(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
2009 年7 月16 日 (16.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/087776 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 123/00 (2006.01)　*C09J 7/02* (2006.01)
B29C 65/48 (2006.01)　*C09J 11/06* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)　*C09J 123/26* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/050217

(22) 国際出願日: 2008 年1 月10 日 (10.01.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亞合成株式会社 (**TOAGOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋１丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須藤 昌宏 (**SUTOU, Masahiro**) [JP/JP]; 〒2570031 神奈川県秦野市曽屋１９２ アロンエバーグリップ・リミテッド内 Kanagawa (JP). 今堀 誠 (**IMAHORI, Makoto**) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町１番地の１ 東亞合成株式会社内 Aichi (JP). 尾鍋 隆行 (**ONABE, Takayuki**) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町１番地の１ 東亞合成株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 小島 清路 (**KOJIMA, Seiji**); 〒4560031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目８番２０号 神宮東熱田ビル４階 Aichi (JP).

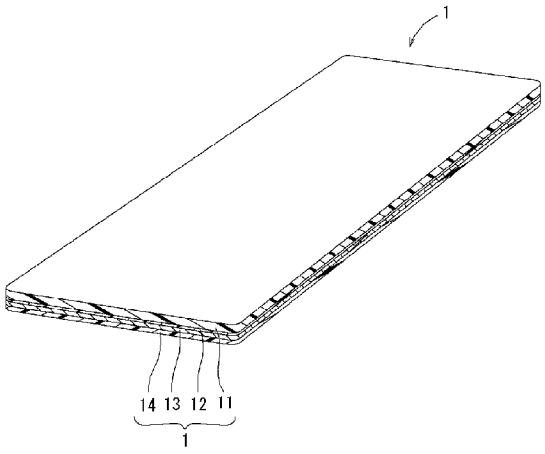
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,

[続葉有]

(54) **Title:** ADHESIVE COMPOSITION AND FUSION-BONDABLE MEMBER MADE WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 接着剤組成物及びそれを用いた熱融着性部材

[図1]



(57) **Abstract:** [PROBLEMS] To provide: an adhesive composition for use in bonding a polyolefin material suitable for forming a fusion-bondable member for forming, e.g., a sealable container including a resinous film, etc.; and a fusion-bondable member obtained with this adhesive composition. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The adhesive composition comprises an organic solvent (e.g., toluene), a carboxylated polyolefin resin (e.g., an acid-modified polyolefin resin) dissolved and dispersed in the organic solvent, and a polyfunctional isocyanate compound (e.g., toluene diisocyanate) contained in the organic solvent. The fusion-bondable member comprises an adhesive layer (12) obtained by curing the adhesive composition, a metal foil (13), and a fusion-bondable resinous film layer (11).

(57) 要約: 【課題】樹脂フィルム等からなる密封容器などを形成するための熱融着性部材の形成に好適なポリオレフィン素材の接着に用いられる接着剤組成物、及びこの接着剤組成物を用いてなる熱融着性部材を提供する 【解決手段】本発明の接着剤組成物は、有機溶媒（トルエン等）と、有機溶媒に溶解又は分散されているカルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂（酸変性ポリオレ

[続葉有]

WO 2009/087776 A1

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

フィン樹脂等）と、有機溶媒に含有されている多官能イソシアネート化合物（トルエンジイソシアネート等）とを有する。本発明の熱融着性部材は、この接着剤組成物が硬化してなる接着剤層１２と、金属箔１３と、熱融着性樹脂フィルム層１１とを備える。

明 細 書

接着剤組成物及びそれを用いた熱融着性部材

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物及びこの接着剤組成物を用いた熱融着性部材に関する。更に詳しくは、優れた接着性、耐温水性及び耐薬品性等を有し、ポリオレフィン樹脂フィルム等のポリオレフィン樹脂成形体と他部材との接着に有用な接着剤組成物、及びこの接着剤組成物によりアルミニウム箔等の金属箔と熱融着性樹脂フィルムとが接合されてなる熱融着性部材に関する。

背景技術

[0002] 従来、接着性に乏しいポリオレフィン樹脂からなる成形体を、他部材に接合させるための各種の接着剤組成物が提案されている。例えば、塩素化ポリオレフィンと、末端にイソシアネート官能基を有する特定の樹脂と、少なくとも1個の遊離イソシアネート基を含有するポリウレタン樹脂を、鎖延長剤により反応させて得られる樹脂組成物を主成分とする接着剤用等のバインダーが知られている(例えば、特許文献1参照。)。また、所定量の、ポリエチレン、エチレン・(メタ)アクリレート共重合体等のベースポリマー、粘着付与剤及びポリオレフィンにスチレン系単量体をグラフト共重合してなる変性ポリオレフィンを含むホットメルト接着剤が知られている(例えば、特許文献2参照。)。

[0003] 更に、イソシアネート基を有するポリエステル系ウレタン、クロロプレンゴム、ポリイソシアネート、ハロゲン化剤及び2－エチルヘキソエート類からなる接着剤組成物が知られている(例えば、特許文献3参照。)。また、カルボキシル基含有熱可塑性エラストマー、ポリオレフィンポリオール及び粘着付与剤を有機溶媒に溶解又は分散せしめた液状組成物、並びに多官能イソシアネートからなる接着剤組成物が知られている(例えば、特許文献4参照。)。

[0004] 特許文献1:特開平8－225629号公報

特許文献2:特開平6－228529号公報

特許文献3:特開平5－140529号公報

特許文献4:WO2004／041954号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載された接着剤用等のバインダーでは、塗装等が困難なポリオレフィン系樹脂であっても、例えば、塗膜を形成したときに、耐ガソリン性、耐候性及び耐湿性等を向上させることができると説明されている。しかし、塩素化ポリオレフィンが含有されるため、環境への配慮という観点で、用途等が制限されることがある。また、特許文献2に記載されたホットメルト接着剤では、ベースポリマーの種類によっては、ポリオレフィン系樹脂に用いることができるものの、ホットメルト型であるため耐熱性が必ずしも十分であるとは言えない。更に、適正な粘度を有するため、良好な作業性が維持されると記載されているが、溶剤型と比べてフィルム表面等に薄く且つ高速で塗工することはできず、工業的な生産性及び量産性に劣るという問題がある。

[0006] また、特許文献3に記載された接着剤組成物では、ポリエステル系ウレタンを用いているため、コロナ放電処理等の前処理を施すことなく、ポリオレフィン系材料に対し強固に接着することができると説明されている。しかし、ポリエステル系ウレタンは加水分解し易く、耐久性、耐薬品性等に劣り、吸水率も高いため、耐水性(透湿性)に劣る。更に、特許文献4に記載された接着剤組成物では、ポリオレフィン系樹脂の接着において、高い初期接着強度及び最終接着強度を有し、接着耐久性に優れると説明されている。しかし、この接着剤組成物では、その組成からみて、結晶性がない、又は少なくとも結晶性が低いため、溶剤に侵され易く、溶剤と接触したときに接着剤層が膨潤し易く、その結果、接着強度が低下するという問題がある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記の従来の問題に鑑みてなされたものであり、本来接着性に劣るポリオレフィン素材の接着に用いたときに、十分な強度で接着させることができ、且つ耐温水性、耐薬品性等に優れ、ポリオレフィン素材用の接着剤として有用な接着剤組成物、及びこの接着剤組成物によりアルミニウム箔等の金属箔とポリオレフィン樹脂フィルム等の熱融着性樹脂フィルムとが接合されてなる熱融着性部材を提供することを目的とする。

[0008] 本発明は以下のとおりである。

1．有機溶媒と、該有機溶媒に溶解又は分散されているカルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂と、該有機溶媒に含有されている多官能イソシアネート化合物と、を有することを特徴とするポリオレフィン用接着剤組成物。

2．上記カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂のJIS K7121に準拠して測定された融解エネルギーが40mJ／mg以下である上記1．に記載のポリオレフィン用接着剤組成物。

3．上記カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂に含まれる上記カルボキシル基の含有量が、該カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂1g当たり0．10～0．70mmolである上記1．又は2．に記載のポリオレフィン用接着剤組成物。

4．上記多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基（NCO）と、上記カルボキシル基を構成するヒドロキシル基（OH）との当量比（NCO／OH）が1．0～10．0である上記1．乃至3．のうちのいずれか1項に記載のポリオレフィン用接着剤組成物。

5．上記1．乃至4．のうちのいずれか1項に記載のポリオレフィン用接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、該接着剤層の一面に接合された金属箔と、該接着剤層の他面に接合された熱融着性樹脂フィルム層と、を備えることを特徴とする熱融着性部材。

発明の効果

[0009] 本発明の接着剤組成物は、ポリオレフィン樹脂フィルム等のポリオレフィン樹脂成形体と他部材との接着、例えば、ポリオレフィン樹脂以外の樹脂からなるフィルムとポリオレフィン樹脂フィルムとの接着に好適であり、硬化後の接着剤層は、優れた耐温水性、耐薬品性等を有する。この接着剤組成物は、例えば、建築物の建材及び外装品、特に海浜地区等における建築物の建材等に用いられたときなどの耐塩水性、輸液等の医療用液の容器に用いられたときの耐電解質性、融雪剤が撒かれた道路を走行する車両の部品等に用いられたときの耐食性等に優れ、建築、医療、自動車などの各種の産業分野において有用である。

また、カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂のJIS K7121に準拠して測定さ

れた融解エネルギーが40mJ／mg以下である場合は、有機溶媒に溶解させ易く、容易に極薄の接着剤層とすることができ、例えば、金属箔と熱融着性樹脂フィルムとを十分な接着強度で接合させることができる。

更に、カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂におけるカルボキシル基の含有量が、このポリオレフィン樹脂1g当たり0．10～0．70mmolである場合は、親水性が抑えられ、接着剤組成物をポリオレフィン樹脂フィルム等を用いた密封容器などの接着に用いたときに、湿分の侵入を抑えることができる。

また、多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基（NCO）と、カルボキシル基を構成するヒドロキシル基（OH）との当量比（NCO／OH）が1．0～10．0である場合は、接着性をより向上させることができる。

本発明の熱融着性部材によれば、この熱融着性部材を用いて食品、薬品等を収容する密封容器としたときに、湿分の侵入が抑えられ、内容物の変質等を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]熱融着性部材を斜め方向からみた図であり、併せて断面を説明するための模式的な斜視図である。

符号の説明

[0011] 1;熱融着性部材、11;熱融着性樹脂フィルム層、12;接着剤層、13;金属箔（アルミニウム箔）、14;樹脂層。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明を詳しく説明する。

[1]接着剤組成物

本発明の接着剤組成物は、有機溶媒と、有機溶媒に溶解又は分散しているカルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂と、有機溶媒に含有されている多官能イソシアネート化合物とを有し、ポリオレフィン素材の接着に用いられる。

[0013] (1)カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂

上記「カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂」（以下、「ポリオレフィン樹脂」という。）としては、ポリオレフィンにエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物をグラ

フト重合させた変性ポリオレフィン樹脂、及びオレフィンモノマーとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合樹脂が挙げられる。ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン等のオレフィンモノマーの単独重合体又は共重合体、及びこれらのオレフィンモノマーと、ジシクロペンタジエン、4－メチルペンテン－1、酢酸ビニル等との共重合体などを用いることができる。エチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、5－ノルボルネン－2，3－ジカルボン酸等が挙げられ、接着剤組成物の硬化後の特性及びコストの点からマレイン酸が好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。ポリオレフィン樹脂としては、プロピレンの単独重合体又はエチレンとの共重合体を変性した樹脂、特にプロピレン単独重合体を変性した樹脂が好ましい。

[0014] ポリオレフィン樹脂は特に限定されないが、JIS K7121に準拠して測定した融解エネルギーが40mJ／mg以下の樹脂が好ましい。また、融解エネルギーは2～40mJ／mgであることが好ましく、3～20mJ／mg、特に5～15mJ／mgであることがより好ましい。融解エネルギーが40mJ／mg以下であれば、有機溶媒への溶解性に優れ、且つ十分な耐温水性、耐薬品性等の接着耐久性を有する接着剤組成物とすることができるため好ましい。また、このポリオレフィン樹脂は、上記の融解エネルギーを有し、且つ融解温度が80℃以下、特に60～80℃であることがより好ましい。このようなポリオレフィン樹脂であれば、低温接着性に優れ、硬化後の接着剤層が十分な耐温水性、耐薬品性等の接着耐久性を有する接着剤組成物とすることができる。

[0015] 更に、ポリオレフィン樹脂におけるカルボキシル基の含有量は特に限定されないが、ポリオレフィン樹脂1g当たり0．10～0．70mmolであることが好ましい。この含有量は特に0．15～0．24mmolであることがより好ましい。カルボキシル基の含有量が0．10～0．70mmolであれば、湿分との親和性が高くなり過ぎず、接着剤組成物を食品、薬品等を収容する密封容器等の形成に用いられる熱融着性部材の接着剤層として使用したときに、湿分の透過を十分に抑えることができる。

尚、カルボキシル基の含有量は、赤外線スペクトルの検量線より算出したポリオレフィン樹脂中の酸含量をカルボキシル基の式量（45）で除し、樹脂1g当たりの値として

求めることができる。

[0016] (2)有機溶媒

上記「有機溶媒」は、ポリオレフィン樹脂を溶解又は分散させることができればよく、特に限定されないが、より多くのポリオレフィン樹脂を溶解させることができる溶媒であることが好ましい。また、この有機溶媒は、接着剤組成物から加熱等により揮発させ、除去することが容易な有機溶媒であることが好ましい。このような有機溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒、n－ヘキサン等の脂肪族系有機溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族系有機溶媒、及びメチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒などを用いることができる。これらの有機溶媒は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0017] 有機溶媒とポリオレフィン樹脂との質量割合は特に限定されないが、より多くのポリオレフィン樹脂が有機溶媒に溶解されることが好ましく、ポリオレフィン樹脂の全量が溶解されることがより好ましい。この質量割合は、有機溶媒及びポリオレフィン樹脂の各々の種類等により設定することができ、有機溶媒とポリオレフィン樹脂との合計を100質量%とした場合に、ポリオレフィン樹脂が5～25質量%、特に10～20質量%であることが好ましい。このような質量割合であれば、より多くのポリオレフィン樹脂を容易に溶解させることができる。

尚、ポリオレフィン樹脂の全量が溶解したことは、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム上に、接着剤組成物(樹脂濃度20質量%)をバーコーターで塗工して厚さ150～200μmの塗膜を形成し(塗膜を乾燥した後の皮膜の厚さは30～40μmになる。)、この塗膜の表面粗さが50μm以下であることにより判定することができる。塗膜の表面粗さはJIS B0651に規定される触針式表面粗さ計により測定することができる。

[0018] (3)多官能イソシアネート化合物

上記「多官能イソシアネート化合物」は、ポリオレフィン樹脂と反応し、接着剤組成物を硬化させる作用を有する。この多官能イソシアネート化合物は特に限定されず、トルエ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、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等の化合物、及びこれらの化合物をイソシアヌレー

ト変性、ビュレット変性、トリメチロールプロパン等の多価アルコールでアダクト変性した変性物などを用いることができる。これらの多官能イソシアネート化合物は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。この多官能イソシアネート化合物としても、通常、上記(2)に記載された有機溶媒に溶解する多官能イソシアネート化合物が用いられる。

[0019] 好ましい多官能イソシアネート化合物としては、例えば、1分子中に3個以上のイソシアネート基を有する変性イソシアネート化合物であり、イソシアヌレート変性された市販品として日本ポリウレタン工業社製の商品名「コロネートHX」、旭化成ケミカルズ社製の商品名「デュラネートTPA－100」、三井武田ケミカル社製の商品名「タケネートD－170N」等が挙げられる。また、ビュレット変性された市販品として三井武田ケミカル社製の商品名「タケネートD－165NN」等、及びトリメチロールプロパンアダクト変性された市販品として日本ポリウレタン工業社製の商品名「コロネートL」、三井武田ケミカル社製の商品名「タケネートD－102」、「タケネートD－140N」等が挙げられる。更に、イソシアネートをブロック剤でマスクして安定化したブロック型イソシアネートも好ましく、このブロック型イソシアネートの市販品として、日本ポリウレタン工業製の商品名「コロネート2507」、「コロネート2513」等が挙げられる。

[0020] ポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物との質量割合は特に限定されないが、多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基(NCO)と、ポリオレフィン樹脂が有するカルボキシル基を構成するヒドロキシル基(OH)との当量比(NCO／OH)が1．0～10．0となる質量割合であることが好ましい。この当量比は1．5～10．0、特に1．8～9．0、更に3．5～9．0であることがより好ましい。当量比が1．0～10．0であれば、特に初期の接着性に優れた接着剤組成物とすることができるとともに、十分な架橋密度を有し、且つ柔軟性等に優れた接着剤層を形成することができる。

[0021] (4)その他の成分

接着剤組成物には、ポリオレフィン樹脂、多官能イソシアネート化合物の他に、反応促進剤が配合され、粘着付与樹脂、酸変性されていない熱可塑性エラストマー、酸変性されていない熱可塑性樹脂、可塑剤等を含有させることもできる。

(a)反応促進剤

ポリオレフィン樹脂と、多官能イソシアネート化合物との反応を促進するため反応促進剤が配合される。この反応促進剤としては、各種の有機スズ化合物及び第3級アミンが挙げられる。反応促進剤は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、有機スズ化合物と第3級アミンとを併用することもできる。

[0022] (b)粘着付与剤

粘着付与剤としては、ポリテルペン系樹脂、ロジン系樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂及び水添石油樹脂等が挙げられる。ポリテルペン系樹脂としては、α－ピネン重合体、β－ピネン重合体、及びこれらとフェノール又はビスフェノールA等との共重合体が挙げられ、例えば、ヤスハラケミカル社製の商品名「YSレジンPX」、「YSレジンA」、「YSポリスターT」等の市販品を用いることができる。ロジン系樹脂としては、天然ロジン、重合ロジン及びこれらのエステル誘導体等が挙げられ、例えば、荒川化学工業社製の商品名「ペンセルD」、「スーパーエステルA」等の市販品を用いることができる。脂肪族系石油樹脂はC_5系樹脂ともいわれ、一般に石油のC_5留分より合成される樹脂であり、トーネックス社製の商品名「エスコレッツ」、日本ゼオン社製の商品名「クイントン」、グッドイヤー社製の商品名「ウィングタック」等の市販品を用いることができる。脂環族系石油樹脂はC_9系樹脂ともいわれ、一般に石油のC_9留分より合成される樹脂であり、丸善石油化学社製の商品名「マルカレッツ」等の市販品を用いることができる。共重合石油樹脂はC_5／C_9共重合樹脂ともいわれ、東邦化学工業社製の商品名「トーホーハイレジン」等の市販品を用いることができる。水添炭化水素樹脂は、一般に上記の各種の石油樹脂の水素添加により製造されており、荒川化学工業社製の商品名「エステルガムH」、「アルコン」、ヤスハラケミカル社製の商品名「クリアロン」、トーネックス社製の商品名「エスコレッツ」等を用いることができる。これらの粘着付与剤は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0023] (c)その他

酸変性されていない熱可塑性エラストマーとしては、好ましくはSEBS、SEPS等が挙げられる。また、酸変性されていない熱可塑性樹脂としては、好ましくはエチレン－酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン－エチルアクリレート共重合樹脂、ワックス等が挙

げられる。更に、可塑剤としては、好ましくはポリイソプレン、ポリブテン等の液状ゴム、プロセスオイル等が挙げられる。

上記(a)～(c)のその他の成分の含有量は、ポリオレフィン樹脂、多官能イソシアネート化合物及びその他の成分の合計を100質量%とした場合に、70質量%以下、特に60～10質量%、更に50～20質量%であることが好ましい。その他の成分の含有量が70質量%以下であれば、十分な接着性、耐温水性、耐薬品性等を有する接着剤組成物とすることができる。

[0024] 本発明の接着剤組成物は、食品、薬品等を収容するための樹脂フィルム製密封容器などの接着剤層として用いることができる。例えば、金属箔と熱融着性樹脂フィルムとを接合する接着剤層として用いることができる。このように金属箔と接着剤層と熱融着性樹脂フィルム層とを有する熱融着性部材では、熱融着性樹脂フィルムを透過した湿分が更に接着剤層を透過し、金属箔にまで達した場合、この界面での剥離強度が低下したり、剥離したりすることがある。このような強度低下及び剥離を抑えるため、接着剤層は透湿性が低いことが好ましい。従って、接着剤組成物のJIS Z 0208に準拠して測定した透湿度は100g／m^2・24h以下、特に50g／m^2・24h以下(通常10g／m^2・24h以上)であることが好ましい。透湿度が100g／m^2・24h以下であれば、湿分の透過を十分に抑えることができ、接着剤層と金属箔との界面における剥離強度の低下及び剥離の発生を十分に抑えることができる。

[0025] [2]熱融着性部材

本発明の熱融着性部材は、図1のように、本発明の接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、接着剤層の一面に接合された金属箔と、接着剤層の他面に接合された熱融着性樹脂フィルム層とを備える。

[0026] 上記「接着剤層12」は、上記[1]に記載された接着剤組成物を金属箔13及び熱融着性樹脂フィルム層11となる樹脂フィルムのうちの少なくとも一方の表面に塗布し、その後、有機溶媒を除去し、次いで、金属箔13と樹脂フィルムとを接着剤組成物が塗布された面を対向させて積層し、加熱、圧着することにより形成することができ、これと同時に熱融着性部材1が形成される。接着剤層12の厚さは材質等にもより、特に限定されないが、1～20μm、特に2～10μmであることが好ましい。接着剤層12

の厚さが1～20μmであれば、熱融着性部材の折り曲げ等の加工が容易である。尚、接着剤組成物は、金属箔13の表面に塗布されることが多いが特に限定はされない。接着剤組成物は通常の方法により塗布することができ、例えば、バーコーター、グラビアコーター等を用いて塗布することができる。加熱、圧着の条件は特に限定されず、金属箔13及び熱融着性樹脂フィルム層11となる樹脂フィルムの各々の材質等、並びに接着剤組成物の組成などにより設定することが好ましい。

[0027] 上記「金属箔13」の材質は特に限定されないが、加工性に優れるため、通常、アルミニウム箔が用いられる。金属箔13の厚さは材質等にもより、特に限定されないが、例えば、アルミニウム箔の場合、20～100μm、特に20～80μm、更に30～60μmであることが好ましい。アルミニウム箔の厚さが20～100μmであれば、容易に破損することがなく、熱融着性部材1を容易に形成することができる。また、金属箔13の接着剤層12が形成される面とは反対面には、金属箔13を保護し、且つ密封容器等の外観を向上させるため、樹脂層14を設けることもできる。この樹脂層14の材質は特に限定されず、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等からなる樹脂層14とすることができる。樹脂層14の厚さも特に限定されず、30～60μm、特に30～50μmとすることができる。

[0028] 上記「熱融着性樹脂フィルム層11」は、ポリオレフィン樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリエステル樹脂フィルム等の各種の樹脂フィルムを用いて形成することができる。これらの樹脂フィルムのうちではポリオレフィン樹脂フィルムが好ましい。更に、ポリオレフィン樹脂フィルムのうちでもポリプロピレンフィルム、特に熱融着時の寸法変化（収縮）が少ない無延伸ポリプロピレンフィルムがより好ましい。ポリオレフィン樹脂フィルムからなる熱融着性樹脂フィルム層11であれば、熱融着させ易く、熱融着性部材1の所定箇所を容易に、且つ十分な強度で熱融着させることができる。熱融着性樹脂フィルム層11の厚さは材質等にもより、特に限定されないが、例えば、無延伸ポリプロピレンフィルムの場合、10～200μm、特に20～100μm、更に60～100μmであることが好ましい。無延伸ポリプロピレンフィルムの厚さが10～200μmであれば、容易に破損することがなく、耐久性の高い密封容器等とすることができる。

実施例

[0029] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[1]接着剤組成物の製造

実験例1

コンデンサ及び攪拌装置が付設された容量500mlのフラスコに、有機溶媒(質量比でメチルシクロヘキサン:メチルエチルケトン＝8:2の混合溶剤)を170g投入し、その後、ポリオレフィン樹脂(マレイン酸変性ポリプロピレン、日本製紙ケミカル社製、商品名「S－5212」(融解エネルギー;5mJ／mg、融解温度;77℃、酸価;10KOHmg／g、カルボキシル基含有量;0．33mmol／g、酸含量;1．5質量%)を30g仕込んだ。次いで、フラスコ内の温度を50℃とし、3時間加熱撹絆し、樹脂を溶解させた。その後、室温まで冷却し、反応促進剤としてジブチル錫ジラウレートを樹脂に対して100ppm添加し、溶液粘度が30mPa・s(25℃)であり、樹脂濃度が15質量%の淡黄色の液状接着剤を得た。

次いで、この液状接着剤を主剤とし、この主剤に多官能イソシアネート化合物(旭化成ケミカルズ社製、商品名「デュラネートTPA－100」)を当量比(NCO／OH)が1．8になるように配合して混合し、接着剤組成物を得た。この接着剤組成物は、多官能イソシアネート化合物を配合後、1時間以内に後記の試験片の作製に供した。配合組成等を表1に示す。

[0030] 実験例2

多官能イソシアネート化合物を表1のように増量して当量比を5．0とした他は、実験例1と同様にして接着剤組成物を得た。

実験例3

有機溶媒を160gとし、ポリオレフィン樹脂として日本製紙ケミカル社製、商品名「S－5183」(マレイン酸変性ポリプロピレン、融解エネルギー;10mJ／mg、融解温度;67℃、酸価;13KOHmg／g、カルボキシル基含有量;0．44mmol／g、酸含量;2．0質量%)を26．7g、及び粘着付与剤として荒川化学社製、商品名「アルコンP－100」(完全水添C9樹脂、軟化点;100℃)を13．2g仕込み、多官能イソシアネート化合物を表1のように増量して当量比を2．5とした他は、実験例1と同様にして接着剤組成物を得た。

実験例4

多官能イソシアネート化合物を表1のように増量して当量比を9．0とした他は、実験例1と同様にして接着剤組成物を得た。

[0031] [表1]

表1

		実験例			
		1	2	3	4
酸変性ポリプロピレン	S-5212 (融解エネルギー5mJ/mg)	30	30	−	30
	S-5183 (融解エネルギー10mJ/mg)	−	−	26.7	−
粘着付与樹脂 アルコンP100		−	−	13.2	−
メチルシクロヘキサン/メチルエチルケトン混合溶媒		170	170	160	170
多官能イソシアネート化合物 デュラネートTPA-100		0.9	2.4	1.4	4.4
当量比(NCO/OH)		1.8	5.0	2.5	9.0
粘度(25℃)		30	30	25	30
はく離接着強さ(N/25mm)	常態(初期)	10.1	9.6	8.1	11.3
	温水浸漬後	6.5	7.0	4.0	9.5
透湿度(g/m^2・24h)		36.5	37.0	45.0	35.0

[0032] 実験例5

表2のように、多官能イソシアネート化合物を配合しなかった他は、実験例1と同様にして接着剤組成物を得た。

実験例6

ポリオレフィン樹脂を三洋化成工業社製、商品名「ユーメックス1010」(マレイン酸変性ポリプロピレン、融解エネルギー;52mJ／mg、融解温度;137℃、酸価;52KOHmg／g、カルボキシル基含有量;2．22mmol／g、酸含量;10質量%)とし、且つ増量し、多官能イソシアネート化合物を表2のように当量比が2．0となる配合量とした他は、実験例1と同様にして接着剤組成物を得た。

実験例7

マレイン酸変性ポリプロピレンに変えて酸変性SEBS(旭化成ケミカルズ社製、商品名「タフテックM－1913」(非晶性)を使用し、多官能イソシアネート化合物を表2のように当量比が2．5となる配合量とした他は、実験例1と同様にして接着剤組成物を得た。

[0033] [表2]

表２

			実験例		
			5	6	7
酸変性ポリプロピレン	S-5212 (融解エネルギー5mJ/mg)		30	–	–
	ユーメックス1010 (融解エネルギー52mJ/mg)		–	40	–
酸変性SEBS タフテックM-1913(非晶性)			–	–	40
メチルシクロヘキサン/メチルエチルケトン混合溶媒			170	160	–
トルエン/メチルエチルケトン混合溶媒			–	–	160
多官能イソシアネート化合物 デュラネートTPA-100			–	6.7	1.1
当量比(NCO/OH)			–	2.0	2.5
粘度(25℃)			30	未溶解	550
はく離接着強さ(N/25mm)		常態(初期)	2.9	–	7.1
		温水浸漬後	2.0	–	2.1
透湿度(g/m^2・24h)			30.0	–	143.0

[0034] [2]性能評価

(1)粘度

B型回転粘度計を用いて25℃で測定した。

(2)透湿度

接着剤組成物を、乾燥後の厚さが50μmとなるようにバーコーターを用いて剥離紙の剥離剤面に塗工し、その後、室温下で有機溶剤を揮散させた。次いで、40℃に温度設定された熱風循環式オーブン中で5日間エージングさせたものを試験片とし、

JIS Z 0208に準拠して測定した。

[0035] (3)はく離接着強さ

(A)試験片の作製

厚さ40μmのアルミニウム箔に、接着剤組成物をバーコーターで塗布し、その後、100℃に調温された熱風循環式オーブンに収容して60秒間乾燥させ、接着剤組成物に含有されていた有機溶媒を除去して膜厚6～8μmの接着剤層を形成した。次いで、接着剤層に熱融着性樹脂フィルムとして厚さ80μmの無延伸ポリプロピレンフィルム(以下、CPPと略記する。)を貼合し、熱傾斜試験機を用いて接着させた。このときの接着条件は、温度80℃、圧力0．3MPa、圧着時間3秒とし、アルミ面より加圧して圧着した。接着面積10×25mmとした。次いで、この試験片を40℃に調温された熱風循環式オーブンに収容し、5日間エージングした。

[0036] (B)Tはく離接着強さ

(a)常態(初期)

エージング終了後、試験片を15mm幅に裁断し、アルミニウム箔とCPP間のTはく離接着強さ(N／15mm)を測定した。

(b)温水浸漬後

上記(a)で15mm幅に裁断した試験片を85℃の温水に7日間浸漬した。浸漬後、23℃の水で洗浄し、洗浄後、直ちにアルミニウム箔とCPP間のTはく離接着強さ(N／15mm)を測定した。

尚、Tはく離接着強さは(a)、(b)ともに引張り試験機(東洋精機社製)を使用し、温度23℃、引張速度100mm／分の条件で測定した。

結果を表1、2に併記する。

[0037] 表1の結果によれば、酸変性ポリプロピレンの融解エネルギー及び当量比(NCO／OH)がともに好ましい範囲にある実験例1～4では、初期及び温水浸漬後のいずれのはく離接着強さも十分に大きく、優れた接着性と耐温水性とを併せて有していることが分かる。特に、より当量比が大きい実験例2では温水浸漬後のはく離接着強さが大きく、より優れた耐温水性を有していることが分かる。また、当量比が更に大きい実験例4では初期及び温水浸漬後のはく離接着強さがともにより大きく、特に優れた

低温接着性及び耐温水性を有していることが分かる。

[0038] また、表2の結果によれば、多官能イソシアネート化合物が含有されていない実験例5では、温水浸漬後のはく離接着強さが小さく、耐温水性が劣っている。更に、酸変性ポリプロピレンの融解エネルギーが過大である実験例6では、酸変性ポリプロピレンが有機溶媒に溶解しないため、はく離接着強さの測定そのものができなかった。また、非晶性の酸変性SEBSを用いた実験例7では、初期及び温水浸漬後のはく離接着強さがともに小さく、接着性、耐温水性ともに劣っていることが分かる。

尚、実験例1～7の各々の接着剤組成物の透湿度の値によれば、この透湿度が50 g／m^2・24h以下であれば、接着剤組成物のはく離接着強さに特に影響は及ぼさないことが分かる。また、同様に接着剤組成物の粘度もはく離接着強さに特に影響を及ぼさないことが分かる。

請求の範囲

[1] 有機溶媒と、

該有機溶媒に溶解又は分散されているカルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂と、

該有機溶媒に含有されている多官能イソシアネート化合物と、を有し、ポリオレフィン素材の接着に用いられることを特徴とする接着剤組成物。

[2] 上記カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂のJIS K7121に準拠して測定された融解エネルギーが40mJ／mg以下である請求項1に記載の接着剤組成物。

[3] 上記カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂に含まれる上記カルボキシル基の含有量が、該カルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂1g当たり0．10～0．70mmolである請求項1又は2に記載の接着剤組成物。

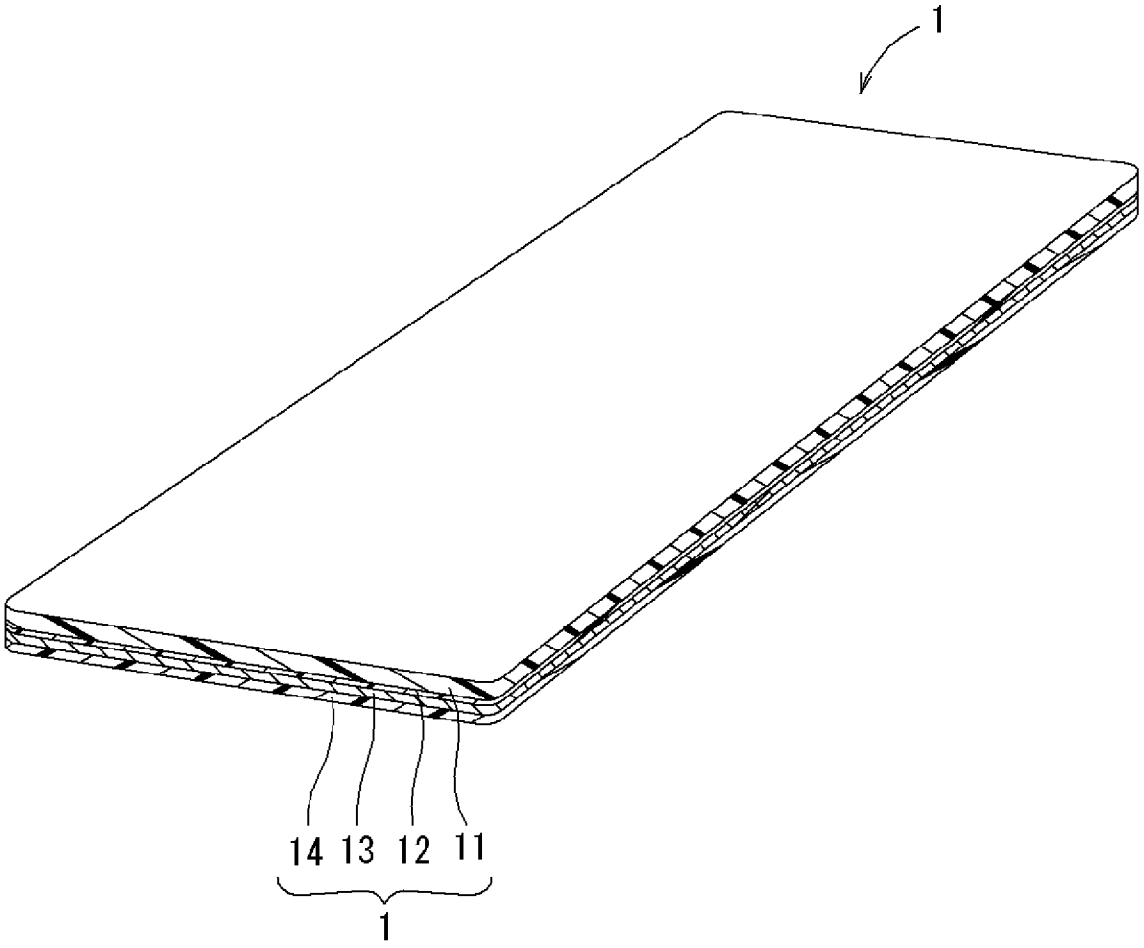
[4] 上記多官能イソシアネート化合物が有するイソシアネート基（NCO）と、上記カルボキシル基を構成するヒドロキシル基（OH）との当量比（NCO／OH）が1．0～10．0である請求項1乃至3のうちのいずれか1項に記載の接着剤組成物。

[5] 請求項1乃至4のうちのいずれか1項に記載の接着剤組成物が硬化してなる接着剤層と、

該接着剤層の一面に接合された金属箔と、

該接着剤層の他面に接合された熱融着性樹脂フィルム層と、を備えることを特徴とする熱融着性部材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/050217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J123/00(2006.01)i, *B29C65/48*(2006.01)i, *B32B15/08*(2006.01)i, *C09J7/02*(2006.01)i, *C09J11/06*(2006.01)i, *C09J123/26*(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)
C09J1/00-5/10;9/00-201/10, C09J7/00-7/04, B29C63/00-65/82, B29D9/00;B32B1/00-35/00

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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 10-273637 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 13 October, 1988 (13.10.88), Claim 1; columns 2, 24, 31 to 33, 35, 62; examples (Family: none)	1-5
X A	JP 04-018480 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 22 January, 1992 (22.01.92), Claim 1; page 1, lower left column, lines 14 to 18; page 4, upper right column, line 17 to lower left column, line 4; examples (Family: none)	1-3,5 4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07 April, 2008 (07.04.08)	22 April, 2008 (22.04.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/050217

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 2002-003805 A (Toyo-Morton, Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims 1 to 6; examples (Family: none)	1-5
A	JP 58-118240 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 July, 1983 (14.07.83), Claim 1; examples (Family: none)	1-5
A	JP 02-218778 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 31 August, 1990 (31.08.90), Claim 1; page 2, lower left column, lines 5 to 20; examples (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５０２１７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J123/00(2006.01)i, B29C65/48(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J123/26(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.　C09J1/00-5/10;9/00-201/10, C09J7/00-7/04, B29C63/00-65/82, B29D9/00;B32B1/00-35/00,

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	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　１０－２７３６３７　Ａ（日本製紙株式会社）１９８８．１０．１３，請求項１，第２欄，第２４欄，第３１－３３欄，第３５欄，第６２欄，実施例（ファミリーなし）	１－５
Ｘ Ａ	ＪＰ　０４－０１８４８０　Ａ（東洋インキ製造株式会社）１９９２．０１．２２，特許請求の範囲第１項，第１頁左下欄第１４－１８行目，第４頁右上欄第１７行目－左下欄第４行目，実施例（ファミリーなし）	１－３，５４

☑　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	国際調査報告の発送日
０７．０４．２００８	２２．０４．２００８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｖ　４１６２
山田　泰之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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	関連する請求の範囲の番号
Ａ	ＪＰ　２００２－００３８０５　Ａ（東洋モートン株式会社）２００２．０１．０９，請求項１－６，実施例 （ファミリーなし）	１－５
Ａ	ＪＰ　５８－１１８２４０　Ａ（東洋インキ製造株式会社）１９８３．０７．１４，特許請求の範囲第１項，実施例 （ファミリーなし）	１－５
Ａ	ＪＰ　０２－２１８７７８　Ａ（三井石油化学工業株式会社）１９９０．０８．３１，特許請求の範囲第１項，第２頁左下欄第５－２０行目，実施例 （ファミリーなし）	１－５