(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2005-132902
(P2005-132902A)
(43)公開日　平成17年5月26日(2005.5.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09J 175/06	C09J 175/06		3E086
B32B 27/00	B32B 27/00	D	4F100
B65D 65/40	B65D 65/40	D	4J040
C09J 11/06	C09J 11/06		
C09J 167/00	C09J 167/00		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2003-368566 (P2003-368566)
(22)出願日　平成15年10月29日 (2003.10.29)

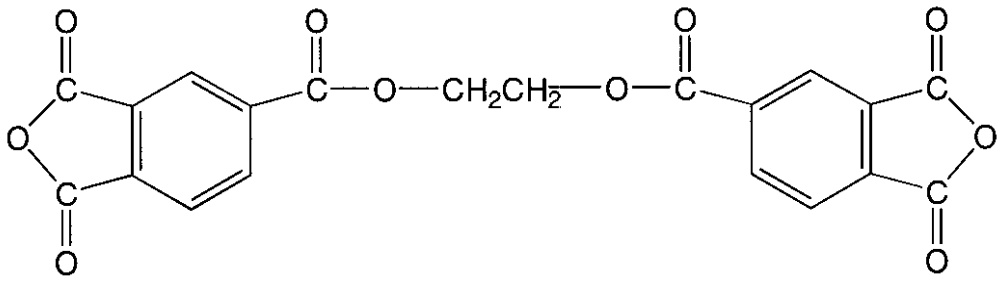
(71)出願人　000222118
東洋インキ製造株式会社
東京都中央区京橋２丁目３番１３号
(71)出願人　396009595
東洋モートン株式会社
東京都中央区京橋２丁目３番１３号
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(74)代理人　100100712
弁理士　岩▲崎▼　幸邦
(74)代理人　100087365
弁理士　栗原　彰
(74)代理人　100100929
弁理士　川又　澄雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着剤およびそれを用いた包装用積層体

(57)【要約】
【課題】ラミネート基材間の強い接着強度を得ることができ、長期にわたって強い接着強度を維持できる接着剤、ならびに酸性度の高い食品や油性食品を充填し、該接着剤を用いて接着製造した場合においても、経時的なラミネート基材間の接着強度の低下やピンホールの発生がない包装用積層体を提供すること。
【解決手段】ポリオールと無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物とを、無水トリメリット酸１０～７０質量%、トリメリット酸エステル無水物９０～３０質量%の割合で反応させてなる部分酸変性ポリオールならびにポリイソシアネートを含有する接着剤。この接着剤を介して、第１および第２のシート状基材を積層して積層体とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリオールと無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物とを、無水トリメリット酸１０～７０質量％、トリメリット酸エステル無水物９０～３０質量％の割合で反応させてなる部分酸変性ポリオールならびにポリイソシアネートを含有する接着剤。
【請求項２】
トリメリット酸エステル無水物が、下記式（１）で示されるエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートであることを特徴とする請求項１記載の接着剤。
【化１】



（１）

【請求項３】
ポリオールが、数平均分子量５００～１００，０００のものであることを特徴とする請求項１または２記載の接着剤。
【請求項４】
ポリオールが、ポリエステルポリウレタンポリオールであることを特徴とする請求項１ないし３のいずれか１項に記載の接着剤。
【請求項５】
さらに、シランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項１ないし４のいずれか１項に記載の接着剤。
【請求項６】
第１のシート状基材と第２のシート状基材とが、請求項１ないし５のいずれか１項に記載の接着剤から形成される接着剤層を介して積層されていることを特徴とする包装用積層体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、各種プラスチックフィルム、金属蒸着フィルムあるいは金属箔を複数積層して、食品、医療品、化粧品等の包装用積層体を製造する際に好適に用いられる、優れた接着機能を有する接着剤に関する。また、本発明は、食品、医療品、化粧品等の包装に用いられる包装用積層体に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、食品、医療品、化粧品等の包装材料として、アルミニウム箔などの金属箔あるいは金属蒸着フィルムとポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ポリエステル、ナイロンなどのプラスチックフィルムを多層ラミネートして複合化したものが用いられている。これらのプラスチックフィルムと金属箔または金属蒸着フィルムとを張り合わせる接着剤としては、ポリエステルポリオールに芳香族多価カルボン酸無水物を反応せしめることにより少なくとも１つの末端をカルボキシル基化したポリエステルおよびイソアネート化合物からなるものが知られている。

【０００３】
しかし、このような接着剤は、ボイル、レトルトの高温殺菌処理を必要とする場合、レトルト後の積み重ねなどの作業時において、不本意の折り曲げで部分的に接着不良が発生し、外観不良の状態になること、あるいは内容物や基材によっては経時的な性能面の劣化が問題になることがあった。例えば、ポリエステルあるいはナイロンフィルム／アルミニウム箔／未延伸ポリプロピレンフィルムからなる一般的な複合フィルムで作成した袋に、内容物として食酢、しょう油、ソースのような酸性度の高い食品、油性食品あるいはこれらの混合物を含む食品を充填してレトルト処理を施すと、レトルト直後から経時にわたって、接着強度の低下あるいはアルミニウム箔にピンホールを発生させる欠点があった。
【特許文献１】特開昭６０－２４３１８２号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
本発明は、ラミネート基材間の強い接着強度を得ることができ、長期にわたって強い接着強度を維持できる接着剤を提供することを目的とする。
また、本発明は、食品包装材料として用いた場合に、レトルト後の積み重ね時における不本意な折り曲げが原因の外観劣化がなく、更に内容物として酸性度の高い食品や油性食品を充填した場合においても、経時的なラミネート基材間の接着強度の低下やピンホールの発生がない包装用積層体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】
本発明は、ポリオールと無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物とを、無水トリメリット酸１０～７０質量％、トリメリット酸エステル無水物９０～３０質量％の割合で反応させてなる部分酸変性ポリオールならびにポリイソシアネートを含有することを特徴とする接着剤である。
また、本発明は、第１のシート状基材と第２のシート状基材とが、上記接着剤から形成される接着剤層を介して積層されていることを特徴とする包装用積層体である。
【発明の効果】
【０００６】
本発明の接着剤は、ポリオールの水酸基の一部が無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物でエステル化変性されている部分酸変性ポリオールを用いているため、従来のウレタン系接着剤に比較して接着性能が優れており、特に、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチックフィルム、アルミニウム、酸化珪素、酸化アルミ等を蒸着したプラスチックフィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛等の金属に極めて優れた接着強度、耐熱水性、耐酸性、耐油性を示し、強い接着強度が長期にわたって持続するという利点がある。
また、本発明の接着剤を用いた包装用積層体は、ラミネート基材間の接着強度が強いため、レトルト後の積み重ね時における不本意による折り曲げが原因の外観劣化がなく、さらに内容物として酸性度の高い食品や油性食品を充填した場合においても、経時的な接着強度の低下やピンホールの発生がないという利点がある。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００７】
まず、本発明の接着剤について説明する。本発明の接着剤に含有される部分酸変性ポリオールは、ポリオールと無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物とを、無水トリメリット酸１０～７０質量％、トリメリット酸エステル無水物９０～３０質量％の割合にして、ポリオール中の水酸基の一部が無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物と反応する割合で反応させてなるものである。
【０００８】
ポリオールとしては、官能基数が２～６、好ましくは２～４のポリオール、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール

、ポリウレタンポリオール、ポリエステルアミドポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、またはそれらの混合物を用いることができる。なかでも、ポリウレタンポリオールは、ウレタン結合の導入により凝集力が高くなり、接着力、耐熱性等の諸耐性が向上するため好ましい。

ポリオールは、その数平均分子量が５００～１００，０００のものが好ましく、１，０００～３０，０００のものがより好ましい。数平均分子量が５００未満のポリオールを用いた場合には、得られる接着剤の凝集力が小さく接着強度が弱くなり、１００，０００を越えるポリオールを用いた場合には、合成上、ポリオール中の水酸基に無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物を反応させることは難しく、著しい増粘やゲル化を引き起こす可能性がある。また、積層体製造時に接着剤の粘度が高いことから接着剤の流動性を損ない、積層体の外観の低下にもつながりやすくなる。

【０００９】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステルまたはそれらの混合物と、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３′－ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のグリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるポリエステルポリオール、あるいはポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ（β－メチル－γ－バレロラクトン）等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

【００１０】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分子量ポリオールを開始剤として重合して得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。

ポリエーテルポリエステルポリオールとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステルまたはそれらの混合物と、上記ポリエーテルポリオールとを反応させて得られるポリエーテルポリエステルポリオールが挙げられる。

【００１１】

ポリウレタンポリオールは、ウレタン結合を有するポリオールであり、例えば、数平均分子量２００～２０，０００のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオール等とポリイソシアネートとをＮＣＯ／ＯＨモル比が１未満、好ましくは０．３～０．９８となるように配合し、反応させて得られる。特に、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとをＮＣＯ／ＯＨモル比が１未満となる比率で反応させて得られるポリエステルポリウレタンポリオールは、凝集力が高く、金属への接着性が優れるため好ましい。

ポリエステルアミドポリオールとしては、二塩基酸もしくはそれらのジアルキルエステルまたはそれらの混合物と、グリコール類もしくはそれらの混合物と反応させる際に、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミノ基を有する脂肪族ジアミンを原料としてあわせて使用することによって得られるものが挙げられる。

【００１２】

アクリルポリオールとしては、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロプル、アクリル酸ヒドロキシブチル等の水酸基を有するアクリル酸エステル、あるいは対応するメタクリル酸エステルと、例えばアクリル酸、メタクリル酸またはそのエステルとを共重合することによって得られるものが挙げられる。

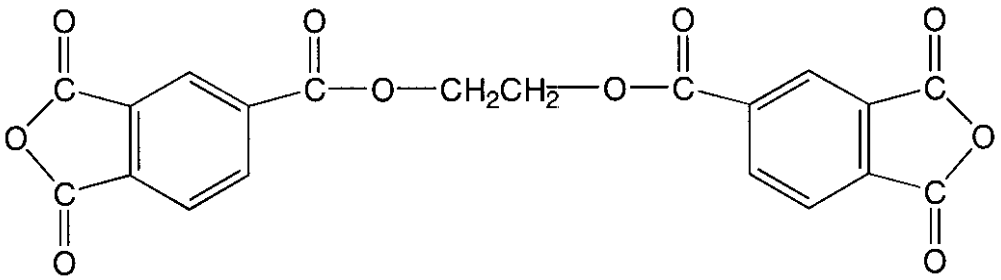
ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、先に例示したグリコール類もしくはそ

れらの混合物と、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲン等とを反応させて得られるものが挙げられる。

【００１３】

トリメリット酸エステル無水物は、炭素数２～３０のアルキレングリコールまたはアルカントリオールを無水トリメリット酸でエステル化反応させることにより得られるエステル化合物である。中でも、アルキレングリコール鎖が長すぎるとウレタン結合やエステル結合の極性基の密度が下がり接着性低下につながりやすくなり、アルカントリオールを用いると合成時に急激な増粘、ゲル化の危険性が高まるため、下記式（１）で示されるエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが好ましい。

【化１】



（１）

【００１４】

無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物との配合割合は、無水トリメリット酸が１０～７０質量％であり、トリメリット酸エステル無水物が９０～３０質量％であることが重要であり、無水トリメリット酸が１０質量％未満（トリメリット酸エステル無水物が９０質量％を超える）であると、得られる部分酸変性ポリオールの分子量が上がり、接着剤の粘度の上昇が起こり、ラミネートの外観が低下し、無水トリメリット酸が７０質量％を超える（トリメリット酸エステル無水物が３０質量％未満）と、得られる部分酸変性ポリオールの分子量が低下して、経時の溶液外観が悪化し、いずれも本発明の目的を達成できない。

上記ポリオールと無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物との反応は、無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物の開環によるエステル化反応が主反応となるように、反応温度を２００℃以下に制御して行う。また、無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物は、ポリオールが有する水酸基の２０～９０％が無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物でエステル化されるように、ポリオールと反応させることが好ましい。ここで、〔％〕とは水酸基の個数を基準にしたものである。上記数値が２０％未満の場合は、得られる接着剤の耐内容物性の向上が十分でない。また、９０％を越えると、未反応の無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物が残り易く、部分酸変性ポリオール中に懸濁状態で入り、最終的にラミネート基材との接着強度などの物性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【００１５】

本発明の接着剤に含有されるポリイソシアネートとしては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、３官能以上のポリイソシアネート単量体、該ポリイソシアネート単量体から誘導されたダイマー、トリマー、ビウレット、アロファネート、炭酸ガスと上記ポリイソシアネート単量体とから得られる２，４，６－オキサジアジントリオン環を有するポリイソシアネート等を用いることができる。

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリ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、ヘキサメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソ

シアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート、２，４，４－または２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアネートメチルカプロエート等が挙げられる。

【００１６】

脂環式ジイソシアネートとしては、例えば、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、３－イソシアネートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、４，４′－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチル２，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル２，６－シクロヘキサンジイソシアネート、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、ｍ－フェニレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－または２，６－トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、４，４′－トルイジンジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、４，４′－ジフェニルエーテルジイソシアネート等が挙げられる。

【００１７】

芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、ω，ω′－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン、１，３－または１，４－ビス（１－イソシアネート－１－メチルエチル）ベンゼンもしくはその混合物等が挙げられる。

３官能以上のポリイソシアネート単量体としては、例えば、トリフェニルメタン－４，４′，４″－トリイソシアネート、１，３，５－トリイソシアネートベンゼン、２，４，６－トリイソシアネートトルエン等の有機トリイソシアネート、４，４′－ジフェニルジメチルメタン－２，２′－５，５′－テトライソシアネート等の有機テトライソシアネート等が挙げられる。

【００１８】

ポリイソシアネートとしては、先に例示したポリイソシアネートと、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、３，３′－ジメチロールプロパン、シクロヘキサンジメタノール、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、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の分子量２００未満の低分子ポリオールとの付加体、あるいは、分子量２００～２０，０００のポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油、ポリウレタンポリオール等の付加体を用いることもできる。

【００１９】

部分酸変性ポリオールとポリイソシアネートとは、部分酸変性ポリオール中の水酸基とカルボキシル基の合計に対して、ポリイソシアネート中のイソシアネート基が当量比にして１．０～５．０になるように配合されることが好ましい。当量比が１．０未満では、接着剤の硬化が不充分となり、強い接着強度が得られず、５．０を越えると、硬化時間、衛生性、経済性の点で不利になる。

本発明の接着剤には、未変性のポリオールや、トリメリット酸エステル無水物以外の多塩基酸またはその無水物で変性された部分酸変性ポリオールを含有させることができる。このようなポリオールは、本発明の接着剤に添加することにより、あるいはポリオールと無水トリメリット酸およびトリメリット酸エステル無水物とを未反応のポリオールが残存するような割合で反応させて得られる部分酸変性ポリオール組成物を用いることにより、

本発明の接着剤に含有させることができる。

【００２０】

本発明の接着剤には、耐熱水性を高めるため、さらに、シランカップリング剤を含有させることができる。シランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基を有するトリアルコキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－（２－アミノエチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するトリアルコキシシラン、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等のグリシジル基を有するトリアルコキシシラン等が挙げられる。シランカップリング剤の添加量は、接着剤の固形分を基準として０．１～５質量％であることが好ましく、０．５～３質量％であることがより好ましい。

【００２１】

また、本発明の接着剤には、耐酸性を高めるため、さらに、リンの酸素酸またはその誘導体を含有させることができる。リンの酸素酸またはその誘導体の内、リンの酸素酸としては、遊離の酸素酸を少なくとも１個有しているものであればよく、例えば、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸等のリン酸類、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸等の縮合リン酸類が挙げられる。また、リンの酸素酸の誘導体としては、上記のリンの酸素酸を遊離の酸素酸を少なくとも１個残した状態でアルコール類と部分的にエステル化されたもの等が挙げられる。これらのアルコールとしては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリン等の脂肪族アルコール、フェノール、キシレノール、ハイドロキノン、カテコール、フロログリシノール等の芳香族アルコール等が挙げられる。リンの酸素酸またはその誘導体は、２種以上を組み合わせて用いてもよい。リンの酸素酸またはその誘導体の添加量は、接着剤の固形分を基準として０．０１～１０質量％であることが好ましく、０．０５～５質量％であることがより好ましく、０．１～１質量％であることが特に好ましい。

【００２２】

本発明の接着剤には、さらに、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤、防黴剤、増粘剤、可塑剤、顔料、充填剤等の添加剤を必要に応じて含有させることができる。また、硬化反応を調節するため公知の触媒、添加剤等を含有させることができる。

本発明の接着剤は、その粘度が常温～１５０℃、好ましくは常温～１００℃で１００～１０，０００ｍＰａ・ｓ、好ましくは１００～５，０００ｍＰａ・ｓの場合は無溶剤型で用いることができる。接着剤の粘度が上記範囲より高い場合は、有機溶剤で希釈してもよい。有機溶剤としては、例えば酢酸エチル等のエステル系、メチルエチルケント等のケトン系、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系等のイソシアネートに対して不活性なものであれば必要に応じいかなるものを使用してもよい。

【００２３】

本発明の接着剤は、溶剤型または無溶剤型のラミネーターによってフィルム表面に塗布し、溶剤型の場合は溶剤を揮散させた後、無溶剤型ではそのまま接着面を貼り合せ、常温または加温下に硬化させることにより使用することができる。通常、無溶剤型では塗布量が乾燥固形物量１．０～２．０ｇ／m^2、溶剤型では乾燥固形物量２．０～５．０ｇ／m^2の範囲で使用すると好都合である。

【００２４】

次に、本発明の包装用積層体について説明する。本発明の包装用積層体は、第１のシート状基材と第２のシート状基材とが、本発明の接着剤から形成される接着剤層を介して積層されているものである。

シート状基材は、包装用積層体に通常用いられているプラスチックフィルム、紙、金属箔等であり、第１のシート状基材と第２のシート状基材とは、同種のものでも異種のものでも良い。プラスチックフィルムとしては、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のフィルムを用いることができるが、熱可塑性樹脂のフィルムが好ましい。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹

脂、ＡＢＳ樹脂、アクリル樹脂、アセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、繊維素系プラスチック等が挙げられる。

【００２５】

包装用積層体の厚さは、通常１０μｍ以上である。本発明の接着剤を用いて、包装用積層体を作るには、通常用いられている方法、例えば、ドライラミネーターによって接着剤を一方のシート状基材の片面に塗布し、溶剤を揮散させた後、他方のシート状基材と貼り合わせ、常温もしくは加温下に硬化させれば良い。シート状基材表面に施される接着剤量は１～１０ｇ／m^2程度である。

【実施例】

【００２６】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

（製造例１～５）

イソフタル酸１３．２８ｋｇ、エチレングリコール２．４８ｋｇ、ネオペンチルグリコール４．１６ｋｇ、１，６－ヘキサンジオール４．７２ｋｇを仕込み、２００～２３０℃で６時間エステル化反応を行い、所定量の水の留出後、アジピン酸２．９２ｋｇを加え、さらに６時間エステル化反応を行った。所定量の水の留出後、徐々に減圧し１．２１×10^2～１×10^3Ｐａ、２３０～２５０℃で５時間エステル化反応を行い、数平均分子量５，０００、水酸基価２３ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０．５ｍｇＫＯＨ／ｇのポリエステルポリオールを得た。さらにこのポリエステルポリオールの全量に対してイソホロンジイソシアネート０．７５ｋｇを徐々に添加し（ＮＣＯ／ＯＨのモル比が０．７）、１５０℃で約２時間反応を行い、数平均分子量１３，０００、水酸基価７ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価０．５ｍｇＫＯＨ／ｇのポリエステルポリウレタンポリオールを得た。

このポリエステルポリウレタンポリオール４８４ｇに無水トリメリット酸とエチレングリコールアンヒドロトリメリテートを表１に示す所定量添加し、１８０℃で約２時間反応させ部分酸変性ポリオールを得た。これを酢酸エチルにて不揮発分５０質量％に調整し部分酸変性ポリオール溶液ＡからＥを得た。この部分酸変性ポリオール溶液について、その粘度を測定すると共に調製直後と２５℃で３ケ月保存後の溶液の外観を肉眼で観察した。

【表１】

製造例		1	2	3	4	5
部分酸変性ポリオール溶液		A	B	C	D	E
ポリエステルポリウレタンポリオール（g）		484	484	484	484	484
無水トリメリット酸（g）		9.2	0.6	1.2	2.9	4.6
エチレングリコールアンヒドロトリメリテート（g）		0.5	11.3	2.5	6.2	9.8
酢酸エチル（g）		493.7	495.9	487.7	493.1	498.4
数平均分子量		10,000	15,000	13,000	12,000	12,000
水酸基価（mg－KOH／g）		4	3	6	3	2
酸　価（mg－KOH／g）		13	9	4	2	15
酸付加率（質量%）		80	50	20	50	80
溶液粘度（mPa・s，25℃）		550	700	640	630	620
溶液外観	調製直後	○	○	○	○	○
	25℃，3ケ月後	×	○	○	○	○

【００２７】

（実施例１～４、比較例１～２）
部分酸変性ポリオール溶液Ａ～Ｅ、下記に示すポリイソシアネート、下記に示すシランカップリング剤および酢酸エチルを表２に示す割合（質量比）で配合し、不揮発分２５質量％の接着剤溶液を得た。これらの接着剤溶液を各々使用し、下記の方法で積層体を作成した後、得られた各積層体について、ラミネート強度試験、耐熱水性試験、耐酸性試験を下記の通り行った。それらの結果を表３に示す。
ポリイソシアネート：ＣＡＴ－ＲＴ８６（商品名、東洋モートン株式会社製）
シランカップリング剤：γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン株式会社製）

【００２８】
（４層複合積層体の作成）
ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（厚さ１２μｍ）／印刷／ナイロン（ＮＹ）フィルム（厚さ１５μｍ）／アルミニウム（ＡＬ）箔（厚さ９μｍ）／未延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）フィルム（厚さ７０μｍ、表面コロナ放電処理）の４層複合積層体を以下に記載の方法で作成した。すなわち、接着剤溶液を常温にてラミネーターにより、まずポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面をナイロンフィルムと貼り合せた。さらに、その積層体のナイロンフィルム面に同様に接着剤溶液を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面をアルミニウム箔表面と貼り合せた。ついで、その積層体のアルミニウム箔面に同様に接着剤溶液を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面を未延伸ポリプロピレンフィルムと貼り合せ、４０℃で４日間保温し、４層複合積層体を作成した。表３において、ラミネート外観の○は良好、×は全面に欠膠部ありを示す。

【００２９】
（ラミネート強度試験）
上記のようにして作成した４層複合積層体から１５ｍｍ×３００ｍｍの大きさの試験片を作り、引張り試験機を用い、温度２０℃、相対湿度６５％の条件下で、Ｔ型剥離により、剥離速度３０ｃｍ／分で、ＰＥＴフィルム/ＮＹフィルム間、ＮＹフィルム/ＡＬ箔間、およびＡＬ箔/ＣＰＰフィルム間のラミネート強度（Ｎ／１５ｍｍ）を測定した。表３の数値は、５個の試験片の平均値である。

【００３０】
（耐熱水性試験）
各々の４層複合積層体を使用して、２１ｃｍ×３０ｃｍの大きさのパウチを作成し、内容物として水１ｋｇを真空充填した。このパウチを１０ｒ．ｐ．ｍ．、１３５℃、３０分、３ＭＰａの加圧下で熱水殺菌を行った後、ＰＥＴフィルム/ＮＹフィルム間、ＮＹフィルム/ＡＬ箔間およびＡＬ箔/ＣＰＰフィルム間の剥離状態を観察した。表３において、剥離外観の○は良好、△は部分的に剥離あり、×は全面に剥離ありを示す。

【００３１】
（耐酸性試験）
各々の４層複合積層体を使用して、９ｃｍ×１３ｃｍの大きさのパウチを作成し、内容物として４．２質量％以上の濃度を有する食酢を充填した。このパウチを３ｒ．ｐ．ｍ．、１３５℃、３０分、３ＭＰａ の加圧下で熱水殺菌を行った後、６０℃、２週間保存後および６０℃、４週間保存後のＡＬ箔/ＣＰＰフィルム間の剥離状態を観察した。表３において、剥離外観の○は良好、△は部分的に剥離ありを示す。

【表２】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
部分酸変性ポリオール溶液A					100	
部分酸変性ポリオール溶液B						100
部分酸変性ポリオール溶液C	100					
部分酸変性ポリオール溶液D		100	100			
部分酸変性ポリオール溶液E				100		
シランカップリング剤	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5
有機ポリイソシアネート	10	10	10	10	10	10
酢酸エチル	121.5	120	121.5	121.5	121.5	121.5

【００３２】

【表３】

			実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
ラミネート外観	PET／インキ／NY／AL	ラミネート後	○	○	○	○	○	×
ラミネート強度（N／15mm）	PET／NY	レトルト前	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能
		レトルト後	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能	剥離不能
	NY／AL	レトルト前	5.2	5.3	5.0	5.2	4.2	5.2
		レトルト後	4.3	3.2	4.5	4.8	3.7	4.5
	AL／CPP	レトルト前	9.8	8.3	10.0	10.3	9.5	10.0
		レトルト後	9.2	9.0	9.8	9.5	8.6	9.5
耐熱水性（剥離外観）	PET／NY	レトルト後	○	○	○	○	○	○
	NY／AL	レトルト後	○	△	○	○	×	○
	AL／CPP	レトルト後	○	○	○	○	○	○
耐酸性（剥離外観）	AL／CPP	60℃，2週間後	○	○	○	○	○	○
		60℃，4週間後	△	○	○	○	○	○

【００３３】

表１及び表３の結果から、耐酸性を高めるために無水トリメリット酸による酸付加率を上げると、分子量低下、経時の溶液外観の悪化、ナイロンフィルムとアルミ箔間のレトルト後の外観を損なう傾向があることが、同様にトリメリット酸エステル無水物の使用割合

を上げ過ぎると、分子量および粘度の上昇がおこり、ラミネート外観を低下させる欠点があることが判った。無水トリメリット酸とトリメリット酸エステル無水物とを特定の割合で混合して使用することにより接着剤樹脂溶液の安定化、ラミネート外観、接着性能等のラミネート適性を両立させることができるようになった。

フロントページの続き

(74)代理人 100095500
弁理士 伊藤 正和
(74)代理人 100101247
弁理士 高橋 俊一
(74)代理人 100098327
弁理士 高松 俊雄
(72)発明者 池田 彰
東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者 池田 良平
東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者 福田 敬志
東京都中央区京橋二丁目３番１３号 東洋インキ製造株式会社内
(72)発明者 中島 康喜
東京都中央区勝どき三丁目１３番１号 東洋モートン株式会社内

Ｆターム(参考) 3E086 AB01 AD01 BA04 BA15 BA24 BB52 BB77 CA01
4F100 AK01A AK01B AK42A AK46A AK46B AK51G AK51K BA02 BA10A BA10B
CB00 GB15 GB23 JK06 JL00
4J040 ED00 ED03 ED09 EF11 EF12 EF18 EF28 EK03 HD33 LA06
LA07 MA02 MA09 MA10 MA11 MB03 MB14 NA06