(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/178360 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) *C09J 175/06* (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01) *C09J 175/08* (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064263

(22) 国際出願日: 2015 年 5 月 19 日(19.05.2015)

(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 2014-104255 2014 年 5 月 20 日(20.05.2014) JP

(71) 出願人: ＤＩＣ株式会社 **(DIC CORPORATION)** [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 木村　竜二 **(KIMURA Ryoji)**; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号　ＤＩＣ株式会社　東京工場内 Tokyo (JP). 島村　健一 **(SHIMAMURA Kenichi)**; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号　ＤＩＣ株式会社　東京工場内 Tokyo (JP). 新居　正光 **(ARAI Masamitsu)**; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号　ＤＩＣ株式会社　東京工場内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 河野　通洋 **(KONO Michihiro)**; 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号　ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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**: 2-COMPONENT CURABLE POLYURETHANE LAMINATE ADHESIVE COMPOSITION, LAMINATE FILM, AND FOOD PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称 : ２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物、ラミネートフィルム、及び食品包装材料

(57) **Abstract**: Provided are a 2-component curable polyurethane laminate adhesive composition that exhibits good adhesive strength when bonding a digitally printed plastic film to another film; a laminate film that exhibits such performance; and a food packaging material that uses the laminate film. A 2-component curable polyurethane laminate adhesive composition is used, the composition being characterized by containing a polyol (A) and a polyisocyanate (B) as essential components and characterized in that the number of moles of aromatic ring components is 1.0-2.3 mmol/g relative to the total mass of the polyol (A) and the polyurethane (B).

(57) 要約: デジタル印刷されたプラスチックフィルムと他のフィルムの貼り合せにおいて、良好な接着強度を発現する２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物、斯かる性能を発現するラミネートフィルム、及び該ラミネートフィルムを用いた食品包装材料を提供する。ポリオール（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須成分としており、かつ、前記ポリオール（Ａ）と前記ポリイソシアネート（Ｂ）との合計質量に対する芳香族環成分のモル数が１．０～２．３ｍｍｏｌ/ｇとなる範囲であることを特徴とする２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物を用いる。

WO 2015/178360 A1

明　細　書

発明の名称 ：

２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物、ラミネートフィルム、及び食品包装材料

技術分野

[0001] 本発明は、プラスチックフィルム等を貼り合わせる食品包装用途向けに最適な２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物、特に、軟包装用デジタル印刷包装体用の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物、これを用いたラミネートフィルム、及び該ラミネートフィルムを用いた食品包装材料に関する。

背景技術

[0002] 食品包装・工業用製品等に対して意匠性、機能性、保存性、利便性、輸送性などを付与する目的で、多種多様なフィルム、金属箔、紙等のラミネート資材の貼り合わせにラミネート用接着剤が広く使用される。

[0003] 近年、軟包装業界コンバーターを取り巻く環境は、大気汚染防止法の改正によるＶＯＣの排出規制やライフサイクルアセスメントの一環として、カーボンフットプリントのような“見える化”によるCO_2削減への取り組みなどの動向があり、ラミネート用接着剤も、省資源・省エネルギー化された製品や、コスト削減可能な製品が望まれている。

[0004] このような観点から、環境対応型の接着剤であるハイソリッド型ラミネート接着剤として、例えば、特許文献１には、数平均分子量が１０，０００以下であり、一分子当り１．４～１．８個の水酸基を有するポリオール成分並びにイソシアネート硬化剤成分とからなり、該ポリオール成分と該イソシアネート硬化剤成分は、該ポリオール成分中の水酸基に対して該イソシアネート硬化剤中のイソシアネート基が０．８～５．０当量の割合となるように配合された接着剤組成物２液硬化型ラミネート接着剤組成物を用いることにより接着力を高めた技術が開示されている。

[0005] また、特許文献２には、ハイソリッド型ラミネート接着剤として、ラミネートした際にトンネリングが発生しない程度の初期接着強度を有し、かつボイル及びレトルト等の高温殺菌処理した場合にデラミネーション等の問題を発生させない２液硬化型ラミネート接着剤組成物として、数平均分子量５０以上、４，０００未満の範囲及び４，０００以上１００，０００以下の範囲にそれぞれ１個以上の分子量分布の極大値を有するポリオール成分を主剤とし、ポリイソシアネート成分を硬化剤とする２液硬化型ラミネート接着剤組成物が記載されている。

[0006] 然しながら、食品パッケージングなどの軟包装用のフィルム印刷においては、近年、顧客のニーズが多様化、目まぐるしく変わる包装パッケージングデザインに対して、小ロット、多品種、短期納入が求められるケースが増えてきており、斯かるニーズに対しては、従来のグラビア印刷やフレキソ印刷などの量産型印刷方式では対応が困難であり、そのため新しい印刷方式としてデジタル印刷が注目されているところ、前記した従来型のハイソリッド型ラミネート接着剤では、デジタル印刷が施されたフィルム基材への適用が難しいものであった。

[0007] 即ち、前記デジタル印刷方式は、無版方式のため製版する必要がなく、パッケージングデザインを容易に変更でき、必要な時に必要な数量だけ印刷できる事から、小ロット、多品種、短期納入に最適であるものの、軟包装用デジタル印刷には印刷スピードの高速化とラミネート物性の更なる向上が求められている。このうち、印刷スピードに関しては、近年印刷機の改良が進められており、デジタル印刷機で最大で６０ｍ／分までが可能となっている。しかしながら、ラミネート物性においては、これまでの従来型のハイソリッド型ラミネート接着剤を用いた場合には、目標とする接着強度が得られないという問題点があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００５－２９８５８８号公報

特許文献2：特開２００３－１２９０２４公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、デジタル印刷されたプラスチックフィルムと他のフィルムの貼り合せにおいて、良好な接着強度を発現する２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物、斯かる性能を発現するラミネートフィルム、及び該ラミネートフィルムを用いた食品包装材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリオール（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須成分とする２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物であって、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分との合計質量に対する芳香族環成分量が特定の範囲に入る接着剤組成物を用いることにより前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 即ち、本発明は、ポリオール（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須成分としており、かつ、前記ポリオール（Ａ）と前記ポリイソシアネート（Ｂ）との合計質量に対する芳香族環成分のモル数が１．０～２．３ｍｍｏｌ／ｇとなる範囲であることを特徴とする２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物に関する。

[0012] 本発明は、更に、２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物を用いて得られる硬化膜を有するラミネートフィルムに関する。

[0013] 本発明は、更に、前記ラミネートフィルムを用いた食品包装材料に関する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、デジタル印刷されたプラスチックフィルムと他のフィルムの貼り合せにおいて、良好な接着強度を発現する２液硬化型ポリウレタン

ラミネート接着剤組成物、斯かる性能を発現するラミネートフィルム、及び該ラミネートフィルムを用いた食品包装材料を提供できる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物剤は、溶剤型接着剤、或いは、無溶剤型接着剤として使用することができる。

[0016] 無溶剤型接着剤の場合、使用し得るポリオール（Ａ）は、例えば、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、１，４－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、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、トリエチレングリコール等のグリコール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、水素添加ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＦ等のビスフェノール；ダイマージオール；前記グリコール等の重合開始剤の存在下にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のアルキレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール；該ポリエーテルポリオールを更に前記芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートで高分子量化したウレタン結合含有ポリエーテルポリオール；プロピオラクトン、ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、σ－バレロラクトン、β－メチル－σ－バレロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルと前記グリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとの反応物であるポリエステルポリオール；前記グリコール、ダイマージオール、又は前記ビスフェノール等の２官能型ポリオールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール：前記ポリエステルポリオールと前記

ポリエーテルポリオールと芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン結合含有ポリエステルポリエーテルポリオール；前記ポリエステルポリオールを芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートで高分子量化して得られるポリエステルポリウレタンポリオール；ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの混合物等が挙げられる。

[0017] ここで、多価カルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－（２－ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体、ダイマー酸等の多塩基酸類が挙げられる。

[0018] また、２官能型ポリオールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオールには、アルコール成分として、更にグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の３官能以上の多価アルコールを併用してもよい。

[0019] また、前記した芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートとしては後述するポリイソシアネート（Ｂ）中の芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。

[0020] 本発明では、これらの中でも特に無溶剤型の軟包装用接着剤としては、ポリエーテルポリオール、ウレタン結合含有ポリエーテルポリオール、又はこれらとポリエステルポリオールとの混合物が硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から好ましい。

[0021] ここで、無溶剤型の軟包装用接着剤の場合に用いられるポリエーテルポリオール、ウレタン結合含有ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオー

ル、ウレタン結合含有ポリエステルポリエーテルポリオール、は、その水酸基価が５０～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが塗工時の濡れ性に優れる点から好ましい。

[0022] 次に、無溶剤型接着剤の場合に使用し得るポリイソシアネート（Ｂ）は、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレ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、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；１，６－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、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，３－（イソシアナートメチル）シクロヘキサン等の脂肪族ポリイソシアネート；これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートと、前記ポリオール（Ａ）との反応生成物であるポリイソシアネート、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体、または、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体などのポリイソシアネートの誘導体（変性物）、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートをトリメチロールプロパン変性したアダクト体などが挙げられる。

[0023] これらの中でも、軟包装用としては芳香族ポリイソシアネートとポリオール（Ａ）との反応生成物が好ましく、特に、芳香族ポリイソシアネートと、ポリエーテルポリオール又はウレタン結合含有ポリエーテルポリオールとを反応させて得られるポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとポリエステルポリオールとを反応させて得られるポリイソシアネートが硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から好ましく、具体的には、滴定法（ジ－ｎ－ブチルアミン使用）によるイソシアネート含有率が５～２０質量％のものが適正な樹脂粘度となって塗工性に優れる点から好ましい。

[0024] ここで、芳香族ポリイソシアネートとポリオール（Ａ）との反応割合は、芳香族ポリイソシアネート中のイソシアネートとポリオール（Ａ）中の水酸

基との当量比［イソシアネート／水酸基］が１．５～５．０の範囲であることが、接着剤の粘度が適正範囲となって塗工性が良好となる点から好ましい。

[0025] 次に、本発明の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物を溶剤型接着剤として使用する場合、使用し得るポリオール（Ａ）としては、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルウレタンポリオール等が挙げられる。

[0026] より具体的には、多価カルボン酸と多価アルコールにより得られる末端水酸基のポリエステルポリオール、ポリエステルポリオールと有機ジイソシアネートより得られるポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリオールと有機ジイソシアネートから得られるポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの混合物と有機ジイソシアネートから得られるポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオール、及びポリエーテルポリオールから選ばれるポリオールが挙げられる。

[0027] ここで、前記多価カルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－（２－ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体、ダイマー酸等の多塩基酸を単独であるいは二種以上の混合物で使用することができる。

[0028] また、前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、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、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、トリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール、ダイマージオール、ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ等のグリコール、プロピオラクトン、ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン、β－メチル－δ－バレロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルジオール；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、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の活性水素原子を２個有する化合物の１種または２種以上を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のモノマーの１種または２種以上を常法により付加重合したポリエーテル等の多価アルコール成分を単独であるいは二種以上の混合物として使用できる。これらのなかでも特に、軟包装用接着剤としては、柔軟性の観点から硬化塗膜のＴｇが-５℃～３０℃の範囲が好ましい。

[0029] また、本発明の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物を溶剤型接着剤として使用する場合に使用し得るポリイソシアネート（Ｂ）は、特に限定されるものではないが、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレ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、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；１，６－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、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシア

ネート）、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，３－（イソシアナートメチル）シクロヘキサン等の脂肪族ポリイソシアネート；これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートと、前記ポリオール（Ａ）との反応生成物であるポリイソシアネート、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体、または、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体などのポリイソシアネートの誘導体（変性物）、これらの芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートをトリメチロールプロパン変性したアダクト体などが挙げられる。

[0030] これらの中でも、芳香族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートと前記ポリオール（Ａ）との反応生成物であるポリイソシアネートが、ポリオール（Ａ）との反応速度が速く、ラミネート後の接着剤硬化工程であるエージング時間を短縮できること、更に、接着硬化後の耐熱性、強度も優れることから好ましい。また、芳香族ポリイソシアネートと反応させるポリオール（Ａ）の選択によって用途に応じて接着剤性能を調整することもできる。

[0031] 本発明では、前記した通り、接着剤組成物のポリオール（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との合計質量に対する芳香族環成分のモル数が１．０～２．３ｍｍｏｌ／ｇであることに特徴を有する。

[0032] 本発明の接着剤組成物の硬化塗膜が含有する芳香族環成分量の算出する方法は、接着剤組成物を構成するポリオール（Ａ）中の芳香族量を、該ポリオール（Ａ）１ｇ中に含有される成分のうち、芳香族環を有する原料由来の芳香族環のモル数を算出し、また、同様にしてポリイソシアネート（Ｂ）中の芳香族量を、該ポリイソシアネート（Ｂ）１ｇ中に含有される成分のうち、芳香族環を有する原料由来の芳香族環のモル数を算出する。次いで、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との配合割合に応じて（Ａ）及び（Ｂ）の合計質量に対する芳香族量を計算すればよい。

[0033] 例えば、ポリエステルポリオール成分中にオルトフタル酸又は無水フタル酸（ＯＰＡ）原料由来の芳香族環を含有する場合、該ポリエステルポリオール成分中の芳香族環成分量は、

[0034] ポリエステルポリオール成分中の芳香族環成分量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝ＯＰＡの仕込み重量／ＯＰＡの分子量／ポリエステルの収量×１０００

なる式により算出することができる。

[0035] 一方、例えばトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）のトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）アダクト体のように、イソシアネート成分中にＴＤＩ原料由来の芳香族環を含有する場合、該アダクト体中の芳香族環成分量は、

[0036] 該アダクト体中の芳香族環成分量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝１ｇ×ＮＣＯ％／１００／４２．１×１０００

なる式により、算出することができる。

[0037] 次いで、ポリエステルポリオール成分とトリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）のトリメチロールプロパン（ＴＭＰ）アダクト体との配合割合に応じて、これらの合計の芳香族環成分量（ｍｍｏｌ／ｇ）を計算すればよい。

[0038] ここで、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計質量に対する芳香族環成分量が１．０ｍｍｏｌ/ｇ未満である場合、硬化塗膜の耐熱性が低下することとなり、一方、２．３ｍｍｏｌ/ｇを上回る場合には、十分な接着強度が発現されないこととなる。

[0039] 斯かる観点から、前記ポリオール（Ａ）１ｇ中の芳香族環成分量は５．０（ｍｍｏｌ／ｇ）以下の範囲であることが好ましく、また、ポリイソシアネート（Ｂ）１ｇ中の芳香族環成分量は５．０（ｍｍｏｌ／ｇ）以下の範囲であることが好ましい。

[0040] また、前記ポリオール（Ａ）と前記ポリイソシアネート（Ｂ）との配合割合は、両者の合計の芳香族環成分量が　１．０　～　２．３　（ｍｍｏｌ／ｇ）の範囲となるよう調整すればよいが、具体的には、配合比率（質量基準）［（Ａ）／（Ｂ）］が２０／１～１／２０の範囲であることが好ましい。

[0041] また、本発明の２液硬化型ラミネート用接着剤は、上記した（Ａ）成分、（Ｂ）成分の他、接着促進剤を用いることもできる。接着促進剤にはシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0042] シランカップリング剤としては、例えば、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン；β－（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、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－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シラン；ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0043] チタネート系カップリング剤としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンラクテート、テトラオクチレングリコールチタネート、チタンラクテート、テトラステアロキシチタン等を挙げることができる。

[0044] エポキシ樹脂としては、一般的に市販されているエピ－ビス型、ノボラック型、β－メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、ポリグリコールエーテル型、グリコールエーテル型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、レゾルシン型等の各種エポキシ樹脂が挙げられる。

[0045] 更に、本発明の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物において、接着剤層の耐酸性を向上させる方法として、公知慣用の酸無水物を併用することもできる。酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、コハク酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドラフタル酸無水物、テトラプロムフタル酸無水物、テトラクロルフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノテトラカルボン酸無水物、２，３，６，７－ナフ

タリンテトラカルボン酸２無水物、５－（２，５－オキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0046] また、２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物を溶剤型接着剤として使用する場合、使用できる希釈溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。これらのうち通常は酢酸エチルを使用するのが好ましい。

[0047] 本発明のラミネートフィルムは、前記２液硬化型ラミネート接着剤組成物が無溶剤型接着剤である場合には、本発明の2液型非乾燥型接着剤を、例えば、ロールコーター塗工方式で第一のプラスチックフィルムに塗布し、次いで、乾燥工程を経ることなく、他の基材を貼り合わせることにより製造することができる。ここで、塗工条件は、通常のロールコーターでは、２５℃～１２０℃程度まで加熱した状態で、５００～２５００ｍＰａ・ｓ程度が好ましい。また塗布量は、０．５～５ｇ／ｍ^{2}が好ましく、より好ましくは、１．０～４．０ｇ／ｍ^{2}程度で使用するのがよい。この際、ラミネートした後、常温または加温下で、１２～４８時間で接着剤が硬化し、実用物性を発現させることができる。

[0048] 他方、前記２液硬化型ラミネート接着剤組成物が溶剤型接着剤である場合には、本発明の２液硬化型ラミネート接着剤組成物を、グラビアロール塗工方式で第一のプラスチックフィルムに塗布した後、溶剤を蒸発乾燥除去し、他の材料を加熱、圧着しながら積層するドライラミネーションにより貼り合わせることにより本発明のラミネートフィルムを得ることができる。この場合もその塗布量は、固形分で０．５～５．０ｇ／ｍ^2、好ましくは、１．０～４．０ｇ／ｍ^{2}の範囲であることが好ましい。

[0049] また、本発明の２液硬化型ラミネート接着剤組成物は、前記した通り、第一のプラスチックフィルムがデジタル印刷されたものである場合において、優れた接着強度を発現する。ここで、デジタル印刷方式としては、インクジェット方式、ＵＶインクジェット方式、或いはデジタルオフセット方式が挙げられる。

[0050] また、デジタル印刷は第一のプラスチックフィルム上に直接施されてもよいが、通常、第一のプラスチックフィルム上に印刷用プライマーをコーティングし、その上にデジタル印刷が施されることから好ましい。ここで、印刷用プライマーとしては、使用する印刷インキに応じて適宜公知のプライマーを用いることができるが、例えば、アクリルポリオールとポイイソシアネートを必須とするウレタン系プライマー、ポリエチレンイミン系プライマー、ポリアミド系プライマーなどが挙げられる。

[0051] 本発明では、２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物から構成される接着層自体が適度に良好な柔軟性を発現することから、特に軟包装用途における、前記デジタル印刷層と第一のプラスチックフィルムとの間での剥離や、或いは、印刷用プライマーを使用している場合には、該プライマーと第一のプラスチックフィルムとの間での剥離を良好に抑制でき、ラミネートフィルム自体の強度を飛躍的に高めることができる。

[0052] ここで用いる、第一のプラスチックフィルムとしては、ＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、ナイロンフィルム、ＯＰＰ（２軸延伸ポリプロピレン）フィルム、各種蒸着フィルム等のベースフィルムやアルミ箔等が挙げられる。

[0053] また、前記他の基材としては、ＣＰＰ（無延伸ポリプロピレン）フィルム、ＶＭＣＰＰ（アルミ蒸着無延伸ポリプロピレンフィルム）、ＬＬＤＰＥ（直鎖低密度ポリエチレン）フィルム等のシーラントフィルムが挙げられる。

[0054] この様にして得られる積層フィルムは、主に食品、洗剤、薬剤を充填する包装材料として工業的に使用することができ、具体的な用途としては、スナック包材、冷凍食品包材、ボイル・レトルト食品包材、詰め替え包材等が挙

げられる。詰め替え包材としては、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹸、液体シャンプー、液体コンディショナー等が挙げられる。

[0055] しかしながら、本発明の２液硬化型ラミネート接着剤組成物は、任意のフィルム同士を自由に貼り合わせることができ、目的に応じた性能を有する複合フィルムを得ることができるため、高性能が要求される食品の包装材料の製造に広く用いることができる。

[0056] 具体的には、本発明の２液硬化型ラミネート接着剤組成物は、デジタル印刷が施された第一のプラスチックフィルムと前記他の基材とのラミネートにおいて、（１）ラミネート直後のトンネリングと呼ばれる浮きを防ぐための初期接着性、（２）各種プラスチックフィルム、金属蒸着フィルムおよび金属箔等に対する高い常態接着性、（３）ボイル、レトルト等の高温殺菌処理時にデラミネーションを発生させないボイル、レトルト耐性等に関して高い性能を発現させることができるため、これらの性能が要求される食品包装材料用途において有用である。

実施例

[0057] 以下に、本発明の内容および効果を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。尚、例中「部」とあるのは「質量部」を示す。

[0058] 〔調整例１〕 ポリオールＡの調整

（芳香族濃度：２．５ｍｍｏｌ／ｇのポリエステル樹脂）

撹拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸の３２．９ 部、アジピン酸２９．５部、エチレングリコール１１．９部、ジエチレングリコール１２．３部、ネオペンチルグリコール１３．４部を仕込み、精留管上部温度が１００℃を越えないように徐々に加熱して内温を２４０℃に保持した。酸価が２．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下となったところでエステル化反応を終了し、水酸基価が約１５（ｍｇＫＯＨ／ｇ）のポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポ

リオールを酢酸エチルで希釈して不揮発分６０％とし、これをポリオールＡとする。

[0059] 〔調整例２〕 ポリオールＢの調整

（芳香族濃度：1．５ｍｍｏｌ／ｇのポリエステル樹脂）

撹拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸の１９．３ 部、アジピン酸４３．２部、エチレングリコール１２．４部、ジエチレングリコール１３．２部、ネオペンチルグリコール１１．９部を仕込み、精留管上部温度が１００℃を越えないように徐々に加熱して内温を２４０℃に保持した。酸価が２．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下となったところでエステル化反応を終了し、水酸基価が約１５（ｍｇＫＯＨ／ｇ）のポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールを酢酸エチルで希釈して不揮発分６０％とし、これをポリオールＢとする。

[0060] 〔調整例３〕 ポリオールＣの調整

（芳香族濃度：1．０ｍｍｏｌ／ｇのポリエステル樹脂）

撹拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸の１２．８ 部、アジピン酸４９．７部、エチレングリコール１２．４部、ジエチレングリコール１２．６部、ネオペンチルグリコール１２．５部を仕込み、精留管上部温度が１００℃を越えないように徐々に加熱して内温を２４０℃に保持した。酸価が２．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下となったところでエステル化反応を終了し、水酸基価が約１５（ｍｇＫＯＨ／ｇ）のポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールを酢酸エチルで希釈して不揮発分６０％とし、これをポリオールＣとする。

[0061] 〔調整例４〕 ポリオールＤの調整

（芳香族濃度：０．５ｍｍｏｌ／ｇのポリエステル樹脂）

撹拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸の６．４ 部、アジピン酸５６．０部、エチレ

ングリコール１２．１部、ジエチレングリコール１２．８部、ネオペンチルグリコール１２．７部を仕込み、精留管上部温度が１００℃を越えないように徐々に加熱して内温を２４０℃に保持した。酸価が２．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下となったところでエステル化反応を終了し、水酸基価が約１５（ｍｇＫＯＨ／ｇ）のポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールを酢酸エチルで希釈して不揮発分６０％とし、これをポリオールＤとする。

[0062]（実施例１）

ポリオールＡと、ポリイソシアネートＡを配合し、更に酢酸エチルで希釈してテストラミネーター（武蔵野機（株）製）を用いて、塗布量３．０ｇ（不揮発分）／ｍ^{2}となるように軟包装用デジタル印刷機で印刷されたＯＰＰフィルムの印刷面に塗布し、温度７０℃に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥し、接着剤組成物が塗布されたＯＰＰフィルムの接着剤面とＬＬＤＰＥフィルムとをラミネートし、ＯＰＰ／デジタル印刷／接着剤／ＬＬＤＰＥからなる複合フィルムを作製した。次いで、この複合フィルムを４０℃×３日間のエージングを行い、接着剤組成物の硬化を行って２層の複合フィルムを得た。

[0063]（実施例２）～（実施例５）

表１記載のポリオールとポリイソシアネートを表２に記載の配合で用いた他は、実施例１と同様にして得られた結果を表２に示す。

[0064]（比較例１）～（比較例３）

表１記載のポリオールとポリイソシアネートを表３に記載の配合で用いた他は、実施例１と同様にして得られた結果を表３に示す。

なお、表２、３における配合比率は、ポリオール固形分／ポリイソシアネート固形分を示す。

（１）常態接着強度

エージング後の複合フィルム１を、雰囲気温度２５℃で引張り試験機を用いて、剥離速度を３００ｍｍ／分に設定し、Ｔ型の剥離方法で測定した際の

引張り強度を接着強度とする。

[0065] ◎：２．０Ｎ／１５ｍｍ以上

○：１．０Ｎ／１５ｍｍ以上

×：１．０Ｎ／１５ｍｍ未満

[0066] （２）耐熱性（ヒートシール後の外観）

上記複合フィルムを４０℃×３日後、１０ｍｍ幅で１８０度×０．１ＭＰａ／ｃｍ^2×１秒間の条件でヒートシールし、シール部の外観を目視で評価した。

[0067] ○：外観に変化なし

×：デラミネーション（ラミ浮き）

[0068] [表1]

表 1

	芳香族環成分量 (mmol/g)
ポリオールA	2.5
ポリオールB	1.5
ポリオールC	1.0
ポリオールD	0.5
ポリイソシアネートA	0.0
ポリイソシアネートB	4.1

[0069] ＊ポリイソシアネートＡ：デスモジュールＮ－３２１０（住化バイエルウレタン社製　脂肪族系ポリイソシアネート　ＨＤＩビウレット体）

＊ポリイソシアネートＢ：デスモジュールＬ－７５（Ｃ）（住化バイエルウレタン社製　芳香族系ポリイソシアネート　ＴＤＩ－トリメチロールプロパン変性体）

[0070] [表2]

表 2

実施例	ポリオール	ポリイソシアネート	配合比率 [ポリオール／ポリイソシアネート] （固形分質量比）	ポリオール及びポリイソシアネートの合計質量に対する芳香族環成分量 (mmol/g)	接着物性	耐熱性
1	A	A	10/1	2.27	○	○
2	B	A	10/1	1.36	◎	○
3	B	B	10/1	1.73	◎	○
4	C	B	10/1	1.27	◎	○
5	C	B	20/1	1.14	○	○

[0071] [表3]

表　3

比較例	ポリオール	ポリイソシアネート	配合比率 [ポリオール／ポリイソシアネート] （固形分質量比）	ポリオール及びポリイソシアネートの合計質量に対する芳香族環成分量 （mmol/g）	接着物性	耐熱性
1	C	A	10/1	0.91	○	×
2	D	B	10/1	0.82	○	×
3	A	B	10/1	2.64	×	○

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物は、軟包装用デジタル印刷包装体用のラミネート接着剤として用いることができ、ラミネートフィルム、該ラミネートフィルムを用いた食品包装材料として用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] ポリオール（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを必須成分としており、かつ、前記ポリオール（Ａ）と前記ポリイソシアネート（Ｂ）との合計質量に対する芳香族環成分のモル数が１．０～２．３ｍｍｏｌ／ｇとなる範囲であることを特徴とする２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物。

[請求項2] 前記ポリオールが、多価カルボン酸と多価アルコールにより得られる末端水酸基のポリエステルポリオール、ポリエステルポリオールと有機ジイソシアネートより得られるポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリオールと有機ジイソシアネートから得られるポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの混合物と有機ジイソシアネートから得られるポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオール、及びポリエーテルから選ばれる請求項１に記載の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物。

[請求項3] 前記ポリイソシアネートが、１モルのトリメチロールプロパンに３モルの有機ジイソシアネートを付加して得られるアダクト、３モルの有機ジイソシアネートに１モルの水を反応させて得られるビュレット、３モルの有機ジイソシアネートの重合で得られるイソシアヌレート、ポリイソシアネートとポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、これらと低分子ポリオールを反応させて得られるポリウレタンポリイソシアネート化合物から選ばれる請求項１又は２に記載の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物。

[請求項4] 請求項１～３の何れか一つに記載の２液硬化型ポリウレタンラミネート接着剤組成物を用いて得られる硬化膜を有するラミネートフィルム。

[請求項5] 請求項４に記載のラミネートフィルムを用いた食品包装材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J175/04(2006.01)i, *B65D65/40*(2006.01)i, *C08G18/40*(2006.01)i, *C09J175/06*(2006.01)i, *C09J175/08*(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)
C09J1/00-201/10, B65D65/00-65/46, C08G18/00-18/87

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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	WO 2012/173182 A1 (DIC Graphics Corp.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0001], [0013], [0016] to [0018], [0032] to [0035], [0039] to [0041], [0047] to [0052] & EP 2671931 A1 & CN 103140559 A	1-5
X	JP 2010-031105 A (Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; paragraphs [0001], [0059], [0070]; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 July 2015 (21.07.15)	04 August 2015 (04.08.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064263

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 2003-129024 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 May 2003 (08.05.2003), claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2001-240839 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 04 September 2001 (04.09.2001), claims; paragraphs [0001], [0007], [0016], [0031] to [0035], [0103]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2005-298588 A (Toyo-Morton, Ltd.), 27 October 2005 (27.10.2005), claims; examples (Family: none)	1-5
A	WO 2013/012037 A1 (DIC Graphics Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims; examples (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６４２６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J175/04(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08G18/40(2006.01)i, C09J175/06(2006.01)i, C09J175/08(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.　C09J 1/00-201/10, B65D 65/00-65/46, C08G 18/00-18/87

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
X	WO 2012/173182 A1（ＤＩＣグラフィックス株式会社） 2012.12.20, 請求の範囲、段落[0001]、[0013]、[0016]-[0018]、[0032]-[0035]、[0039]-[0041]、[0047]-[0052] & EP 2671931 A1 & CN 103140559 A	1-5
X	JP 2010-031105 A（三井化学ポリウレタン株式会社） 2010.02.12, 特許請求の範囲、段落[0001]、[0059]、[0070]、実施例 (ファミリーなし)	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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
２１．０７．２０１５	０４．０８．２０１５

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）　４Ｚ　５８１１
松原　宜史
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-129024 A（大日本インキ化学工業株式会社） 2003.05.08，特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2001-240839 A（日本ポリウレタン工業株式会社） 2001.09.04，特許請求の範囲、[0001]、[0007]、[0016]、 [0031]-[0035]、[0103]、実施例 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2005-298588 A（東洋モートン株式会社） 2005.10.27，特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-5
A	WO 2013/012037 A1（ＤＩＣグラフィックス株式会社） 2013.01.24，請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-5