

(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
2020年3月5日(05.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/045027 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031357

(22) 国際出願日: 2019年8月8日(08.08.2019)

(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 2018-159284 2018年8月28日(28.08.2018) 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: 手塚 克佳 (TEZUKA Katsuyoshi);
〒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). 藤井 正(FUJII Tadashi); 〒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). 高橋 茂和(TAKAHASHI Shigekazu); 〒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: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒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,

(54) Title: REACTIVE ADHESIVE, LAMINATE, AND PACKAGE

(54) 発明の名称: 反応性接着剤、積層体、及び包装体

(57) Abstract: Provided are: a reactive adhesive containing a polyol composition (A) and a polyisocyanate composition (B), wherein the water contact angle on the surface of a dry coating, obtained by coating 3.0 g/m² of the polyol composition (A) in terms of solid material on a polyethylene terephthalate film, is at least 65 degrees; a laminate in which a plurality of sheets of film or paper are bonded with the adhesive; and a laminate or package in which the adhesive is the reactive adhesive. The polyol composition (A) is preferably (1) a reaction product of a polyhydric alcohol and a polybasic acid having an alkyl side chain having 6 or more carbon atoms, or a reaction product of a polybasic acid and a polyhydric alcohol having an alkyl side chain having 6 or more carbon atoms, or (2) a mixture of a reaction product of a polyhydric alcohol and a polybasic acid and a polyhydric alcohol having an alkyl side chain having 6 or more carbon atoms or a polybasic acid having an alkyl side chain having 6 or more carbon atoms.

(57) 要約: ポリオール組成物 (A) とポリイソシアネート組成物 (B) とを含有する反応性接着剤であって、ポリオール組成物 (A) をポリエチレンテレフタレートフィルム上に固形分塗布量 3.0 g/m² 塗工した乾燥塗膜面の水接触角が、65度以上である反応性接着剤、及び、複数のフィルムあるいは紙を接着剤で貼りあわせた積層体であって、前記接着剤が前記反応性接着剤である積層体あるいは包装体。前記ポリオール組成物 (A) は (1) 多価アルコールと炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸の反応生成物、又は多塩基酸と炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールの反応生成物であるか、(2) 多価アルコールと多塩基酸の反応生成物と、炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸との混合物であることが好ましい。

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：反応性接着剤、積層体、及び包装体

技術分野

[0001] 本発明は反応性接着剤、それを使用してなる積層体及び包装体に関する。

背景技術

[0002] 従来より、各種プラスチックフィルム同士の貼り合わせや、プラスチックフィルムと金属蒸着フィルムや金属箔とを積層（ラミネート）させた積層体が、様々な用途、例えば食品や医薬品、生活用品の包装材料や、防壁材、屋根材、太陽電池パネル材、電池用包装材、窓材、屋外フローリング材、照明保護材、自動車部材、看板、ステッカー等の屋外産業用途、射出成形同時加飾方法等に使用する加飾用途等で使用されている。

これらの積層体は、各々用途での要求特性に応じて、各種あるプラスチックフィルム、金属蒸着フィルムあるいは金属箔を適宜組み合わせ、その要求特性に応じた接着剤が選択される。例えば食品や生活用品であれば、様々な流通、冷蔵等の保存や加熱殺菌などの処理等から内容物を保護するため、強度や割れにくさ、耐レトルト性、耐熱性、耐内容物性といった機能が要求される。

更にこれらの積層体はシート状で流通することは少なく、例えば端をヒートシールした袋状としたり、あるいは熱成形用により成形加工を施される場合もあり、ヒートシール性や成型加工性を要求される場合もある。

[0003] このようなラミネートに使用する接着剤として、従来より、水酸基とイソシアネートとを反応させる反応型接着剤（2液硬化型接着剤ともいう）が知られている。

例えば食品用途では、2個の水酸基を有するジオール化合物（A）と、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート（B）とを含有してなる接着剤において、前記ジオール化合物（A）の数平均分子量（ M_n ）が400～3000の範囲であり、前記ポリイソシアネート（B）が、3価以

上のポリイソシアネート化合物（b 1）と、ポリエステルジオールにイソシアネート化合物を付加させて得られるジイソシアネート化合物（b 2）との混合物である接着剤が知られている。（例えば特許文献 1 参照）

[0004] これら反応性接着剤は、各種用途に応じた特性を要求されるほか、近年は生産性の観点からグラビアコーターを使用することが行われており、例えば 200 m／分以上での塗工速度であっても、外観不良等の生じない積層体を得ることが求められる。しかしながらこのような高速塗工（高速加工ともいう）条件下では、有機溶剤を使用しない無溶剤型の反応性接着剤はもとより、有機溶剤を用いて粘度調整のできるドライラミネート型の反応性接着剤においても、基材によってはゆず肌状、カスレ状、スジ状、気泡状の外観不良が生じやすいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2014－101422 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、各種あるプラスチックフィルム、金属蒸着フィルムあるいは金属箔を適宜組み合わせた積層体用の接着剤として適用でき、高速塗工条件であっても、高い接着性とラミネート加工後の優れた外観を有する積層体を得ることのできる反応性接着剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、未硬化状態の接着剤塗布面にプラスチックフィルムが積層されることから、プラスチックフィルム基材に対する未硬化状態の接着剤の濡れ性が高速塗工条件下での接着性とラミネート加工後の外観に影響すると判断し、鋭意検討した結果、プラスチックフィルム基材に対する濡れ性の高い接着剤は、即ち未硬化状態の接着剤表面の表面張力がより低い傾向にある

ことを突き止めた。

一方で、低い表面張力を有する物質面に対する水接触角は一般に大きくなることから、これを利用し、水接触角で未硬化の接着剤の表面張力を擬似評価し、塗膜としたときに特定の範囲の水接触角を有するポリオール組成物を使用した反応性接着剤が、課題を解決することを見出した。

[0008] 即ち本発明は、ポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）とを含有する反応性接着剤であって、ポリオール組成物（A）をポリエチレンテレフタレートフィルム上に固形分塗布量 3.0 g/m^2 塗工した乾燥塗膜面の水接触角が、65度以上である反応性接着剤を提供する。

[0009] また本発明は、複数のフィルムあるいは紙を接着剤で貼りあわせた積層体であって、前記接着剤が前記記載の反応性接着剤である積層体を提供する。

[0010] また本発明は、複数の印刷層が設けられたフィルムあるいは紙を接着剤で貼りあわせた積層体であって、前記接着剤が前記記載の反応性接着剤である積層体を提供する。

[0011] また本発明は、前記記載の積層体を袋状に成形してなる包装体を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明の反応性接着剤は、各種あるプラスチックフィルム、金属蒸着フィルムあるいは金属箔、紙等を適宜組み合わせた積層体用の接着剤として適用でき、高速塗工条件であっても、高い接着性とラミネート加工後の優れた外観を有する積層体を得ることができる。さらに耐熱性と耐内容物性にも優れるため、特に食品包装袋として好適に使用することができる。

[0013] 特に本発明の反応性接着剤は、該反応性接着剤を第一のプラスチックフィルムに塗布、次いで塗布面に第二のプラスチックフィルムを積層し、該接着剤層を硬化させて得る場合に、前記第二のプラスチックフィルムとして汎用のCPP（無延伸ポリプロピレン）、VMCPP（アルミ蒸着無延伸ポリプロピレン）、LLDPE（直鎖状低密度ポリエチレン）、LDPE（低密度ポリエチレン）、HDPE（高密度ポリエチレン）、VMLDPE（アルミ

蒸着低密度ポリエチレン)等のシーラントフィルムや、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート(PET)といったフィルムに特に濡れ性が高いことから、これらのフィルムを使用した積層体の製造に特に好ましく使用できる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の反応性接着剤は、ポリオール組成物(A)とポリイソシアネート組成物(B)とを含有する反応性接着剤であって、ポリオール組成物(A)をポリエチレンテレフタレートフィルム上に固形分塗布量 3.0 g/m^2 塗工し乾燥させた塗膜面の水接触角が、 65 度以上であることを特徴とする反応性接着剤である。

[0015] 前記水接触角は、本願の効果をより一層高めるうえで、 65 度以上であることが好ましく、 70 度以上であることが好ましい。また上限は 110 度以下であり、 100 度以下であることが好ましい。

[0016] なお、前記水接触角は、前記塗膜面に、 $3\text{ }\mu\text{L}$ の水滴を接触させた時から 1 秒後に測定される静的接触角を表す。なお本発明においては、協和界面科学株式会社製の全自動接触角計「DropMaster DMO-701」を用いて前記で得られたポリエステルフィルム上の接着剤乾燥塗膜に精製水 $3\text{ }\mu\text{L}$ を着滴させた後、 1 秒後の接触角を測定した値とした。

[0017] (炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸)

本発明の反応性接着剤は、前記塗膜面の水接触角が、 65 度以上である以外は特に限定なく公知の材料を使用することができるが、あまりに親水性の高い材料は水接触角が低くなりやすいことから、炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸を組み合わせ使用することが好ましい。

炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸としては、例えばダイマージオール、ひまし油、 $1, 2$ -オクタンジオール、 $1, 2$ -デカンジオール、ダイマー酸等が挙げられる。

[0018] ここで、ダイマー酸とはオレイン酸、リノール酸などの炭素原子数（C）18の不飽和脂肪酸のディールスアルダー型2量体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、炭素原子数（C）18のモノカルボン酸0～5重量%、炭素原子数（C）36のダイマー酸70～98%および炭素原子数（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。

[0019] 前記炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸は、そのままを反応性接着剤の1成分として使用してもよいし、ポリオールあるいはポリイソシアネートの原料の1成分として使用してもよい。

中でも、ポリオール原料の1成分として使用し、炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールまたは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸の反応生成物として使用することが好ましい。

反応生成物は具体的には、前記炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールまたは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸と、前記炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールまたは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸以外の多価アルコールまたは多塩基酸との反応生成物であるポリエステルポリオールであることが好ましい。

[0020] 前記炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸は、ポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）との硬化塗膜中の0.1～30.0重量%の割合で使用するのが好ましく、より好ましくは0.2～20.0重量%である。

[0021] また、前記炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸を、反応性接着剤のポリオール組成物（A）に含まれるポリオールの反応原料として使用するの

であれば、ポリオール組成物（A）固形分中0.1～35.0重量%の割合で使用するのが好ましく、より好ましくは0.2～25.0重量%である。

[0022] また、前記炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸を、反応性接着剤のポリオール組成物（A）の混合原料として使用するのであれば、ポリオール組成物（A）固形分中0.1～5.0重量%の割合で使用するのが好ましく、より好ましくは0.2～3.0重量%である。

[0023] （ポリオール組成物（A））

本発明の反応性接着剤は、前述の炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールまたは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸を使用する以外は、特に限定なく、水酸基とイソシアネートとを反応させる反応型接着剤に一般に使用される公知のポリオールやポリイソシアネートを適宜使用することができる。

[0024] 例えばポリオール組成物（A）としては、公知の多価アルコールやポリオールと称されるものを使用することができる。

具体的には、多価アルコール、多価アルコールを他の反応モノマーと反応させて得たポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリエーテル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、ポリエーテル（ポリウレタン）ポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油又はそれらの混合物から選ばれるポリマーポリオールを挙げることができる。

[0025] 多価アルコールの具体例としては、例えば、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等のグリコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3官能又は4官能の脂肪族アルコール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF等のビスフェノール等が挙げられる。

中でも、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-メチルー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等の炭素原子数2～6の多価アルコールが好ましい。

[0026] また、前記多価アルコールである前記グリコール、3官能又は4官能の脂肪族アルコール等を、重合開始剤の存在下に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アルキレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール；該ポリエーテルポリオールを更に前記芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートで高分子量化したポリエーテルウレタンポリオール；

[0027] プロピオラクトン、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトン、 β -メチルー σ -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と前記グリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとの反応物であるポリエステルポリオール（1）；前記グリコール、ダイマージオール、又は前記ビスフェノール等の2官能型ポリオールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（2）；前記3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（3）；2官能型ポリオールと、前記3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（4）；ジメチロールプロピオン酸、ヒマシ油脂肪酸等のヒドロキシ

ル酸の重合体である、ポリエステルポリオール（５）；

[0028] 前記ポリエステルポリオール（１）～（５）と前記ポリエーテルポリオールと芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートとを反応させて得られるポリエステルポリエーテルポリオール；前記ポリエステルポリオール（１）～（５）を芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートで高分子量化して得られるポリエステルポリウレタンポリオール；ポリエステルポリオール（１）～（５）とポリエーテルポリオールとの混合物；ヒマシ油、脱水ヒマシ油、ヒマシ油の水素添加物であるヒマシ硬化油、ヒマシ油のアルキレンオキサイド５～５０モル付加体等のヒマシ油系ポリオール等も、好ましく使用できる。使用するポリオールの重量平均分子量（ M_w ）は４００～１０００００が好ましい。

[0029] 中でも、ポリエステルポリオールが好ましく、前記多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得たポリエステルポリオールが好ましい。多塩基酸としては、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、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、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' －ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；及びこれら脂肪族又は芳香族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、ダイマー酸等の炭素原子数６以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸類が挙げられる。これらは単独であるいは二種以上の混合物で使用することができる。

中でも、オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のフタル酸や、アジピン酸、セバシン酸等が好ましい。

[0030] また、前記ポリエステルポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させて得たポリエステルポリウレタンポリオールも好ましい。ポリイソシアネートとしては、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の芳香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の脂肪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の脂環族ジイソシアネート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ポリオール以外に前記の多価アルコールおよび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。

[0031] 前述の通り、ポリオール組成物（A）は、中でも、

（1）多価アルコールと炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸の反応生成物、又は多塩基酸と炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールの反応生成物であるか、

（2）多価アルコールと多塩基酸の反応生成物と、炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸との混合物である、ことが好ましい。

[0032] 前記（1）多価アルコールと炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸の反応生成物、又は多塩基酸と炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールの反応生成物においては、上記原料を適宜組み合わせた

反応生成物であればよいが、より好ましい反応生成物としてはポリエステルポリオールが好ましく、より好ましい組み合わせの具体的態様として例えば、

- ・ダイマー酸と、多価アルコールとの反応生成物であるポリエステルポリオール

- ・ダイマージオールと多塩基酸との反応生成物であるポリエステルポリオール

- ・ダイマー酸と、多価アルコールと、ポリイソシアネートとの反応生成物であるポリエステルウレタンポリオール

- ・ダイマージオールと、多塩基酸と、ポリイソシアネートとの反応生成物であるポリエステルウレタンポリオール

が挙げられる。

[0033] 前記（２）多価アルコールと多塩基酸の反応生成物と、炭素原子数６以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数６以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸との混合物においては、上記原料を適宜組み合わせればよいが、より好ましい組み合わせの具体的態様として例えば、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－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の炭素原子数２～６の多価アルコールと、オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等のフタル酸や、アジピン酸、セバシン酸等の多塩基酸とを反応させて得たポリエステルポリオールと、ダイマージオールやひまし油との混合物が挙げられる。

[0034] （ポリイソシアネート組成物（Ｂ））

本発明で使用するポリイソシアネート組成物（Ｂ）は、主成分としてポリイソシアネート化合物を含有する組成物である。本発明で使用するポリイソシアネート化合物は、特に限定なく公知のものが使用でき、単独で使用しても複数を混合して使用することもできる。

例えば、ト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、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、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、キシリレンジイソシアネート等の分子構造内に芳香族構造を持つポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミドで変性した化合物；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）、1, 3-（イソシアナートメチル）シクロヘキサン等の分子構造内に脂環式構造を持つポリイソシアネート；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、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等の直鎖状脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミドで変性した化合物；

[0035] 前記各種のポリイソシアネートのイソシアヌレート体；前記各種のポリイソシアネートに由来するアロファネート体；前記各種のポリイソシアネートに由来するビュレット体；前記各種のポリイソシアネートをトリメチロールプロパン変性したアダクト体；前記各種のポリイソシアネートとポリオール成分との反応生成物であるポリイソシアネートなどが挙げられる。

[0036] ここで、前記したポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との反応割合は、イソシアネート基と水酸基との当量比〔イソシアネート基／水酸基〕が1.5～5.0の範囲であることが、接着剤塗膜の凝集力と柔軟性のバランスの点から好ましい。

[0037] 前記分子構造内に脂環式構造又は芳香族構造を持つポリイソシアネートと反応させるポリオール化合物としては、具体的には、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、ジブ

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等の鎖状脂肪族グリコール；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等の脂環式グリコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3官能又は4官能の脂肪族アルコール；

ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF等のビスフェノール；

[0038] ダイマージオール；前記グリコール、3官能又は4官能の脂肪族アルコール等の重合開始剤の存在下に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アルキレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール；

プロピオラクトン、ブチロラクトン、 ϵ －カプロラクトン、 σ －バレロラクトン、 β －メチルー σ －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と、前記グリコール又は3官能若しくは4官能の脂肪族アルコールとの反応物であるポリエステルポリオール（1）；

前記鎖状脂肪族グリコール、脂環式グリコール、ダイマージオール、ビスフェノール又は前記ポリエーテルポリオール等のポリオールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（2）；

前記3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（3）；

2官能型ポリオールと、前記3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（4）；

ジメチロールプロピオン酸、ヒマシ油脂肪酸等のヒドロキシル酸の重合体である、ポリエステルポリオール（5）；

前記ポリエステルポリオール（1）、（2）、（3）、（4）、（5）とポリエーテルポリオールとの混合物；

ヒマシ油、ヒマシ油の水素添加物であるヒマシ硬化油、ヒマシ油のアルキレンオキサイド5～50モル付加体等のヒマシ油系ポリオール等が挙げられる。

[0039] ここで、前記ポリエステルポリオール(2)、(3)、(4)又は(5)の製造に用いられる多価カルボン酸としては、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、フマル酸等の非環状脂肪族ジカルボン酸；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、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式ジカルボン酸；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'*-ジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸；これら脂肪族又は芳香族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、ダイマー酸等の炭素原子数6以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸類が挙げられる。

[0040] 前記分子構造内に芳香族構造を持つポリイソシアネートやこれらのポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミドで変性した化合物や前記分子構造内に脂環式構造を持つポリイソシアネートや前記直鎖状脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体やアロファネート体やビウレット体やトリメチロールプロパン変性したアダクト体が好ましく、トリレンジイソシアネートのアダクト体、イソシアヌレート体、ビウレット体、アロファネート体、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクト体、イソシアヌレート体、ビウレット体、アロファネート体、キシリレンジイソシアネートのアダクト体、イソシアヌレート体、ビウレット体、アロファネート体、又はイソホロンジイソシアネートのアダクト体、イソシアヌレート体、ビウレット体、アロファネート体を使用することが好ましい。

[0041] (溶剤)

本発明で使用する反応性接着剤は、イソシアネート基と水酸基との化学反応によって硬化する接着剤であり、溶剤型または無溶剤型の接着剤として使用することができる。なお本発明でいう無溶剤型の接着剤の「溶剤」とは、本発明で使用するポリイソシアネート化合物やポリオール化合物を溶解することの可能な、溶解性の高い有機溶剤を指し、「無溶剤」とは、これらの溶解性の高い有機溶剤を含まないことを指す。溶解性の高い有機溶剤とは、具体的には、トルエン、キシレン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロヘキサノン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。中でもトルエン、キシレン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチルは特に溶解性の高い有機溶剤として知られている。

[0042] 本発明で使用する反応性接着剤において、前記ポリイソシアネート組成物（B）と前記ポリオール組成物（A）との配合割合は、前記ポリイソシアネート組成物（B）が含有する前記ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基と、前記ポリオール組成物（A）が含有する前記ポリオール化合物中の水酸基との当量比〔イソシアネート基／水酸基〕が0.6～5.0の範囲であることが、接着強度やヒートシール時の耐熱性に優れる点から好ましく、特に1.0～3.5の範囲であることがこれらの性能が顕著なものとなる点から好ましい。

[0043] （触媒）

本発明では触媒を使用することにより、硬化反応を促進することができる。

本発明で使用する触媒は、ウレタン化反応を促進するためのものであれば特に制限はないが、例えば、金属系触媒、アミン系触媒、ジアザビスクロウンデセン（DBU）、脂肪族環状アミド化合物、チタンキレート錯体等の触媒を用いることができる。

[0044] 金属系触媒としては、金属錯体系、無機金属系、有機金属系を挙げることができ、金属錯体系として具体的には、Fe（鉄）、Mn（マンガン）、C

u (銅)、Zr (ジルコニウム)、Th (トリウム)、Ti (チタン)、Al (アルミニウム) 及びCo (コバルト) からなる群より選ばれる金属のアセチルアセトナート塩であり、例えば、鉄アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、銅アセチルアセトネート、ジルコニアアセチルアセトネート等が挙げられるが、これらのうち、毒性と触媒活性の点から、鉄アセチルアセトネート ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) 又はマンガンアセチルアセトネート ($\text{Mn}(\text{acac})_2$) が好ましい。

[0045] 無機金属系触媒としては、Sn、Fe、Mn、Cu、Zr、Th、Ti、Al 及びCo等から選ばれる触媒を挙げることができる。

[0046] 有機金属系触媒としては、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等が挙げられる。これらのうち好ましい化合物としては有機錫触媒であり、更に好ましくはスタナスジオクトエート、ジブチル錫ジラウレートである。

[0047] 第3級アミン触媒は、上記構造を有する化合物であれば良く特に限定されないが、例えば、トリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン、キヌクリジン、2-メチルキヌクリジン等が挙げられる。これらの中でも、触媒活性に優れ工業的に入手可能なことからトリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミンが好ましい。

[0048] その他の第3級アミン触媒としては、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルー(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(2-ジ

メチルアミノエチル) エーテル、ジメチルエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N-ジメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル) プロパンジアミン、ビス(ジメチルアミノプロピル) アミン、ビス(ジメチルアミノプロピル) イソプロパノールアミン、3-キヌクリジノール、N, N, N', N'-テトラメチルグアニジン、1, 3, 5-トリス(N, N-ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、N-メチル-N'-(2-ジメチルアミノエチル) ピペラジン、N, N'-ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール、N, N-ジメチルヘキサノールアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル) イミダゾール、1-(2-ヒドロキシプロピル) イミダゾール、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

[0049] 脂肪族環状アミド化合物は、例えば、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントールラクタム、 η -カプリルラクタム、 β -プロピオラクタム等が挙げられる。これらの中でも ϵ -カプロラクタムが硬化促進により効果的である。

[0050] チタンキレート錯体は、紫外線照射により触媒活性が高められる化合物であり、脂肪族又は芳香族ジケトンを取りガンドとするチタンキレート錯体であることが硬化促進効果に優れる点から好ましい。又、本発明ではリガンドとして芳香族又は脂肪族ジケトンに加え、炭素原子数2~10のアルコールを持つものがより本発明の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

本発明においては、前記触媒を単独でも併用して使用してもよい。

[0051] 。

前記触媒の質量比は、ポリイソシアネート組成物（B）とポリオール組成物（A）の混合液を100部としたとき0.001～3部の範囲が好ましく、0.01～2部の範囲がより好ましい。

[0052] 本発明の反応性接着剤は、必要に応じて、顔料を併用してもよい。この場合使用可能な顔料としては、特に限定されるものではなく、例えば、塗料原料便覧1970年度版（日本塗料工業会編）に記載されている体質顔料、白顔料、黒顔料、灰色顔料、赤色顔料、茶色顔料、緑色顔料、青顔料、金属粉顔料、発光顔料、真珠色顔料等の有機顔料や無機顔料、さらにはプラスチック顔料などが挙げられる。これら着色剤の具体例としては種々のものが掲げられ、有機顔料としては、例えば、ベンチジンエロー、ハンザエロー、レーキッド4R等の、各種の不溶性アゾ顔料；レーキッドC、カーミン6B、ボルドー10等の溶性アゾ顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の各種（銅）フタロシアニン系顔料；ローダミンレーキ、メチルバイオレットレーキ等の各種の塩素性染め付けレーキ；キノリンレーキ、ファストスカイブルー等の各種の媒染染料系顔料；アンスラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料等の各種の建染染料系顔料；シンカシアレッドB等の各種のキナクリドン系顔料；デオキサジンバイオレット等の各種のデオキサジン系顔料；クロモフタル等の各種の縮合アゾ顔料；アニリンブラックなどが挙げられる。

[0053] 無機顔料としては、例えば、黄鉛、ジンクロメート、モリブデートオレンジ等の如き、各種のクロム酸塩；紺青等の各種のフェロシアン化合物；酸化チタン、亜鉛華、マピコエロー、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロームグリーン、酸化ジルコニウム等の各種の金属酸化物；カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化水銀等の各種の硫化物ないしはセレン化物；硫酸バリウム、硫酸鉛等の各種の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、群青等の各種のケイ酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の各種の炭酸塩；コバルトバイオレット、マンガン紫等の各種の燐酸塩；アルミニウム粉、金粉、銀粉、銅粉、ブロンズ粉、真鍮粉等の各種の金属粉末顔料；これら金属のフレーク顔料、マイ

カ・フレーク顔料；金属酸化物を被覆した形のマイカ・フレーク顔料、雲母状酸化鉄顔料等のメタリック顔料やパール顔料；黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。

[0054] 体質顔料としては、例えば、沈降性硫酸バリウム、ご粉、沈降炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、寒水石、アルミナ白、シリカ、含水微粉シリカ（ホホワイトカーボン）、超微粉無水シリカ（アエロジル）、珪砂（シリカサンド）、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、ベントナイト、クレー、カオリン、黄土などが挙げられる。

[0055] さらに、プラスチック顔料としては、例えば、DIC（株）製「グランドールPP-1000」、「PP-2000S」等が挙げられる。

[0056] 本発明で用いる顔料としては、耐久性、耐候性、意匠性に優れることから、白色顔料としての酸化チタン、亜鉛華等の無機酸化物、黒色顔料としてのカーボンブラックがより好ましい。

[0057] 本発明で用いる顔料の質量割合は、イソシアネート成分Bとポリオール成分Aの合計100質量部に対して、1～400質量部、中でも10～300質量部とすることが、接着性、耐ブロッキング性などに優れることからより好ましい。

[0058] （接着促進剤）

また、本発明で使用する反応性接着剤には、接着促進剤を併用することもできる。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、エポキシ樹脂が挙げられる。

[0059] 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 -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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] エポキシ樹脂としては、一般的に市販されているエピービス型、ノボラック型、 β -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、ポリグリコールエーテル型、グリコールエーテル型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、レゾルシン型等の各種エポキシ樹脂や、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アクリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールグリシジルエーテル、 p - t -ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、 o -フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル等の化合物等が挙げられる。

[0063] （その他の添加剤）

本発明で使用する反応性接着剤には、必要であれば、前記以外のその他の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、レベリング剤、コロイド状シリカやアルミナゾルなどの無機微粒子、ポリメチルメタクリレート系の有機微粒子、消泡剤、タレ性防止剤、湿潤分散剤、粘性調整剤、紫外線

吸収剤、金属不活性化剤、過酸化合物分解剤、難燃剤、補強剤、可塑剤、潤滑剤、防錆剤、蛍光性増白剤、無機系熱線吸収剤、防災剤、帯電防止剤、脱水剤、公知慣用の熱可塑性エラストマー、粘着付与剤、燐酸化合物、メラミン樹脂、又は反応性エラストマーを用いることができる。これらの添加剤の含有量は、本発明で使用する反応性接着剤の機能を損なわない範囲内で適宜調整して用いることができる。

[0064] これらの接着促進剤、添加剤は、ポリイソシアネート組成物（B）又はポリオール組成物（A）のどちらか一方の成分に混合させるか、或いは、第3成分として塗布時に配合して使用することができる。通常は、ポリオール組成物（A）に、ポリイソシアネート組成物（B）以外の成分をあらかじめ配合したプレミックスを調製しておき、塗工直前に、該プレミックスとポリイソシアネート組成物（B）とを混合して調製する。

[0065] （積層体）

本発明の積層体は、例えば、複数のフィルムあるいは紙を本発明の接着剤を用い、ドライラミネート法もしくはノンソルベントラミネート法にて貼り合せて得られる。

用いるフィルムに特に制限はなく、用途に応じたフィルムを適宜選択することができる。例えば、食品包装用としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリエチレンフィルム（LLDPE：低密度ポリエチレンフィルム、HDPE：高密度ポリエチレンフィルム）やポリプロピレンフィルム（CPP：無延伸ポリプロピレンフィルム、OPP：二軸延伸ポリプロピレンフィルム）等のポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム等のプラスチックフィルム（ポリマーフィルムともいう）が挙げられる。

[0066] フィルムは延伸処理を施されたものであってもよい。延伸処理方法としては、押出製膜法等で樹脂を溶融押出してシート状にした後、同時二軸延伸あるいは逐次二軸延伸を行うことが一版的である。また逐次二軸延伸の場合は

、はじめに縦延伸処理を行い、次に横延伸を行うことが一般的である。具体的には、ロール間の速度差を利用した縦延伸とテンターを用いた横延伸を組み合わせる方法が多く用いられる。

[0067] あるいは、アルミニウム等の金属、シリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層したフィルム、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等のガスバリア層を含有するバリア性フィルムを併用してもよい。このようなフィルムを用いることで、水蒸気、酸素、アルコール、不活性ガス、揮発性有機物（香り）等に対するバリア性を備えた積層体とすることができる。

[0068] フィルム表面には、膜切れやはじき等の欠陥のない接着層が形成されるように、必要に応じて火炎処理やコロナ放電処理等の各種表面処理を施してもよい。

[0069] あるいは本発明の積層体は、フィルムに接着補助剤（アンカーコート剤）として本発明の接着剤をラミネーターにより塗布し、硬化反応を行った後に、押出し機により溶融させたポリマー材料をラミネートすることにより得ることができる（押出しラミネーション法）。フィルムとしては、上述したドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法に用いるフィルムと同様のものを用いることができる。溶融させるポリマー材料としては、低密度ポリエチレン樹脂や直線状低密度ポリエチレン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂等のポリオレフィン系樹脂が好ましい。

[0070] より具体的な積層体の構成としては、

- (1) 基材フィルム1／接着層1／シーラントフィルム
- (2) 基材フィルム1／接着層1／金属蒸着未延伸フィルム
- (3) 基材フィルム1／接着層1／金属蒸着延伸フィルム
- (4) 透明蒸着延伸フィルム／接着層1／シーラントフィルム
- (5) 基材フィルム1／接着層1／基材フィルム2／接着層2／シーラントフィルム
- (6) 基材フィルム1／接着層1／金属蒸着延伸フィルム／接着層2／シー

ラントフィルム

(7) 基材フィルム1 / 接着層1 / 透明蒸着延伸フィルム / 接着層2 / シーラントフィルム

(8) 基材フィルム1 / 接着層1 / 金属層 / 接着層2 / シーラントフィルム

(9) 基材フィルム1 / 接着層1 / 基材フィルム2 / 接着層2 / 金属層 / 接着層3 / シーラントフィルム

(10) 基材フィルム1 / 接着層1 / 金属層 / 接着層2 / 基材フィルム2 / 接着層3 / シーラントフィルム

等が挙げられるがこれに限定されない。

[0071] 構成(1)に用いられる基材フィルム1としては、OPPフィルム、PETフィルム、ナイロンフィルム等が挙げられる。また、基材フィルム1としてガスバリア性や、後述する印刷層を設ける際のインキ受容性の向上等を目的としたコーティングが施されたものを用いてもよい。コーティングが施された基材フィルム1の市販品としては、K-OPPフィルムやK-PETフィルム等が挙げられる。接着層1は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムとしては、CPPフィルム、LLDPEフィルム等が挙げられる。基材フィルム1の接着層1側の面(基材フィルム1としてコーティングが施されたものを用いる場合には、コーティング層の接着層1側の面)に、印刷層を設けてもよい。印刷層は、グラビアインキ、フレキソインキ、オフセットインキ、孔版インキ、インクジェットインク等各種印刷インキにより、従来ポリマーフィルムへの印刷に用いられてきた一般的な印刷方法で形成される。

[0072] 構成(2)、(3)に用いられる基材フィルム1としては、OPPフィルムやPETフィルム等が挙げられる。接着層1は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。金属蒸着未延伸フィルムとしては、CPPフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-CPPフィルムを、金属蒸着延伸フィルムとしては、OPPフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-OPPフィルムを用いることができる。構成(1)と同様にして、基材フィルム1

の接着層 1 側の面に印刷層を設けてもよい。

[0073] 構成（４）に用いられる透明蒸着延伸フィルムとしては、OPPフィルム、PETフィルム、ナイロンフィルム等にシリカやアルミナ蒸着を施したフィルムが挙げられる。シリカやアルミナの無機蒸着層の保護等を目的として、蒸着層上にコーティングが施されたフィルムを用いてもよい。接着層 1 は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。透明蒸着延伸フィルムの接着層 1 側の面（無機蒸着層上にコーティングが施されたものを用いる場合には、コーティング層の接着層 1 側の面）に印刷層を設けてもよい。印刷層の形成方法は構成（１）と同様である。

[0074] 構成（５）に用いられる基材フィルム 1 としては、PETフィルム等が挙げられる。基材フィルム 2 としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。接着層 1、接着層 2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。構成（１）と同様にして、基材フィルム 1 の接着層 1 側の面に印刷層を設けてもよい。

[0075] 構成（６）の基材フィルム 1 としては、構成（２）、（３）と同様のものが挙げられる。金属蒸着延伸フィルムとしては、OPPフィルムやPETフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-OPPフィルムやVM-PETフィルムが挙げられる。接着層 1、接着層 2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。構成（１）と同様にして、基材フィルム 1 の接着層 1 側の面に印刷層を設けてもよい。

[0076] 構成（７）の基材フィルム 1 としては、PETフィルム等が挙げられる。透明蒸着延伸フィルムとしては、構成（４）と同様のものが挙げられる。接着層 1、2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。構成（１）と同様にして、基材フィルム 1 の接着層 1 側の面に印刷層を設けてもよい。

[0077] 構成（８）の基材フィルム 1 としては、PETフィルム等が挙げられる。

金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。接着層 1、2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（1）と同様のものが挙げられる。構成（1）と同様にして、基材フィルム 1 の接着層 1 側の面に印刷層を設けてもよい。

[0078] 構成（9）、（10）の基材フィルム 1 としては、PET フィルム等が挙げられる。基材フィルム 2 としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。接着層 1、2、3 の少なくとも一層は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（1）と同様のものが挙げられる。構成（1）と同様にして、基材フィルム 1 の接着層 1 側の面に印刷層を設けてもよい。

[0079] 本発明の積層体が、金属蒸着フィルム、透明蒸着フィルム、金属層の少なくとも一つを含む場合、金属蒸着層、透明蒸着層、金属層に接する接着層は、本発明の接着剤の硬化塗膜であることが好ましい。

[0080] 本発明の接着剤が溶剤型である場合、基材となるフィルム材料に本発明の接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布し、オーブン等での加熱により有機溶剤を揮発させた後、他方の基材を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後に、エージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温～80℃、エージング時間は12～240時間が好ましい。

[0081] 本発明の接着剤が無溶剤型である場合、基材となるフィルム材料に予め40℃～100℃程度に加熱しておいた本発明の接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布した後、直ちに他方の基材を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後に、エージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温～70℃、エージング時間は6～240時間が好ましい。

[0082] 本発明の接着剤を接着補助剤として用いる場合、基材となるフィルム材料に本発明の接着補助剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布し、オーブン等での加熱により有機溶剤を揮発させた後、押出し機により熔融させたポリマー材料をラミネートすることにより本発明の積層体を得る。

[0083] 接着剤の塗布量は、適宜調整する。溶剤型接着剤の場合、一例として固形

分量が 1 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下、好ましくは 1 g/m^2 以上 5 g/m^2 以下となるよう調整する。無溶剤型接着剤の場合、接着剤の塗布量が一例として 1 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下、好ましくは 1 g/m^2 以上 5 g/m^2 以下である。

[0084] 本発明の接着剤を接着補助剤として用いる場合、塗布量は一例として 0.03 g/m^2 以上 0.09 g/m^2 以下（固形分）である。

[0085] 本発明の積層体は、上述した構成（１）～（１０）に加えて、更に他のフィルムや基材を含んでいてもよい。他の基材としては、上述した延伸フィルム、未延伸フィルム、透明蒸着フィルムに加え、後述の紙、木材、皮革等の多孔質の基材を使用することもできる。他の基材を貼り合わせる際に用いる接着剤は、本発明の接着剤であってもよいし、そうでなくてもよい。

[0086] 紙としては、特に限定なく公知の紙基材を使用することができる。具体的には、木材パルプ等の製紙用天然繊維を用いて公知の抄紙機にて製造されるが、その抄紙条件は特に規定されるものではない。製紙用天然繊維としては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等の木材パルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、亜麻パルプ等の非木材パルプ、およびそれらのパルプに化学変性を施したパルプ等が挙げられる。パルプの種類としては、硫酸塩蒸解法、酸性・中性・アルカリ性亜硫酸塩蒸解法、ソーダ塩蒸解法等による化学パルプ、グラントパルプ、ケミグラントパルプ、サーモメカニカルパルプ等を使用することができる。

[0087] また、市販の各種上質紙やコート紙、裏打ち紙、含浸紙、ボール紙や板紙などを用いることもできる。また紙層の外表面または内面側には、必要に応じて印刷層を設けてもよい。

[0088] 「他の層」は、公知の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、易接着コート剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤などを含んでいてもよい。また「他の層」は、その他の材料と積層する場合の密着性を向上させるために、前処理としてフィルムの表面をコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、薬品処理、溶剤処理などしたものであってもよい。

[0089] 前述の通り、高速塗工条件であっても高い接着性とラミネート加工後の優れた外観を有する積層体を得ることができるという本発明の効果を最大限に発揮するためには、本発明の接着剤は、最初にプラスチックフィルムに塗布し、その後、該接着剤面と、もう1つのプラスチックフィルム、あるいはプラスチックフィルム以外の、例えば透明蒸着フィルム、紙、木材、皮革等の多孔質の基材とを貼り合せて積層体を得ることが好ましい。

[0090] 本発明の積層体は、様々な用途、例えば食品や医薬品、生活用品の包装材料や、蓋材、紙ストローや紙ナプキン、紙スプーン、紙皿、紙コップ等の紙製食器、防壁材、屋根材、太陽電池パネル材、電池用包装材、窓材、屋外フローリング材、照明保護材、自動車部材、看板、ステッカー等の屋外産業用途、射出成形同時加飾方法等に使用する加飾用シート、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹸、液体シャンプー、液体コンディショナー等包装材料等として、好適に使用することができる。

[0091] <包装材>

本発明の積層体は、食品や医薬品などの保護を目的とする多層包装材料として使用することができる。多層包装材料として使用する場合には、内容物や使用環境、使用形態に応じてその層構成は変化し得る。また、本発明の包装体に易開封処理や再封性手段を適宜設けてあってもよい。

[0092] 本発明の包装材は、本発明の積層体を使用し、積層体のシーラントフィルムの面を対向して重ね合わせた後、その周辺端部をヒートシールして袋状にして得られる。製袋方法としては、本発明の積層体を折り曲げるか、あるいは重ねあわせてその内層の面（シーラントフィルムの面）を対向させ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型、その他のヒートシール型等の形態によりヒートシールする方法が挙げられる。本発明の包装材は内容物や使用環境、使用形態に応じて種々の形態をとり得る。自立性包装材（スタンディングパウチ）等も可能である。ヒートシールの方法としては、バーシール、回転口

ールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

[0093] 本発明の包装材に、その開口部から内容物を充填した後、開口部をヒートシールして本発明の包装材を使用した製品が製造される。充填される内容物として、例えば食品としては、米菓、豆菓子、ナッツ類、ビスケット・クッキー、ウェハース菓子、マシュマロ、パイ、半生ケーキ、キャンディ、スナック菓子などの菓子類、パン、スナックめん、即席めん、乾めん、パスタ、無菌包装米飯、ぞうすい、おかゆ、包装もち、シリアルフーズなどのステープル類、漬物、煮豆、納豆、味噌、凍豆腐、豆腐、なめ茸、こんにゃく、山菜加工品、ジャム類、ピーナッツクリーム、サラダ類、冷凍野菜、ポテト加工品などの農産加工品、ハム類、ベーコン、ソーセージ類、チキン加工品、コンビーフ類などの畜産加工品、魚肉ハム・ソーセージ、水産練製品、かまぼこ、のり、佃煮、かつおぶし、塩辛、スモークサーモン、辛子明太子などの水産加工品、桃、みかん、パイナップル、りんご、洋ナシ、さくらんぼなどの果肉類、コーン、アスパラガス、マッシュルーム、玉ねぎ、人参、大根、じゃがいもなどの野菜類、ハンバーグ、ミートボール、水産フライ、ギョーザ、コロッケなどを代表とする冷凍惣菜、チルド惣菜などの調理済食品、バター、マーガリン、チーズ、クリーム、インスタントクリーミーパウダー、育児用調整粉乳などの乳製品、液体調味料、レトルトカレー、ペットフードなどの食品類が挙げられる。

[0094] また非食品としては、タバコ、使い捨てカイロ、輸液パック等の医薬品、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹼、液体シャンプー、液体コンディショナー、化粧水や乳液等の化粧品、真空断熱材、電池等、様々な包装材料としても使用され得る。

実施例

[0095] 以下に、本発明の内容及び効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。尚、例中「部」とあるのは「重量部」を示す。

[0096] (ポリオール (A1) の製造方法)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、イソフタル酸46.1部、アジピン酸16.9部、エチレングリコール10.5部、ネオペンチルグリコール10.1部、1,6-ヘキサングリコール16.4部、酢酸亜鉛0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々加熱して内温を240℃に保持した。酸価が5mg KOH/gになったところで10mmHg以下に減圧し、1.5時間保持してエステル化反応を終了し、ポリオールを得た。これを酢酸エチルで希釈して不揮発分50%のポリオール (A1) を得た。

[0097] (ポリオール (A2) の製造方法)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、イソフタル酸35.2部、アジピン酸20.9部、エチレングリコール8.5部、ネオペンチルグリコール15.7部、1,6-ヘキサングリコール11.3部、ダイマー酸（築野食品工業株式会社製 製品名ツノダイム216）8.4部、酢酸亜鉛0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々加熱して内温を240℃に保持した。酸価が5mg KOH/gになったところで10mmHg以下に減圧し、1.5時間保持して中間体ポリオールを得た。得られた中間体ポリオール100部に対し、イソホロンジイソシアネート2.1部を加え120℃に加熱して遊離のNCO基が実質的になくなるまでウレタン化反応を行い、酢酸エチルで希釈して不揮発分50%のポリオール (A2) を得た。

[0098] (ポリオール (A3) の製造方法)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、イソフタル酸36.1部、アジピン酸17.0部、エチレングリコール8.2部、ネオペンチルグリコール17.3部、1,6-ヘキサングリコール8.2部、ダイマー酸（築野食品工業株式会社製 製品名ツノダイム216）13.2部、酢酸亜鉛0.03部を仕込み、精留管上部温度が100℃を超えないように徐々加熱して内温を240℃に保持した。酸

価が5 mg KOH/g になったところで10 mmHg 以下に減圧し、1.5 時間保持して中間体ポリオールを得た。得られた中間体ポリオール100部に対し、イソホロンジイソシアネート2.1部を加え120℃に加熱して遊離のNCO基が実質的になくなるまでウレタン化反応を行い、酢酸エチルで希釈して不揮発分50%のポリオール(A3)を得た。

[0099] (ポリオール(A4))

ポリオール(A4)として、ダイマージオール(クロージャパン株式会社製 製品名プリポール2033:表中A4-aと称す)、ひまし油(伊藤製油株式会社製 製品名ひまし油:表中A4-bと称す)、2-エチルー1,3-ヘキサンジオール(KHネオケム株式会社製 製品名オクタンジオール:表中A4-cと称す)を使用した。

[0100] (イソシアネート組成物(B))

イソシアネート組成物(B)としてヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のビウレット体(BASFジャパン株式会社製、HB-100)を使用した。

[0101] (反応性接着剤の調整方法)

前記ポリオール(A1)、(A2)、(A3)、(A4)、(イソシアネート組成物(B))を表1に示すように配合し、反応性接着剤1~11を調整した。

これら反応性接着剤を用いて、後述の方法で接着剤表面の水の接触角評価及びラミネートフィルムの外観評価を行った。

[0102] (水接触角の評価方法)

協和界面科学株式会社製の全自動接触角計「DropMaster DMo-701」を用いて、反応性接着剤1~11で使用するポリオール組成物を、厚さ50 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(E-5100:東洋紡株式会社製)に塗布量3.0 g(固形分)/m²になるように加工速度10 m/minで塗工した。その後60℃の乾燥機で乾燥させ、ポリオール組成物の乾燥塗膜を得た。

該乾燥塗膜に、精製水 3 μ L を着滴させた後、1 秒後の水接触角を測定した。

[0103] (ラミネート外観の評価方法)

反応性接着剤 1 ～ 11 に希釈溶剤である酢酸エチルを配合した接着剤配合液を、ドライラミネーター（オリエント株式会社製：DL-600 型）を用いて、グラビア印刷を施した厚さ 20 μ m の二軸延伸ポリプロピレンフィルム（OPP：東洋紡績株式会社製、パイレン OT P-2161）に塗布量 3.0 g（固形分）/ m^2 になるように加工速度 200 m/min で塗工し、乾燥機（60℃/70℃/80℃）にて酢酸エチルを乾燥後、厚さ 25 μ m のアルミ蒸着ポリプロピレンフィルム（VMCPP：東レフィルム加工株式会社製、2203）とを、アルミ蒸着面と接着剤塗工面とが重なるようにラミネートして積層体を得た。

得られた積層体のインキ部を観察し、外観評価を行った。

○：1 cm^2 スケール内の気泡数：0 ～ 4 個

△：1 cm^2 スケール内の気泡数：5 ～ 9 個

×：1 cm^2 スケール内の気泡数：10 個以上

[0104] [表1]

表1	反応性 接着剤	ポリオール組成物(A) (括弧内の数字は部を表す)				ポリイソシアネート組成物(B) (数字は部を表す)
配合原料		A1	A2	A3	A4	HB-100
実施例1	1	(100)			A4-a (2)	10
実施例2	2	(100)			A4-a (1)	10
実施例3	3	(100)			A4-a (0.5)	10
実施例4	4	(100)			A4-a (0.25)	10
実施例5	5	(100)			A4-b (1)	10
実施例6	6	(100)			A4-b (0.25)	10
実施例7	7		(100)			5
実施例8	8			(100)		5
比較例1	9	(100)				10
比較例2	10	(100)			A4-c (1)	10
比較例3	11	(100)			A4-c (0.25)	10

[0105] 表 1 中、略語は以下を表す。

A 4 - a : ダイマージオール（クローダジャパン株式会社製 製品名プリオール 2033）

A 4 - b : ひまし油（伊藤製油株式会社製 製品名ひまし油）

A 4 - c : 2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール（KHネオケム株式会社製 製品名オクタンジオール）

[0106] [表2]

表 2	反 応 性 接着剤	ポリオール組成物(A)の 水接触角	ラミネート外観
実施例1	1	65.3°	○
実施例2	2	69.1°	○
実施例3	3	74.6°	○
実施例4	4	78.1°	○
実施例5	5	72.3°	○
実施例6	6	72.6°	○
実施例7	7	73.5°	○
実施例8	8	74.8°	○
比較例1	9	55.3°	×
比較例2	10	53.2°	×
比較例3	11	57.5°	×

[0107] この結果、炭素原子数6以上のアルキル側鎖を導入し、ポリオール組成物（A）の乾燥塗膜の水接触角が大きくなる（表面張力が低下する）ことで、プラスチックフィルム基材に対する未硬化状態の接着剤の濡れ性が改善し、高速塗工条件下においてもラミネート外観に優れる積層体を得ることが可能になった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）とを含有する反応性接着剤であって、ポリオール組成物（A）をポリエチレンテレフタレートフィルム上に固形分塗布量 3.0 g/m^2 塗工した乾燥塗膜面の水接触角が、 65 度以上であることを特徴とする反応性接着剤。
- [請求項2] 前記ポリオール組成物（A）が、
 （1）多価アルコールと炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸の反応生成物、又は多塩基酸と炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールの反応生成物であるか、
 （2）多価アルコールと多塩基酸の反応生成物と、炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多価アルコールあるいは炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸との混合物である、請求項 1 に記載の反応性接着剤。
- [請求項3] 前記ポリオール組成物（A）が、多価アルコールと炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸との反応生成物であり、炭素原子数 6 以上のアルキル側鎖を有する多塩基酸がダイマー酸を含有する請求項 1 又は 2 に記載の反応性接着剤。
- [請求項4] 複数のフィルムあるいは紙を接着剤で貼りあわせた積層体であって、前記接着剤が請求項 $1 \sim 3$ のいずれかに記載の反応性接着剤であることを特徴とする積層体。
- [請求項5] 複数の印刷層が設けられたフィルムあるいは紙を接着剤で貼りあわせた積層体であって、前記接着剤が請求項 $1 \sim 4$ のいずれかに記載の反応性接着剤であることを特徴とする積層体。
- [請求項6] 請求項 4 又は 5 に記載の積層体を袋状に成形してなる包装体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09J175/04 (2006.01) i, B32B27/00 (2006.01) i, B65D65/40 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09J175/04, B32B27/00, B65D65/40

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2003-129024 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 08 May 2003, claim 1, paragraphs [0052], [0064], table 1, example 1 (Family: none)	1-6
X	JP 2003-13032 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 15 January 2003, claim 1, paragraphs [0031], [0043], [0044], table 4, example 1 (Family: none)	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
13 September 2019 (13.09.2019)

Date of mailing of the international search report
01 October 2019 (01.10.2019)

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/JP2019/031357

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 2001-335771 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 04 December 2001, claim 6, paragraphs [0040], [0056], table 3, example 1 (Family: none)	1-6
A	WO 2016/152370 A1 (DIC CORPORATION) 29 September 2016, entire text & US 2017/0334183 A1 & EP 3272830 A1 & CN 107001902 A	1-6
A	JP 2008-13593 A (NITTO DENKO CORP.) 24 January 2008, entire text (Family: none)	1-6
P, A	WO 2018/186383 A1 (DIC CORPORATION) 11 October 2018, entire text (Family: none)	1-6
P, A	WO 2019/116903 A1 (DIC CORPORATION) 20 June 2019, entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09J175/04(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B65D65/40(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. C09J175/04, B32B27/00, B65D65/40

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2003-129024 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.05.08, 請求項1、[0052]、[0064]、表1、実施例1（ファミリーなし）	1-6
X	JP 2003-13032 A（大日本インキ化学工業株式会社）2003.01.15, 請求項1、[0031]、[0043]、[0044]、表4、実施例1（ファミリーなし）	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.09.2019

国際調査報告の発送日

01.10.2019

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）

井上 明子

4Z

3230

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 2001-335771 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001.12.04, 請求項6、[0040]、[0056]、表3、実施例1 (ファミリーなし)	1 - 6
A	WO 2016/152370 A1 (D I C株式会社) 2016.09.29, 全文 & US 2017/0334183 A1 & EP 3272830 A1 & CN 107001902 A	1 - 6
A	JP 2008-13593 A (日東電工株式会社) 2008.1.24, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	WO 2018/186383 A1 (D I C株式会社) 2018.10.11, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	WO 2019/116903 A1 (D I C株式会社) 2019.06.20, 全文 (ファミリーなし)	1 - 6