

(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
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/016029 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) *C09J 133/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068419
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 10 日(10.07.2014)
- (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 2013-159031 2013 年 7 月 31 日(31.07.2013) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金川 善典(KANAGAWA Yoshinori); 〒
5920001 大阪府高石市高砂一丁目 3 番地 D I
C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 大旗 亮平
(OOHATA Ryouhei); 〒5920001 大阪府高石市高砂
一丁目 3 番地 D I C 株式会社 堺工場内
Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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: MOISTURE-CURABLE HOT MELT URETHANE COMPOSITION AND ADHESIVE

(54) 発明の名称: 湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物及び接着剤

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a moisture-curable hot melt urethane composition from which an adhesive having excellent adhesion and detachability can be obtained. The present invention provides the moisture-curable hot melt urethane composition which comprises an urethane prepolymer (A) having an isocyanate group and an acrylic polymer (B). The present invention also provides an adhesive which is obtained using the moisture-curable hot melt urethane composition. The content of the acrylic polymer (B) is preferably in a range of 1 to 100 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the urethane prepolymer (A). This moisture-curable hot melt urethane composition provides an adhesive having excellent adhesion and detachability and thus, the composition not only can be used for bonding fiber and laminating building materials but can also be suitably used for bonding optical components.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、接着性及び剥離性に優れる接着剤が得られる湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を提供することである。本発明は、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (A) 及びアクリル重合体 (B) を含有する湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を提供することである。また、本発明は前記湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を用いて得られたことを特徴とする接着剤を提供することである。前記アクリル重合体 (B) の含有量は、好ましくは、前記ウレタンプレポリマー (A) 100 質量部に対して、1~100 質量部の範囲である。本発明の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物は、接着性及び剥離性に優れる接着剤を付与することから、繊維ボンディング・建材ラミネーション用途のみならず、光学部品の貼り合せに好適に用いることができる。

WO 2015/016029 A1

明 細 書

発明の名称： 湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物及び接着剤 技術分野

[0001] 本発明は、接着性及び剥離性に優れる接着剤が得られる湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を用いて得られる接着剤は、無溶剤であることから環境対応型接着剤として、繊維ボンディング・建材ラミネーションを中心に様々な研究が今日までなされており、産業界でも広く利用されている。

[0003] また、近年においては、光学部品の貼り合せにおいて、光学部品の軽量化や薄膜化のニーズの高まりを受け、これまで主流であったアクリル系粘着剤から、ホットメルトウレタン接着剤を代用する検討がなされている。

[0004] 前記接着剤としては、例えば、（a）流動開始温度が55℃以上110℃以下のポリウレタン樹脂100重量部に対し、（b）T_gが0℃以上110℃以下、分子量10000～25000の飽和ポリエステル樹脂5～150重量部、（c）軟化点が60℃以上140℃以下、分子量700～3000のエポキシ樹脂10～150重量部及び（d）カップリング剤で表面処理した無機充填剤10～200重量部を配合したことを特徴とする耐湿熱性ホットメルト接着剤組成物を用いた接着剤が開示されている（例えば、特許文献1を参照。）。

[0005] 前記接着剤を用いて得られた積層体は強固な接着強度を有するため、接着性の点で有利な効果を有している。しかし、その反面剥離することができないため、リワーク性に劣るとの問題があった。特に、湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物が光学部品の貼り合せに使用されることが多くなった昨今においては、例えば液晶パネルの表示部、筐体等の高価な基材が使用されることが多いため、接着剤の剥離による基材のリワーク性向上が強く求められ

ている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-27030号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、接着性及び剥離性に優れる接着剤が得られる湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、前記課題を解決すべく研究を進める中で、可塑剤の使用に着目し、鋭意研究を進め、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明は、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A）及びアクリル重合体（B）を含有する湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を提供するものである。

発明の効果

[0010] 本発明の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を含有する接着剤は、接着性に優れるものであり、また、加温等により容易に剥離できるものである。このため、接着剤の剥離による基材のリワーク性にも優れている。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物は、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A）（以下、「ウレタンプレポリマー（A）」と略記する。）及びアクリル重合体（B）を含有するものである。

[0012] 前記ウレタンプレポリマー（A）としては、例えば、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られたものを用いることができる。

[0013] 前記ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、結晶性ポリエステルポリオール、非晶性ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール、ダイマージオール等を

用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。前記ポリオールとしては、湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物が、光学部品の貼り合せに使用される場合には、優れた防水性、速硬化性、柔軟性、接着性、塗布作業性、及び塗布後の保型性を接着剤に付与できる点から、ポリエーテルポリオール、結晶性ポリエステルポリオール、非晶性ポリエステルポリオール、アクリルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオールを含有することが好ましい。

[0014] 前記ポリエーテルポリオールは、優れた溶融粘度、オープンタイム（貼り合わせ可能時間）、接着性、防水性、柔軟性及び耐落下衝撃性を付与するうえで好ましく、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド変性ポリプロピレングリコール等を用いることができる。これらのポリエーテルポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0015] 前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量としては、優れた接着性（特に初期接着強度と最終接着強度）及び塗布後の適度なオープンタイムを付与できる点から、500～5,000の範囲が好ましく、700～5,000の範囲がより好ましい。なお、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、下記の条件で測定した値を示す。

[0016] 測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G3000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

「TSK gel G2000」（7.8mm I.D. × 30cm）× 1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0 mL／分

注入量：100 μL（試料濃度0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0017]（標準ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-1000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-20」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-40」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-80」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-128」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-288」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-550」

[0018] 前記ポリエーテルポリオールを使用する場合の使用量としては、優れた接着性（特に初期接着強度と最終接着強度）及び塗布後の適度なオープンタイムを付与できる点から、ポリオール中5～60質量%の範囲であることが好ましい。

[0019] 前記結晶性ポリエステルポリオールは、優れた防水性、接着性（特に初期接着強度）、オープンタイム及び耐落下衝撃性を付与するうえで好ましく、例えば、水酸基を有する化合物と多塩基酸との反応物を用いることができる。なお、本発明において、結晶性とは、JISK7121：2012に準拠

したDSC（示差走査熱量計）測定において、結晶化熱あるいは融解熱のピークを確認できるものを示し、非晶性とは、前記ピークを確認できないものを示す。

[0020] 前記水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも結晶性を高め、防水性及び接着性を向上することができる点から、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、デカンジオールを用いることが好ましい。

[0021] 前記多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,12-ドデカンジカルボン酸等を用いることができる。これらの多塩基酸は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0022] 前記結晶性ポリエステルポリオールの数平均分子量としては、防水性及び接着性の点から、500～5,000の範囲が好ましく、1,000～4,000の範囲がより好ましい。なお、前記結晶性ポリエステルポリオールの数平均分子量は、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0023] また、前記結晶性ポリエステルポリオールガラス転移温度（ T_g ）としては、防水性及び接着性の点から、40～130℃の範囲が好ましい。なお、前記結晶性ポリエステルポリオールガラス転移温度は、JISK7121:2012に準拠し、DSCにより測定した値を示し、具体的には、示差走査型熱量計装置内に前記結晶性ポリエステルポリオールを入れ、（ $T_g + 50^\circ\text{C}$ ）まで昇温速度10℃/分で昇温した後、3分間保持し、その後急冷し、得られた示差熱曲線から読み取った中間点ガラス転移温度（ T_{mg} ）を示す。

- [0024] 前記結晶性ポリエステルポリオールを使用する場合の使用量としては、柔軟性、接着性及びオープンタイムの点から、ポリオール中5～50質量%の範囲であることが好ましい。
- [0025] また、前記結晶性ポリエステルポリオールとしては、ポリカプロラクトンポリオールを用いることもできる。前記ポリカプロラクトンポリオールとしては、例えば、前記水酸基を有する化合物と ϵ -カプロラクトンとを反応させたものを用いることができる。
- [0026] また、前記結晶性ポリエステルポリオールとして、ポリカプロラクトンポリオールを用いる場合には、数平均分子量が20,000～200,000の範囲が好ましい。
- [0027] 前記非晶性ポリエステルポリオールは、優れた溶融粘度、オープンタイム（貼り合わせ可能時間）、接着性、防水性、柔軟性及び耐落下衝撃性を付与するうえで好ましく、例えば、下記水酸基を有する化合物と多塩基酸との反応物を用いることができる。
- [0028] 前記水酸基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、2,4-ジエチルー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、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAやビスフェノールF、及びそのアルキレンオキサイド付加物等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、耐水性、接着性、柔軟性及び耐落下衝撃性をより一層向上できる点から、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を用いることが好ましい。また、前記アルキレンオキサイドの付加モル数としては、2～10モルの範囲が好ましく、4～8モルの範囲が更に好ましい。
- [0029] 前記多塩基酸としては、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、ダイマー酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等を用い

ることができる。これらの多塩基酸は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0030] 前記非晶性ポリエステルポリオールの数平均分子量としては、防水性、接着性及び柔軟性の点から、500～5,000の範囲が好ましく、1,000～4,000の範囲がより好ましく、1,000～3,000の範囲が更に好ましい。なお、前記非晶性ポリエステルポリオールの数平均分子量は、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

[0031] 前記非晶性ポリエステルポリオールガラス転移温度としては、防水性、接着性及び柔軟性の点から、-70～-10℃の範囲が好ましい。なお、前記非晶性ポリエステルポリオールガラス転移温度は、前記結晶性ポリエステルポリオールガラス転移温度（ T_g ）の測定方法と同様である。

[0032] 前記非晶性ポリエステルポリオールを使用する場合の使用量としては、防水性、接着性及び柔軟性の点から、ポリオール中3～50質量%の範囲であることが好ましい。

[0033] 前記アクリルポリオールは、適度オープンタイム（貼り合わせ可能時間）、防水性、接着性及び耐落下衝撃性を付与するうえで好ましく、水酸基を有する（メタ）アクリル化合物を必須成分として含有する（メタ）アクリル化合物を重合して得られるものである。なお、本発明において、「（メタ）アクリル化合物」とは、メタクリル化合物とアクリル化合物の一方又は両方を示す。

[0034] 前記水酸基を有する（メタ）アクリル化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも原料入手の容易性から、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。

[0035] その他に用いることができる（メタ）アクリル化合物としては、例えば、

(メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ネオペンチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、シジクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシブチル (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、2-エチル-2-メチル-[1, 3]-ジオキソラン-4-イル-メチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート等を用いることができる。これらの (メタ) アクリル化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、防水性、接着性、オープンタイム及び耐落下衝撃性をより一層向上できる点から、炭素原子数1~10の範囲のアルキル基を有する (メタ) アクリレートを用いることが好ましく、メチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレートを用いることが特に好ましい。

[0036] 前記炭素原子数1~10の範囲のアルキル基を有する (メタ) アクリレートを用いる場合における、前記炭素原子数1~10の範囲のアルキル基を有する (メタ) アクリレートと前記水酸基を有する (メタ) アクリレートとの質量比としては、防水性、接着性、オープンタイム及び耐落下衝撃性等の点

から、（〔炭素原子数 1 ～ 10 の範囲のアルキル基を有する（メタ）アクリレート〕／〔水酸基を有する（メタ）アクリレート〕）は、90／10 ～ 99／1 の範囲であることが好ましい。

[0037] 前記アクリルポリオールの数平均分子量は、防水性、接着性、及びオープンタイムをより一層向上できる点から、5,000 ～ 50,000 が好ましく、10,000 ～ 30,000 が特に好ましい。なお、前記アクリルポリオールの数平均分子量は、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量の測定方法と同様である。

[0038] 前記アクリルポリオールガラス転移温度としては、防水性、接着性（特に初期接着強度）及びオープンタイムの点から、5 ～ 150℃の範囲が好ましく、30 ～ 120℃の範囲がより好ましく、50 ～ 80℃の範囲が更に好ましい。なお、前記アクリルポリオールガラス転移温度は、前記結晶性ポリエステルポリオールガラス転移温度（ T_g ）の測定方法と同様である。

[0039] 前記アクリルポリオールを使用する場合の使用量としては、防水性、接着性及びオープンタイムの点から、ポリオール中 0.5 ～ 20 質量％の範囲であることが好ましい。

[0040] 前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、炭酸エステル及び／又はホスゲンと、前述の水酸基を有する化合物とを反応させて得られるものを用いることができる。

[0041] 前記炭酸エステルとしては、例えば、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

[0042] 前記ポリカーボネートポリオールの数平均分子量としては、接着性の点から、500 ～ 5,000 の範囲であることが好ましく、1,000 ～ 4,000 の範囲であることがより好ましい。なお、前記ポリカーボネートポリオール数平均分子量は、前記ポリエーテルポリオール数平均分子量と同様に測定して得られた値を示す。

- [0043] 前記ポリカーボネートポリオールของガラス転移温度としては、耐落下衝撃性及び接着性をより一層向上できる点から、 $-30 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。なお、前記ポリカーボネートポリオールของガラス転移温度は、前記結晶性ポリエステルポリオールของガラス転移温度 (T_g) の測定方法と同様である。
- [0044] 前記ポリカーボネートポリオールを使用する場合の使用量としては、耐落下衝撃性及び接着性をより一層向上できる点から、ポリオール中5～85質量%の範囲であることが好ましい。
- [0045] 前記ポリイソシアネートとしては、例えば、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；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、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシ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等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、反応性、接着性及び耐落下衝撃性の点から、芳香族ポリイソシアネートを用いることが好ましく、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を用いることがより好ましい。
- [0046] 前記ウレタンプレポリマー (A) は、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとを反応させて得られるものであることが好ましく、空气中やウレタンプレポリマーが塗布される基材に存在する水分と反応して架橋構造を形成し得るイソシアネート基をポリマー末端や分子内に有するものである。
- [0047] 前記ウレタンプレポリマー (A) の製造方法としては、例えば、前記ポリイソシアネートの入った反応容器に、前記ポリオールの混合物を滴下した後に加熱し、前記ポリイソシアネートの有するイソシアネート基が、前記ポリ

オールの有する水酸基に対して過剰となる条件で反応させることによって製造する方法が挙げられる。

[0048] 前記ウレタンプレポリマー（A）を製造する際には、防水性、接着性、柔軟性及び耐落下衝撃性の点から、前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基と前記ポリオールが有する水酸基との当量比（[イソシアネート基／水酸基]）が、1. 1～5の範囲が好ましく、1. 5～3の範囲がより好ましい。

[0049] 前記ウレタンプレポリマー（A）を製造する際には、必要に応じてウレタン化触媒を用いることができる。ウレタン化触媒は、前記反応の任意の段階で、適宜加えることができる。

[0050] 前記ウレタン化触媒は、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン及びN-メチルモルホリンなどの含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸錫等の金属塩；ジブチル錫ジラウレート等の有機金属化合物などを用いることができる。これらの触媒は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0051] 以上の方法によって得られたウレタンプレポリマー（A）のイソシアネート基含有率（以下、「NCO%」と略記する。）としては、防水性、接着性及び柔軟性をより一層向上できる点から、1. 5～8. 0%の範囲が好ましく、1. 7～5. 0%の範囲がより好ましく、1. 8～3. 0%の範囲が特に好ましい。なお、前記ウレタンプレポリマーのNCO%は、JIS K 1603-1：2007に準拠し、電位差滴定法により測定した値を示す。

[0052] 前記ウレタンプレポリマー（A）の粘度としては、作業性及び接着性の点から、125℃における溶融粘度が1, 000～50, 000 mPa・sの範囲であることが好ましく、2, 000～10, 000 mPa・sの範囲であることがより好ましい。なお、前記125℃における溶融粘度は、ICI コーンプレート粘度計で測定した値を示す。

[0053] 前記ウレタンプレポリマー（A）の軟化点は、防水性、接着性、作業性及び耐落下衝撃性の点から、30～120℃の範囲内であることが好ましい。

なお、前記軟化点とは、ウレタプレポリマー（A）の温度を段階的に上昇させた場合に、熱流動し始め凝集力を失う温度をいう。また、前記ウレタプレポリマーの軟化点は、J I S K 5 9 0 2 - 1 9 6 9 に準拠した環球法により求められた値を示す。

[0054] 前記アクリル重合体（B）としては、アクリル重合体を用いることが本発明の課題を解決するうえで必須である。前記アクリル重合体（B）は、可塑剤として機能するが、湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物の粘度、凝集力及び接着剤として必要な他の物性を低下させずに、接着性及び剥離性を向上することができる。なお、後述する基材と本発明の湿気硬化型ホットメルトウレタン接着剤層とを剥離する方法としては、剥離剤を使用する方法も考えられるが、この方法では剥離を促進するために積層体を加温した際に、剥離剤の揮発による人体への悪影響が考えられるため好ましくない。

[0055] 前記アクリル重合体（B）としては、接着性、剥離性及び前記ウレタプレポリマー（A）との相溶性の点から、例えば、アルキル（メタ）アクリレート必須成分とする（メタ）アクリル化合物を重合して得られたものを用いることが好ましい。

[0056] 前記アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソステアシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等を用いることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0057] 前記アルキル（メタ）アクリレート以外に用いることができる（メタ）アクリル化合物としては、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレ

ート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート等のフッ素原子を有する（メタ）アクリル化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリル化合物；イソボルニル（エメタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シジクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリル化合物；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のエーテル基を有する（メタ）アクリル化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-メチル-[1, 3]-ジオキソラン-4-イル-メチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを用いることができる。これらの化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0058] 前記アクリル重合体（B）の重量平均分子量としては、接着性及び剥離性をより一層向上できる点から、1, 000～10, 000の範囲であることが好ましく、1, 500～8, 000の範囲であることがより好ましい。なお、前記アクリル重合体（B）の重量平均分子量の測定方法は、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量の測定方法と同様である。

[0059] 前記アクリル重合体（B）のガラス転移温度としては、接着性及び剥離性をより一層向上できる点から、-10℃以下であることが好ましく、-20～-100℃の範囲がより好ましく、-25～-85℃の範囲であることが更に好ましい。なお、前記アクリル重合体（B）のガラス転移温度の測定方法は、前記結晶性ポリエステルポリオールのガラス転移温度（T_g）の測定方法と同様である。

[0060] 前記アクリル重合体（B）の含有量としては、接着性及び剥離性の点から

、前記ウレタンプレポリマー（A）100質量部に対して、1～100質量部の範囲であることが好ましく、3～70質量部の範囲であることがより好ましく、10～80質量部の範囲であることが更に好ましく、25～70質量部の範囲が特に好ましい。

[0061] 本発明の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物は、前記ウレタンプレポリマー（A）及び前記アクリル重合体（B）を必須成分として含有するが、必要に応じてその他の添加剤を含有してもよい。

[0062] 前記その他の添加剤としては、例えば、硬化触媒、酸化防止剤、粘着付与剤、安定剤、充填材、染料、顔料、シランカップリング剤、ワックス等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0063] 前記硬化触媒としては、例えば、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド、モノブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジフェニルスズオキシド、ジオクチル酸ジブチルスズ、ジステアリン酸ジブチルスズ、ビス（2-エチルヘキサン酸）ジブチルスズ、ステアリン酸トリブチルスズ、ステアリン酸トリプロピルスズ、ステアリン酸トリフェニルスズ、テトラフェニルスズ、ジブチルスズ-3-メルカプトプロピオン酸塩、ジオクチルスズ-3-メルカプトプロピオン酸塩、ジブチル錫マレートポリマー等のスズ化合物；アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、ステアリン酸アルミニウム、2-エチルヘキサン酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムヘキサフルオロアセチルアセトナート等のアルミニウム化合物；テトラメチルオキシチタン、テトラエチルオキシチタン、テトラステアリルオキシチタン、ヒドロキシステアリルチタン、イソプロポキシステアリルチタン、ポリ（チタンアセチルアセトナート）、ポリ（ヒドロキシチタンステアレート）等のチタン化合物；ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、ジルコニウムアセチルアセトナート

、ジルコニウムトリフルオロアセチルアセトナート等のジルコニウム化合物；ジモルホリノジエチルエーテル、ビス（２，６－ジメチルモルホリノエチル）エーテル等のモルホリン化合物などを用いることができる。これらの硬化触媒は単独で用いても２種以上を併用してもよい。これらの中でも、防水性、柔軟性及び接着性を保持しつつ、速硬化性をより一層向上できる点から、モルホリン化合物を用いることが好ましく、ジモルホリノジエチルエーテル、ビス（２，６－ジメチルモルホリノエチル）エーテルを用いることがより好ましい。

[0064] 前記硬化触媒の使用量としては、速硬化性及び製造安定性の点から、前記ウレタンプレポリマー（Ａ）１００質量部に対して、０．０５～５．０質量部の範囲が好ましく、０．０５～２．０質量部の範囲がより好ましい。

[0065] 本発明の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物は、接着性及び剥離性に優れる接着剤を付与することから、繊維ボンディング・建材ラミネーション用途のみならず、光学部品の貼り合せに好適に用いることができる。

[0066] 前記光学部品の貼り合せに用いられる態様としては、例えば、携帯電話、パソコン、ゲーム機、テレビ、カーナビ、カメラスピーカー、釣具の電動リール等のシール剤が挙げられる。

[0067] 前記貼り合せを行う場合には、例えば、前記湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を５０～１３０℃の温度範囲で加熱溶融し、該組成物を一方の基材の上に塗布し、次いで該樹脂層上にもう一方の基材を貼り合せて積層体を得る方法が挙げられる。

[0068] 前記基材としては、例えば、ガラス板、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、マグネシウム、アルミニウム等の金属板；ノルボルネン等のシクロオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、脂環式ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）、

ポリフェニレンエーテル（変性PPE）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、乳酸ポリマー、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリルスチレン共重合体（AS）等のプラスチック基材などを用いることができる。また、これらの基材は、必要に応じて、コロナ処理、プラズマ処理、プライマー処理等を行ってもよい。これらの基材は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0069] 前記湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を前記基材に塗布する方法としては、例えば、ロールコーター、スプレーコーター、T-タイコーター、ナイフコーター、コンマコーター等を用いることができる。また、前記湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物は、低粘度性及び保型性を有することから、ディスペンサー、インクジェット印刷、スクリーン印刷、オフセット印刷等の方式により塗布することもできる。これらの塗布方式によれば、前記基材上の塗布したい箇所に前記湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を塗布することができるので、打ち抜き加工等のロスを生じることがないため好ましい。また、これらの塗布方式によれば、前記湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を、点状、線状、三角状、四角状、丸状、曲線等の様々な形状を前記基材上に連続的又は断続的に形成することができる。

[0070] 前記湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を用いた接着剤層の厚さは、用いられる用途に応じて設定することができるが、例えば、10 μ m～5 mmの範囲で好ましく設定することができる。

[0071] 前記貼り合せ後の熟成条件としては、例えば、温度20～80℃の範囲、湿度50～90%の範囲、0.5～5日間の間で適宜決定することができる。

[0072] 以上の方法により、強固に接着された前記基材層と前記湿気硬化型ホットメルトウレタン接着剤層とを有する積層体を得られる。この積層体から前記湿気硬化型ホットメルトウレタン接着剤層を剥離し基材を回収する方法としては、例えば、前記積層体を40～150℃の範囲で加温する方法を用いる

ことが好ましい。

実施例

[0073] 以下、実施例を用いて、本発明をより詳細に説明する。

[0074] [合成例 1]

<ウレタンプレポリマー (A-1) の合成>

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四口フラスコに、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；1,000）を15質量部、ポリプロピレングリコール（数平均分子量；2,000）を15質量部、結晶性ポリエステルポリオール-1（1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸とを反応させたもの、数平均分子量；2,000）を10質量部、結晶性ポリエステルポリオール-2（1,6-ヘキサンジオールと1,12-ドデカンジカルボン酸とを反応させたもの、数平均分子量；3,500）を10質量部、非晶性ポリエステルポリオール-1（ビスフェノールAのプロピレンオキサイド6モル付加物、セバシン酸及びイソフタル酸を反応させたもの、数平均分子量；2,000）を15質量部、アクリルポリオール-1（アクリル酸ブチル／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル／メタクリル酸2-ヒドロキシエチル＝69.65／25／5／0.35（質量比）で反応させたもの、数平均分子量；13,000、ガラス転移温度；-30.3℃）を2.5質量部を仕込み、減圧条件下で水分含有率が0.05質量%以下となるまで脱水した。

次いで、容器内温度70℃に冷却後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを16.5質量部を加え、100℃まで昇温して、イソシアネート基含有率が一定となるまで約3時間反応させて、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー (A-1) を得た。

[0075] [合成例 2]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、ポリカーボネートポリオール（旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノール T4672」、数平均分子量；2,000、T_{mg}；10℃）60

質量部、ポリテトラメチングリコール（数平均分子量；2,000）10質量部、結晶性PEs-1（1,6-ヘキサジオールとセバシン酸とを反応させたもの、Tmg；65℃、数平均分子量；3,500）15質量部を仕込み、100℃減圧条件下で水分含有率が0.05質量%以下となるまで脱水した。

次いで、容器内温度70℃に冷却後、キシリレンジイソシアネート13.2質量部とオクチル酸錫0.03質量部を加え、100℃まで昇温して、NCO基含有率が一定となるまで約3時間反応させて、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A-2）を得た。

[0076] [実施例1] 湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物の調製

合成例1で得られたウレタンプレポリマー（A-1）100質量部に、アクリル系可塑剤；東亜合成株式会社製「ARUFON（登録商標）UP-1010」（重量平均分子量；1,700、Tg；-31℃）を50質量部入れ、湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を得た。

[0077] [実施例2～9、比較例1～3]

用いる（A）成分、（B）成分の種類及び／又は量を表1に示す通りに変更した以外は実施例1と同様にして湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を得た。なお、ウレタンプレポリマーと可塑剤の相溶性が不良で積層体を得ることができなかったものは、以下の評価を行わず「－」と評価した。

[0078] [積層体の作製]

実施例及び比較例で得られた湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を110℃に加熱溶融させて、110℃に加熱された直径0.4mmの内径を有するディスペンサーニードル（武蔵エンジニアリング株式会社製ディスペンサー「VAVE MASTER ME-5000VT」）を用いて、吐出圧力：0.3MPa、加工速度60/mm秒にて、中央部に1cm径の穴の開いたABS板（7cm×7cm）上に、1辺4cmの正方形で0.2mm厚さになるようにビード状に塗布して、その上からアクリル板（5cm×5cm）を貼り合せた後、温度23℃、湿度65%の恒温恒湿槽中に3日間放置

することにより、積層体を得た。

[0079] [接着性の評価方法]

得られた積層体のプッシュ強度（MPa）を、テンシロン（オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機「RTC-1210A」）を用いて、クロスヘッド速度：10mm／分の条件で測定し、接着性とした。

[0080] [剥離性の評価方法]

得られた積層体を、80℃の乾燥機に入れ、30分放置した。放置後に、上記[接着性の評価方法]と同様にプッシュ強度（MPa）を測定し、手で剥離可能かを評価した。なお、手で容易に剥離できたものは、剥離性が「T」、手で剥離できなかったものは、剥離性が「F」と評価した。

[0081] [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
ウレタンプレポリマー(A)												
ウレタンプレポリマー(A-1)〈質量部〉	100	100	100	100	100	100				100	100	100
ウレタンプレポリマー(A-2)〈質量部〉							100	100	100			
アクリル重合体(B)												
ARUFON UP-1010〈質量部〉	50	20	5				50	20	5			
ARUFON UP-1000〈質量部〉				50	20	5						
その他の添加剤												
W260〈質量部〉											5	
アデカイザー-O-130P〈質量部〉												20
接着性												
プッシュ強度(MPa)	1.3	1.5	1.9	1.5	1.6	2.0	1.6	1.9	2.2	2.0	1.8	-
剥離性												
プッシュ強度(MPa)	0.2	0.4	0.6	0.2	0.5	0.8	0.2	0.5	0.8	2.0	1.4	-
評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	-

[0082] ・「ARUFON（登録商標）UP-1000」；東亜合成株式会社製アクリル系可塑剤（重量平均分子量；3,000、Tg；-77℃）

・「W260」；DIC株式会社製エステル系可塑剤

・「アデカイザー（登録商標）O-130P」；株式会社ADEKA製エポキシ系架橋剤

[0083] 本発明の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物は、接着性及び剥離性が良好な接着剤が得られるが分かった。

[0084] 一方、比較例1は、アクリル重合体（B）を含有しない態様であるが、剥離性が不良であり、手で剥離できなかった。

[0085] また、比較例2は、アクリル重合体（B）としてエステル系可塑剤を用い

た態様であるが、剥離性が不良で、手で剥離できなかった。

[0086] 比較例 3 は、アクリル重合体（B）としてエポキシ系可塑剤を用いた態様であるが、ウレタンプレポリマー（A）との相溶性が不良であり、良好な積層体が得られなかった。

請求の範囲

- [請求項1] イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（A）及びアクリル重合体（B）を含有する湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物。
- [請求項2] 前記アクリル重合体（B）の含有量が、前記ウレタンプレポリマー（A）100質量部に対して、1～100質量部の範囲である請求項1記載の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物。
- [請求項3] 前記アクリル重合体（B）の重量平均分子量が、1,000～10,000の範囲である請求項1記載の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物。
- [請求項4] 前記アクリル重合体（B）のガラス転移温度が、－10℃以下である請求項1記載の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項記載の湿気硬化型ホットメルトウレタン組成物を含有することを特徴とする接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L75/04(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i,
C09J133/00(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)

C08L1/00-101/16, C09J1/00-201/10

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAlpha/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 2005-2286 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 06 January 2005 (06.01.2005), claims; paragraphs [0009] to [0010], [0016] to [0021]; example 2 (Family: none)	1-5
X	JP 2013-116993 A (Henkel Japan Ltd.), 13 June 2013 (13.06.2013), claims; paragraph [0072]; examples 9, 10 & WO 2013/084891 A1	1-5
X	JP 2011-84623 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 28 April 2011 (28.04.2011), comparative example 2 (Family: none)	1-5



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

07 October, 2014 (07.10.14)

Date of mailing of the international search report

21 October, 2014 (21.10.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068419

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 2003-531271 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 21 October 2003 (21.10.2003), claims (particularly, claims 9, 11) & US 6482878 B1 & WO 2001/081495 A2	1-5
X	JP 2013-82919 A (Sekisui Fuller Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims; paragraph [0082] (Family: none)	1-5
A	JP 2012-193334 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), paragraph [0064] & WO 2012/020710 A1 & WO 2012/117898 A1	1-5
X A	JP 2001-503465 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 13 March 2001 (13.03.2001), claims (particularly, claim 12) & US 5827926 A & WO 1998/020087 A1	1-3, 5 4
X A	JP 63-6076 A (National Starch and Chemical Corp.), 12 January 1988 (12.01.1988), claims & JP 5-311145 A & US 5021507 A & EP 246473 A1	1-3, 5 4
X A	JP 2012-241182 A (Henkel Japan Ltd.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims & US 2013/0345354 A1 & WO 2012/161337 A1	1-2, 5 3-4
X A	JP 2012-46613 A (Henkel Japan Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims & US 2014/0024781 A1 & EP 2610321 A1 & WO 2012/026486 A1	1-2, 5 3-4
X A	JP 2004-35890 A (Rohm and Haas Co.), 05 February 2004 (05.02.2004), claims & US 2004/0010095 A1 & EP 1378531 A1	1-2, 5 3-4
A	JP 2006-117932 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims & US 2006/0084755 A1 & EP 1650282 A1	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-27194 A (Rohm and Haas Co.), 29 January 2004 (29.01.2004), claims & US 2003/0181589 A1 & EP 1347029 A1 & EP 2402410 A1	1-5
A	JP 2-182774 A (Bostik, Inc.), 17 July 1990 (17.07.1990), claims & US 5173538 A & EP 369607 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, C09J133/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08L1/00-101/16, C09J1/00-201/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2005-2286 A（積水化学工業株式会社）2005.01.06, 特許請求の範囲, [0009]～[0010], [0016]～[0021], [実施例2]（ファミリーなし）	1-5	
X	JP 2013-116993 A（ヘンケルジャパン株式会社）2013.06.13, 特許請求の範囲, [0072], [実施例9], [実施例10] & WO 2013/084891 A1	1-5	
X	JP 2011-84623 A（アイカ工業株式会社）2011.04.28, [比較例2]（ファミリーなし）	1-5	
☒ 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 0 7 . 1 0 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 1 . 1 0 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 前田 孝泰 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 9 4 5 6

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 2003-531271 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレイション) 2003. 10. 21, 特許請求の範囲(特に請求項9及び請求項11) & US 6482878 B1 & WO 2001/081495 A2	1-5
X	JP 2013-82919 A (積水フーラー株式会社) 2013. 05. 09, 特許請求の範囲, [0082] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2012-193334 A (積水化成品工業株式会社) 2012. 10. 11, [0064] & WO 2012/020710 A1 & WO 2012/117898 A1	1-5
X A	JP 2001-503465 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー) 2001. 03. 13, 特許請求の範囲(特に請求項12) & US 5827926 A & WO 1998/020087 A1	1-3, 5 4
X A	JP 63-6076 A (ナショナル・スターチ・アンド・ケミカル・コーポレイション) 1988. 01. 12, 特許請求の範囲 & JP 5-311145 A & US 5021507 A & EP 246473 A1	1-3, 5 4
X A	JP 2012-241182 A (ヘンケルジャパン株式会社) 2012. 12. 10, 特許請求の範囲 & US 2013/0345354 A1 & WO 2012/161337 A1	1-2, 5 3-4
X A	JP 2012-46613 A (ヘンケルジャパン株式会社) 2012. 03. 08, 特許請求の範囲 & US 2014/0024781 A1 & EP 2610321 A1 & WO 2012/026486 A1	1-2, 5 3-4
X A	JP 2004-35890 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2004. 02. 05, 特許請求の範囲 & US 2004/0010095 A1 & EP 1378531 A1	1-2, 5 3-4
A	JP 2006-117932 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレイション) 2006. 05. 11, 特許請求の範囲 & US 2006/0084755 A1 & EP 1650282 A1	1-5
A	JP 2004-27194 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2004. 01. 29, 特許請求の範囲 & US 2003/0181589 A1 & EP 1347029 A1 & EP 2402410 A1	1-5
A	JP 2-182774 A (ボスティック インコーポレーテッド) 1990. 07. 17, 特許請求の範囲 & US 5173538 A & EP 369607 A1	1-5