

(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
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/065286 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 7/22* (2018.01)
C09J 123/26 (2006.01) *C09J 7/30* (2018.01)
C09J 151/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034529
- (22) 国際出願日: 2021年9月21日(21.09.2021)
- (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 2020-158485 2020年9月23日(23.09.2020) JP
- (71) 出願人: 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: 津田 隆(TSUDA Takashi); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 今堀 誠(IMAHORI Makoto); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 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, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, FILM-LIKE ADHESIVE, AND MULTILAYER FILM

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、フィルム状接着剤及び多層フィルム

(57) Abstract: Provided is an adhesive composition that provides high adhesion durability even in a high-humidity atmosphere or in water. An adhesive composition according to the present invention is characterized by: containing an acid-modified polyolefin (A) obtained by graft-modifying 100 parts by mass of a polyolefin (a1) with 0.2-5 parts by mass of an acid compound (a2); and having a storage elastic modulus of 130-330 MPa at 23°C, as measured using a rheometer, and a yield elastic modulus of 30-120 MPa at 23°C in a tensile test.

(57) 要約: 高湿度雰囲気下や水中においても高い接着耐久性を与える接着剤組成物を提供する。本発明の接着剤組成物は、ポリオレフィン (a1) 100質量部に対して0.2~5質量部の酸化合物 (a2) でグラフト変性された酸変性ポリオレフィン (A) を含み、レオメーターで測定した23°Cの貯蔵弾性率が130~330MPaであり、引張試験における23°Cでの降伏弾性率が30~120MPaであることを特徴とする。



WO 2022/065286 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物、フィルム状接着剤及び多層フィルム 技術分野

[0001] 本発明は、各種部品の接着に好適に利用できる接着剤組成物、接着剤組成物をフィルム状に加工して形成されるフィルム状接着剤、及びフィルム状接着剤を用いた多層フィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレンに代表されるポリオレフィンは、軽量で且つ成形加工し易く、耐水性、耐油性、耐酸性及び耐アルカリ性等の化学的安定性に優れた特長を持つ。このため、ポリオレフィンはホットメルト接着剤として成形品又はシート若しくはフィルム状に加工され、各種部品の接着に使用されている。熱可塑性であるポリオレフィンを接着剤として利用するメリットは、上記の特徴に加え、接着操作が容易で、短時間での接着が可能にあり、工業的製造において特に大きな効果がある。さらにポリオレフィンは、貯蔵安定性が極めて高く、有害性や火災危険性も低いため管理も容易である。

[0003] ポリオレフィンは疎水性の強い樹脂であり、そのままでは金属やガラス等の無機物への接着性が低い。無機物を接着するために、親水性基が導入されたポリオレフィンが通常用いられている。親水性基を導入する方法としては、親水性基を持つ単量体をオレフィン単量体とともに共重合する方法や、親水性基を持つ単量体でポリオレフィンをグラフト変性する方法が知られている。親水性基を持つ単量体の共重合が困難なプロピレンの場合、後者の方法が採用されることが多い。親水性基を持つ単量体としてカルボン酸又はカルボン酸無水物を使用し、カルボン酸又はカルボン酸無水物をポリプロピレンにグラフトする、いわゆる酸変性によって、ポリプロピレンの無機物への接着力を高めることができる。酸変性ポリオレフィンによる無機物の接着は先行技術文献にも記載されており、例えば特許文献1には金属とナイロン系樹脂の接着剤として、酸変性ポリプロピレンが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-109613号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、酸変性ポリオレフィンを用いて、金属やガラス等の無機物を被着体とする接合体を製造しても、水分と継続的又は断続的に接触する環境下では、接着耐久性が低いことが問題となっていた。これは、水分が接着界面に徐々に侵入することによるもので、水分で接合体の接着面が剥がれることとなる。特に、接合体が、水中に浸漬され、剥離応力が掛けられた状態で長期間保持されると、無機物が酸変性ポリオレフィンから剥離し易い。このように高湿度雰囲気下及び水中での低い接着耐久性は、依然として解決されていない酸変性ポリオレフィンが有する課題の1つである。上述した酸変性ポリプロピレンを記載する特許文献1も、接着部が長期間水分と接触する場合の酸変性ポリプロピレンの接着性に関しては何ら触れられていない。

[0006] この問題に対する解決策の一つとして酸変性量を低減し、接着界面を疎水的に保つ方法があるが、酸変性量を低くすると酸変性ポリオレフィンの接着力が弱まることが問題となる。酸変性量を低減することによる疎水化と酸変性ポリオレフィンの接着力の両立は困難であり、高湿度雰囲気下及び水中では十分な接着耐久性を有する酸変性ポリオレフィンが得られていなかった。本発明の一実施形態の目的は、低温から高温に至る広い温度範囲で、高湿度雰囲気下及び水中においても高い接着力とともに高い接着耐久性を有する接着剤組成物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、ポリオレフィンの上記の課題を解決するために、水中での金属やガラス等の無機物への接着耐久性を高める方法を種々検討し、本発明を完成した。

[0008] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

[1] ポリオレフィン (a 1) 100質量部に対して0.2～5質量部の酸化化合物 (a 2) でグラフト変性された酸変性ポリオレフィン (A) を含み、
前記酸化化合物 (a 2) は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、

前記ポリオレフィン (a 1) は、ポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンド、プロピレン-エチレン共重合体、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択され、

前記ポリオレフィン (a 1) に含まれるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率 (エチレン単位/プロピレン単位) は、15/85～35/65の範囲内にあり、

レオメーターで測定した23℃の貯蔵弾性率が130～330MPaであり、引張試験における23℃での降伏弾性率が30～120MPaである、
接着剤組成物。

[2] 前記酸変性ポリオレフィン (A) の含有量が60質量%以上である、
[1] に記載の接着剤組成物。

[3] レオメーターで測定した23℃の貯蔵弾性率が150～300MPa、
引張試験における23℃での降伏弾性率が50～100MPaである、
[1] 又は [2] に記載の接着剤組成物。

[4] 23℃及び-10℃での引張破断歪がそれぞれ200%以上である、
[1] ～ [3] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[5] 23℃での引張降伏歪が11%以上である、
[1] ～ [4] のいずれかに記載の接着剤組成物。

[6] [1] ～ [5] のいずれかに記載の接着剤組成物を含む、厚み10～300μmのフィルム状接着剤。

[7] 基材層と、基材層上に積層された表面層とを有する多層フィルムであって、
前記基材層が、軟化温度130℃以上の耐熱性樹脂を含有し、50～300μmの厚みを有し、
前記表面層が [6] に記載のフィルム状接着剤で

あり、10～100 μm の厚みを有する、多層フィルム。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、低温から高温に至る広い温度範囲で、高湿度雰囲気下及び水中においても高い接着力とともに高い接着耐久性を与える接着剤組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1はエチレン単位とプロピレン単位の吸光度比率を質量比率に変換するための検量線である。

発明を実施するための形態

[0011] 接着剤組成物は、酸変性ポリオレフィン（A）を含む。

[0012] 酸変性ポリオレフィン（A）は、ポリオレフィン（a1）、特に未変性のポリオレフィン（a1）が、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される酸化合物（a2）でグラフト変性されたポリオレフィンである。ここで、酸変性ポリオレフィン（A）は、一部に酸化合物（a2）でグラフト変性されていないポリオレフィン（a1）を含んでいてもよい。即ち、酸変性ポリオレフィン（A）はポリオレフィン（a1）及びポリオレフィン（a1）が、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される酸化合物（a2）でグラフト変性されたポリオレフィンから成るポリオレフィンであってもよい。グラフト変性されたポリオレフィンは、一般には、ポリオレフィン（a1）に基づくポリオレフィン鎖と、酸化合物（a2）の重合体であるグラフト鎖とを有する。

[0013] 酸変性ポリオレフィン（A）の原料となるポリオレフィン（a1）は、ポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンド、エチレン-プロピレン共重合体、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択される。

[0014] ポリエチレンは、エチレン単位を主成分として含むポリマーであり、単体重合体でも、共重合体でもよい。ポリエチレンにおけるエチレン単位の含有量は好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。ポ

リエチレンの具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等の単独重合体、エチレンージエンモノマー共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体等の共重合体、塩素化ポリエチレン等のハロゲン変性体等が挙げられる。

[0015] ポリプロピレンは、プロピレン単位を主成分として含むポリマーであり、単独重合体でも、共重合体でもよい。ポリプロピレンにおけるプロピレン単位の含有量は好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。ポリプロピレンの具体例としては、非晶性ポリプロピレン、結晶性ポリプロピレン等の単独重合体、プロピレンージエンモノマー共重合体等の共重合体、塩素化ポリプロピレン等のハロゲン変性体等が挙げられる。

[0016] エチレンープロピレン共重合体は、エチレン単位とプロピレン単位を含むポリマーであり、エチレン単位とプロピレン単位のみから構成されてもよく、エチレン単位とプロピレン単位に加えてその他の単量体単位をさらに含んでもよい。その他の単量体単位を含むエチレンープロピレン共重合体としては、例えば、エチレンープロピレンージエンモノマー共重合体が挙げられる。エチレンープロピレン共重合体におけるエチレン単位とプロピレン単位の総量は好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0017] ポリオレフィン（a1）には、これらの樹脂の複数成分からなる物理的ブレンドの他、成形機内にて異種高分子間で官能基を反応させた反応ブレンド、複数セグメントから成るグラフト共重合体やブロック共重合体、これらを相溶化剤として用いた物理的ブレンドをミクロ分散させた組成物等も包含される。

[0018] ポリオレフィン（a1）に含まれる全単量体単位において、エチレン単位とプロピレン単位の合計量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質

量%以上であり、100質量%であってもよい。

- [0019] ポリオレフィン (a 1) に含まれるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率 (エチレン単位/プロピレン単位) は、15/85 以上であり、好ましくは20/80 以上である。ポリオレフィン (a 1) に含まれるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率 (エチレン単位/プロピレン単位) は、35/65 以下であり、好ましくは30/70 以下である。なお、ポリオレフィン (a 1) がポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンドである場合に、「ポリオレフィン (a 1) に含まれるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率」は、ポリエチレン及びポリプロピレンに含まれる全単量体単位中のエチレン単位とプロピレン単位の質量比率を意味する。
- [0020] エチレン単位及びプロピレン単位の質量比率は、IR スペクトルにおけるポリエチレンの特性吸収 (719 cm^{-1}) とポリプロピレンの特性吸収 (1167 cm^{-1}) の吸光度比率から決定される。具体的には、エチレン単位とプロピレン単位の吸光度比率を質量比率に変換するための検量線を利用する。検量線は市販のポリエチレンとポリプロピレンを各種の比率で配合し、配合比率と吸光度比率をプロットして作成できる。
- [0021] ポリオレフィン (a 1) がポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンドの場合、ポリエチレンとポリプロピレンの質量比率 (ポリエチレン/ポリプロピレン) は、好ましくは15/85 以上であり、より好ましくは20/80 以上である。ポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンドの場合、ポリエチレンとポリプロピレンの質量比率 (ポリエチレン/ポリプロピレン) は、好ましくは35/65 以下であり、より好ましくは30/70 以下である。
- [0022] エチレン単位とプロピレン単位の質量比率、又はポリエチレンとポリプロピレンの質量比率を上を示した範囲内とすることによって、高温での接着耐久性と低温での接着耐久性を両立させることができる。
- [0023] ポリオレフィン (a 1) は、エチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位を含んでもよい。エチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位

を形成するモノマーの例としては、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチルペンテンー１等の α -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸及びその誘導体、スチレン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。ポリオレフィン（a 1）におけるエチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位の含有量は、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下、特に好ましくは１０質量％以下である。このような範囲にエチレン単位及びプロピレン単位以外の単量体単位の含有量があると、ポリオレフィンの耐水性、耐薬品性、耐久性等の特性が高まるとともに、ポリオレフィンを低コストで製造することが可能となる。

[0024] ポリオレフィン（a 1）の製造方法としては、重合触媒を用いる公知の製造方法が挙げられる。重合触媒としてはチーグラ触媒やメタロセン触媒が挙げられ、重合方法としてはスラリー重合や気相重合が挙げられる。ポリプロピレンブロックポリマーと称される耐衝撃性ポリプロピレンは、実質的にポリプロピレンとプロピレンーエチレンランダム共重合体の混合物であり、プロピレンの単独重合体を得る第一工程とプロピレンーエチレンランダム共重合体を得る第二工程から成るプロセスで製造できる。

[0025] 酸化合物（a 2）は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される。

[0026] 不飽和カルボン酸は、エチレン性二重結合及びカルボン酸基を、同一分子内に持つ化合物であり、各種の不飽和モノカルボン酸及び不飽和ジカルボン酸等が挙げられる。

[0027] 不飽和モノカルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及びイソクロトン酸等が挙げられる。

[0028] 不飽和ジカルボン酸の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ナジック酸及びエンディック酸等が挙げられる。

[0029] 不飽和カルボン酸無水物は、エチレン性二重結合及びカルボン酸無水物基

を、同一分子内に持つ化合物であり、前記不飽和ジカルボン酸の酸無水物等が挙げられる。

[0030] 不飽和ジカルボン酸の酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ナジック酸及び無水エండిック酸等が挙げられる。

[0031] これらの中で、変性効果が高いことから、マレイン酸及び無水マレイン酸が好ましく用いられ、無水マレイン酸が特に好ましく用いられる。

[0032] これらの酸化合物（a 2）は、1種のみを使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0033] グラフト変性の方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、有機過酸化物又は脂肪族アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下で、酸化合物（a 2）を、ポリオレフィン（a 1）とともに熔融状態又は溶液状態でグラフト反応させる方法が挙げられる。

[0034] グラフト反応の温度は、溶液状態で反応させる場合は80～160℃、熔融状態で反応させる場合は150～300℃が好ましい。溶液状態、熔融状態それぞれにおいて、上記の反応温度範囲の下限値以上で反応率が高くなり、上記の反応温度範囲の上限値以下で樹脂の分子量低下が少なくなり、得られる酸変性ポリオレフィン（A）の機械的強度を維持できる。

[0035] 使用するラジカル重合開始剤は、反応温度等を考慮して、市販の有機過酸化物から選定してよい。

[0036] グラフト変性に用いた酸化合物（a 2）の一部が未反応である場合は、接着力への悪影響を抑制するため、減圧留去等の公知の方法により、未反応の酸化合物（a 2）を除去することが好ましい。また、酸変性ポリオレフィン（A）がポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等、未変性のポリオレフィン（a 1）を一部含んでもよい。

[0037] グラフト変性においてポリオレフィン（a 1）にグラフトされる酸化合物（a 2）の量は、酸変性される前のポリオレフィン（a 1）100質量部に

対し、0.2質量部以上であり、好ましくは0.4質量部以上である。このような範囲にグラフトされた酸化合物の量がある場合には、接着剤組成物の接着性を高めることができる。

[0038] グラフト変性において酸変性ポリオレフィン（A）にグラフトされる酸化合物（a2）の量は、ポリオレフィン（a1）100質量部に対し、5質量部以下であり、好ましくは2質量部以下である。このような範囲にグラフトされた酸化合物（a2）の量がある場合には、接着剤組成物の水中での接着耐久性を高めることができる。

[0039] 酸変性ポリオレフィン（A）の酸価は、好ましくは0.041 meq/g以上であり、より好ましくは0.082 meq/g以上である。酸変性ポリオレフィン（A）の酸価は、好ましくは1.02 meq/g以下であり、より好ましくは0.408 meq/g以下である。

[0040] 酸変性ポリオレフィン（A）の融点は、好ましくは130℃以上、より好ましくは135℃以上である。このような範囲に酸変性ポリオレフィン（A）の融点がある場合には、接着剤組成物の耐熱性や高温での接着力が向上する。酸変性ポリオレフィン（A）の融点は、好ましくは150℃以下、より好ましくは145℃以下である。このような範囲に酸変性ポリオレフィン（A）の融点がある場合には、接着剤組成物の低温での接着耐久性が向上する。

[0041] なお、本発明において融点とは、示差走査熱量計（DSC）を用い、一旦180℃で数分保持した後に0℃まで冷却し、その後毎分10℃ずつ200℃まで昇温する過程で生ずる吸熱ピークの頂点の温度を意味する。

[0042] 酸変性ポリオレフィン（A）のメルトフローレートは、好ましくは3g/10min以上、より好ましくは7g/10min以上である。酸変性ポリオレフィン（A）のメルトフローレートは、好ましくは50g/10min以下、より好ましくは30g/10min以下である。

[0043] 本発明においてメルトフローレートとは、JIS K7210:2014に準拠して、樹脂温度230℃、荷重2.16kgにて測定された値を意味

する。

[0044] 接着剤組成物における酸変性ポリオレフィン（A）の含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に好ましくは80質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0045] 接着剤組成物には、低温での接着力、接着耐久性、成形安定性向上、及び樹脂同士の混和性等の改良を目的として、酸変性ポリオレフィン（A）以外のポリマー（以下、その他のポリマーという）を添加することができる。その他のポリマーとしては、例えば、エチレン-プロピレン系ゴム、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体及びその水添物、スチレン-イソプレンスチレンブロック共重合体及びその水添物、並びにスチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体及びその水添物等のスチレン系ブロック共重合体等が挙げられる。

[0046] その他のポリマーを使用する場合、接着剤組成物におけるその他のポリマーの含有量の下限としては、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、特に好ましくは3質量%以上である。その他のポリマーの添加量がこのような範囲にある場合に、その他のポリマーによる改良効果が高まる。

[0047] その他のポリマーを使用する場合、接着剤組成物におけるその他のポリマーの含有量の上限としては、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。その他のポリマーの添加量がこのような範囲にある場合に、接着剤組成物が高い耐熱性及び高い高温での接着力を得ることができる。

[0048] 接着剤組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充てん剤、補強用繊維、離型剤、加工助剤、難燃剤、可塑剤、造核剤、帯電防止剤、顔料、染料、発泡剤、及びそれらの組み合わせから成る群より選択される添加剤をさらに含んでもよい。

[0049] 接着剤組成物のレオメーターで測定される23℃における貯蔵弾性率は、130MPa以上であり、好ましくは150MPa以上、より好ましくは1

75 MPa以上である。このような範囲に貯蔵弾性率がある場合には、接着剤組成物の高温での接着力が向上する。接着剤組成物の23℃における貯蔵弾性率は330 MPa以下であり、好ましくは300 MPa以下、より好ましくは200 MPa以下である。このような範囲に貯蔵弾性率がある場合には、接着剤組成物の低温での接着力が向上する。

[0050] ここで、レオメーターの測定条件は、周波数1 Hz、歪範囲0.01～0.2%、昇温速度2℃/分であり、本明細書に記載される貯蔵弾性率は、これらの条件で-50℃から180℃に昇温させた時の23℃における貯蔵弾性率である。

[0051] 貯蔵弾性率を適切な範囲に調整する方法の一例としては、エチレン-プロピレン系ゴムやスチレン系ブロック共重合体等の非晶性ポリオレフィンの配合量を調整することが挙げられる。これらを増やすことで貯蔵弾性率を下げることができる。

[0052] 接着剤組成物の引張試験における23℃での降伏弾性率は、30 MPa以上であり、好ましくは50 MPa以上、より好ましくは60 MPa以上である。

[0053] このような範囲に降伏弾性率がある場合には、接着剤組成物の高温での接着力が向上する。接着剤組成物の引張試験における23℃での降伏弾性率は、120 MPa以下であり、好ましくは100 MPa以下、より好ましくは80 MPa以下である。このような範囲に降伏弾性率がある場合には、接着剤組成物の低温での接着力が向上する。

[0054] ここで、引張試験の測定条件は、試験開始時の冶具間距離35 mm、引張速度50 mm/分であり、本明細書に記載される降伏弾性率は、これらの条件で、厚み100～300 μm、サイズ10 mm×60 mmの短冊状試験片を用いて市販の引張試験機にて測定される降伏弾性率である。厚み100～300 μm、サイズ10 mm×60 mmの短冊状試験片はプレス成形等により作製することができる。なお、降伏弾性率とは、降伏点（応力が極大値を示す点）の応力（降伏応力）を歪（降伏歪）で割って求めた弾性率を意味す

る。

- [0055] 降伏弾性率を適切な範囲に調整する方法の一例としては、エチレンープロピレン系ゴムやスチレン系ブロック共重合体等の非晶性ポリオレフィンの配合量を調整することが挙げられる。これらを増やすことで降伏弾性率を下げることができる。
- [0056] 接着剤組成物の引張試験における23℃及び−10℃での引張破断歪はいずれも、好ましくは200%以上である。引張試験における23℃及び−10℃での引張破断歪が200%以上であることで、接着剤組成物が低温での接着安定性に優れるものとなる。引張試験は上述した降伏弾性率の測定で実施されるものと同様である。引張破断歪の上限は特には限定されないが、例えば、接着剤組成物の引張試験における23℃及び−10℃での引張破断歪はいずれも、500%以下であってよい。
- [0057] 接着剤組成物の引張試験における23℃での降伏歪は、好ましくは11%以上、より好ましくは12%以上、特に好ましくは15%以上である。このような範囲に23℃での降伏歪がある場合には、接着剤組成物は低温での接着力に優れる。引張試験は上述した降伏弾性率の測定で実施されるものと同様である。降伏歪の上限は特には限定されないが、例えば、接着剤組成物の引張試験における23℃での降伏歪は30%以下であってよい。
- [0058] 接着剤組成物をフィルム状に成形し、フィルム状ホットメルト接着剤として使用することができる。フィルム状ホットメルト接着剤を使用することで接着／シール工程の生産性を飛躍的に高めることが可能となり、微細且つ精密で複雑な融着部位を配した接合体を短時間・低コストで大量に製造できる。
- [0059] 通常は、フィルム状ホットメルト接着剤は接着剤組成物から成るが、水分等のその他の成分を含んでもよい。
- [0060] フィルム状ホットメルト接着剤における接着剤組成物の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。

- [0061] フィルム状ホットメルト接着剤の厚みは好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上である。このような範囲にフィルム状ホットメルト接着剤の厚みがある場合には、フィルム状ホットメルト接着剤が高い接着性を有する。フィルム状ホットメルト接着剤の厚みは好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下である。このような範囲にフィルム状ホットメルト接着剤の厚みがある場合には、フィルム状ホットメルト接着剤が優れた接着性能、生産性、経済性を発揮できる。加えて、フィルム状ホットメルト接着剤を被着体に圧着した時にフィルム状ホットメルト接着剤のはみ出しを防止できる。
- [0062] フィルム状ホットメルト接着剤を多層フィルムの表面層として利用すれば、更に高性能・高機能な接着・シーリング部材を得ることも可能である。
- [0063] この場合、フィルム状ホットメルト接着剤で形成された表面層と、耐熱性樹脂を含有する基材層とを含む多層フィルムが特に好ましく使用される。
- [0064] 表面層は基材層上に積層される層であり、基材層の一方の面上にのみ形成されても、基材層の両面上に形成されてもよい。また、表面層と基材層の間にプライマー層を設けてもよい。特に限定されるものではないが、耐熱性樹脂は好ましくは 130°C 以上の軟化温度を有する。耐熱性樹脂の軟化温度が 130°C 以上であることで、多層フィルムの耐熱性や剛性・寸法安定性が向上する。ここで、軟化温度は、レオメーターで測定した貯蔵弾性率が 10MPa 以下となる温度である。レオメーターの測定条件は上述した貯蔵弾性率の測定で使用されるものと同様である。基材層における耐熱性樹脂の含有量は、特に限定されないが、好ましくは $50\text{質量}\%$ 以上、より好ましくは $70\text{質量}\%$ 以上、特に好ましくは $90\text{質量}\%$ 以上であり、 $100\text{質量}\%$ であってもよい。
- [0065] 耐熱性樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリアリレート等のポリエステル樹脂、環状オレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー、メチルペンテンポリマー（TPX）

等のポリオレフィンポリマー、ナイロンー6、ナイロンー6, 6、芳香族ポリアミド等のホリアミド樹脂、ポリエーテルアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンから成るアロイ、ポリフェニレンエーテルとポリプロピレンから成るアロイ、ポリフェニレンエーテルとポリアミドから成るアロイ、ポリフェニレンエーテルと環状オレフィンポリマー又はシクロオレフィンコポリマーから成るアロイ、ポリアセタール、ポリカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、剛性、寸法安定性の点からポリエチレンナフタレート、環状オレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリフェニレンエーテル、及び／又

はポリアミド樹脂を50%以上含むアロイが好ましく用いられる。

[0066] 表面層の厚みは、上に記載されるフィルム状ホットメルト接着剤の厚みと同様であるが、10～100 μm が特に好ましい。表面層の厚みを10 μm 以上とすることで、多層フィルムが良好な接着性を有することができる。表面層の厚みを100 μm 以下とすることで、多層フィルムが良好な耐熱性や機械的強度を有することができる。

[0067] 基材層の厚みは50～300 μm が特に好ましい。基材層の厚みを50 μm 以上とすることで、多層フィルムが良好な耐熱性や剛性、寸法安定性を有することができる。基材層の厚みを300 μm 以下とすることで、製造コストを低減できるとともに、多層フィルムに適度の柔軟性を付与できる。

[0068] フィルム状ホットメルト接着剤又はそれを用いた多層フィルムを、金属、ガラス、プラスチック等各種の被着体に接着して、接合体を作製できる。

[0069] 被着体として用いられる金属は、一般に知られる金属板、金属平板もしくは金属箔であってよく、鉄、銅、アルミニウム、鉛、亜鉛、チタン、クロム、ステンレス等を使用できる。これらの中でも、鉄、アルミニウム、チタン、ステンレスが特に好ましい。

[0070] 接着剤組成物は、酸変性ポリオレフィン（Ａ）及び必要に応じてその他の成分を、押出機、バンバリーミキサー、熱ロール等で溶融混練し、ダイスヘッドのノズル孔より押出されたストランドを引っ張りながら水等で冷却固化し、ペレット状に切断する方法等で製造できる。溶融混練の温度は、好ましくは $150\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $170\sim 250^{\circ}\text{C}$ であり、混練時間は、通常 $0.5\sim 20$ 分であり、好ましくは $1\sim 15$ 分である。

[0071] このようにして得られた接着剤組成物は、従来公知の方法、例えば、圧縮成形、射出成形、押出成形、多層押出成形、異形押出成形又は中空成形により、用途に応じた各種形状の成形品とすることができる。接着やシール用途に好適な樹脂シート又はフィルムを製造する場合は、一軸押出機で溶融状態にしたのちロールを通して所定厚みのシート状に成形し、冷却して巻き取ればよい。

実施例

[0072] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、特段の記載がない場合には、以下において「部」は質量部を意味し、「％」は質量％を意味する。また、特段の記載がない場合には、「PP」はポリプロピレンを意味し、「PE」はポリエチレンを意味し、「MAH」は無水マレイン酸を意味する。

[0073] <検量線の作成>

市販のポリエチレン樹脂（京葉ポリエチレン株式会社製P9210）とポリプロピレン樹脂（日本ポリプロ株式会社製ウェイマックスMF X3）を、各種配合比で押出機にて溶融混練し、得られた樹脂混合物を卓上プレス成形機を使用して成形し、厚み約 2 mm の樹脂シートを作製した。

[0074] PerkinElmer社製Spectrum100を用いて、全反射吸収法（ATR法）で樹脂シートの切断面からIRスペクトルを得た。得られたIRスペクトルの 719 cm^{-1} （PE特性吸収）と 1167 cm^{-1} （PP特性吸収）の吸光度からPE吸光度比率を求めた。この吸光度比率と溶融混練時の配合比率をプロットして検量線を作成した。PE配合比率とPE吸光度

比率の結果を表 1 に、プロットの結果を図 1 に示す。

[0075] なお、測定誤差を考慮して繰り返し数を 4 以上とした。このプロットの近似曲線を PE / PP 配合比率を決定するための検量線として利用した。

[0076] [表1]

表1

PE配合比率(wt%)	PE吸光度比率(%)
0	3,1,3,2
10	35,41,36,32,34,33,38
20	43,56,47,48,50,46,46
30	61,62,61,66,58,58,57,64,64,66,64,63,63
50	81,83,83,74,77,75
70	91,92,91,88,85,89
100	100,100,98,96,99

[0077] <無水マレイン酸変性ポリオレフィンの同定>

ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、およびそれらの無水マレイン酸変性物を主な成分とする無水マレイン酸変性ポリオレフィン A～F を用意した。

[0078] 無水マレイン酸変性ポリオレフィン A～F を厚み 2 mm の樹脂シートに成形し、その断面を測定面として IR スペクトルを同様に測定した。得られた IR スペクトルを基に、作成した検量線を用いて PE / PP 配合比率を決定した。

[0079] また、含有する無水マレイン酸量を中和滴定によって定量した。中和滴定では、試料である無水マレイン酸変性ポリオレフィン A～F をキシレンに加熱溶解し、得られた溶液を、フェノールレッドを指示薬として水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定した。見積もられた PE / PP 配合比率と無水マレイン酸量の結果を表 2 に示す。

[0080]

[表2]

表2

無水マレイン酸変性ポリオレフィン	配合比率(wt%)		MAH量 (wt%)
	PE	PP	
A	17	83	0.8
B	18	82	0.7
C	23	77	0.7
D	25	75	0.8
E	27	73	0.8
F	26	74	0.1

[0081] <無水マレイン酸変性ポリオレフィンの物理特性>

[粘弾性スペクトル]

卓上プレス成形機を用いて作製した厚み約400 μ mの無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fのシートを円形に切り出し、粘弾性スペクトル測定用の試験片を作製した。この試験片の粘弾性スペクトルを、アントンパール社製レオメーターMCR301を用いて測定した。測定条件は、周波数1Hz、歪範囲0.01～0.2%、ノーマルフォース0.01Nとし、昇温速度2℃/分で-50℃から180℃へ試験片を昇温させた。23℃における貯蔵弾性率を弾性率の指標として記録した。無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fの貯蔵弾性率を表3に示す。

[0082] [引張試験]

卓上プレス成形機を用いて作製した厚み100～300 μ mの無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fのシートから、サイズ10mm×60mmの短冊状試験片を切り出し、引張試験用の試験片を作製した。引張試験機にはインストロン社製の引張試験装置（インストロン5566A）を用い、治具間距離を35mmとして、引張速度50mm/分で引張試験を行った。初期の弾性領域を経て応力が極大値を示す点を降伏点とし、降伏点の応力を降伏応力、降伏点の歪を降伏歪とした。歪は治具間距離の初期長を35mmとし

て計算した。降伏応力を降伏歪で割って求めた弾性率を降伏弾性率とした。無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fの力学特性として、23℃で測定した降伏応力、降伏歪、降伏弾性率、破断歪、及び-10℃で測定した降伏応力、破断歪を表3に示す。

[0083] [メルトフローレート]

メルトフローレート（MFR）は、市販のメルトインデクサー（株式会社東洋精機製作所製G-02）を用いて、JIS K7210:2014に準拠し、樹脂温度230℃、荷重2.16kgにて測定した。無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fのメルトフローレートを表3に示す。

[0084] [剥離強度]

卓上プレス成形機を用いて厚み100～300μmの無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fのシートを作成した。被着体として厚み0.1mmのSUS304板を用い、無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fのシートの両面をSUS304板で挟んで、精密プレス機で熱圧着（180℃，10秒，4MPa）し、接合体を作製した。この接合体を幅10mmの短冊状にカットして剥離試験用の試験片とした。この試験片の剥離強度をT剥離試験で測定した。T剥離試験はインストロン社製の引張試験装置（インストロン5564）を用いて、引張速度50mm/分でSUS304板を剥離させ、安定した領域での剥離力を剥離強度（N/10mm幅）とした。無水マレイン酸変性ポリオレフィンA～Fの剥離強度を表3に示す。

[0085] [水中での接着耐久性]

水中での接着耐久性を評価するため、定荷重浸漬試験を実施した。定荷重浸漬試験でも上に記載する剥離強度の測定に用いた試験片と同様の試験片を用いた。試験片の持ち手部の片方を針金で固定架台に繋ぎ、他方を錘に繋いだ。水面上に設置した固定架台から試験片を錘とともに水中へぶら下げ、水中で錘により剥離荷重（2N又は4N）を掛けた。このとき、被着体であるSUS304板が完全に分離するまでに要した時間（落下時間）を測定した。SUS304板の落下時間の長短で、水中での接着耐久性を評価した。高

温での接着耐久性の評価として 95℃の水中での試験、及び低温での接着耐久性の評価として 23℃の水中での試験をそれぞれ実施した。無水マレイン酸変性ポリオレフィン A～F の定荷重浸漬試験の結果を表 3 に示す。

[0086] [表3]

表3		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	比較例3
樹脂組成	無水マレイン酸変性ポリオレフィン	A	B	C	D	E	F
	PE/PP質量比	17/83	18/82	23/77	25/75	27/73	26/74
	無水マレイン酸 (wt%)	0.8	0.7	0.7	0.8	0.8	0.1
貯蔵弾性率 (MPa)	貯蔵弾性率	391	352	316	245	176	172
引張特性 23℃	降伏応力(MPa)	18.3	15.1	13.5	12.6	9.8	8.2
	降伏歪み	9.5%	11.2%	12.0%	15.2%	16.1%	17.7%
	降伏弾性率(MPa)	154	136	113	85	61	57
	破断歪み	117%	>200%	>200%	>200%	>200%	>200%
引張特性 -10℃	降伏応力(MPa)	28.8	25.2	23.7	23.3	19.1	18.8
	破断歪み	44%	95%	>200%	>200%	>200%	>200%
MFR (g/10min)	230℃, 2.16kg	13.6	15.3	18.4	12	14.7	20
剥離強度 (N/10mm)	SUS/SUS	22	31	30	33	31	<1
定荷重浸漬試験 落下時間 (hr)	23℃, 荷重2N	28	312	>1000	>1000	>1000	<1
	23℃, 荷重4N	3	63	580	820	>1000	<1
	95℃, 荷重2N	577	>1000	>1000	>1000	>1000	<1

[0087] 表3の結果から分かるように、無水マレイン酸変性ポリオレフィンC、D、Eは、剥離強度、定荷重浸漬試験における落下時間が低温及び高温のいずれにおいても長く、接着性と水中における接着耐久性に優れることが分かる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明の接着剤組成物、並びにこれを加工して得られるフィルム状接着剤及び多層フィルムは、金属材料の接着やシールに有用であり、得られる接合体が継続的又は断続的に水分と接触し得る用途に好適に用いられる。

[0089] 例えば、金属導体又は光ファイバーを樹脂成形品で被覆した電線・ケーブル、自動車機構部品、自動車外装品、自動車内装品、給電用成形基板、光源反射用光反射板、固体メタノール電池用燃料ケース、金属パイプ用断熱材、車両用断熱材、燃料電池配水管、加飾成形品、水冷用タンク、ボイラー外装ケース、プリンターのインク周辺部品・部材、水配管、継ぎ手、二次電池アルカリ蓄電池槽、各種層状電池のガスケットシール材等が挙げられる。

[0090] この出願は、2020年9月23日に出願された日本出願特願2020-158485号を基礎とする優先権を主張するものであり、その開示の総ては本明細書に取り込まれているものとする。

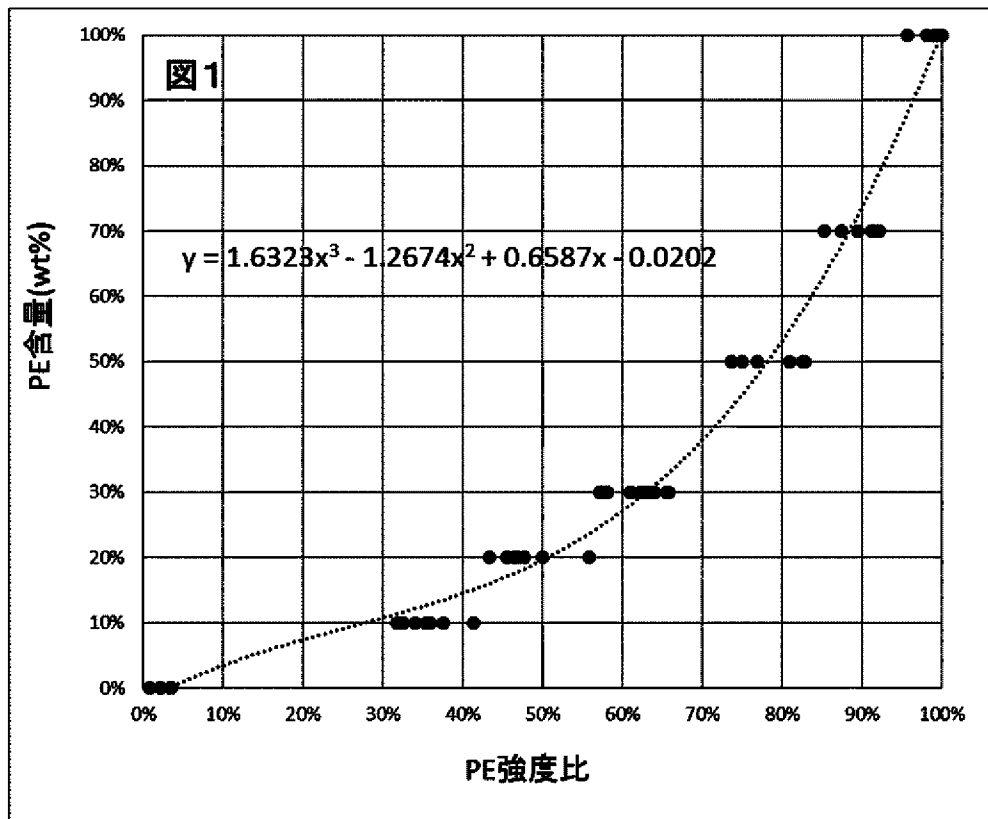
請求の範囲

- [請求項1] ポリオレフィン（a 1）100質量部に対して0.2～5質量部の酸化合物（a 2）でグラフト変性された酸変性ポリオレフィン（A）を含み、
- 前記酸化合物（a 2）は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、及びそれらの組み合わせから成る群より選択され、
- 前記ポリオレフィン（a 1）は、ポリエチレン及びポリプロピレンのポリマーブレンド、プロピレン-エチレン共重合体、並びにそれらの組み合わせから成る群より選択され、
- 前記ポリオレフィン（a 1）に含まれるエチレン単位とプロピレン単位の質量比率（エチレン単位／プロピレン単位）は、15／85～35／65の範囲内にあり、
- レオメーターで測定した23℃の貯蔵弾性率が130～330MPaであり、引張試験における23℃での降伏弾性率が30～120MPaである、接着剤組成物。
- [請求項2] 前記酸変性ポリオレフィン（A）の含有量が60質量%以上である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] レオメーターで測定した23℃の貯蔵弾性率が150～300MPa、引張試験における23℃での降伏弾性率が50～100MPaである、請求項1又は2に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 23℃及び-10℃での引張破断歪がそれぞれ200%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 23℃での引張降伏歪が11%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物を含む、厚み10～300μmのフィルム状接着剤。
- [請求項7] 基材層と、基材層上に積層された表面層とを有する多層フィルムであって、

前記基材層が、軟化温度 130℃以上の耐熱性樹脂を含有し、50～300 μm の厚みを有し、

前記表面層が請求項6に記載のフィルム状接着剤であり、10～100 μm の厚みを有する、多層フィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/00(2006.01)i; **C09J 123/26**(2006.01)i; **C09J 151/06**(2006.01)i; **C09J 7/22**(2018.01)i; **C09J 7/30**(2018.01)i
 FI: C09J151/06; C09J7/30; B32B27/00 M; C09J123/26; C09J7/22

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)

C09J1/00-201/10; B32B27/00

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
A	JP 2013-532197 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC) 15 August 2013 (2013-08-15) entire text	1-7
A	WO 2018/221037 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 06 December 2018 (2018-12-06) entire text	1-7
A	JP 2019-099769 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 24 June 2019 (2019-06-24) entire text	1-7
A	JP 2006-036920 A (TOYO KASEI KOGYO CO LTD) 09 February 2006 (2006-02-09) entire text	1-7
A	JP 2014-208784 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 06 November 2014 (2014-11-06) entire text	1-7
A	JP 2017-095685 A (BOSTIK SA) 01 June 2017 (2017-06-01) entire text	1-7
A	WO 2011/129080 A1 (KANEKA CORPORATION) 20 October 2011 (2011-10-20) entire text	1-7

☒ 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

04 January 2022

Date of mailing of the international search report

11 January 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034529**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/046378 A1 (TOAGOSEI CO LTD) 02 April 2015 (2015-04-02) entire text	1-7
A	JP 2015-105294 A (JUJO PAPER CO LTD) 08 June 2015 (2015-06-08) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/034529

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-532197	A	15 August 2013	US 2013/0059163 A1 entire text	
				JP 2016-176064 A	
				JP 2018-080339 A	
				WO 2011/142948 A1	
				EP 3312248 A1	
				CA 2798021 A1	
				CN 102985502 A	
				CN 107033808 A	
				KR 10-2013-0100916 A	
				KR 10-2018-0077286 A	
WO	2018/221037	A1	06 December 2018	CN 110234721 A	
				KR 10-2020-0014260 A	
JP	2019-099769	A	24 June 2019	(Family: none)	
JP	2006-036920	A	09 February 2006	US 2008/0287594 A1 entire text	
				WO 2006/011402 A1	
				EP 1772488 A1	
				CA 2572850 A1	
				CN 1989200 A	
				KR 10-2007-0046105 A	
JP	2014-208784	A	06 November 2014	(Family: none)	
JP	2017-095685	A	01 June 2017	US 2017/0114257 A1 entire text	
				EP 3159387 A1	
				EP 3159388 A1	
				CA 2946026 A1	
				CN 106867428 A	
WO	2011/129080	A1	20 October 2011	US 2013/0108827 A1 entire text	
				EP 2559747 A1	
				CN 102844396 A	
				KR 10-2013-0058667 A	
WO	2015/046378	A1	02 April 2015	TW 201520286 A	
JP	2015-105294	A	08 June 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 27/00(2006.01)i; C09J 123/26(2006.01)i; C09J 151/06(2006.01)i; C09J 7/22(2018.01)i; C09J 7/30(2018.01)i FI: C09J151/06; C09J7/30; B32B27/00 M; C09J123/26; C09J7/22		
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）） C09J1/00-201/10; B32B27/00		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
A	JP 2013-532197 A（ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー）15.08.2013 （2013-08-15） 全文	1-7
A	WO 2018/221037 A1（東洋紡株式会社）06.12.2018（2018-12-06） 全文	1-7
A	JP 2019-099769 A（東洋インキ S Cホールディングス株式会社）24.06.2019（2019-06-24） 全文	1-7
A	JP 2006-036920 A（東洋化成工業株式会社）09.02.2006（2006-02-09） 全文	1-7
A	JP 2014-208784 A（三菱化学株式会社）06.11.2014（2014-11-06） 全文	1-7
A	JP 2017-095685 A（ボスティック エス.アー.）01.06.2017（2017-06-01） 全文	1-7
☒ 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抵触するものではなく、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 04.01.2022		国際調査報告の発送日 11.01.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 田澤 俊樹 4Z 3836 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
A	WO 2011/129080 A1 (株式会社カネカ) 20.10.2011 (2011 - 10 - 20) 全文	1-7
A	WO 2015/046378 A1 (東亜合成株式会社) 02.04.2015 (2015 - 04 - 02) 全文	1-7
A	JP 2015-105294 A (日本製紙株式会社) 08.06.2015 (2015 - 06 - 08) 全文	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/034529

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-532197	A	15.08.2013	US	2013/0059163	A1	
				全文			
				JP	2016-176064	A	
				JP	2018-080339	A	
				WO	2011/142948	A1	
				EP	3312248	A1	
				CA	2798021	A1	
				CN	102985502	A	
				CN	107033808	A	
				KR	10-2013-0100916	A	
				KR	10-2018-0077286	A	
WO	2018/221037	A1	06.12.2018	CN	110234721	A	
				KR	10-2020-0014260	A	
JP	2019-099769	A	24.06.2019	(ファミリーなし)			
JP	2006-036920	A	09.02.2006	US	2008/0287594	A1	
				全文			
				WO	2006/011402	A1	
				EP	1772488	A1	
				CA	2572850	A1	
				CN	1989200	A	
				KR	10-2007-0046105	A	
JP	2014-208784	A	06.11.2014	(ファミリーなし)			
JP	2017-095685	A	01.06.2017	US	2017/0114257	A1	
				全文			
				EP	3159387	A1	
				EP	3159388	A1	
				CA	2946026	A1	
				CN	106867428	A	
WO	2011/129080	A1	20.10.2011	US	2013/0108827	A1	
				全文			
				EP	2559747	A1	
				CN	102844396	A	
				KR	10-2013-0058667	A	
WO	2015/046378	A1	02.04.2015	TW	201520286	A	
JP	2015-105294	A	08.06.2015	(ファミリーなし)			