

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5928770号  
(P5928770)

(45) 発行日 平成28年6月1日(2016.6.1)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 75/06 (2006.01)  
 C O 8 L 69/00 (2006.01)  
 C O 8 L 23/00 (2006.01)  
 C O 8 L 61/28 (2006.01)  
 C O 8 K 5/3492 (2006.01)

C O 8 L 75/06  
 C O 8 L 69/00  
 C O 8 L 23/00  
 C O 8 L 61/28  
 C O 8 K 5/3492

請求項の数 11 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-216916 (P2011-216916)  
 (22) 出願日 平成23年9月30日(2011.9.30)  
 (65) 公開番号 特開2013-75995 (P2013-75995A)  
 (43) 公開日 平成25年4月25日(2013.4.25)  
 審査請求日 平成26年9月8日(2014.9.8)

(73) 特許権者 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目3番58号  
 (74) 代理人 100124970  
 弁理士 河野 通洋  
 (72) 発明者 栗山 ちさと  
 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  
 (72) 発明者 千代延 一彦  
 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  
 (72) 発明者 北田 満  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、ヒートシール剤、積層体、太陽電池モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

200～2000の重量平均分子量を有するポリカーボネートポリオール(A)が、親水性基及びポリエステル構造を有するウレタン樹脂(B)によって水性媒体(C)中に分散したものである樹脂組成物であって、前記ポリカーボネートポリオール(A)と前記ウレタン樹脂(B)とが、前記ウレタン樹脂(B)粒子中に一部または全部の前記ポリカーボネートポリオール(A)を内在した複合樹脂粒子(D)を形成するものであり、前記複合樹脂粒子(D)を構成する前記ポリカーボネートポリオール(A)と前記ウレタン樹脂(B)との質量割合〔前記ポリカーボネートポリオール(A)/前記ウレタン樹脂(B)〕が、5/95～20/80の範囲であることを特徴とする樹脂組成物。

10

【請求項2】

前記複合樹脂粒子(D)が、前記ウレタン樹脂(B)から構成されるシェル層と、前記ポリカーボネートポリオール(A)から構成されるコア層とから構成されるコア・シェル型複合樹脂粒子である、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

前記ポリカーボネートポリオール(A)が、脂肪族または脂環族ジオール(a1)と炭酸エステルとを反応して得られるものである、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

更にポリオレフィン樹脂(E)を含有するものである、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項5】

20

更に、架橋剤（Ｆ）を含有するものである、請求項１または４に記載の樹脂組成物。

【請求項６】

前記架橋剤（Ｆ）が、メラミン系架橋剤を含むものである、請求項５に記載の樹脂組成物。

【請求項７】

極性基材（Ｉ）と非極性基材（ＩＩ）との接着に使用する、請求項１、４または５に記載の樹脂組成物からなるヒートシール剤。

【請求項８】

太陽電池とバックシート層との固定用に使用する、請求項７に記載のヒートシール剤。

【請求項９】

極性基材（Ｉ）の表面に、請求項７記載のヒートシール剤からなるヒートシール層を有し、前記ヒートシール層上に非極性基材（ＩＩ）を有することを特徴とする積層体。

【請求項１０】

太陽電池を構成する受光面に対して反対側の、エチレン・酢酸ビニル共重合体からなる面上に、請求項８に記載のヒートシール剤からなるヒートシール層を有し、該ヒートシール層上に、ポリエチレンテレフタレートまたはポリプロピレンからなるバックシート層を有することを特徴とする太陽電池モジュール。

【請求項１１】

極性基材（Ｉ）の表面に、２００～２０００の重量平均分子量を有するポリカーボネートポリオール（Ａ）が、親水性基及びポリエステル構造を有するウレタン樹脂（Ｂ）によって水性媒体（Ｃ）中に分散したものである樹脂組成物であって、前記ポリカーボネートポリオール（Ａ）と前記ウレタン樹脂（Ｂ）とが、前記ウレタン樹脂（Ｂ）粒子中に一部または全部の前記ポリカーボネートポリオール（Ａ）を内在した複合樹脂粒子（Ｄ）を形成するものであり、

前記複合樹脂粒子（Ｄ）を構成する前記ポリカーボネートポリオール（Ａ）と前記ウレタン樹脂（Ｂ）との質量割合〔前記ポリカーボネートポリオール（Ａ）／前記ウレタン樹脂（Ｂ）〕が、５／９５～２０／８０の範囲である樹脂組成物を塗布し乾燥することで形成されるヒートシール層を設け、前記ヒートシール層表面に非極性基材（ＩＩ）を載置し、次いで８０～１８０で加熱することによって得られる積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、例えば太陽電池モジュールのバックシート層の接着をはじめ、様々な部材、特に極性部材と被極性部材との接着に使用可能なヒートシール剤等に使用できる樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

ポリエステルフィルムは、電気絶縁性、透明性、寸法安定性及び強靱性等に優れることから、絶縁材料、製図、写真用フィルム、磁気テープ、金属蒸着フィルム、各種包装材料、太陽電池用部材等の幅広い分野で使用されている。

【０００３】

しかしながら、ポリエステルフィルムの表面は、一般にインクやコーティング剤等の接着性に乏しいため、前記ポリエステルフィルム表面に印刷や、コーティング剤または接着剤の塗布、金属蒸着を試みても、前記印刷画像や塗膜等が容易に剥離するという問題があった。

【０００４】

前記ポリエステルフィルムに対する良好な密着性を備えた樹脂組成物としては、例えば水分散性ポリウレタン樹脂（Ａ）と疎水性ポリエステルポリオール（Ｂ－１）及び／又は疎水性ポリエーテルポリオール（Ｂ－２）とを含有する樹脂粒子が水に分散してなる水分散液（Ｃ）と、水酸基と反応し得る架橋剤（Ｄ）とからなり、

10

20

30

40

50

前記水分散性ポリウレタン樹脂（Ａ）が、芳香族ジカルボン酸を主成分とするジカルボン酸とポリオールとを縮合させて得られたポリエステルポリオール（ａ－１）及びポリイソシアネートを必須成分として反応させて得られ、芳香族環式構造単位を１５～３５重量％含有するものであり、前記疎水性ポリエステルポリオール（Ｂ－１）及び／又は疎水性ポリエーテルポリオール（Ｂ－２）が、常温で液状であり、芳香族環式構造単位を２０～５０重量％含有することを特徴とする水性コーティング剤が知られている（例えば特許文献１参照。）。

【０００５】

しかし、前記水性コーティング剤をポリエステルフィルム表面に塗布し塗膜を形成した積層体は、熱や水などに晒された際に、前記塗膜の劣化を引き起こしたり、それに起因して前記ポリエステルフィルムの著しい劣化を引き起こす場合があった。

10

【０００６】

ところで、前記太陽電池モジュール等の製造場面では、エチレン－酢酸ビニル樹脂等の表面極性の低い基材（非極性基材）に、ガラスやポリエチレンテレフタレート基材等の極性基材を接着する場合がある。このように表面特性の相反する基材を接着することは、技術的に非常に困難である一方、産業界からはそれらを満足しうる接着剤の開発が求められている。

【０００７】

しかし、前記特許文献１で挙げた接着剤では、依然として前記要求を満足することができず、前記エチレン－酢酸ビニル樹脂基材等の表面と接着剤層との界面で容易に剥離したり、ポリエチレンテレフタレート基材が熱や水等に晒されることに起因した劣化を引き起こす場合があった。

20

【０００８】

ところで、前記したような接着剤を用いて基材の貼り合わせを行う場合、通常、貼り合わせを行う直前にいずれか一方の基材表面に接着剤を塗布し、次いで該接着剤層が完全に硬化する前の、タック感がある接着剤層表面に、他方の基材を積層し、硬化させる場合が多い。

【０００９】

しかし、かかる方法は、基材の貼り合わせを行う現場において接着剤を塗工したり、該接着剤中に含まれる溶媒を除去する等の作業を行う必要があるため、前記複合部材の生産効率を著しく低下させる場合があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００５－１５４７２１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明が解決しようとする課題は、例えばポリエステルフィルム等に対する密着性に優れ、かつ、熱や水（湿気）等に晒された場合であっても、前記ポリエステルフィルムの劣化を誘引することのない接着剤層やヒートシール層、塗膜を形成することの可能な樹脂組成物を提供することである。

40

【００１２】

また、本発明が解決しようとする第二の課題は、例えば極性基材と非極性基材とのいずれの基材に対しても優れた密着性を有し、かつ、熱や水（湿気）等に晒された場合であっても、前記ポリエステルフィルム等の極性基材の劣化を誘引することのない接着剤層やヒートシール層、塗膜を形成することの可能な樹脂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】

【００１３】

本発明者等は前記課題を解決すべく検討した結果、特定のポリカーボネートポリオール

50

(A)が、特定のウレタン樹脂(B)によって水性媒体(C)中に分散した樹脂組成物であれば、前記課題を解決できることを見出した。

【0014】

すなわち、本発明は、200～2000の重量平均分子量を有するポリカーボネートポリオール(A)が、親水性基及びポリエステル構造を有するウレタン樹脂(B)によって水性媒体(C)中に分散したものである樹脂組成物であって、前記ポリカーボネートポリオール(A)と前記ウレタン樹脂(B)とが、前記ウレタン樹脂(B)粒子中に一部または全部の前記ポリカーボネートポリオール(A)を内在した複合樹脂粒子(D)を形成するものであり、

前記複合樹脂粒子(D)を構成する前記ポリカーボネートポリオール(A)と前記ウレタン樹脂(B)との質量割合〔前記ポリカーボネートポリオール(A)／前記ウレタン樹脂(B)〕が、5／95～20／80の範囲であることを特徴とする樹脂組成物に関するものである。

10

【0015】

また、本発明は、200～2000の重量平均分子量を有するポリカーボネートポリオール(A)が、親水性基及びポリエステル構造を有するウレタン樹脂(B)によって水性媒体(C)中に分散し、更にポリオレフィン樹脂(E)や架橋剤(F)を含有する樹脂組成物及びヒートシール剤に関するものである。

【0016】

また、本発明は、極性基材(I)の表面に、前記ヒートシール剤を塗布し乾燥することによって形成されるヒートシール層を設け、前記ヒートシール層表面に非極性基材(II)を載置し、次いで80～180で加熱することによって得られる積層体に関するものである。

20

【0017】

また、本発明は、太陽電池を構成する受光面に対して反対側の、エチレン-酢酸ビニル共重合体からなる面上に、前記ヒートシール剤からなるヒートシール層を有し、該ヒートシール層上に、ポリエチレンテレフタレートまたはポリプロピレンからなるバックシート層を有することを特徴とする太陽電池モジュールに関するものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明の樹脂組成物は、例えばポリエステルフィルム等に対する密着性に優れ、かつ、熱や水(湿気)等に晒された場合であっても、加水分解に起因する樹脂層の劣化や、前記ポリエステルフィルムの劣化を防止できることから、もっぱら接着剤やヒートシール剤、コーティング剤に使用できる。

30

【0019】

また、本発明の樹脂組成物は、更にポリオレフィン系樹脂と組み合わせ使用することによって、産業界において幅広く使用されているエチレン-酢酸ビニル樹脂やポリオレフィン系樹脂と、ポリエチレンテレフタレート等からなる基材との優れた密着性を付与できることから、例えば各種非極性基材や極性基材の貼りあわせるためのヒートシール剤に使用することができる。

40

【0020】

また、本発明のヒートシール剤は、各種基材を積層して得られる積層体(複合部材)、特に、太陽電池モジュールの生産効率を著しく向上することも可能である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の樹脂組成物は、200～2000の重量平均分子量を有するポリカーボネートポリオール(A)が、親水性基及びポリエステル構造を有するウレタン樹脂(B)によって水性媒体(C)中に分散したものである。

【0022】

ここで、前記ポリカーボネートポリオール(A)と前記ウレタン樹脂(B)とは、それ

50

ぞれ別々に独立して樹脂粒子を形成し水性媒体（D）中に分散した状態で存在するものではなく、前記ポリカーボネートポリオール（A）が、前記ウレタン樹脂（B）によって水性媒体（C）中に分散された状態で存在する。具体的には、前記ウレタン樹脂（B）粒子中に、前記ポリカーボネートポリオール（A）の一部または全部が内在し複合樹脂粒子（D）を形成したものである。

【0023】

前記複合樹脂粒子（D）としては、一部または全部の前記ポリカーボネートポリオール（A）が前記ウレタン樹脂（B）粒子内部に、単一または複数の粒子状に分散したものであることが好ましく、前記ポリカーボネートポリオール（A）がコア層を形成し、前記ウレタン樹脂（B）がシェル層を形成した、いわゆるコア・シェル型のものであることが好ましい。

10

【0024】

なお、前記複合樹脂粒子（D）は、前記ポリカーボネートポリオール（A）の全部が前記ウレタン樹脂（B）粒子内に存在するものが好ましいが、必須ではなく、本発明の効果を損なわない範囲で、前記ポリカーボネートポリオール（A）の一部が前記複合樹脂粒子（D）の最外部に存在してもよい。前記ポリカーボネートポリオール（A）の全量の概ね0.1質量%～30質量%程度のものが前記複合樹脂粒子（D）の最外部に存在してもよい。

【0025】

一方、前記ポリカーボネートポリオール（A）と前記ウレタン樹脂（B）とが複合樹脂粒子（D）を形成せず、それぞれ別々に独立して水性媒体（C）中に分散した樹脂組成物は、ポリエステルフィルム中のオリゴマー成分を誘引しやすいため、該ポリエステルフィルムを熱や水に晒した場合に、該ポリエステルフィルムの著しい劣化を引き起こす場合がある。

20

【0026】

また、前記複合樹脂粒子（D）としては、前記ポリカーボネートポリオール（A）と前記ウレタン樹脂（B）とが化学的に結合していないものであることが好ましい。前記化学的な結合とは、前記ポリカーボネートポリオール（A）と前記ウレタン樹脂（B）とのウレタン結合等の共有結合を指す。前記ポリカーボネートポリオール（A）と前記ウレタン樹脂（B）とが共有結合することなく形成された複合樹脂粒子（D）を使用することが、ポリエステルフィルムが熱や水に晒された場合であっても、該ポリエステルフィルムの劣化を防止することができるため好ましい。また、前記複合樹脂粒子（D）を使用することによって、極性基材及び非極性基材に対する密着性の向上を図ることもできるため好ましい。

30

【0027】

また、前記複合樹脂粒子（D）は、樹脂組成物の良好な保存安定性を維持する観点から、10nm～350nmの範囲の平均粒子径を有するものであることが好ましい。なお、前記平均粒子径とは、粒度分布計（大塚電子（株）製PHOTAL PERIII）方法で測定した値である。

【0028】

40

前記ポリカーボネートポリオール（A）と前記ウレタン樹脂（B）との質量割合 $[(A)/(B)]$ は、本発明の樹脂組成物の製造のしやすさの向上と、ポリエステルフィルム中のオリゴマー成分の誘引を防止し、その結果、該ポリエステルフィルムが熱や水に晒された場合であっても、該ポリエステルフィルムの劣化を防止する観点から、5/95～20/80の範囲であることが好ましく、10/90～20/80であることがより好ましい。

【0029】

また、本発明の樹脂組成物は、前記樹脂組成物の全量に対して、前記ポリカーボネートポリオール（A）と前記ウレタン樹脂（B）とを合計10質量%～50質量%含むものであることが、前記ポリカーボネートポリオール（A）を前記ウレタン樹脂（B）によって

50

安定的に複合樹脂粒子(D)を形成し、経時的に複合樹脂粒子(D)を解くことのない水分散安定性に優れた樹脂組成物を得るうえで好ましく、15質量%~40質量%であることがより好ましい。

【0030】

はじめに、前記ポリカーボネートポリオール(A)について説明する。

本発明で使用するポリカーボネートポリオール(A)は、ポリエステルフィルムが熱や水や水蒸気に晒された場合であってもポリエステルの劣化防止や該フィルムに対する密着性を向上するうえで使用することが必須である。前記ポリカーボネートポリオール(A)は、分子中にカーボネート構造を有するポリオールであって、水酸基を2以上有するものである。

10

【0031】

ここで、前記ポリカーボネートポリオール(A)の代わりにポリエーテルポリオールを用いて得られた樹脂組成物では、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルムに対する密着性の著しい低下を引き起こす場合がある。また、前記ポリカーボネートポリオール(A)の代わりにポリエステルポリオールを用いて得られた樹脂組成物は、水や水蒸気等に晒された場合に、それらの著しい加水分解を引き起こす場合がある。

【0032】

また、本発明では、単にポリカーボネートポリオールを使用すれば良いというものではなく、200~2000の重量平均分子量を有するものを使用することが、ポリエステルフィルムに対する密着性に優れ、かつ、ポリエステルフィルムが熱や水に晒された場合であつても、該ポリエステルの劣化を防止するうえで必須である。

20

【0033】

ここで、前記ポリカーボネートポリオール(A)の代わりに、150の重量平均分子量を有するポリカーボネートポリオールを用いて得られた樹脂組成物では、前記樹脂組成物を用いてヒートシール層等の樹脂層を形成した際に、前記ポリカーボネートポリオールが複合樹脂粒子(D)を形成しにくくその結果、造膜性の低下や密着性の低下やポリエステルフィルムの劣化を引き起こす場合がある。

【0034】

また、前記ポリカーボネートポリオール(A)の代わりに2500の重量平均分子量を有するポリカーボネートポリオールを用いる場合には、前記ポリカーボネートポリオール(A)を前記ウレタン樹脂(B)によって水性媒体(C)中に分散させ複合樹脂粒子(D)を形成することが困難となり、やはり造膜性の低下やポリエステルの劣化を引き起こす場合がある。

30

【0035】

前記ポリカーボネートポリオール(A)としては、ポリエステルの劣化を防止する観点から、200~2000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、400~2000の比較的低分子量のものを使用することが好ましい。

【0036】

前記ポリカーボネートポリオール(A)としては、例えば炭酸エステルと、低分子量のポリオール、好ましくは直鎖脂肪族ジオール(a1)とを反応させて得られるものを使用することができる。

40

【0037】

前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネートや、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使用することができる。

【0038】

前記炭酸エステルと反応しうる低分子量のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ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、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-

50

ペンタンジオール、1, 5 - ヘキサジオール、2, 5 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール - A、ビスフェノール - F、4, 4' - ビフェノール等の比較的 low 分子量のジヒドロキシ化合物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールや、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラク톤等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

【0039】

10

前記ポリカーボネートポリオール (A) としては、その一部または全部が前記ウレタン樹脂 (B) 粒子中に内在し複合樹脂粒子 (D) を形成するうえで、疎水性のポリカーボネートポリオールであることが好ましい。具体的には、アニオン性基やカチオン性基等の親水性基を有さないことが好ましい。

【0040】

次に、本発明で使用するウレタン樹脂 (B) について説明する。

本発明では、ウレタン樹脂として親水性基及びポリエステル構造を有するウレタン樹脂 (B) を使用する。

【0041】

前記ウレタン樹脂 (B) の重量平均分子量は、ポリエチレンテレフタレート等からなるポリエステルフィルムの、熱や水等の影響による劣化を防止する観点から、5000 ~ 200000 のものを使用することが好ましく、30000 ~ 100000 がより好ましい。

20

【0042】

また、本発明では、親水性基とともにポリエステル構造を有するウレタン樹脂 (B) を使用することが、ポリエステルフィルムに対する本発明の樹脂組成物の密着性を向上するうえで必須である。

【0043】

前記ポリエステル構造は、エステル結合を有する脂肪族、脂環族または芳香族構造からなるものである。前記ポリエステル構造は、ウレタン樹脂 (B) の製造に使用するポリオール (b1) 及びポリイソシアネート (b2) のうち、前記ポリオール (b1) 由来の構造であることが好ましい。

30

【0044】

ここで、前記ポリエステル構造の代わりに、ポリエーテル構造を有するウレタン樹脂を用いて得た樹脂組成物では、ポリエステルフィルムに対する本発明の樹脂組成物の密着性の低下を引き起こす場合がある。また、前記ポリエステル構造の代わりに、ポリカーボネート構造を有するウレタン樹脂を用いて得た樹脂組成物では、ポリエステルフィルムに対する本発明の樹脂組成物の密着性の低下を引き起こす場合がある。

【0045】

前記ポリエステル構造としては、ポリカルボン酸と低分子量ポリオールとをエステル化反応して得られるポリエステルポリオール由来の構造であることが好ましく、更に芳香族構造を有するものであることが、ポリエステルフィルムに対する本発明の樹脂組成物の密着性を向上するうえで好ましい。

40

【0046】

また、前記ウレタン樹脂 (B) は、水性媒体 (C) 中における分散安定性を付与するうえで親水性基を有する。

【0047】

前記親水性基としては、一般にアニオン性基やカチオン性基、ノニオン性基といわれるものを使用することができるが、なかでもアニオン性基やカチオン性基を使用することが好ましい。

50

## 【0048】

前記アニオン性基としては、例えばカルボキシル基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等を使用することができ、なかでも、一部または全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基を使用することが、良好な水分散性を維持するうえで好ましい。

## 【0049】

前記アニオン性基としてのカルボキシル基やスルホン酸基の中和に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミンや、モノエタノールアミン等のアルカノールアミンや、Na、K、Li、Ca等を含む金属塩基化合物等が挙げられるが、なかでも、水酸化カリウムやその水溶液を用いて中和することが、環境に配慮された製品を提供するうえで特に好ましい。

10

## 【0050】

また、前記カチオン性基としては、例えば3級アミノ基等を使用することができる。

前記3級アミノ基の一部又は全てを中和する際に使用することができる酸としては、例えば、蟻酸、酢酸等を使用することができる。また、前記3級アミノ基の一部又は全てを4級化する際に使用することができる4級化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸類を使用することができる。

## 【0051】

また、前記ノニオン性基としては、例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)基、及びポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を使用することができ、なかでもオキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレン基を使用することが、親水性をより一層向上させるうえで好ましい。

20

## 【0052】

前記親水性基は、前記ウレタン樹脂(B)全体に対して100mmol/kg~1200mmol/kg存在することが、より一層良好な水分散性を付与し、複合樹脂粒子(D)の微粒子化と、塗膜の平滑性(光沢)を向上するうえで好ましく、150mmol/kg~1000mmol/kgの範囲であることがより好ましい。

## 【0053】

また、本発明の樹脂組成物は、非極性基材及び極性基材に対する密着性をより一層向上することを目的として、後述する架橋剤(F)を使用する場合がある。前記架橋剤(F)を使用する場合、前記ウレタン樹脂(B)としては、前記架橋剤(F)の有する官能基と架橋反応しうる官能基[X]を有するものを使用することが好ましい。

30

## 【0054】

前記官能基[X]としては、前記親水性基として使用可能なカルボキシル基やカルボキシレート基等が挙げられる。前記カルボキシル基等は、水性媒体(C)中においてウレタン樹脂(B)の水分散安定性に寄与し、それらが架橋反応する際には、前記官能基[X]としても作用し、前記架橋剤(F)の一部架橋反応しうる。

## 【0055】

前記官能基[X]としてカルボキシル基等を使用する場合、前記ウレタン樹脂(B)としては、2~50の酸価を有するものであることが好ましく、5~40の酸価を有するものを使用することが、各種基材に対する密着性を向上するうえで好ましい。

40

## 【0056】

前記ウレタン樹脂(B)は、例えばポリオール(b1)とポリイソシアネート(b2)と、必要に応じて鎖伸長剤とを反応させることによって製造することができる。

## 【0057】

前記ポリオール(b1)としては、前記ウレタン樹脂(B)にポリエステル構造を付与する観点からポリエステルポリオールを使用し、かつ、前記ウレタン樹脂(B)に親水性基を付与する観点から親水性基含有ポリオールを使用する。

## 【0058】

50



前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られるものや、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

【0059】

前記低分子量のポリオールとしては、例えば概ね分子量が50～300程度である、エチレングリコールやプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール等の脂肪族ポリオールや、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族環式構造含有ポリオール、ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール化合物及びそれらのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族構造含有ポリオールを使用することができる。

10

【0060】

また、前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、及びそれらの無水物またはエステル形成性誘導体等を使用することができる。

【0061】

前記ポリエステルポリオールとして使用可能な芳香族構造含有ポリエステルポリオールは、例えば、前記低分子量のポリオール及びポリカルボン酸の組み合わせとして、いずれか一方または両方に芳香族構造を有するものを使用することによって製造することができる。

20

【0062】

具体的には、前記芳香族構造含有ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコールやジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等の脂肪族ポリオールと、テレフタル酸やイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ポリカルボン酸とを組み合わせ反応させることによって得られるものを使用することが好ましい。また、ビスフェノールA等の芳香族構造含有ポリオールと前記脂肪族ポリカルボン酸とを反応させることによって製造することができる。

【0063】

前記芳香族構造含有ポリエステルポリオールとしては、特に極性基材に対する密着性を向上する観点から、前記芳香族構造含有ポリエステルポリオールの全量に対して300mmol/Kg～10000mmol/Kgの範囲の芳香族環構造を有するものを使用することが、優れた耐湿熱性を損なうことなく、ポリエチレンテレフタレート基材をはじめとする表面極性の高い極性基材に対する密着性を向上するうえで好ましい。

30

【0064】

前記ポリエステルポリオールとしては、200～5000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。なかでも前記芳香族構造含有ポリエステルポリオールとしては、優れた耐湿熱性を損なうことなく、ポリエチレンテレフタレート基材をはじめとする表面極性の高い極性基材に対する密着性を向上するうえで250～3000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましい。

40

【0065】

また、前記親水性基含有ポリオールとしては、例えば前記したポリエステルポリオール以外のアニオン性基含有ポリオール、カチオン性基含有ポリオール、及びノニオン性基含有ポリオールを使用することができる。なかでも、アニオン性基含有ポリオールまたはカチオン性基含有ポリオールを使用することが好ましく、アニオン性基含有ポリオールを使用することがより好ましい。

【0066】

前記アニオン性基含有ポリオールとしては、例えばカルボキシル基含有ポリオールや、スルホン酸基含有ポリオールを使用することができる。

【0067】

50

前記カルボキシル基含有ポリオールとしては、例えば 2, 2' - ジメチロールプロピオン酸、2, 2' - ジメチロールブタン酸、2, 2' - ジメチロール酪酸、2, 2' - ジメチロール吉草酸や、それらとジカルボン酸とを反応して得られるカルボキシル基含有ポリエステルポリオール等を使用することができる。なかでも 2, 2' - ジメチロールプロピオン酸を使用することが好ましい。

【0068】

前記カルボキシル基含有ポリオールは、前記ウレタン樹脂 (B) の酸価が 10 ~ 70 となる範囲で使用する事が好ましく、10 ~ 50 となる範囲で使用する事がより好ましい。なお、本発明で言う酸価は、前記ウレタン樹脂 (B) の製造に使用したカルボキシル基含有ポリオール等の酸基含有化合物の使用量に基づいて算出した理論値である。

10

【0069】

前記アニオン性基は、それらの一部または全部が塩基性化合物等によって中和されていることが、良好な水分散性を発現するうえで好ましい。

【0070】

前記アニオン性基を中和する際に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の沸点が 200 以上の有機アミンや、NaOH、KOH、LiOH 等を含む金属水酸化物等を使用することができる。前記塩基性化合物は、得られるコーティング剤の水分散安定性を向上させる観点から、塩基性化合物 / アニオン性基 = 0.5 ~ 3.0 (モル比) となる範囲で使用する事が好ましく、0.5 ~ 2.0 (モル比) となる範囲で使用する事がより好ましい。

20

【0071】

また、前記カチオン性基含有ポリオールとしては、例えば 3 級アミノ基含有ポリオールを使用することができ、具体的には N - メチル - ジエタノールアミンや、1 分子中にエポキシを 2 個有する化合物と 2 級アミンとを反応させて得られるポリオールなどを使用することができる。

【0072】

前記カチオン性基は、その一部または全部が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、アジピン酸等の酸性化合物で中和されていることが好ましい。

【0073】

30

また、前記カチオン性基としての 3 級アミノ基は、その一部または全部が 4 級化されていることが好ましい。前記 4 級化剤としては、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸、メチルクロライド、エチルクロライド等を使用することができ、ジメチル硫酸を使用することが好ましい。

【0074】

また、前記ノニオン性基含有ポリオールとしては、エチレンオキサイド由来の構造単位を有するポリアルキレングリコール等を使用することができる。

【0075】

前記親水性基含有ポリオールは、前記ウレタン樹脂 (B) の製造に使用するポリオール (b1) の全量に対して、0.3 質量% ~ 10.0 質量% の範囲で使用する事が好ましい。

40

【0076】

また、前記ポリオール (b1) としては、前記したポリオールの他に、必要に応じてその他のポリオールを使用することができる。

【0077】

前記その他のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 4 - シクロヘキサンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール等の比較的低分子量のポリオールを使用することができる。

50

## 【 0 0 7 8 】

前記ポリオール（b 1）と反応しうるポリイソシアネート（b 2）としては、例えば 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' - 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、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、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などの芳香族ポリイソシアネートや、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、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などの脂肪族ポリイソシアネート、シクロヘキサレ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、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族環式構造含有ポリイソシアネートを使用することができる。

10

## 【 0 0 7 9 】

前記ウレタン樹脂（B）は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオール（b 1）と前記ポリイソシアネート（b 2）とを反応させることでウレタン樹脂を製造し、次いで、前記ウレタン樹脂中に親水性基がある場合には、該親水性基の一部または全部を必要に応じて中和したものを、水性媒体（C）中に混合し水性化することによって製造することができる。なお、必要に応じて鎖伸長剤を使用する場合には、前記水性化の際に、水性媒体（C）とともに混合することによって、鎖伸長されたウレタン樹脂（B）を製造することができる。

## 【 0 0 8 0 】

前記ポリオール（b 1）とポリイソシアネート（b 2）との反応は、例えば、前記ポリオール（b 1）が有する水酸基に対する、前記ポリイソシアネート（b 2）が有するイソシアネート基の当量割合が、0.8 ~ 2.5 の範囲で行うことが好ましく、0.9 ~ 1.5 の範囲で行うことがより好ましい。

20

## 【 0 0 8 1 】

また、前記ウレタン樹脂（B）を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等のアミド類を、単独で使用または2種以上を使用することができる。

## 【 0 0 8 2 】

前記ウレタン樹脂（B）を製造する際に使用できる鎖伸長剤としては、ポリアミンや、その他活性水素原子含有化合物等を使用することができる。

30

## 【 0 0 8 3 】

前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 2 - プロパンジアミン、1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジアミン、1, 4 - シクロヘキサンジアミン等のジアミン類、N - ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、N - ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、N - ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、N - エチルアミノエチルアミン、N - メチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ヒドラジン、N, N' - ジメチルヒドラジン、1, 6 - ヘキサメチレンビスヒドラジン、コハク酸ジヒドラジッド、アジピン酸ジヒドラジッド、グルタル酸ジヒドラジッド、セバシン酸ジヒドラジッド、イソフタル酸ジヒドラジッド、 - セミカルバジッドプロピオン酸ヒドラジッド、3 - セミカルバジッド - プロピル - カルバジン酸エステル、セミカルバジッド - 3 - セミカルバジッドメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサンを使用することができる。

40

## 【 0 0 8 4 】

前記その他活性水素含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカ

50

ロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール類；ビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ハイドロキノン等のフェノール類、及び水等を、本発明の樹脂組成物の保存安定性が低下しない範囲内で単独で使用または2種以上を併用することができる。

【0085】

また、前記方法で製造したウレタン樹脂(B)の水性化は、例えば、前記ポリオール(b1)とポリイソシアネート(b2)とを反応させて得られた水性ウレタン樹脂の親水性基の一部又は全てを中和又は4級化した後、水を投入して水分散させる方法によって行うことができる。その際、必要に応じて乳化剤を使用してもよい。また、水溶解や水分散の際には、必要に応じてホモジナイザー等の機械を使用してもよい。

10

【0086】

前記乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体等のノニオン系乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等のカチオン系乳化剤が挙げられる。なかでも本発明のコーティング剤の優れた保存安定性を維持する観点から、基本的にアニオン性又はノニオン性の乳化剤を使用することが好ましい。

20

【0087】

前記で得られたウレタン樹脂(B)は、分子末端にイソシアネート基ではなく、水酸基を有するものを使用することが好ましい。また、前記ウレタン樹脂の分子末端に存在するイソシアネート基が、メタノールやエタノール等によって封止されているものも、好適に使用することができる。これにより、前記ウレタン樹脂(B)と前記ポリカーボネートポリオール(A)とが反応し共有結合を形成することを抑制することができる。

【0088】

30

前記方法で得られたウレタン樹脂(B)が水性媒体(C)中に分散したウレタン樹脂(B)水分散体は、前記ウレタン樹脂(B)を、該水分散体の全量に対して10質量%~50質量%の範囲で含むものであることが、本発明の樹脂組成物の調製のしやすさを向上するとともに、優れた耐湿熱性を付与するうえで好ましい。

【0089】

前記ポリカーボネートポリオール(A)と前記ウレタン樹脂(B)を用い、前記ウレタン樹脂(B)粒子中に一部または全部の前記ポリカーボネートポリオール(A)を内在した複合樹脂粒子(D)を形成する方法としては、例えば、ウレタン樹脂(B)の有機溶剤溶液と、前記ポリカーボネートポリオール(A)とを混合した後、前記ウレタン樹脂(B)中の親水性基を必要に応じて中和し、水性媒体(C)と混合し、必要に応じて脱溶剤する方法によって製造することができる。

40

【0090】

前記ウレタン樹脂(B)は、前記のとおり、イソシアネート基が残存しないことが好ましいが、イソシアネート基が残存するウレタン樹脂を使用する場合には、前記ウレタン樹脂とポリカーボネートポリオール(A)との反応を抑制するうえで、60以下の温度でそれらを混合、乳化分散等することが好ましい。

【0091】

以上の方法により、前記ウレタン樹脂(B)から構成されるシェル層と、前記ポリカーボネートポリオール(A)から構成されるコア層とから構成されるコア・シェル型複合樹脂粒子が、水性媒体(C)中に分散等した樹脂組成物を得ることができる。

50

## 【 0 0 9 2 】

次に、本発明で使用する水性媒体（C）について説明する。

本発明で使用する水性媒体（C）として、例えば、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-及びイソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

10

## 【 0 0 9 3 】

前記水性媒体（C）は、本発明の樹脂組成物の全量に対して、30質量％～90質量％の範囲で含まれることが、前記ポリカーボネートポリオール（A）を前記ウレタン樹脂（B）によって安定的に複合樹脂粒子（D）を形成し、水分散安定性に優れた樹脂組成物を得るうえで好ましい。

## 【 0 0 9 4 】

次に、本発明で使用可能な架橋剤（F）について説明する。

本発明では、前記架橋剤（F）として、メラミン系架橋剤やエポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤等を使用することができる。特に、メラミン系架橋剤を必須とし、エポキシ系架橋剤とを組み合わせ使用し、前記ポリカーボネートポリオール（A）中の水酸基とメラミン系架橋剤とを反応させることによって、ポリエステルフィルムに対する密着性の向上と、ポリエステルフィルムの劣化防止とを、より一層図ることができるため好ましい。

20

## 【 0 0 9 5 】

前記メラミン系架橋剤としては、例えばメラミン、メラミンとホルムアルデヒドを縮合して得られるアミノ基含有メチロールメラミン、イミノ基含有メチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン等のメチロールメラミン誘導体、メチロール化メラミン誘導体に、メチルアルコールやブチルアルコール等の低級アルコールを反応させて部分的あるいは完全にエーテル化した部分または完全アルキル化メチロールメラミン、イミノ基含有部分または完全アルキル化メチロールメラミン、アミノ基含有部分または完全アルキル化メチロールメラミン等のアルキル化メチロールメラミン等からなる群より選ばれる1種以上を使用することができる。

30

## 【 0 0 9 6 】

前記エポキシ系架橋剤としては、例えばビスフェノールAエピクロロヒドリン型のエポキシ系樹脂、エチレングリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジルアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N'-ジアミングリシジルアミノメチル)シクロヘキサンや、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等の加水分解性シリル基含有エポキシ系架橋剤を使用することができる。

40

## 【 0 0 9 7 】

なかでも前記加水分解性シリル基含有エポキシ系架橋剤を使用することが、熱や水（湿気）等の影響によるヒートシール層の劣化を防止し、各種基材に対する密着性の低下を防止するうえでより好ましく、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルト

50

リメトキシシラン及び 2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチルトリエトキシシランからなる群より選ばれる 1 種以上を使用することがより好ましい。

【 0 0 9 8 】

前記 ( ブロック ) イソシアネート系架橋剤としては、例えばトリレンジイソシアネート、クロルフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラ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、ジフェニルメタンジイソシアネート、水添されたジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネートモノマーや、それらをトリメチロールプロパンなどの 2 価以上のアルコール化合物等に付加反応させたイソシアネート化合物ないしイソシアヌレート化合物、ビュレット型化合物等を使用することができる。

10

【 0 0 9 9 】

前記架橋剤 ( F ) は、前記ポリカーボネートポリオール ( A ) が前記ウレタン樹脂 ( B ) によって水性媒体 ( C ) 中に分散した樹脂組成物と混合し使用することができる。前記架橋剤 ( F ) は、メラミン系架橋剤やエポキシ系架橋剤やイソシアネート系架橋剤が予め混合されていてもよく、それらを別々に、混合等してもよい。

【 0 1 0 0 】

本発明の樹脂組成物を、エチレン - 酢酸ビニル樹脂基材等の非極性基材と、ガラスやポリエチレンテレフタレート基材等の極性基材との貼り合わせに使用する場合には、更にポリオレフィン樹脂 ( E ) を組み合わせ使用することが、表面特性の相反する基材のいずれに対しても優れた密着性を付与できるため好ましい。

20

【 0 1 0 1 】

前記ポリオレフィン樹脂 ( E ) としては、例えばエチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン等のホモポリマーやコポリマー等を使用することができ、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、エチレン - プロピレン共重合体、天然ゴム、合成イソプロピレンゴム、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等を使用することができる。前記ポリオレフィン樹脂 ( E ) がコポリマーである場合には、ランダムコポリマーであってもブロックコポリマーであってもよい。

【 0 1 0 2 】

また、前記非極性基材及び極性基材に対する密着性をより一層向上することを目的として前記架橋剤 ( F ) を使用する場合、前記ポリオレフィン樹脂 ( E ) としては、前記架橋剤 ( F ) の有する官能基と架橋反応しうる官能基 [ X ] を有するものを使用することができる。

30

【 0 1 0 3 】

前記官能基 [ X ] としては、前記ウレタン樹脂 ( B ) の有する官能基 [ X ] と同様に例えばカルボキシル基等が挙げられ、なかでもカルボキシル基であることが好ましい。なお、前記官能基 [ X ] は、ポリオレフィン樹脂 ( E ) の有する親水性基と同様の官能基であってもよい。具体的には、前記親水性基としてアニオン性基であるカルボキシル基やカルボキシレート基を使用した場合、前記カルボキシル基等は、架橋反応の際に前記官能基 [ X ] として作用してもよい。

40

【 0 1 0 4 】

前記官能基 [ X ] としてのカルボキシル基を有するポリオレフィン樹脂 ( E ) としては、上記で例示したポリオレフィン樹脂と不飽和カルボン酸と反応させて得られたものや、ビニル単量体と反応させて得られたものや、塩素化したもの等の、いわゆる変性ポリオレフィン系樹脂を使用することが好ましい。

【 0 1 0 5 】

前記官能基 [ X ] としての、例えばカルボキシル基は、ポリオレフィン樹脂と、無水マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸とを反応させることによって、ポリオレフィン樹脂 ( E ) に導入することができる。

【 0 1 0 6 】

50

前記不飽和ジカルボン酸としては、たとえばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、およびこれらの無水物、不飽和ジカルボン酸エステル類（マレイン酸ブチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ブチル等）が挙げられ、これら１種以上を用いることができる。このうち好ましいのは、無水マレイン酸である。

【０１０７】

前記ポリオレフィン樹脂の変性は、例えば、前記したようなポリオレフィン樹脂とマレイン酸等の不飽和ジカルボン酸等とを加熱等し反応させることによって行うことができる。

【０１０８】

前記不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィン樹脂（Ｅ）は、５～２５０の範囲の酸価を有するものであることが、前記ポリエステルフィルムの劣化を防止でき、かつ、極性基材及び非極性基材のいずれに対しても優れた密着性を付与できるため好ましい。

10

【０１０９】

また、前記ポリオレフィン樹脂（Ｅ）としては、前記ポリエステルフィルムの劣化を防止でき、かつ、極性基材及び非極性基材のいずれに対しても優れた密着性を付与するうえで２０００～５０００の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましい。なお、前記重量平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定された値を指す。

【０１１０】

前記ポリオレフィン樹脂（Ｅ）を使用する場合、前記方法で得た樹脂組成物と、前記ポリオレフィン樹脂（Ｅ）またはその水分散体とを混合し、攪拌等することによって製造することができる。

20

【０１１１】

その際、前記複合樹脂粒子（Ｄ）と、前記ポリオレフィン樹脂（Ｅ）とは、前記水性媒体（Ｃ）中にそれぞれ独立して分散または溶解することが好ましいが、それらの一部が結合し樹脂粒子を形成しても、いわゆるコア・シェル型の複合樹脂粒子を形成していてもよい。しかし、本発明では、前記複合樹脂粒子（Ｄ）と、前記ポリオレフィン樹脂（Ｅ）とが、それぞれ独立して前記水性媒体（Ｃ）中に分散し存在することが、前記ポリエステルフィルムの劣化を防止でき、かつ、極性基材及び非極性基材のいずれに対しても優れた密着性を付与できるため好ましい。

30

【０１１２】

前記ポリオレフィン樹脂（Ｅ）は、複合樹脂粒子（Ｄ）の全量に対して、２０／８０～７０／３０の範囲で使用することが、優れた耐湿熱性と、非極性基材及び極性基材に対する優れた密着力とを両立するうえで好ましい。

【０１１３】

前記方法で得られた本発明の樹脂組成物は、前記した成分のほかに、必要に応じてその他の添加剤等を含有していても良い。

【０１１４】

前記添加剤としては、例えば酸化防止剤、耐光剤、可塑剤、造膜助剤、レベリング剤、発泡剤、増粘剤、着色剤、難燃剤、他の水性樹脂、各種フィラー等を、本発明の効果を損なわない範囲で使用することができる。

40

【０１１５】

また、前記添加剤としては、本発明の樹脂組成物の分散安定性をより一層向上する観点から、例えば界面活性剤を使用することができる。しかし、界面活性剤は、得られる被膜の密着性や耐水性を低下する場合があることから、複合樹脂粒子（Ｄ）及びポリオレフィン樹脂（Ｆ）の合計１００質量部に対して、２０質量部以下の範囲で使用することが好ましく、できるだけ使用しないことが好ましい。

【０１１６】

本発明の樹脂組成物は、基材に対する優れた密着性と耐湿熱性に優れた硬化物層を形成できることから、各種基材の表面を被覆するコーティング剤や接着剤、ヒートシール剤等

50

に使用することができる。とりわけ、本発明の樹脂組成物は、極性基材と非極性基材のいずれに対しても優れた密着力を有することから、極性基材と非極性基材との接着剤やヒートシール剤に好適に使用することができる。

【0117】

本発明のヒートシール剤を用いて被膜や接着剤層を形成可能な基材としては、例えば各種プラスチックやそのフィルム、金属、ガラス、紙、木材等が挙げられる。具体的には、極性基材としてはポリエチレンテレフタレート基材等が挙げられる。また、非極性基材としては、例えばエチレン-酢酸ビニル樹脂基材やポリプロピレン基材、ポリフッ化ビニル樹脂、エチレンビニルアルコール共重合樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリブチラル樹脂等があげられる。

10

【0118】

また、本発明のヒートシール剤は、一方の基材表面に塗布し乾燥することによって形成された未架橋または一部架橋したヒートシール層表面に、他の基材を載置し、加熱することによって両基材の貼り合わせるヒートシール剤に使用することができる。前記一方の基材表面に塗布し乾燥することによって形成されたヒートシール層の表面は、前記加熱をする前であればほとんどタック感がないため、一方の基材表面に予め前記ヒートシール層が設けられた部材を、積層した状態で保管等することも可能である。

【0119】

一方で、前記基材表面に予め前記ヒートシール層表面に他方の基材を載置し、加熱すると、該ヒートシール層の熔融と架橋反応とが更に進行し、両基材を強固に接着することが可能である。また、前記架橋反応後に形成されるヒートシール層は、架橋がほぼ進行し、耐湿熱性にも優れるため、熱や水（湿気）等の影響による該ヒートシール層の劣化を防止することが可能である。

20

【0120】

本発明のヒートシール剤を、基材表面に塗工する方法としては、例えばスプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法等が挙げられる。

【0121】

特に、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチックフィルム表面に前記ヒートシール剤を塗布する場合には、プラスチック基材を約200程度の条件下で二軸延伸する工程の途中で、そのフィルム表面に前記ヒートシール剤を塗布及び乾燥し、未架橋または一部架橋反応したヒートシール層を形成し、次いで、該フィルムを横方向に延伸する、インラインコーティング法を採用することができる。

30

【0122】

また、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチックフィルム表面に前記したコーティング剤や接着剤やヒートシール剤等を塗布する場合には、前記二軸延伸することによって得られたプラスチックフィルムを、一度、ロール等に巻き取り、次いで、該ロールからプラスチックフィルムを引きだし、その表面に前記ヒートシール剤等を塗布する、オフラインコーティング法を採用することができる。

【0123】

前記オフラインコーティング法によって、前記プラスチックフィルム表面に前記ヒートシール剤を塗布する場合には、前記プラスチックフィルムの寸法安定性を損なわないよう、概ね150以下の温度で乾燥等を行うことが好ましい。

40

【0124】

以上の方法によって、基材表面に前記ヒートシール剤からなる、一部が架橋したヒートシール層を形成することができる。

【0125】

また、一方の基材表面に、本発明のヒートシール剤を、前記したように塗布し、該基材表面に前記ヒートシール剤を用いて得られた、一部が架橋したヒートシール層を設けた場合、該ヒートシール層の表面に、他の基材を載置し、次いで、減圧または加圧した状態で

50



概ね 100 ~ 160 に加熱し、前記架橋を更に進行させることによって、それらの貼り合わせられた積層体を得ることができる。

【0126】

前記積層体は、耐湿熱性にも優れることから、例えば太陽光発電装置のバックシート層の形成や自動車内装材等の様々な用途に使用することが可能である。

【実施例】

【0127】

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

【0128】

[実施例1]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、テレフタル酸 830 質量部、イソフタル酸 830 質量部、エチレングリコール 374 質量部、ネオペンチルグリコール 604 質量部及びジブチル錫オキサイド 0.5 質量部を仕込み 180 ~ 230 で 5 時間エステル化反応した後、酸価が 1 未満になるまで 260 で 6 時間重縮合反応することによって、酸価 0.2、水酸基価 74.5 のポリエステルポリオール A を得た。

【0129】

前記ポリエステルポリオール A 1000 質量部を減圧下 100 で脱水した後、80 まで冷却し、メチルエチルケトン 671.4 質量部を加え十分に攪拌し溶解させ、2,2'-ジメチロールプロピオン酸 59.8 質量部を加え、更にヘキサメチレンジイソシアネート 187.1 質量部を加え 75 で 8 時間反応させた。

【0130】

前記反応混合物中に残存する未反応のイソシアネート基の質量割合が 0.1 質量%以下になったのを確認した後、ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製 UH-50、1,6-ヘキサジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量 500）を 138.5 質量部加え 75 で攪拌混合させた。その後、50 まで冷却し、トリエチルアミン 45.1 質量部及び水 5800 質量部を加え、減圧下、40 ~ 60 の温度下でメチルエチルケトンを除去し、水を加えて濃度調節を行うことによって、前記ポリカーボネートジオールがウレタン樹脂によって水性媒体中に分散された不揮発分 20 質量%の樹脂組成物（I）を得た。なお、前記ウレタン樹脂の重量平均分子量は、35000 であった。前記重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフ（GPC 法）によって測定した。

【0131】

前記樹脂組成物（I）の 100 質量部と、メラミン樹脂（DIC（株）製ベッカミン M-3）を 5 質量部と、エポキシ樹脂（DIC（株）製ウオーターゾール WSA-950）を 2 質量部とを添加、攪拌し、水を加えることによって、不揮発分 20 質量%の樹脂組成物（X-1）及び前記樹脂組成物（X-1）からなるヒートシール剤（X-1）を得た。

【0132】

[実施例2]

前記ポリエステルポリオール A の代わりに、ネオペンチルグリコールと 1,6-ヘキサジオールとアジピン酸とを反応して得られる、酸価 0.1、水酸基価 74.8 のポリエステルポリオール B を用いること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物（II）を得た。次いで、前記樹脂組成物（I）の代わりに前記樹脂組成物（II）を用いること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物（X-2）及び前記樹脂組成物（X-2）からなるヒートシール剤（X-2）を得た。

【0133】

[実施例3]

前記ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製 UH-50、1,6-ヘキサジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量 500）の代わりに、ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製 UH-100、1,6-

10

20

30

40

50

ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量 1000) 使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 (III) を得た。次いで、前記樹脂組成物 (I) の代わりに前記樹脂組成物 (III) を用いること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 (X-3) 及び前記樹脂組成物 (X-3) からなるヒートシール剤 (X-3) を得た。

【0134】

[実施例 4]

前記ポリカーボネートジオール (宇部興産 (株) 製 UH-50、1,6-ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量 500) の使用量 138.5 質量部を、311.8 質量部に変更すること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 (IV) を得た。次いで、前記樹脂組成物 (I) の代わりに前記樹脂組成物 (IV) を用いること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 (X-4) 及び前記樹脂組成物 (X-4) からなるヒートシール剤 (X-4) を得た。

【0135】

[実施例 5]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、変性ポリオレフィン (星光 PMC 製ボレスター VS-1236、マレイン酸変性 PP エマルジョン) を 1000 質量部入れ、80 で 3 時間攪拌し溶融させ、次いで 50 まで冷却し、トリエチルアミン 180 質量部加えて中和した後、水 2153 質量部を加えて水溶化することにより、不揮発分 30 質量%の組成物 (IX) を得た。

【0136】

前記樹脂組成物 (I) 78 質量部と前記樹脂組成物 (IX) 22 質量部とを攪拌混合し、メラミン樹脂 (DIC (株) 製ベッカミン M-3) を 5 質量部と、エポキシ樹脂 (DIC (株) 製ウォーターゾール WSA-950) を 5 質量部とを添加、攪拌し、水を加えることによって、不揮発分 20 質量%の樹脂組成物 (X-5) 及び前記樹脂組成物 (X-5) からなるヒートシール剤 (X-5) を得た。

【0137】

[実施例 6]

前記樹脂組成物 (I) 69 質量部と前記樹脂組成物 (IX) 31 質量部とを攪拌混合し、メラミン樹脂 (DIC (株) 製ベッカミン M-3) を 5 質量部と、エポキシ樹脂 (DIC (株) 製ウォーターゾール WSA-950) を 5 質量部とを添加、攪拌し、水を加えることによって、不揮発分 20 質量%の樹脂組成物 (X-6) 及び前記樹脂組成物 (X-6) からなるヒートシール剤 (X-6) を得た。

【0138】

[実施例 7]

実施例 1 で使用したエポキシ樹脂 (DIC (株) 製ウォーターゾール WSA-950) 2 質量部の代わりにエポキシ化合物 (DIC (株) 製 CR-5L) を 2 質量部使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 (X-7) 及び前記樹脂組成物 (X-7) からなるヒートシール剤 (X-7) を得た。

【0139】

[実施例 8]

実施例 1 で使用したエポキシ樹脂 (DIC (株) 製ウォーターゾール WSA-950) を 2 質量部の代わりに、オキサゾリン樹脂 (日本触媒 (株) 製エポクロス WS-700) を 6 質量部使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 (X-8) 及び前記樹脂組成物 (X-8) からなるヒートシール剤 (X-8) を得た。

【0140】

[実施例 9]

実施例 1 で使用したエポキシ樹脂 (DIC (株) 製ウォーターゾール WSA-950) を 2 質量部の代わりに、ポリイソシアネート (日本ポリウレタン工業 (株) 製アクアネット 210) を 3 質量部使用すること以外は、実施例 1 と同様の方法で樹脂組成物 (X-9)

）及び前記樹脂組成物（X - 9）からなるヒートシール剤（X - 9）を得た。

【0141】

〔実施例10〕

メラミン樹脂（DIC（株）製ベッカミンM - 3）を使用しないこと以外は、実施例1と同様の方法で水性ウレタン樹脂組成物（X - 10）及び前記樹脂組成物（X - 10）からなるヒートシール剤（X - 10）を得た。

【0142】

〔参考例11〕

前記ポリエステルポリオールA1000質量部を減圧下100で脱水した後、80まで冷却し、メチルエチルケトン671.4質量部を加え十分に攪拌し溶解させ、2, 2'-ジメチロールプロピオン酸60.0質量部を加え、更にヘキサメチレンジイソシアネート187.4質量部を加え75で8時間反応させた。

【0143】

前記反応混合物中に残存する未反応のイソシアネート基の質量割合が0.1質量%以下になったのを確認した後、ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製UH - 50、1, 6 - ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量500）を831.6質量部加え75で攪拌混合させた。その後、50まで冷却し、トリエチルアミン45.3質量部及び水5800質量部を加え、減圧下、40～60の温度下でメチルエチルケトンを除去し、水を加えて濃度調節を行うことによって、前記ポリカーボネートジオールがウレタン樹脂によって水性媒体中に分散された不揮発分20質量%の樹脂組成物（V）を得た。

【0144】

樹脂組成物（I）100質量部の代わりに、樹脂組成物（V）を、100質量部使用すること以外は、実施例1と同様の方法で樹脂組成物（X' - 5）を得た。

【0145】

〔比較例1〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、前記ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製エタナコールUH - 200、1, 6 - ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール）を1000質量部を混合し、80まで冷却した後、メチルエチルケトン654.1質量部を加え十分に攪拌し溶解させ、2, 2'-ジメチロールプロピオン酸58.0質量部とヘキサメチレンジイソシアネート156.8質量部とを加えて75で8時間反応させた。

【0146】

前記反応混合物中に残存する未反応のイソシアネート基の質量割合が0.1質量%以下になったのを確認した後、前記ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製UH - 50、1, 6 - ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量500）を135.0質量部加え75で2時間反応させた攪拌混合させた。

【0147】

その後、50まで冷却し、トリエチルアミン43.8質量部及び水5800質量部を加え、減圧下、40～60の温度下でメチルエチルケトンを除去し、水を加えて濃度調節を行うことによって、前記ポリカーボネートジオールがウレタン樹脂によって水性媒体中に分散された不揮発分20質量%の樹脂組成物（VI）を得た。

【0148】

前記樹脂組成物（I）100質量部の代わりに、前記で得た樹脂組成物（VI）を100質量部使用すること以外は、実施例1と同様の方法で樹脂組成物（X' - 1）及び前記樹脂組成物（X' - 1）からなるヒートシール剤（X' - 1）を得た。

【0149】

〔比較例2〕

10

20

30

40

50

温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、ポリトトラメチレングリコール（三菱化学（株）製PTMG2000、数平均分子量2000）を1000質量部を混合し、80℃まで冷却した後、メチルエチルケトン654.1質量部を加え十分に攪拌し溶解させ、2,2'-ジメチロールプロピオン酸58.0質量部とヘキサメチレンジイソシアネート156.8質量部とを加えて75℃で8時間反応させた。

#### 【0150】

前記反応混合物中に残存する未反応のイソシアネート基の質量割合が0.1質量%以下になったのを確認した後、前記ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製UH-50、1,6-ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量500）を135.0質量部加え75℃で2時間反応させた攪拌混合させた。

10

#### 【0151】

その後、50℃まで冷却し、トリエチルアミン43.8質量部及び水5800質量部を加え、減圧下、40℃～60℃の温度下でメチルエチルケトンを除去し、水を加えて濃度調節を行うことによって、前記ポリカーボネートジオールがウレタン樹脂によって水性媒体中に分散された不揮発分20質量%の樹脂組成物（VII）を得た。

#### 【0152】

前記樹脂組成物（I）100質量部の代わりに、前記で得た樹脂組成物（VII）を100質量部使用すること以外は、実施例1と同様の方法で樹脂組成物（X'-2）及び前記樹脂組成物（X'-2）からなるヒートシール剤（X'-2）を得た。

20

#### 【0153】

##### [比較例3]

ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製UH-50、1,6-ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量500）の代わりに、ポリカーボネートジオール（宇部興産（株）製UH-300、1,6-ヘキサンジオールと炭酸エステルとを反応して得られるポリカーボネートジオール、数平均分子量3000）使用すること以外は、実施例1と同様の方法で樹脂組成物（VIII）を得た。次いで、前記樹脂組成物（I）の代わりに前記樹脂組成物（VIII）を用いること以外は、実施例1と同様の方法で樹脂組成物（X'-3）及び前記樹脂組成物（X'-3）からなるヒートシール剤（X'-3）を得た。

30

#### 【0154】

##### [貯蔵安定性の評価方法]

前記方法で得た樹脂組成物100mlをガラス瓶に入れ、23℃の環境下に放置した。2ヶ月放置した後であっても、ガラス瓶内に凝集物の発生が目視で確認できなかったものを「○」、濁りが生じたであったものを「△」、1ヶ月放置した後に、わずかに凝集物の発生を目視で確認できたものを「△」、1週間放置後に、凝集物の発生を目視で確認できたものを「×」と評価した。

40

#### 【0155】

##### [ポリエステルフィルムの劣化の評価方法]

縦10cm及び横20cm及び厚み125μmのポリエチレンテレフタレート（PET）からなるフィルムの表面に、バーコーター方法で、前記樹脂組成物を塗布し、温度120℃及び相対湿度100%の環境下で24時間放置することによって、約3μm～5μmの膜厚の塗膜が、前記フィルム表面に積層した積層体を得た。

#### 【0156】

前記積層体の縦方向の両端部を持ち、前記積層体を構成するポリエステルフィルムにひび割れが見られるまで前記積層体を湾曲した。前記ひび割れが見られた際の湾曲の程度、具体的には前記両端部をそれぞれ接点とする接線が交わる内角が90°以上であったもの

50

を「  」、90°未満45°以上であるものを「  」、45°未満20°以下であるものを「  」、20°未満であるものを「x」と評価した。

【0157】

〔密着性の評価方法〕

縦20cm及び横20cm及び厚み125μmのポリエチレンテレフタレート（PET）からなるフィルムの表面に、バーコーター方法で、前記樹脂組成物を塗布し、80～150℃条件で乾燥することによって約3μm～5μmの膜厚の塗膜が、前記フィルム表面に積層した積層体を得た。

【0158】

前記積層体を構成する塗膜とフィルムとの間の密着性は、碁盤目剥離試験によって評価した。100マス中、すべてのマス（100マス）がフィルム表面に残存していたものを「  」、80～99マスが残存していたものを「  」、60～79マスが残存していたものを「  」、0～59マスであったものを「x」と評価した。

10

【0159】

〔極性基材及び非極性基材に対する密着性の評価方法〕

極性基材であるポリエチレンテレフタレートからなるフィルムの表面に、乾燥膜厚が5μmとなるよう、前記実施例、参考例及び比較例で得たヒートシール剤を塗布し、150℃の条件で5分間乾燥することによって、前記フィルム用面に架橋したヒートシール層が設けられた積層体を得た。

【0160】

20

前記積層体の前記ヒートシール層の表面に、非極性基材であるポリオレフィンフィルムを載置し、次いで真空圧着装置を用いて150℃で15分間それらを圧着することによって、ポリエチレンテレフタレートフィルムとポリオレフィンフィルムとが、前記ヒートシール層を介して接着された積層体を得た。前記で得た積層体を構成するヒートシール層とフィルムとの間の密着性は、引張り試験機（株式会社 島津製作所製オートグラフ）を用いT型剥離試験（1000Nセル）によって評価した。

【0161】

〔耐湿熱性の評価〕

前記極性基材と非極性基材とを本発明のヒートシール剤で接着して得た積層体を120×100%RHの条件に設定された恒温恒湿機内に24時間静置させた後の積層体の剥離強度を、前記と同様の方法によって測定し評価した。

30

【0162】

【表 1】

表 1	実施例 1	実施 例2	実施 例3	実施 例4	実施 例5
複合樹脂粒子（ポリカーボネートジオール／ウレタン樹脂）〔質量割合〕	10/90	10/90	10/90	20/80	10/90
組成物（I）〔質量部〕	100	—	—	—	78
組成物（II）〔質量部〕	—	100	—	—	—
組成物（III）〔質量部〕	—	—	100	—	—
組成物（IV）〔質量部〕	—	—	—	100	—
組成物（VIII）〔質量部〕	—	—	—	—	—
組成物（IX）〔質量部〕	—	—	—	—	22
M-3〔質量部〕	5	5	5	5	5
WSA-950〔質量部〕	2	2	2	2	5
貯蔵安定性	◎	◎	○	○	◎
ポリエステルフィルムの劣化	◎	◎	○	○	◎
密着性	◎	○	○	○	◎
極性基材及び非極性基材に対する密着性（剥離強度）〔N/cm〕	30	30	30	20	40
極性基材及び非極性基材に対する、耐湿熱試験後の密着性〔N/cm〕	10	10	10	10	40

10

20

【0163】

30

【表 2】

表 2	実施 例6	実施 例7	実施 例8	実施 例9	実施 例10	参考 例11
複合樹脂粒子（ポリカーボ ネートジオール／ウレタン樹 脂）〔質量割合〕	10/90	10/90	10/90	10/90	10/90	40/60
組成物（I）〔質量部〕	69	100	100	100	100	—
組成物（II）〔質量部〕	—	—	—	—	—	—
組成物（III）〔質量部〕	—	—	—	—	—	—
組成物（IV）〔質量部〕	—	—	—	—	—	—
組成物（V）〔質量部〕	—	—	—	—	—	100
組成物（VIII）〔質量部〕	—	—	—	—	—	—
組成物（IX）〔質量部〕	31	—	—	—	—	—
M－3〔質量部〕	5	5	5	5	—	5
WSA－950〔質量部〕	5	—	—	—	—	2
CR－5L〔質量部〕	0	2	0	0	—	—
WS－700〔質量部〕	0	0	6	0	0	—
アクアネート210〔質量 部〕	0	0	0	3	2	—
貯蔵安定性	◎	◎	◎	△	◎	○
ポリエステルフィルムの劣化	◎	◎	◎	◎	◎	○
密着性	◎	◎	○	◎	○	×
極性基材及び非極性基材に対 する密着性（剥離強度）〔N ／cm〕	40	40	40	40	40	1
極性基材及び非極性基材に対 する、耐湿熱試験後の密着性 〔N／cm〕	30	10	10	10	10	1

【0164】

10

20

30

【表 3】

表 3	比較例1	比較例2	比較例3
複合樹脂粒子（ポリカーボネートジオール／ウレタン樹脂）〔質量割合〕	10/90	10/90	10/90
組成物（I）〔質量部〕			
組成物（II）〔質量部〕			
組成物（III）〔質量部〕			
組成物（IV）〔質量部〕			
組成物（V）〔質量部〕			
組成物（VI）〔質量部〕	100		
組成物（VII）〔質量部〕		100	
組成物（VIII）〔質量部〕			100
組成物（IX）〔質量部〕			
M-3〔質量部〕	5	5	5
WSA-950〔質量部〕	2	2	2
貯蔵安定性	◎	×	△
ポリエステルフィルムの劣化	◎	×	×
密着性	×	×	×
極性基材及び非極性基材に対する密着性（剥離強度）〔N/cm〕	1	10	20
極性基材及び非極性基材に対する、耐湿熱試験後の密着性〔N/cm〕	1	1	1

10

20

30

## 【0165】

表1～3中の略称について説明する。

「M-3」；DIC（株）製ベッカミンM-3（メラミン樹脂）

「WSA-950」；DIC（株）製ウォーターゾールWSA-950（エポキシ基および加水分解性シランを有する樹脂）

「CR-5L」；DIC（株）製CR-5L（水溶性を有するエポキシ化合物）

「アクアネート210」；日本ポリウレタン工業（株）製アクアネート210（水分散性有するポリイソシアネート系架橋剤）

「WS-700」；日本触媒（株）製エポクロスWS-700（水溶性オキサゾリン樹脂）

40



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 151/00	(2006.01)	C 0 9 J 151/00	
C 0 9 J 169/00	(2006.01)	C 0 9 J 169/00	
C 0 9 J 175/06	(2006.01)	C 0 9 J 175/06	
C 0 9 J 161/28	(2006.01)	C 0 9 J 161/28	
C 0 9 J 7/02	(2006.01)	C 0 9 J 7/02	Z
B 3 2 B 7/12	(2006.01)	B 3 2 B 7/12	

審査官 山村 周平

- (56)参考文献 特開2005-089511(JP,A)  
 特開平05-156043(JP,A)  
 特開2011-140124(JP,A)  
 特開2010-280842(JP,A)  
 特開2009-215414(JP,A)  
 特開2005-154721(JP,A)  
 米国特許第04833036(US,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6  
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8  
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
 B 3 2 B 7 / 0 0 - 7 / 1 2