水酸基（OH）とポリイソシアネート化合物由来のイソシアネート基（NCO）の当量比（NCO/OH）が、 $1 \sim 30$ の範囲であることに特徴を有する。この範囲内であると、耐湿熱性（ $65^\circ\text{C}-90\%/72$ 時間で深さ 6.5 mm 成形フランジ部と側壁部の境界部付近に浮きが無いこと）、ヒートシール性（ $190^\circ\text{C}/3$ 秒で深さ 6.5 mm 成形フランジ部と側壁部の境界部付近に浮きが無いこと）のバランスが最も良く、 1 より小さい場合、剥離強度、耐湿熱性が悪くなる。

また、 30 より多い時、剥離強度、ヒートシール性が悪くなる。

好ましい範囲は前記 $1 \sim 30$ であるが、更に好ましくは $5 \sim 20$ の範囲を挙げることができる。

[0022] 接着剤は、溶剤型又は無溶剤型のいずれの形態であってもよい。溶剤型の場合、溶剤は主剤及び硬化剤の製造時に反応媒体として使用され、更に塗装時に希釈剤として使用される。使用できる溶剤としては例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。これらのう

ち通常は酢酸エチル又はメチルエチルケトンを単独又は混合して使用するのが好ましい。

[0023] 本発明の接着剤において、更に別の良好な態様として、公知のリン酸類又はその誘導体が併用できる。これによって、接着剤の初期接着性が更に向上し、トンネリング等のトラブルを解消することができる。

[0024] ここで使用されるリン酸類又はその誘導体としては、例えば次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸等のリン酸類、例えばメタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸等の縮合リン酸類、例えばオルトリン酸モノメチル、オルトリン酸モノエチル、オルトリン酸モノプロピル、オルトリン酸モノブチル、オルトリン酸モノ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸モノフェニル、亜リン酸モノメチル、亜リン酸モノエチル、亜リン酸モノプロピル、亜リン酸モノブチル、亜リン酸モノ-2-エチルヘキシル、亜リン酸モノフェニル、オルトリン酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸ジフェニル亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジ-2-エチルヘキシル、亜リン酸ジフェニル等のモノ、ジエステル化物、縮合リン酸とアルコール類とからのモノ、ジエステル化物、例えば前記のリン酸類に、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のエポキシ化合物を付加させたもの、例えば脂肪族又は芳香族のジグリシジルエーテルに前記のリン酸類を付加させて得られるエポキシリン酸エステル類等が挙げられる。

[0025] 上記のリン酸類又はその誘導体は一種又は二種以上用いてもよい。含有させる方法としては単に混ぜ込むだけでよい。

[0026] また、本発明の接着剤において、接着促進剤を用いることもできる。接着促進剤にはシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0027] シランカップリング剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、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 （アミノエチル）- γ

ーアミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン；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-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン；ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン、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-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることが出来る。

[0028] チタネート系カップリング剤としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンラクテート、テトラオクチレングリコールチタネート、チタンラクテート、テトラステアロキシチタン等を挙げることが出来る。

[0029] また、アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げることが出来る。

[0030] 本発明の接着剤は、公知であればいずれの塗工方法で塗布されても差し支えないが、一般的にはグラビアロール塗工方式で塗布される。本接着剤の塗布量は、固形分で1.5～5 g/m²、好ましくは、2～4 g/m²の塗工条件で使用される。通常、溶剤型では塗布量を約1.0～4.0 g/m²、無溶剤型では約0.5～3.0 g/m²程度で使用するといよい。

また、本発明では、ポリオールと、ケトン樹脂とを含有し、ポリオールとケトン樹脂の固形分質量比が、1/100～20/100（ケトン樹脂/ポリオール）であることに特徴を有する。

ポリオールとケトン樹脂の固形分質量比が、この範囲外であると積層体の成形時に破断が生じた、湿熱試験後に成形フランジ部と側壁部の境界部付近に浮きが生じ好ましくない。

[0031] 本発明の積層体は、基材層と金属箔が接着剤層を介して積層されていることに特徴を有する。用いられる基材は、公知慣用の基材を挙げることができ

る。

例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィンのような材料を含み、こうしたものとしては、ポリエチレン〔PE〕及びポリプロピレン〔PP〕、ポリ（塩化ビニル）〔PVC〕、ポリ塩化ビニリデン〔PVdC〕、環状オレフィン共重合体〔COC〕、ポリスチレン〔PS〕、アクリル樹脂等が挙げられ、ポリアミド、ポリオレフィン、環状オレフィン共重合体〔COC〕、ポリエステル、ポリ（塩化ビニル）〔PVC〕、ポリ塩化ビニリデン〔PVdC〕、ポリスチレン及びアクリル樹脂からなる群から選択される材料を含むことが好ましく、ポリエステル、ポリ（塩化ビニル）〔PVC〕が最も好ましい。上記ポリエチレンとしては、低密度ポリエチレン〔LDPE〕、線状低密度ポリエチレン〔LLDPE〕、線状中密度ポリエチレン〔LMDPE〕、線状で非常に低密度のポリエチレン〔VLDPE〕、線状超低密度ポリエチレン〔ULDPE〕、高密度ポリエチレン〔HDPE〕が挙げられ、低密度ポリエチレンが好ましい。ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート〔PET〕及びグリコール変性ポリエチレンテレフタレート〔PETG〕が挙げられる。環状オレフィン共重合体〔COC〕は、エチレン及びノルボルネンの共重合体が好ましい。

[0032] 上記ポリアミドとしては、ポリアミドホモポリマーまたは共重合体であることが好ましい。ポリアミドホモポリマーとしては、ポリ（４－アミノ酪酸）〔ナイロン４〕、ポリ（６－アミノヘキサン酸）〔ナイロン６、またポリ（カプロラクタム）〕、ポリ（７－アミノヘプタン酸）〔ナイロン７〕、ポリ（８－アミノオクタン酸）〔ナイロン８〕、ポリ（９－アミノノナン酸）〔ナイロン９〕、ポリ（１０－アミノデカン酸）〔ナイロン１０〕、ポリ（１１－アミノウンデカン酸）〔ナイロン１１〕、ポリ（１２－アミノドデカン酸）〔ナイロン１２〕等が挙げられる。ポリアミド共重合体としては、ナイロン４，６、ポリ（ヘキサメチレンアジポアミド）〔ナイロン６，６〕、ポリ（ヘキサメチレンセバカミド）〔ナイロン６，１０〕、ポリ（ヘプタメチレンピメルアミド）〔ナイロン７，７〕、ポリ（オクタメチレンスベラミ

ド) [ナイロン8, 8]、ポリ(ヘキサメチレンアゼラミド) [ナイロン6, 9]、ポリ(ノナメチレンアゼラミド) [ナイロン9, 9]、ポリ(デカメチレンアゼラミド) [ナイロン10, 9]、ポリ(テトラメチレンジアミン-*c o o*-シュウ酸) [ナイロン4, 2]、*n*-ドデカンジオン酸及びヘキサメチレンジアミンのポリアミド [ナイロン6, 12]、ドデカメチレンジアミン及び*n*-ドデカンジオン酸のポリアミド [ナイロン12, 12] 等が挙げられる。他の有用なポリアミド共重合体としては、カプロラクタム/ヘキサメチレンアジポアミド共重合体 [ナイロン6, 6/6]、ヘキサメチレンアジポアミド/カプロラクタム共重合体 [ナイロン6/6, 6]、トリメチレンアジポアミド/ヘキサメチレンアゼライアミド共重合体 [ナイロントリメチル6, 2/6, 2]、ヘキサメチレンアジポアミド-ヘキサメチレンアゼライアミドカプロラクタム共重合体 [ナイロン6, 6/6, 9/6]、ポリ(テトラメチレンジアミン-*c o o*-イソフタル酸) [ナイロン4, 1]、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド [ナイロン6, 1]、ヘキサメチレンアジポアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド [ナイロン6, 6/6 I]、ヘキサメチレンアジポアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド [ナイロン6, 6/6 T]、ポリ(2, 2, 2-トリメチルヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(*m*-キシリレンアジポアミド) [MXD 6]、ポリ(*p*-キシリレンアジポアミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)、ポリアミド6 T/6 I、ポリアミド6/MXD T/I、ポリアミドMXD I 等が挙げられる。

- [0033] また挙げられるのは、本明細書において特に説明しない他のナイロン、並びに本明細書において説明するものの組合せである。これらの中で、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6/6, 6又はその混合物がより好ましく、ナイロン6が更に好ましい。上記他の材料層の厚さは、通常20~250 μ m程度である。また、特に防湿性が必要な場合はSiO_x蒸着PETシートが好ましい。厚さは通常10~20 μ m程度である。

[0034] 蓋材としては、ヒートシールによって、収容された内容物を密封できることから、ヒートシール性樹脂層を有するものが好ましい。ヒートシール性樹脂層とは、ヒートシールの際に、内容物が収容された底材の表面と融着する層である限り特に限定されないが、たとえば、低密度ポリエチレン〔LDPE〕、中密度ポリエチレン〔MDPE〕、高密度ポリエチレン〔HDPE〕、線状低密度ポリエチレン〔LLDPE〕、エチレン酢酸ビニル共重合体〔EVA〕、ポリプロピレン〔PP〕、エチレン・アクリル酸共重合体〔EAA〕、エチレン・メタアクリル酸共重合体〔EMA〕、エチレン・メチルアクリレート共重合体〔EMAA〕、エチレン・エチルアクリレート共重合体〔EEA〕、エチレン・メチルメタアクリル酸共重合体〔EMMA〕、アイオノマー〔IO〕などを、1種または2種以上含む層が挙げられる。また、蓋材は、低水蒸気透過性が良好である点から、アルミニウム層などの金属蒸着膜層や金属箔層等の金属層を含むことが好ましく、アルミニウム箔層を含むことがより好ましい。

[0035] さらに、遮光性と防湿性に優れることから、内容物を収容するための凹部が形成された底材及び底材のフランジ部と接着した蓋材共に金属箔層を有する両面金属箔層（アルミニウム箔層）を有する構成が特に好ましい。

こうして得られた積層体は、ブリストパック用包装材として好適に用いることができる。

[0036] 本発明のPTP包装は、上記底材及び蓋材を用いて、以下の製造方法により製造することができる。

本発明のPTP包装は、内容物を収容するための凹部が形成された底材と、上記底材のフランジ部と接着した蓋材とからなるPTP包装である。

上記PTP包装は、底材シートへ所定数の凹部を成形し、次に成形された各凹部へ錠剤等の内容物を収容し、PTP包装用の成形充填シール機を使用して底材のフランジ部へ蓋材をヒートシールして、製造することができる。

[0037] 上記底材シートの凹部の成形方法としては、以下のような方法がある。

・加熱圧空成形法：底材シートを高温、高圧のエアが供給される孔を有す

る下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、加熱軟化させながらエアーを供給して凹部を形成する方法。

・プレヒーター平板式圧空成形法：底材シートを加熱軟化させた後、高圧のエアーが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、エアーを供給して凹部を形成する方法。

・ドラム式真空成形法：底材シートを加熱ドラムで部分的に加熱軟化後、ポケット形状の凹部を有するドラムの該凹部を真空引きして凹部を成形する方法。

・ピン成形法：底材シートを加熱軟化後ポケット形状の凹凸金型で圧着する方法。

・プレヒータープラグアシスト圧空成形法：底材シートを加熱軟化させた後、高圧のエアーが供給される孔を有する下型と、ポケット形状の凹部を有する上型に挟み、エアーを供給して凹部を形成する方法であって、成形の際に、凸形状のプラグを上昇及び降下をさせて成形を補助する方法。

[0038] なかでも、加熱真空成形法であるプレヒータープラグアシスト圧空成形法が、成形後の底材の肉厚が均一に得られるという点で好ましいものである。本発明のPTP包装は、底材シートを真空または圧空成形等の方法により凹部を形成した底材と、蓋材とからなるものである。上記底材は内容物の形状にほぼ合わせた輪郭をなし、内容物を収容する凹部、およびこの凹部の周辺部に形成されたフランジ部を有し、このフランジ部に蓋材がヒートシールなどにより固着されたものである。

このような底材で包装するには、内容物を底材の凹部と蓋材との間に封入し、フランジ部と蓋材とをヒートシールなどの固着手段により固着して包装する。

[0039] また、本発明の積層体は、食品用、或いはペット餌料用パックとしても使用することができ、当該パックにおいて、内容物を保存する底材は、PTP包装用と同様のものを用いることができる。

蓋材は、アルミニウムにコート剤を塗布して底材と貼り合わせる事ができ

る。

[0040] また、本発明の積層体は、長期耐久性試験後においても層間の接着強度の低下がなく、層間の浮きなどの外観不良を発生することがない。このため、このような積層体を電池電解液封止フィルムまたは電池電極部保護フィルムとして用いた電池、及び二次電池電解液封止フィルムまたは二次電池電極部保護フィルムとして用いた二次電池は、長期間安定して使用することができる。

実施例

[0041] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、使用した各試料の詳細は、表2の下部に記載した。

(実施例1)

ディックドライLX906を10部にTEGO Varipius APを0.5部加えてTEGO Varipius APが完全溶解するまで良く攪拌したものに、KW-75 2部と不揮発分が25%となるようにメチルエチルケトンを加えて良く攪拌させて、接着剤用塗工液(1)を作製した。

[0042] (実施例2)～(実施例7)

表1に記載の材料、配合を用いた他は実施例1と同様にして、接着剤用塗工液(2)～(7)を製造した。

[0043] (製造例1)～(製造例5)

表2に記載の材料、配合を用いた他は実施例1と同様にして、接着剤用塗工液(8)～(13)を製造した。

[0044] (実施例1)＜積層体の製造＞

厚さ30 μ mのアルミニウム箔のマット面に、外層用接着剤として本接着剤用塗工液(1)を塗布量：4g/平方メートルとなる量でドライラミネーターによって塗布し、溶剤を揮散させた後、厚さ25 μ mの延伸ポリアミドフィルムを積層した。

次に、得られた積層フィルムのアルミニウム箔の光沢面にも本接着剤を塗布量：4g/平方メートルとなる量でドライラミネーターによって塗布し、

溶剤を揮散させた後、厚さ 25 μm の未延伸ポリプロピレンフィルムを積層し、その後、60℃、3日間の硬化（エージング）を行い、接着剤を硬化させてラミネート物を得た。

基材：ポリイミドフィルム「エンブレム」25 μm （ユニチカ株式会社製）、アルミニウム箔「1N30」30 μm （東洋アルミニウム社製）

[0045]（実施例1）～（実施例7）

（実施例1）＜積層体の製造＞と同様にして、接着剤用塗工液（2）～（7）を用いて、（実施例2）～（実施例7）を行った。

[0046]（比較例1）～（比較例6）＜積層体の製造＞

接着剤用塗工液（8）～（13）を用いて、（実施例1）と同様にして、（比較例1）～（比較例6）を行った。

[0047] 各評価は、以下の様に行った。

＜接着強度＞

株式会社エー・アンド・ディー製テンシロン試験 15mm幅 180°
剥離強度

[0048] ＜成型性評価法＞

電池用包装材を60×60mmの大きさに切断し、ブランク（被成型材、素材）とした。前記ブランクに対し、アルミニウム箔マット面が外側になるようにして、成型高さフリーのストレート金型にて張り出し成型を行い、アルミニウム箔の破断や、各層間の浮きが発生しない、最大の成型高さにより成型性を評価した。

なお、使用した金型のポンチ形状は、一辺30mmの正方形、コーナーR2mm、ポンチ肩R1mm。使用した金型のダイス孔形状は一片34mmの正方形、ダイス孔コーナーR2mm、ダイス孔肩R：1mmであり、ポンチとダイス孔とのクリアランスは片側0.3mm。前記クリアランスにより成型高さに応じた傾斜が発生する。成型の高さに応じて、次の3段階の評価を行った。

○：8mm 以上（実用上優れる）

△：6 mm 以上（実用域）

×：6 mm 未満

[0049] ＜成形後の耐湿熱性＞

60×60 mmの大きさに切断し、アルミニウム箔マット面が外側になるようにして、成型高さフリーのストレート金型にて成型高さ6.5 mmにて張り出し成型を行った。得られた30 mm角型のトレイを、65℃、90% RH雰囲気下の恒温恒湿槽に入れ、72時間静置した。恒温恒湿槽から前記トレイを取り出し、フランジ部と側壁部との境界部近傍における外観を確認し、延伸ポリアミドフィルムとアルミニウム箔との間に浮きが発生していないかを評価した。

○：浮きなし

×：浮き発生

[0050] ＜成形後の耐熱性＞

60×60 mmの大きさに切断し、アルミニウム箔マット面が外側になるようにして、成型高さフリーのストレート金型にて成型高さ6.5 mmにて張り出し成型を行った。得られた30 mm角型トレイのフランジ部に側壁部に接するように190℃3秒ヒートシールバーを当て、フランジ部と側壁部との境界部近傍における外観を確認し、延伸ポリアミドフィルムとアルミニウム箔との間に浮きが発生していないかを評価した。

○：浮きなし

×：浮き発生

[0051] 結果を表1、2に示す。

[0052]

[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
ディックドライ LX906	10				10	10	10
ディックドライ LX963		10					
バイロン GK150			3	3			
TEGO Variplus AP	0.5	0.5	0.5		0.3	0.6	0.9
K-90				0.5			
KE-100							
アクリティック 57-451							
エックロン 1050-70X							
KBM-403							
KW-75	2	2	2	2	2	2	2
ケトン樹脂の固形分質量/ポリオール の固形分質量(%)	8	10	17	17	5	10	15
剥離強度	6.3	6.0	7.1	6.0	6.8	6.9	6.2
成形性	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性	○	○	○	○	○	○	○
ヒートシール性	○	○	○	○	○	○	○

[0053] [表2]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ディックドライ LX906		10	10			10
ディックドライ LX963	10			10		
バイロン GK150						
TEGO Variplus AP						
K-90						
KE-100						0.6
アクリティック 57-451				1	10	
エックロン 1050-70X			3			
KBM-403			0.15	0.15	0.15	
KW-75	2	2	2	1	9.5	2
ケトン樹脂の固形分質量/ポリオール の固形分質量(%)	0	0	0	0	0	0
剥離強度	5.3	7.1	6.3	1.0	1.5	2.5
成形性	△	△	○	△	×	△
耐湿熱性	×	×	×	×	○	×
ヒートシール性	×	×	×	×	○	×

[0054] ・ディックドライ LX906 (DIC社製) ポリエステルポリオール 不

揮発分: 60% 水酸基価: 5.5

・ディックドライ LX963 (DIC社製) ポリエステルポリオール 不

揮発分: 50% 水酸基価: 4

・バイロン GK150 (東洋紡社製) ポリエステルポリオール 不揮発分

: 100% 水酸基価: 7

- ・ T E G O V a r i p l u s A P (E V O N I C 社製) ケトン樹脂 不揮発分 : 1 0 0 %
- ・ K - 9 0 (荒川化学社製) ケトン樹脂 不揮発分 : 1 0 0 %
- ・ K E - 1 0 0 (荒川化学社製) ロジンエステル樹脂 不揮発分 : 1 0 0 %
- ・ アクリディック 5 7 - 4 5 1 (D I C 社製) アクリル樹脂 不揮発分 : 5 0 % 水酸基価 : 1 1
- ・ エピクロン 1 0 5 0 - 7 0 X (D I C 社製) エポキシ樹脂 不揮発分 : 7 0 % 水酸基価 : 1 1 0
- ・ K B M - 4 0 3 (信越化学社製) シランカップリング剤 不揮発分 : 1 0 0 %
- ・ K W - 7 5 (D I C 社製) ポリイソシアネート 不揮発分 : 7 5 % N C O % : 1 3 . 3

[0055] 本実施例及び比較例から、本発明の要件を満たす実施例では、本発明の課題を解決でき、ケトン樹脂及びケトン樹脂以外の他の樹脂を含有しない例（比較例 1 ～ 3）、及びケトン樹脂以外の樹脂を含有する例（比較例 4 ～ 6）では、本発明の課題を解決できないことが明らかである。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の積層体は、電池用包装材、P T P、食品用、又はペット餌料用パック等として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール、ポリイソシアネート化合物、及びケトン樹脂を含有する樹脂組成物。
- [請求項2] ポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール、又はこれらの混合物である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] ポリオールとケトン樹脂の固形分質量の比（ケトン樹脂の固形分質量/ポリオールの固形分質量）が、 $1/100 \sim 20/100$ の範囲である請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] ポリオール由来の水酸基（OH）とポリイソシアネート化合物由来のイソシアネート基（NCO）の当量比（NCO/OH）が、 $1 \sim 30$ の範囲である請求項1～3の何れかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] ポリイソシアネート化合物が、芳香族基を有するポリイソシアネート化合物である、請求項1～4の何れかに記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5の何れかに記載の樹脂組成物を含有する接着剤用樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項6に記載の接着剤用樹脂組成物を用いた接着剤層を介して基材が積層して構成された積層体。
- [請求項8] 請求項7に記載の積層体を用いた電池用包装材。
- [請求項9] 請求項7に記載の積層体を用いた医療用PTP。
- [請求項10] 請求項7に記載の積層体を用いた食品用包装材。
- [請求項11] 請求項7に記載の積層体を用いたペット餌料用パック。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L75/04(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D75/34(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C09J175/04(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)

C08L75/04, B65D65/40, B65D75/34, C08G18/40, C09J175/04

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-60258 A (Sakata INX Corp.), 03 March 1998 (03.03.1998), claims; paragraphs [0013], [0017]; examples (Family: none)	1-11
X	JP 10-60259 A (Sakata INX Corp.), 03 March 1998 (03.03.1998), claims; paragraphs [0013], [0020]; examples (Family: none)	1-11
X	JP 2008-1779 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims; paragraphs [0002], [0080]; examples (Family: none)	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
28 August 2017 (28.08.17)

Date of mailing of the international search report
05 September 2017 (05.09.17)

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/JP2017/026221

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-1780 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims; paragraphs [0002], [0067]; examples (Family: none)	1-11
X	JP 5-17736 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 26 January 1993 (26.01.1993), claims; paragraphs [0002], [0011] to [0014]; examples (Family: none)	1-11
X	JP 55-149357 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 20 November 1980 (20.11.1980), claims; examples (Family: none)	1-11
X A	JP 57-28649 A (Hooker Chemicals & Plastics Corp.), 16 February 1982 (16.02.1982), claims; examples & US 4311620 A1 claims; examples & EP 40497 A1 & CA 1163398 A	1-5 6-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B65D75/34(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C09J175/04(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. C08L75/04, B65D65/40, B65D75/34, C08G18/40, C09J175/04

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 10-60258 A (サカティンクス株式会社) 1998.03.03, 特許請求の範囲、[0013][0017]、実施例 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 10-60259 A (サカティンクス株式会社) 1998.03.03, 特許請求の範囲、[0013][0020]、実施例 (ファミリーなし)	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

28.08.2017

国際調査報告の発送日

05.09.2017

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)

久保 道弘

4 J

4514

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
X	JP 2008-1779 A (関西ペイント株式会社) 2008. 01. 10, 特許請求の範囲、[0002][0080]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
X	JP 2008-1780 A (関西ペイント株式会社) 2008. 01. 10, 特許請求の範囲、[0002][0067]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
X	JP 5-17736 A (三井東圧化学株式会社) 1993. 01. 26, 特許請求の範囲、[0002][0011]-[0014]、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
X	JP 55-149357 A (アイカ工業株式会社) 1980. 11. 20, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
X A	JP 57-28649 A (フツカー・ケミカルズ・アンド・プラスチック・ コーポレイション) 1982. 02. 16, 特許請求の範囲、実施例 & US 4311620 A1、特許請求の範囲、実施例 & EP 40497 A1 & CA 1163398 A	1 - 5 6 - 1 1