

(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
2013 年 1 月 24 日(24.01.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/012037 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/06 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068342
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 19 日(19.07.2012)
- (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 2011-157747 2011 年 7 月 19 日(19.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): D I C グラフィックス株式会社(DIC Graphics Corporation) [JP/JP]; 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 竜二 (KIMURA Ryouji) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号 D I C グラフィックス株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 長内 清志 (OSANAI Kiyoshi) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号 D I C グラフィックス株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 濱砂 豊 (HAMASUNA Yutaka) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号 D I C グラフィックス株式会社 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 2 0 号 D I C 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: HIGH-SOLID ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ハイソリッド接着剤組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an organic solvent-borne two-pack curable adhesive composition for laminates, which has both pot life stability and fast curing properties even with high solid content by being provided with curing catalyst ability through catalyst-free synthesis that does not use a metal catalyst, an amine catalyst or the like as a curing accelerator for a polyester polyol and an isocyanate; and a laminating method using the adhesive composition. A high-solid adhesive composition which is a two-pack curable adhesive composition for laminates, said adhesive composition containing a polyester polyol component as the base material, while containing a polyisocyanate component as a curing agent. The high-solid adhesive composition is characterized in that the polyester polyol serving as the base material, which is synthesized without using a catalyst, is provided with curing catalyst ability at a resin acid value of 5-20 mgKOH/g.

(57) 要約: 本発明の課題は、ポリエステルポリオールとイソシアネートの硬化促進剤として、金属触媒やアミン触媒などを用いることなく無触媒で合成し硬化触媒能化する事で、高固形分でもポットライフの安定性と速硬化性を両立させた有機溶剤型の 2 液硬化型ラミネート用接着剤組成物およびそれを用いた場合のラミネート方法を提供することにある。ポリエステル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用接着剤組成物であって、無触媒で合成された主剤のポリエステルポリオールの樹脂酸価を 5 ~ 20 mg KOH / g で硬化触媒能化する事の特徴とするハイソリッド型接着剤組成物。

WO 2013/012037 A1

明 細 書

発明の名称：ハイソリッド接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ハイソリッド型接着剤組成物に関し、より詳細には、プラスチックフィルム、金属箔、紙等を貼り合わせる食品包装用接着剤や工業用接着剤等に用いられるハイソリッド型接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 食品包装、工業用製品等の意匠性、機能性、保存性、利便性、輸送性などを付与するために、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広くラミネート用接着剤が普及している。

[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CO₂削減への取り組みなどの動向が見られる。このためラミネート用接着剤も、省資源・省エネルギー化で更にはコスト削減可能な製品が望まれている。

[0004] ラミネート接着剤の省資源・省エネルギー化・コスト削減策として、無溶剤型接着剤やハイソリッド化が注目されている。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溶剤型の2液硬化型ラミネート用接着剤組成物が知られている（例えば、特許文献1参照）。一般的に無溶剤型接着剤は溶剤型よりも初期凝集力が弱く、外観不良が起こり易いなどの問題に加え、専用機を必要とするためなかなか普及していない。また、初期凝集力及び硬化後の物性向上を目的とするハイソリッド接着剤が知られており、固形分40%までの塗工が可能となっているが（例えば、特許文献2参照）、更なる高固形分化を図ることが本願の課題である。

[0005] 更に高固形分で塗布する場合、接着剤を低粘度化する必要があるため、更に樹脂の分子量を下げなくてはならずこの場合、硬化速度（接着強度の立ち上がり）が遅くなる。このため、従来、ポリオールとイソシアネートの硬化

促進剤として、金属触媒やアミン触媒などが用いるが、配合液が高固形分になるほどポットライフ（硬化剤配合後の可使時間）が短くなり、速硬化性の両立が難しい。このため、接着剤の配合固形分50%以上で、ポットライフが安定で、かつ硬化速度が速い接着剤は未だに得られていないのが現状である。

[0006] また近年、金属触媒やアミン触媒の安全性が懸念されているが、代替の硬化促進剤は見つかっていない。そこで、本発明では従来ポリエステルポリオール樹脂酸価を通常2.0mg KOH/g以下で合成するものを、金属触媒やアミン触媒を使わずとも5.0mg KOH/g以上とする事で硬化触媒能を発現する事を見出し、高固形分でもポットライフの安定性と速硬化性を両立させた。また、金属触媒やアミン触媒を使用しないため安全性が高い。

[0007] 即ち、本発明の課題は、ポリエステルポリオールとイソシアネートの硬化促進剤として、金属触媒やアミン触媒などを用いることなく、ポリエステルポリオール樹脂酸価を5～20mg KOH/gで硬化触媒能化する事で、高固形分でもポットライフの安定性と速硬化性を両立させた有機溶剤型の2液硬化型ラミネート用接着剤組成物およびそれを用いた場合のラミネート方法を提供するものである。

[0008] 特許文献1：特開2003-129024

特許文献2：特開2005-298588

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを必須成分とする2ハイソリッドタイプの2液硬化型ラミネート用接着剤において、金属触媒やアミン触媒を用いなくとも、ポットライフの安定性と速硬化性の両立が可能であるハイソリッド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

[0010] 本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討の結果、下記の知見を得た

。

(1) 触媒を用いずに合成したポリエステルポリオールを、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを必須成分とするハイソリッドタイプの2液硬化型ラミネート用接着剤に用いる。

(2) 前記ポリエステルポリオールの酸価を 5 mg KOH/g 以上の範囲にすると、ポリエステルポリオールの水酸基とポリイソシアネートのイソシアネート基との反応に通常用いる触媒を用いなくても、このような触媒を用いたのと同様な触媒能を有する。

(3) 前記ポリエステルポリオールの酸価を 20 mg KOH/g 以下の範囲とすると、ポットライフが制御可能である。

(4) その結果、ポットライフが制御可能で、且つ、速硬化性をも確保できる。本発明はこのような知見に基づくものである。

[0011] すなわち本発明は、ポリエステル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有機溶剤型の2液硬化型ラミネート用接着剤組成物であって、無触媒で合成された主剤のポリエステルポリオールの樹脂酸価が $5 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とするハイソリッド接着剤組成物を提供する。

発明の効果

[0012] 本発明により、接着剤組成物の不揮発分が50重量%以上で塗工することが可能であり、接着剤のポリエステル樹脂の樹脂酸価を $5 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ に限定する事で、ポットライフの安定性と速硬化性の問題を両立させたハイソリッド接着剤組成物およびそれを用いた場合のラミネート方法を提供する。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のハイソリッド接着剤組成物は、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有機溶剤型の2液硬化型ラミネート用接着剤組成物であって、無触媒で合成された主剤のポリエステルポリオールの

樹脂酸価を $5 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ で硬化触媒能化する事で、高固形分でもポットライフの安定性と速硬化性を両立させることを特徴とする有機溶剤溶解型の2液硬化型ラミネート用接着剤組成物である。

[0014] 本発明の組成物は、一方の材料面に接着剤を塗布後、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の技術分野で使用される。

[0015] 本発明の組成物は、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出来るため、高性能が要求される食品の包装材料の製造に広く用いられる。

[0016] 本発明の組成物は、(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が要求され、これらの機能を持たせるためにドライラミネート用接着剤としては、主剤と硬化剤から成る2液硬化型ポリウレタン系接着剤が使用されている。

[0017] 本発明の組成物の主剤であるポリエステルポリオールとしては、ポリエステル又はポリエステルウレタン組成成分を用いる。

[0018] 金属触媒の使用をさけるため、ポリエステル又はポリエステルウレタンは無触媒で合成される事が好ましい。ポリエステル又はポリエステルウレタンの樹脂酸価は $5 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $7 \sim 17 \text{ mg KOH/g}$ であればより好ましい。ポリエステル又はポリエステルウレタン原料の多塩基酸等の酸原料を系内に入れてだけでもイソシアネート基(NCO)の硬化促進剤として寄与するが、最終膜物性(接着性・耐熱性・耐熱水性等)に悪影響を及ぼすため、酸はポリエステル樹脂系内に取り込む事が望ましい。

[0019] 一方、本発明の組成物の硬化剤としては、一般的なものでよく、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、または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等の結合形態を有する多官能の有機ポリイソシアネートを使用し、又、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または必要により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を使用する。

[0020] さらに、前述の主剤と硬化剤の配合された不揮発分が50重量%以上で、ザーンカップ粘度が#3で13～30秒の範囲内であることが好ましく、13～20秒の範囲であることがより好ましい。

[0021] 本発明の用いられるポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールを反応して得られるものであり、多塩基酸として種々化合物を使用することができる。

[0022] 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事ができる。

[0023] また、多価アルコールとしては公知で有ればいずれをも使用することができる。具体例としては、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等のグリコール類、プロピオラクトン、ブチラクトン、 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類、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類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。

- [0024] また、本発明の接着剤組成物において、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。
- 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出来る。

[0025] 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、テトラステアロキシチタン等を挙げることが出来る。

[0026] エポキシ樹脂としては、一般的に市販されているビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、環状オキシラン型樹脂、グリシジルエーテル型樹脂、グリシジルエステル型樹脂、ポリグリコールエーテル型エポキシ樹脂、グリコールエーテル型エポキシ樹脂、エポキシ化脂肪酸エステル型樹脂、多価カルボン酸エステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂等の各種エポキシ樹脂が挙げられる。

[0027] 更に、本発明の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。

[0028] 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類、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類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、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。

[0029] 本発明の接着剤は、公知であればいずれの塗工方法で塗布されても差し支えないが、一般的にはグラビアロール塗工方式で塗布される。本接着剤の塗布量は、不揮発分で $1.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは、 $2 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の塗工条件で使用される。

実施例

[0030] 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、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

[0031] 〔調製例1〕 ポリオールA-1の調製

(樹脂酸価： 7.0 mg KOH/g 、芳香族濃度： 3.0 mmol/g 、分子量 $M_n = 1500$ 、のポリエステル樹脂)

攪拌機、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40.7部、セバチン酸の21.9部、エチレングリコールの11.6部、ネオペンチルグリコールの25.8部を仕込み、精留管上部温度が 100°C を越えないように徐々に加熱して内温を 240°C に保持した。樹脂酸価が $7.0 \pm 1.0 \text{ mg KOH/g}$ となったところでエステル化反応を終了し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80%とし、これをポリオールA-1とする。

[0032] 〔調製例2〕 ポリオールA-2の調製

(樹脂酸価： 12.0 mg KOH/g 、芳香族濃度： 3.0 mmol/g 、分子量 $M_n = 1500$ 、のポリエステル樹脂)

攪拌機、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40.9部、セバチン酸の22.3部、エチレングリコールの11.7部、ネオペンチルグリコールの25.1部を仕込み、精留管上部温度が 100°C を越えないように徐々に加熱して内温を 240°C に保持した。樹脂酸価が $12.0 \pm 1.0 \text{ mg KOH/g}$ となったところでエステル化反応を終了し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80%とし、これをポリオールA-2とする。

[0033] 〔調製例3〕 ポリオールA-3の調製

(樹脂酸価：17.0 mg KOH/g、芳香族濃度：3.0 mmol/g、分子量 M_n = 1500、のポリエステル樹脂)

攪拌機、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41.1部、セバチン酸の22.7部、エチレングリコールの11.9部、ネオペンチルグリコールの24.3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。樹脂酸価が17.0 ± 1.0 mg KOH/gとなったところでエステル化反応を終了し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80%とし、これをポリオールA-3とする。

[0034] 〔調製例4〕 ポリオールの調製

(樹脂酸価：2.0 mg KOH/g、芳香族濃度：3.0 mmol/g、分子量 M_n = 1500、のポリエステル樹脂)

攪拌機、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40.7部、セバチン酸の21.3部、エチレングリコールの11.5部、ネオペンチルグリコールの26.5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。樹脂酸価が2.0 mg KOH/g以下となったところでエステル化反応を終了し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80%とし、これをポリオールBとする。

[0035] 〔調製例5〕 ポリオールCの調製

(樹脂酸価：2.0 mg KOH/g、芳香族濃度：3.0 mmol/g、分子量 M_n = 1500、のポリエステル樹脂にアジピン酸を添加し、トータル酸価12.0 mg KOH/gとした。)

ポリオールBの調整で得られたポリエステルポリオール100部に対してアジピン酸1.35部を溶解させ、酢酸エチルで希釈して不揮発分80%とし、これをポリオールCとする。

[0036] 〔調製例6〕 ポリオールDの調製

(樹脂酸価：25.0 mg KOH/g、芳香族濃度：3.0 mmol/g、分子量 M_n = 1500、のポリエステル樹脂)

攪拌機、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41.0部、セバチン酸の23.8部、エチレングリコールの12.2部、ネオペンチルグリコールの23.0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。樹脂酸価が25.0 ± 1.0 mg KOH/gとなったところでエステル化反応を終了し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80%とし、これをポリオールDとする。

[0037] (実施例1～3)

調製例1～3で得られた各ポリオール溶液と硬化剤であるスミジュールN-3210 (住友バイエルン社製 脂肪族系ポリイソシアネート) [E]をポリオール溶液：硬化剤 = 18 : 5となるように配合し、更に酢酸エチルで不揮発分が60%になるように希釈して接着剤組成物を得た。該接着剤組成物を、テストラミネーター (武蔵野機械 (株) 製) を用いて、塗布量2.5 g (不揮発分) / m²となるようにONy (二軸延伸ナイロン) フィルムに塗布し、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ONyの接着剤面とLLDPEフィルムとをラミネートし、ONy / LLDPEの2層からなる複合フィルムを作成した。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。フィルムは以下のものを使用した。

ONyフィルム : ユニチカ (株) 製 エンブレム 15 μm

LLDPEフィルム : 東セロ (株) 製 TUX-HC 60 μm

[0038] (比較例 1 ～ 3)

調製例 1 ～ 3 で得られた各ポリオール溶液の代りに、調製例 4 ～ 6 で得られたポリオール溶液を用いた以外は、実施例 1 ～ 3 と同様にして得た接着剤組成物を用い、実施例 1 ～ 3 と同様の手順にて 2 層の複合フィルムを得た。

比較例 2 は、調製液 B (樹脂酸価 2 mg KOH/g) に対してアジピン酸を加えてトータル酸価 12 mg KOH/g に調整したものである。

[0039] 得られた接着剤配合液及び 2 層の複合フィルムについて以下の項目を評価した。

(1) 配合粘度

上記で配合した接着剤組成物を 25°C でザーンカップ # 3 にて秒数を測定。

○ : 13 秒以上 ～ 20 秒未満

× : 20 秒以上 ～

[0040] (2) ポットライフ (促進後の粘度)

上記で配合した接着剤組成物を $40^\circ\text{C} \times 6$ 時間後の粘度を 25°C でザーンカップ # 3 にて秒数を測定。

○ : 13 秒以上 ～ 30 秒未満

× : 30 秒以上 ～

[0041] (3) 硬化速度

上記複合フィルムを $40^\circ\text{C} \times 1$ 日後、 10 mm 幅で $180^\circ \times 0.1 \text{ MPa} \times 1$ 秒間の条件でヒートシールする。サンプルを 15 mm 幅にカットし、引っ張り試験機 300 m/分 のスピードで破断時の状態を確認。

(破断時の状態)

フィルム破断 : ○

三角剥離又はエッジ切れ : ×

[0042] (4) ボイル耐性

エージング後の複合フィルム 1 を用いて、 $120 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ の大きさのパウチを作成し、内容物として、食酢、サラダ油、ミートソースを重量比

で 1 : 1 : 1 に配合した疑似食品 70 g を充填した。作成したパウチについては 98℃ で 60 分間のボイル殺菌処理をした後のパウチの外観を目視で評価した。

○ : 外観に変化なし

× : デラミネーション

[0043] 評価結果を、表 1 及び表 2 に示す。

[0044] [表1]

表 1	実施例		
	1	2	3
ポリオール	A-1	A-2	A-3
樹脂酸価(mgKOH/g)	7	12	17
ポリイソシアネート	E	E	E
配合比(主剤/硬化剤)	18/5	18/5	18/5
不揮発分	60%	60%	60%
配合粘度	○	○	○
ポットライフ	○	○	○
硬化速度	○	○	○
ボイル耐性	○	○	○

[0045] [表2]

表 2	比較例		
	1	2	3
ポリオール	B	C	D
樹脂酸価(mgKOH/g)	2	2	25
ポリイソシアネート	E	E	E
配合比(主剤/硬化剤)	18/5	18/5	18/5
不揮発分	60%	60%	60%
ポットライフ(配合時)	○	○	○
ポットライフ(促進後)	○	○	×
硬化速度	×	○	○
ボイル耐性	○	×	○

産業上の利用可能性

[0046] 本発明のハイソリッド型接着剤組成物は、プラスチックフィルム、金属箔、紙等を貼り合せて形成する複合フィルム・複合資材等を応用する食品包材、電子材料工業製品等、幅広い分野において好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステル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有機溶剤型の2液硬化型ラミネート用接着剤組成物であって、無触媒で合成された主剤のポリエステルポリオールの樹脂酸価が5～20mg KOH/gであることを特徴とするハイソリッド接着剤組成物。
- [請求項2] 請求項1に記載された主剤と硬化剤の配合された不揮発分が50重量%以上で、ザーンカップ粘度が#3で13～30秒の範囲内のハイソリッド接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J175/06(2006.01)i, C08G18/42(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)

C09J175/06, C08G18/42

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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	JP 2005-298588 A (Toyo-Morton, Ltd.),	1
Y	27 October 2005 (27.10.2005), claims; paragraphs [0001], [0017], [0022], [0026] (Family: none)	2
Y	JP 2003-129024 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 08 May 2003 (08.05.2003), claims; paragraph [0045] (Family: none)	2
Y	JP 2008-156502 A (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; paragraphs [0001], [0023] (Family: none)	2

☒ 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
20 August, 2012 (20.08.12)Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068342

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 2010-031105 A (Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 12 February 2010 (12.02.2010), claims; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 2003-064342 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 05 March 2003 (05.03.2003), claims; paragraph [0043]; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 08-183829 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), claims; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 05-051574 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 March 1993 (02.03.1993), claims; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 2005-290285 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 2007-039535 A (Unitika Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 11-050036 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 23 February 1999 (23.02.1999), claims; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 2000-007748 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 11 January 2000 (11.01.2000), claims; examples (Family: none)	1, 2
A	JP 07-097557 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 11 April 1995 (11.04.1995), claims; examples (Family: none)	1, 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068342

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 2003-096428 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims; examples (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C09J175/06(2006.01)i, C08G18/42(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J175/06, C08G18/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 2005-298588 A（東洋モートン株式会社）2005. 10. 27, 【特許請求の範囲】，【0 0 0 1】，【0 0 1 7】，【0 0 2 2】， 【0 0 2 6】 (ファミリーなし)	1 2
Y	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】，【0 0 4 5】 (ファミリーなし)	2

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
2 0 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日
0 4 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 Z	4 8 7 0
福山 則明		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0		

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
Y	JP 2008-156502 A (日立化成ポリマー株式会社) 2008. 07. 10, 【特許請求の範囲】，【0001】，【0023】 (ファミリーなし)	2
A	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】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2003-064342 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 03. 05, 【特許請求の範囲】，【0043】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 08-183829 A (武田薬品工業株式会社) 1996. 07. 16, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 05-051574 A (東洋インキ製造株式会社) 1993. 03. 02, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2005-290285 A (東洋インキ製造株式会社) 2005. 10. 20, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2007-039535 A (ユニチカ株式会社) 2007. 02. 15, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 11-050036 A (三洋化成工業株式会社) 1999. 02. 23, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2000-007748 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000. 01. 11, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 07-097557 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1995. 04. 11, 【特許請求の範囲】，【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2

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 2003-096428 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 04. 03, 【特許請求の範囲】,【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2