

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月5日 (05.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/028477 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 67/02 (2006.01) C09J 123/00 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) C09J 153/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01) C09J 167/00 (2006.01)

Madoka) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 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, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/065140

(22) 国際出願日: 2008年8月26日 (26.08.2008)

(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2007-223279 2007年8月29日 (29.08.2007) JP

(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).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

添付公開書類:

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古田 円 (FURUTA,

— 国際調査報告書

(54) Title: SATURATED POLYESTER RESIN COMPOSITION AND HOT MELT ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 飽和ポリエステル系樹脂組成物及びホットメルト接着剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a saturated polyester resin composition which is excellent in sealing properties and adhesive strength to metal materials such as copper and aluminum as well as resin materials such as polyethylene terephthalate. This saturated polyester resin composition is particularly improved in adhesive strength at low temperatures. Specifically, the saturated polyester resin composition contains a saturated polyester resin, a crystalline polyolefin resin and a thermoplastic soft acrylic resin. The saturated polyester resin composition may further contain an epoxy resin. The thermoplastic soft acrylic resin preferably has a Shore A hardness of less than 90 and a melt index at 190°C under a load of 2.16 kg of not less than 10 g/10 minutes.

(57) 要約: 本発明の目的は、銅、アルミニウム等の金属材料や、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂材料に対する接着強度及びシール性に優れた飽和ポリエステル系樹脂組成物、特に、低温における接着強度を向上させる飽和ポリエステル系樹脂組成物を提供することである。本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物は、飽和ポリエステル樹脂と、結晶性ポリオレフィン系樹脂と、熱可塑性軟質アクリル系樹脂とを含有する。更にエポキシ樹脂を含有してもよい。上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂は、好ましくはショアA硬度が90未満、且つ、温度190°C及び荷重2.16kgにおけるメルトインデックス値が10g/10分以上の樹脂である。

WO 2009/028477 A1

明 細 書

飽和ポリエステル系樹脂組成物及びホットメルト接着剤組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、飽和ポリエステル樹脂、結晶性ポリオレフィン系樹脂及び熱可塑性軟質アクリル系樹脂を含有する飽和ポリエステル系樹脂組成物、並びに該組成物により供されるホットメルト接着剤組成物に関する。

背景技術

- [0002] 飽和ポリエステル系樹脂は、電氣的及び熱的特性が優れており、またポリエステル樹脂等のプラスチック材料、銅・アルミニウム等の金属材料への密着性に優れる特性から、ICカードのポリエチレンテレフタレート系樹脂とICチップ実装シートとのラミネート用ホットメルト接着剤や自動車・電気電子分野等のワイヤハーネス向けのホットメルト接着剤として広く用いられている。上記ICカードやワイヤハーネスが近年普及する一方、使用されるホットメルト接着剤の接着強度に対する要求が高くなってきている。特に広い温度範囲での接着強度保持がされており、冬場や夏場等実用温度範囲での、ICカードの保護フィルムの剥離強度保持が課題となっている。

そこで従来、飽和ポリエステル系樹脂に種々の樹脂成分を添加・混合されたホットメルト接着剤組成物が提案されている。例えば、飽和ポリエステル系樹脂に低密度ポリエチレン樹脂や高密度ポリエチレン樹脂を添加し、且つエポキシ樹脂を添加した飽和ポリエステル系ホットメルト接着剤組成物が提案されている(特許文献1参照)。また、飽和ポリエステル系樹脂にフェノール樹脂を添加した飽和ポリエステル系ホットメルト接着剤組成物が提案されている(特許文献2参照)。更に、結晶性ポリエステル系樹脂と非結晶性ポリエステル系樹脂、及びエポキシ樹脂からなる飽和ポリエステル系ホットメルト接着剤組成物が提案されている(特許文献3参照)。

- [0003] 特許文献1:特開2004-269654号公報
特許文献2:特開2003-327940号公報
特許文献3:特開2002-138269号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1、特許文献2及び特許文献3に記載された方法によれば、接着剤との剥離強度は、主成分である飽和ポリエステル樹脂単体より向上している。しかしながら、低温での接着剤界面での剥離は解決しておらず、実用温度(−10℃～80℃)での信頼性は劣るものである。

本発明は、飽和ポリエステル系樹脂組成物の構成を改良することにより、銅、アルミニウム等の金属材料やポリエチレンテレフタレート等の樹脂材料に対する低温(−10℃～10℃)での接着強度の改善を達成できる組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、飽和ポリエステル樹脂に結晶性ポリオレフィン系樹脂と熱可塑性軟質アクリル系樹脂を配合することにより、広い温度範囲(−10℃～80℃)での接着強度が改善することを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明は以下の通りである。

1. (A)飽和ポリエステル樹脂と、(B)結晶性ポリオレフィン系樹脂と、(C)熱可塑性軟質アクリル系樹脂と、を含有することを特徴とする飽和ポリエステル系樹脂組成物。
2. 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)のショアA硬度が90未満であり、且つ、温度190℃及び荷重21.2Nにおけるメルトインデックス値が10g/10分以上である上記1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
3. 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)のショアA硬度が10～80である上記2に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
4. 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)の温度190℃及び荷重21.2Nにおけるメルトインデックス値が10～100g/10分である上記2に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
5. 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)がブロック共重合体である上記1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
6. 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)のショアA硬度が90未満であり、且つ、温度190℃及び荷重21.2Nにおけるメルトインデックス値が10g/10分以上である上

記5に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。

7. 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)の含有量が、上記飽和ポリエステル樹脂(A)、上記結晶性ポリオレフィン系樹脂(B)及び上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)の合計を100質量%とした場合に、0.5～30質量%である上記1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。

8. 更に、(D)エポキシ樹脂を含有する上記1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。

9. 上記エポキシ樹脂(D)の含有量が、上記飽和ポリエステル樹脂(A)、上記結晶性ポリオレフィン系樹脂(B)、上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)及び上記エポキシ樹脂(D)の合計を100質量%とした場合に、1～25質量%である上記8に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。

10. 上記1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物を含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

11. 上記8に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物を含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

発明の効果

[0006] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物をホットメルト接着剤組成物として用いた接着部材は、密着性能が向上することにより、銅、アルミニウム等の金属材料やポリエチレンテレフタレート等の樹脂材料に対する接着強度が向上する。特に、低温から高温までの広い温度範囲における接着強度と破壊形態が改善される。また、接着剤と被着材との界面剥離状態が改善されることから、シール性の優れた接着部材を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0007] 本発明の一実施形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではない。本明細書において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルを意味し、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートを意味する。

[0008] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物は、(A)飽和ポリエステル樹脂(以下、「樹脂成分(A)」ともいう。)と、(B)結晶性ポリオレフィン系樹脂(以下、「樹脂成分(B)」

」ともいう。)と、(C)熱可塑性軟質アクリル系樹脂(以下、「樹脂成分(C)」ともいう。)と、を含むことを特徴とする。

[0009] 上記樹脂成分(A)は、特に限定されないが、酸成分及びポリオール成分の縮重合等により得られた飽和ポリエステル樹脂を用いることができる。

上記樹脂成分(A)を形成するモノマーである酸成分及びポリオール成分は、特に限定されるものではないが、下記の各成分を使用することができる。

[0010] 上記酸成分としては、芳香族二塩基性酸、脂肪族二塩基性酸及び脂環族二塩基性酸等が挙げられる。

芳香族二塩基性酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、 α -ナフタレンジカルボン酸、 β -ナフタレンジカルボン酸、及びそのエステル形成体等が挙げられる。

脂肪族二塩基性酸の具体例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデシレン酸、ドデカン二酸、及びそのエステル形成体等が挙げられる。

また、脂環族二塩基性酸の具体例としては、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。

上記酸成分は、1種のみ用いてよいし、2種以上を併用してもよい。

上記酸成分のうち、テレフタル酸及びそのエステル形成体が、接着強度の点で好ましく、テレフタル酸の含有割合は、全酸成分に対して30モル%以上であることが好ましい。テレフタル酸成分が30モル%以上であれば、十分な樹脂の凝集力や硬さが得られ、接着強度が向上するため好ましい。

また、酸成分として、マレイン酸、フマル酸、ダイマー酸等の不飽和酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸等を、この飽和ポリエステル樹脂(A)合成時のゲル化や接着強度を損なわない範囲内で併用することが可能であり、全酸成分に対して5モル%以下の範囲で使用することができる。

[0011] 上記ポリオール成分としては、脂肪族グリコール、脂環族グリコール等の2価アルコール及び多価アルコールが挙げられる。

上記2価アルコールのうち、脂肪族グリコールの具体例としては、エチレングリコー

ル、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、2, 2, 3-トリメチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

脂環族グリコールの具体例としては、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA等が挙げられる。

上記2価アルコールは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記2価アルコールとしては、1, 4-ブタンジオールを使用することが好ましく、1, 4-ブタンジオールの全ポリオール成分に対する割合は30モル%以上であることが好ましい。1, 4-ブタンジオールが30モル%以上であれば、十分な凝集力が得られ、接着強度が向上するため、高い耐熱性が得られる。

[0012] また、上記多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。これらは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記多価アルコールは、全ポリオール成分に対し、5モル%以下の範囲で使用することができる。

[0013] 本発明の飽和ポリエステル樹脂(A)の融点は、示差走査熱量計(以下、「DSC」ともいう。)の測定による融解熱量が1J/g以上である主たる吸熱ピーク温度で示され、その融解熱ピーク温度で示される融点が、50℃～200℃であるポリエステル樹脂が好ましく、60℃～150℃のポリエステル樹脂が更に好ましい。この融点が50℃～200℃の範囲であれば、塗工温度や接着温度が適正な温度となり、接着基材の熱劣化や酸化が起こりにくいため、優れた接着強度が得られる。

[0014] 上記飽和ポリエステル樹脂(A)の溶融粘度は、温度190℃、荷重21. 2Nの条件で測定した場合のメルトインデックス値(以下、「MI値」ともいう。)が10～500g/10分であることが好ましい。このMI値は、より好ましくは10～300g/10分、更に好ましくは10～100g/10分である。この飽和ポリエステル樹脂(A)のMI値が10～500g/10分であれば、その他の樹脂成分と容易に混合することができ、より優れた接着強度を発現する樹脂組成物が得られる。

- [0015] 上記飽和ポリエステル樹脂(A)は、通常の方法により合成・製造することができる。例えば、原料及び触媒を仕込み、生成物の融点以上の温度で加熱する溶融重合法、生成物の融点以下で重合する固相重合法、溶媒を使用する溶液重合法等があり、いずれの方法を採用してもよいが、本発明の目的に沿う適度な重合度のポリエステルを得るため、及び経済性の面から溶融重合法が好ましく、エステル交換法や直接エステル化法により製造される。
- [0016] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物において、上記飽和ポリエステル樹脂(A)の含有量は、上記樹脂成分(A)、樹脂成分(B)及び樹脂成分(C)の合計量に対して、40～98.5質量%であることが好ましく、50～95質量%であることがより好ましく、60～90質量%であることが特に好ましい。上記樹脂成分(A)の割合が40～98.5質量%の範囲であれば、十分な剥離接着強さが得られるため好ましい。
- [0017] また、本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物には、結晶性ポリオレフィン系樹脂(B)が含有される。上記樹脂成分(B)は、接着基材界面への剥離応力集中を防ぐ役割を担うものである。上記樹脂成分(B)は、接着剤組成物中に微粒子状に分散した状態にある。その分散粒子表面と主成分である飽和ポリエステル樹脂(A)界面との濡れ性が低い。また、結晶化により主成分の飽和ポリエステル樹脂(A)より高い弾性率を有しているため、接着部材に架かる剥離応力が飽和ポリエステル樹脂(A)と結晶性ポリオレフィン系樹脂(B)の分散粒子との界面に分散させることができる。その結果、接着剤と接着基材界面の剥離応力の集中を防ぐことができ、剥離接着強さが高くなる。
- [0018] 上記樹脂成分(B)の結晶化度は、DSCで測定した場合の融解熱量が50J/g以上であり、又は結晶化熱量が50J/g以上であることが好ましい。特に、融解熱量が80J/g以上、又は結晶化熱量が80J/g以上(通常、220J/g以下)であることがより好ましい。すなわち、樹脂成分(B)の融解熱量又は結晶化熱量は、50～220J/gとすることができ、上記の下限値の80J/gから220J/gまでとすることもできる。融解熱量又は結晶化熱量が50～220J/gの範囲であれば、樹脂成分(A)と樹脂成分(B)との弾性率の差が大きくなり、剥離応力が分散する。その結果、接着剤と接着基材界面の剥離応力の集中を防ぐことができ、剥離接着強さが高くなる。

- [0019] 上記樹脂成分(B)を形成する成分は、不飽和二重結合を有するビニル系モノマーを1種、又は2種以上から選択されたものである。例えば、エチレン、プロピレン、炭素数2～20のオレフィン系ビニルモノマーである。上記樹脂成分(B)は、好ましくは、エチレンを主成分とした高密度ポリエチレン樹脂、及び低密度ポリエチレン樹脂であり、より好ましくは、密度0.910～0.925g/cm³の低密度ポリエチレンである。
- [0020] 上記樹脂成分(B)の溶融粘度は、温度190℃、荷重21.2Nの条件で測定した場合のMI値が好ましくは0.5～150g/10分、より好ましくは、1～120g/10分である。MI値が0.5～150g/10分の範囲であれば、上記樹脂成分(A)及び(C)と均一に混合することができ、安定した接着強度が得られる。また、樹脂組成物が適度な柔軟性を有するため、低温でも十分な接着強度を得ることができる。
- [0021] 本発明の樹脂組成物において、上記結晶性ポリオレフィン系樹脂(B)の含有量は、上記樹脂成分(A)、樹脂成分(B)及び樹脂成分(C)の合計量に対して、好ましくは1～30質量%、更に好ましくは3～25質量%である。樹脂成分(B)が1～30質量%の範囲にあれば、本発明の課題である低温から高温まで広範囲な温度での接着強度が向上する。
- [0022] 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)は、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂基材及び銅等の金属基材への密着性、特に低温接着強度を改善する機能を有するものである。接着基材への密着性を向上する手段として、接着剤の接着基材への濡れ性の向上が重要である。また、接着剤組成物の柔軟性により、接着剤と接着基材界面への剥離応力の集中を防ぐ事も重要である。この熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)は、室温でも柔軟性が高いため、剥離応力に対して接着剤と接着基材界面への応力集中を防ぐことができる。
- [0023] 上記樹脂成分(C)は柔軟性の高い軟質系樹脂であることを特徴とする。ここで、軟質系とはJIS K6253規定のショアA硬度が90未満であることをいう。上記樹脂成分(C)のショアA硬度は90未満、好ましくは10～80、より好ましくは30～70である。ショアA硬度が90以上であると、接着剤と接着基材との界面に応力が集中するために、剥離接着強度が低下するという不具合を生じる。
- [0024] また、上記樹脂成分(C)の溶融粘度は、上記樹脂成分(A)に近い溶融粘度を持

つことが好ましい。上記樹脂成分(C)のMI値は、好ましくは10g/10分以上、より好ましくは15~100g/10分、更に好ましくは20~70g/10分である。MI値が10g/10分未満であると、樹脂成分(A)との熔融粘度差が大きいため、樹脂成分(C)の分散不良が生じ、ひいては組成物の製造ができなくなるという不具合が発生する。

[0025] 上記樹脂成分(C)を形成する主モノマー成分は、(メタ)アクリル酸エステルである、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、ブチル(メタ)アクリレート等の炭素数1~20のアルキルアルコール成分と(メタ)アクリル酸成分とのエステル化モノマー群から1種又は2種以上から選択されるものである。好ましくは、メチルメタアクリレート、ブチルアクリレートを主成分とする。

また、本発明の目的を損なわない範囲で、エチレン、プロピレン等のオレフィン系モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族系ビニルモノマー、無水フタル酸、アクリル酸等のカルボキシル基含有モノマー、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有モノマー等を用いることができる。

[0026] 上記樹脂成分(C)は、使用温度範囲において、樹脂の強度(例えば引張強度等)と柔軟性との両立が必要である。したがって、剛直性を有するハードセグメントと柔軟性を有するソフトセグメントからなるブロック共重合体であることが望ましい。ブロック共重合体のハードセグメントは、通常の使用温度範囲においては樹脂の強度を保持する役目を持ち、また、ソフトセグメントは柔軟性を付与する役目を持っている。上記樹脂成分(C)がランダム共重合体である場合には、使用温度範囲において樹脂の強度と柔軟性のバランスが悪く、接着剤自体の強度が低下し、ひいては剥離接着強度の低下を引き起こす。

上記樹脂成分(C)のブロック共重合体を製造する方法には、任意の重合方法を用いることができる。好ましくは、特開2000-44631号公報、特開2001-158805号公報、特開2003-277574号公報及び特開2004-2844号公報に記載の製造方法を用いることができる。

[0027] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物において、上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)の含有量は、上記樹脂成分(A)、樹脂成分(B)及び樹脂成分(C)の合計量に対して、好ましくは0.5~30質量%、より好ましくは1~25質量%、更に好ましく

は1～20質量%である。

上記樹脂成分(C)が0.5質量%に満たない場合は、本発明の課題である低温から高温までの広範囲な温度における接着強度の向上は達成できない。一方、30質量%を超える場合は、該組成物自体の強度が低下し、接着強度も低下する。

[0028] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物は、更に、(D)エポキシ樹脂(以下、「樹脂成分(D)」ともいう。)を含有することができる。

上記エポキシ樹脂(D)は、粘着付与剤として本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物の耐熱性や弾性率を調整し、接着基材への密着性の調整に有効に用いられるものである。上記樹脂成分(D)としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等を用いることができる。好ましくは、ビスフェノール型エポキシ樹脂である。

上記樹脂成分(D)のR&B軟化点が50℃～180℃であることが好ましい。ここで、R&B軟化点とは、JIS K-6863-1994によって規定される樹脂物性である。

[0029] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物における樹脂成分(D)の含有量は、上記樹脂成分(A)、樹脂成分(B)、樹脂成分(C)及び樹脂成分(D)の合計量に対して、好ましくは1～25質量%、より好ましくは2～20質量%である。上記樹脂成分(D)の含有量が1～25質量%の範囲であれば、接着基材に対する十分な密着性が得られ、接着強度が向上する。

[0030] また、本発明の目的を損なわない範囲で、第2の粘着付与剤を用いることができる。例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂等のテルペン樹脂型粘着付与剤、ロジン変性フェノール樹脂等のロジン変性樹脂型粘着付与剤、脂肪族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂等の石油樹脂型粘着付与剤等を用いることができる。

[0031] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で任意の充填剤を用いることができる。充填剤は、本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物の耐熱性、弾性率、耐ブロッキング性、生産性等の調整に有効に用いられるものである。

上記充填剤としては、例えば、タルク、有機表面処理タルク、クレー、重質炭酸カル

シウム、軽質炭酸カルシウム、シリカ、フェームドシリカ、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラスファイバー、スメクタイト型層状珪酸塩化合物、有機処理スメクタイト型層状珪酸塩化合物等の無機化合物型充填剤、カーボンブラック、化学繊維等の有機化合物型充填剤等を用いることができる。充填剤の使用量は、本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物100質量%に対して、通常、30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

[0032] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で任意の安定剤を用いることができる。安定剤は本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物の熱分解や加水分解を抑制し、接着性能の安定化調整に有効に用いられるものである。安定剤としては、例えば、ポリカルボジイミド等の加水分解防止剤、フェノール系酸化防止剤、フォスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等を用いることができる。安定剤の使用量は、本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物100質量%に対して、通常、10質量%以下、好ましくは5質量%以下である。

[0033] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で任意のカップリング剤を用いることができる。カップリング剤は、本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物の接着基材表面に作用し、耐湿熱安定性の調整に有効に用いられるものである。カップリング剤としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン等のアルキル系シランカップリング剤、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤、3-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基含有シランカップリング剤、ビニルトリアセトキシシラン等のビニル基含有シランカップリング剤等のシランカップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート等のチタネート系カップリング剤等を用いることができる。これらのカップリング剤は、本発明の特徴を更に向上させる場合があり、適宜、使用することが可能である。カップリング剤の使用量は、本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物100質量%に対して、通常、5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。

[0034] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で任意のその他の添加剤を用いることができる。例えば、臭素系難燃剤やリン系難燃

剤等の難燃剤、紫外線吸収剤、可塑剤及び結晶核剤等を用いることができる。

- [0035] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物は、樹脂成分(A)、樹脂成分(B)、樹脂成分(C)等を任意の方法により混合させて得られる。例えば、単軸押出機、噛合い形同方向平行軸二軸押出機、噛合い形異方向平行軸二軸押出機、噛合い形異方向斜軸二軸押出機、非噛合い形二軸押出機、不完全噛合い形二軸押出機、コニーダー形押出機、プラネタリギヤ形押出機、トランスファミックス押出機、ラム押出機、ローラ押出機等の押出成形機又はニーダー等により、各原料を混合することにより得られる。また、上記混合に先立って、ヘンシェルミキサーやタンブラー等を使用して原料を予備混合することもできる。

本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物の各原料成分は、ペレット形状、パウダー形状、液状等の任意形状又は性状のものを使用することができる。

- [0036] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物の形態は、任意の形態を用いることができる。例えば、ペレット形状、粉末状、シート・フィルム状、棒状、溶媒に溶解させた溶液状等を用いることができる。

- [0037] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物は、各種金属やプラスチック材料へ接着強度、特に密着性に優れており、さまざまな分野に用いることができる。例えば、電子・電機分野における、部品の接着剤、シール材、封止材に用いることができ、また、包装分野においては、積層フィルム、積層シート間の接着剤として使用できる。更に、自動車分野での内装材の接着剤、ワイヤハーネスのシール材等に用いることができる。本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物の使用方法は、特に限定されず、後述するホットメルト法等を適用することができる。

- [0038] 本発明のホットメルト接着剤組成物は、上記本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物を含有することを特徴とする。

本発明のホットメルト接着剤組成物は、樹脂成分(A)、(B)及び(C)を含有し、必要に応じて、添加剤を含有する組成物、並びに、樹脂成分(A)、(B)、(C)及び(D)を含有し、必要に応じて、添加剤を含有する組成物とすることができる。いずれの場合も、本発明のホットメルト接着剤組成物を、60℃～200℃の温度とすることにより熔融状態として、互いに同一又は異なる被着材どうしを接着することができる。

- [0039] 本発明のホットメルト接着剤組成物を用いて被着材を接着する方法について説明する。本発明のホットメルト接着剤組成物の形状がフィルム状である場合、室温下、このフィルムを被着材どうしの間に介在させ、必要に応じて加圧しながら、60℃～200℃に加熱することにより、両者を接着することができる。

実施例

- [0040] 以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明の主旨を超えない限り、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

- [0041] (飽和ポリエステル樹脂の製造)

攪拌装置、窒素導入管、留出管、温度計を備えた四ツ口フラスコに、テレフタル酸ジメチル0.6モル、1,4-ブタンジオール1.6モル、1,6-ヘキサンジオール0.2モル及び、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート 0.2×10^{-2} モルを仕込み、窒素を導入しながら昇温し、130℃～200℃でメタノールを留出させた後、イソフタル酸0.15モル及びセバシン酸0.25モルを加えて、200℃～240℃で水を留出させた後、引き続き、徐々に減圧にしながら、250℃で1mmHgの減圧下で3時間反応して飽和ポリエステル樹脂(A-1)を得た。飽和ポリエステル樹脂(A-1)の物性は、DSCを用い10℃/分の昇温条件で測定した融点が135℃であり、またガラス転移点が-18℃であった。JIS K 7210に準じ、190℃、荷重21.2Nの条件でMI値が80g/10分であった。また、NMR分析によってこのポリエステル樹脂のモノマー組成を分析したところ、モル比でテレフタル酸/イソフタル酸/セバシン酸/1,4-ブタンジオール/1,6-ヘキサンジオール=60/15/25/80/20であった。

- [0042] (組成物1の製造方法、組成物の成形性評価)

樹脂成分(A)として、飽和ポリエステル樹脂(A-1)1440g、樹脂成分(B)として、日本ポリオレフィン社製低密度ポリエチレン、商品名「ジェイレックスLD JM910」(密度;0.918g/cm³、融解熱量;112J/g、温度190℃及び荷重21.2NにおけるMI値;20g/10分、以下、「LDPE」ともいう。)280g、及び、樹脂成分(C)として、クラレ社製 商品名「LA-2140E」(以下、「C-1」ともいう。)280gを、予め均一に混合した後、池貝社製30mm2軸押出機「PCM-30」に投入し、160℃で熔融混合した。押出機よりストランド形状で吐出した熔融樹脂を水槽で冷却固化し、ペレタイザーに

てペレット形状に切断して、組成物1を1000g得た。このときストランドの吐出状態を目視で確認し、吐出量は安定しており、ストランド表面も平滑であったので、成形性は良好と判断した。

尚、上記C-1は、ポリメチルメタクリレート-ポリブチルアクリレート-ポリメチルメタクリレートの三元ブロック共重合体である。また、JIS K6253に準じた方法で、C-1のショアA硬度を測定したところ、32(測定温度;23°C)であった。

[0043] (組成物/銅接着試験片の作製方法)

組成物1を180°Cの条件で熱プレス(0.1MPa、30秒)して、およそ100 μ m(80~120 μ m)の厚さのシートを作製した。得られたシートを幅25mm、長さ50mmに切断し、接着剤シートを作製した。

接着基材の銅板(材質C-1100P、厚さ50 μ m)を幅25mm、長さ75mmに切断した。

接着剤シートを引張つかみ代の長さを約25mm残すように2枚の銅板の間に挟み、180°C、0.1MPa、30秒間熱プレスして、組成物1/銅試験片を作製した。

[0044] (銅基材への接着強度試験)

実施例1

引張試験機(島津製作所社製「オートグラフDSS-500」)を用いて、組成物1/銅試験片がT字型になるように引張試験のチャックに固定し、温度5°C、200mm/分の引張速度の条件で引張荷重を測定した時の剥離接着強度が113N/25mmであった。また、同様の条件で作製した組成物1/銅試験片について、温度条件を23°C、40°C及び50°Cとした時の剥離接着強度がそれぞれ、108N/25mm、76N/25mm及び50N/25mmであった。更に、剥離形態を目視で確認したところ、40°C及び50°Cの温度条件では凝集破壊形態であった。

[0045] 実施例2

樹脂成分(C)として、クラレ社製 商品名「LA-2250」(以下、「C-2」ともいう。)280g用いた以外は、組成物1と同様の方法で組成物2を作製した。成形性は良好であった。更に、組成物1/銅接着試験片を同様の条件で組成物2/銅試験片を作製した。そして、実施例1と同様の方法で接着強度を測定した。その結果、試験温度が

5°C、23°C、40°C及び50°Cの時、それぞれの剥離強度は、128N/25mm、96N/25mm、69N/25mm及び44N/25mmであった。更に、剥離形態を目視で確認したところ、40°C及び50°Cの温度条件では凝集破壊形態であった。

[0046] 比較例1

飽和ポリエステル樹脂(A-1)1720gと、樹脂成分(B)として、上記「ジェイレックスLD JM910」280gとを均一混合し、組成物1と同様の方法で組成物3を得た。また、成形性は良好であった。また、組成物1/銅接着試験片を同様の条件で組成物3/銅試験片を作製した。そして、実施例1と同様の方法で接着強度を測定した。その結果、試験温度が5°C、23°C、40°C及び50°Cの時、それぞれの剥離強度は、21N/25mm、54N/25mm、47N/25mm及び29N/25mmであった。更に、剥離形態を目視で確認したところ、50°Cの温度条件では凝集破壊形態であった。

[0047] 実施例1及び2は、比較例1と比較して5°C～50°Cの温度範囲での剥離接着強度が、およそ2～5倍程度高くなったことが認められ、また、破壊形態も凝集破壊が起こり易くなった。この結果から、熱可塑性軟質アクリル系樹脂を飽和ポリエステル樹脂に添加することにより、銅基材への密着性が高くなり、接着性能及びシール性能が高くなった。

[0048] (組成物4～9の製造方法、成形性評価)

表1に記載の組成物配合比で、組成物原料を用意し、組成物1の製造方法と同様の方法で組成物4～9を得た。また、いずれの組成物も成形性は良好であった。尚、表1における樹脂成分は下記に示すものを使用した。

(1)LDPE

低密度ポリエチレン樹脂(日本ポリオレフィン社製、商品名「ジェイレックスLD JM910」)を用いた。

(2)C-1

熱可塑性軟質アクリル系樹脂(クラレ社製、商品名「LA-2140E」)を用いた。

温度23°CにおけるショアA硬度(JIS K6253)は32、温度190°C及び荷重21.2 NにおけるMI値は31g/10分である。

(3)C-2

熱可塑性軟質アクリル系樹脂(クラレ社製、商品名「LA-2250」)を用いた。このC-2は、ポリメチルメタクリレート-ポリブチルアクリレート-ポリメチルメタクリレートの三元ブロック共重合体である。

温度23℃におけるショアA硬度(JIS K6253)は65、温度190℃及び荷重21.2 NにおけるMI値は25g/10分である。

(4) C-3

熱可塑性軟質アクリル系樹脂(クラレ社製、商品名「LA-4285」)を用いた。このC-3は、ポリメチルメタクリレート-ポリブチルアクリレート-ポリメチルメタクリレートの三元ブロック共重合体である。

温度23℃におけるショアA硬度(JIS K6253)は95、温度190℃及び荷重21.2 NにおけるMI値は1.5g/10分である。

(5) 軟質アクリルゴム

三菱レイヨン社製、商品名「メタブレンW-310」を用いた。

(6) エポキシ樹脂

樹脂成分(D)として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を用いた。R&B軟化点は138℃である。

[0049] 実施例3～4及び比較例2

組成物4～6を用いて、組成物/銅試験片を作製し、実施例1と同様の方法で接着強さの測定を実施した。その結果を表2の実施例3～4及び比較例2に示す。表2における破壊形態の結果で、「界面」は、樹脂組成物と接着基材との界面剥離であること、「凝集」は、樹脂組成物の凝集破壊を意味する。

[0050] [表1]

[0051] [表2]

表2

試験番号	サンプル名	5℃			23℃			40℃			50℃		
		剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態	剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態	剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態	剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態	剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態		
実施例1	組成物1／銅試験片	113	界面	108	界面	76	凝集	50	凝集				
実施例2	組成物2／銅試験片	128	界面	96	界面	69	凝集	44	凝集				
比較例1	組成物3／銅試験片	21	界面	54	界面	47	界面	29	凝集				
実施例3	組成物4／銅試験片	82	界面	143	界面	122	凝集	62	凝集				
実施例4	組成物5／銅試験片	137	界面	157	界面	131	凝集	92	凝集				
比較例2	組成物6／銅試験片	25	界面	66	界面	81	界面	54	凝集				
実施例5	組成物7／銅試験片	67	界面	162	界面	120	凝集	96	凝集				
実施例6	組成物8／銅試験片	49	界面	186	凝集	126	凝集	102	凝集				
実施例7	組成物9／銅試験片	55	界面	83	界面	59	界面	46	凝集				

引張速度:200mm/分

[0052] 比較例2は、樹脂成分(C)を含有せず、エポキシ樹脂を使用した例である。

比較例2は、比較例1と比べ、23℃～50℃の温度条件で、剥離接着強さが若干高くなった。また、5℃の低温条件での剥離接着強さに改善は認められなかった。

一方、実施例3及び4は、比較例1や比較例2と比較して5℃～50℃の温度にわたり、剥離接着強さが数倍程度高くなったことが認められ、また、40℃以上での破壊形態も凝集破壊が起こり易くなり、銅基材への密着性が高く、接着性能及びシール性能が高くなった。

[0053] 実施例5～7

組成物7～9を用いて、組成物／銅試験片を作製し、実施例1と同様の方法で剥離接着強さの測定を実施した。その結果を表2の実施例5～7に示す。

[0054] 実施例5及び実施例6では、樹脂成分(C)の使用量がそれぞれ5質量%、3質量%であるにも関わらず、5℃～50℃の広範な温度範囲において、剥離接着強さと破壊形態の改善が認められている。

[0055] (組成物10～11の製造と成形性評価)

樹脂成分(C)として、アクリル系熱可塑性樹脂C-3を用い、表1に示す組成で、組成物1の製造方法と同様の操作で組成物10を製造したところ、ストランドが半ば閉塞し、安定したストランドを得ることができなかったため、組成物の製造ができなかった。

従って、ショアA硬度が高く、MI値が低すぎるアクリル系樹脂は、本発明で示される組成物を得ることができないといえる。

更に、樹脂成分(C)の代わりに、熱可塑性でなく、ブロック共重合体でない軟質アクリル系ゴムを用い、表1に示す組成で、組成物1の製造方法と同様の操作で組成物11を製造したところ、ストランド表面に無数の凹凸が目視で確認された。

従って、熱可塑性ではない軟質アクリル系ゴムを用いた場合は、樹脂成分(A)の中で均一に分散できていないため、例えば、シート・フィルム状の接着剤として供される際に、フィッシュアイやシート切れ等の不具合が生じる可能性が大きい。

[0056] (ポリエチレンテレフタレートフィルムへの接着強度試験)

実施例8及び比較例3

表1に示す組成物6及び組成物4、並びに、接着基材として厚さ100 μ mのポリエ

チレンテレフタレートフィルム(以下、「PETフィルム」ともいう。)を用いたほかは、銅試験片の場合と同様の方法で、接着試験片を作製し、実施例1に示す方法と同様の引張試験を実施した。その結果を表3に示す。表3における破壊形態の結果で、「界面」は、樹脂組成物と接着基材との界面剥離であること、「凝集」は、樹脂組成物の凝集破壊であること、また「材破」は、PETフィルムの破壊を意味する。

[0057] [表3]

表3

試験番号	サンプル名	5℃		23℃		40℃		50℃	
		剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態	剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態	剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態	剥離接着強さ (N/25mm)	破壊形態
実施例8	組成物6/PETフィルム試験片	-	材破	-	材破	-	材破	44	凝集
比較例3	組成物4/PETフィルム試験片	-	材破	-	材破	91	界面	24	界面

引張速度：200mm/分

[0058] 表3によれば、実施例8は、熱可塑性軟質アクリル系樹脂を含有せず、エポキシ樹脂を含有する組成物を使用した比較例3と比べ、広範な温度領域において剥離接着強さが強く、PETフィルム of 材料破壊になり易い。この結果から、熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)を含有する組成物は、熱可塑性軟質アクリル系樹脂に代えて、エポキシ樹脂を含有する組成物よりもポリエチレンテレフタレートへの密着性やシール性に優れていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明の飽和ポリエステル系樹脂組成物、及び該組成物を用いたホットメルト接着剤組成物は、金属材料や樹脂材料への接着強度が高く、密着性にも優れた材料である。従って、電気・電子、自動車分野のシール材や封止材、又は異種材料(金属／樹脂)の接着へ利用に適している。

請求の範囲

- [1] (A)飽和ポリエステル樹脂と、(B)結晶性ポリオレフィン系樹脂と、(C)熱可塑性軟質アクリル系樹脂と、を含有することを特徴とする飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [2] 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)のショアA硬度が90未満であり、且つ、温度190℃及び荷重21.2Nにおけるメルトインデックス値が10g/10分以上である請求項1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [3] 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)のショアA硬度が10～80である請求項2に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [4] 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)の温度190℃及び荷重21.2Nにおけるメルトインデックス値が10～100g/10分である請求項2に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [5] 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)がブロック共重合体である請求項1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [6] 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)のショアA硬度が90未満であり、且つ、温度190℃及び荷重21.2Nにおけるメルトインデックス値が10g/10分以上である請求項5に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [7] 上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)の含有量が、上記飽和ポリエステル樹脂(A)、上記結晶性ポリオレフィン系樹脂(B)及び上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)の合計を100質量%とした場合に、0.5～30質量%である請求項1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [8] 更に、(D)エポキシ樹脂を含有する請求項1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [9] 上記エポキシ樹脂(D)の含有量が、上記飽和ポリエステル樹脂(A)、上記結晶性ポリオレフィン系樹脂(B)、上記熱可塑性軟質アクリル系樹脂(C)及び上記エポキシ樹脂(D)の合計を100質量%とした場合に、1～25質量%である請求項8に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物。
- [10] 請求項1に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物を含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

- [11] 請求項8に記載の飽和ポリエステル系樹脂組成物を含有することを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/02(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i,
C08L63/00(2006.01)i, C09J5/06(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i,
C09J133/06(2006.01)i, C09J153/00(2006.01)i, C09J163/00(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)

C08L67/00-08, C08L23/00-36, C08L33/00-26, C08L63/00-10, C09J5/06,
C09J123/00, C09J133/06, C09J153/00, C09J163/00, C09J167/00

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)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-511575 A (The Dexter Corp.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims; page 19, line 19 to page 28, line 14; examples & US 2001/0051227 A1 & EP 1435377 A1 & WO 1997/044394 A1	1-9 10, 11
X Y	JP 61-281 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 January, 1986 (06.01.86), Claims; page 4, upper left column, line 17 to page 6, lower right column, line 20; examples & US 4771106 A & EP 0145391 A2	1, 7-11 2-6

☒ 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
12 November, 2008 (12.11.08)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2008 (25.11.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 60-115657 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 June, 1985 (22.06.85), Claims; page 4, upper left column, line 8 to page 6, upper right column, line 2; examples & US 4771106 A & EP 0145391 A2	1,7-11 2-6
X Y	JP 59-86677 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 May, 1984 (18.05.84), Claims; page 3, upper right column, line 7 to page 5, lower left column, line 2; examples (Family: none)	1,7-11 2-6
Y A	JP 2004-269625 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims; Par. Nos. [0023], [0024]; examples (Family: none)	2-6 1,7-11
Y A	JP 1-254788 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 11 October, 1989 (11.10.89), Claims; page 4, lower left column, lines 5 to 11; examples (Family: none)	2-6 1,7-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/065140

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C09J167/00(2006.01) i

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L67/02(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i,
C09J5/06(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i, C09J153/00(2006.01)i,
C09J163/00(2006.01)i, C09J167/00(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. C08L67/00-08, C08L23/00-36, C08L33/00-26, C08L63/00-10, C09J5/06, C09J123/00, C09J133/06,
C09J153/00, C09J163/00, C09J167/00

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	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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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）

WPI

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 A	JP 2000-511575 A（ザ デクスター コーポレイション） 2000.09.05, 特許請求の範囲、1 9 頁 1 9 行 - 2 8 頁 1 4 行、実施 例 & US 2001/0051227 A1 & EP 1435377 A1 & WO 1997/044394 A1	1-9 10, 11
X Y	JP 61-281 A（住友化学工業株式会社）1986.01.06, 特許請求の範囲、 4 頁左上欄 1 7 行 - 6 頁右下欄 2 0 行、実施例 & US 4771106 A & EP 0145391 A2	1, 7-11 2-6

☒ 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

1 2 . 1 1 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 1 . 2 0 0 8

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）

大久保 智之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 60-115657 A (住友化学工業株式会社) 1985.06.22, 特許請求の 範囲、4 頁左上欄 8 行－6 頁右上欄 2 行、実施例 & US 4771106 A & EP 0145391 A2	1, 7-11 2-6
X Y	JP 59-86677 A (住友化学工業株式会社) 1984.05.18, 特許請求の範 囲、3 頁右上欄 7 行－5 頁左下欄 2 行、実施例 (ファミリーなし)	1, 7-11 2-6
Y A	JP 2004-269625 A (東洋紡績株式会社) 2004.09.30, 特許請求の範 囲、【0023】、【0024】、実施例 (ファミリーなし)	2-6 1, 7-11
Y A	JP 1-254788 A (東亜合成化学工業株式会社) 1989.10.11, 特許請求 の範囲、4 頁左下欄 5－11 行、実施例 (ファミリーなし)	2-6 1, 7-11