

(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2018-100366
(P2018-100366A)

(43) 公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09J 175/06	(2006.01)	C09J 175/06		3E086
B65D 65/40	(2006.01)	B65D 65/40	D	4J040

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-247858 (P2016-247858)	(71) 出願人	000002886
(22) 出願日	平成28年12月21日 (2016.12.21)		D I C株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(74) 代理人	100177471 弁理士 小川 眞治
		(74) 代理人	100163290 弁理士 岩本 明洋
		(74) 代理人	100149445 弁理士 大野 孝幸
		(74) 代理人	100159293 弁理士 根岸 真
		(72) 発明者	戸田 哲也 東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D I C株式会社 東京工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性接着剤、積層フィルム、及び包装体

(57) 【要約】

【課題】 各接着剤の加水分解性を抑制でき、且つラミネート後のボイルレトルト試験において、はがれ等の生じることのない2液型の反応性接着剤を提供することにある。

【解決手段】 ポリオール組成物(A)とポリイソシアネート組成物(B)とを必須成分とする反応型接着剤であって、前記ポリオール組成物(A)またはポリイソシアネート組成物(B)が、炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とポリオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含む化合物を有する反応性接着剤、第一の基材と第二の基材の間に前記反応型接着剤の層を有する積層体、及び前記積層体を袋状に成形してなる包装体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）とを必須成分とする反応型接着剤であって、

前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）が、炭素原子数が奇数であり且つ 7 以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とポリオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含む化合物を有することを特徴とする反応性接着剤。

【請求項 2】

前記ポリエステル骨格を含む化合物が、前記ポリオール組成物（A）が有するポリエステルポリオールである請求項 1 に記載の反応性接着剤。

10

【請求項 3】

前記ポリエステルポリオールの全多塩基酸成分中、前記炭素原子数が奇数であり且つ 7 以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体のモル質量 % が、10 ~ 90 モル質量 % の範囲内である請求項 2 に記載の反応型接着剤。

【請求項 4】

前記ポリエステル骨格を含む化合物が、前記ポリイソシアネート組成物（B）が有するポリエステルポリイソシアネートである請求項 1 に記載の反応性接着剤。

【請求項 5】

第一の基材と第二の基材の間に接着剤層を積層してなる積層体であって、前記接着剤層が請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の反応型接着剤の層であることを特徴とする積層体。

20

【請求項 6】

第一の基材と第二の基材の間に接着剤層を積層してなる積層体を袋状に成形してなる包装体であって、

前記接着剤層が請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の反応型接着剤の層であることを特徴とする包装体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は反応性接着剤、及び該接着剤を用いて各種フィルムをラミネートしてなる積層フィルムに関する。

30

【背景技術】**【0002】**

ポリウレタン樹脂は、基材との密着性や柔軟性に優れる点から軟包装材料用ラミネート接着剤として広く使用されており、このウレタン樹脂系接着剤により貼合されたラミネートフィルムは、食品、医薬品、洗剤等の包装材料として用いられている。このようなポリウレタン系接着剤として、環境負荷の低減および作業環境の改善の観点から、有機溶剤を含有しない、ポリオールとポリイソシアネートとからなる 2 液型の反応性接着剤が提案されている（例えば特許文献 1 参照）。

【0003】

2 液型のウレタン系接着剤は、接着性はもちろんのこと、適切な塗工性とラミネート加工後のフィルム追従性や柔軟性を備えていることが求められており、これに適應させるためポリオールやポリイソシアネートにポリエステル骨格を導入することが行われる（例えば特許文献 1 参照）。ポリエステルの原料である二塩基酸のうち、脂肪族二塩基酸は様々な骨格が知られているが、実際には入手のしやすさから、アジピン酸（炭素原子数は 6）等の炭素原子数が偶数のものが使用される。一方、ポリエステル骨格の加水分解性を抑制する観点から、炭素原子数は 6 以上の二塩基酸を使用し、高分子量化したポリエステルポリオールが使用される場合が多い。

40

【0004】

しかし、炭素原子数は 6 以上の二塩基酸を使用し、高分子量化したポリエステルポリオールを使用した接着剤は、ラミネート後のボイルレトルト試験において、はがれ等が生じ

50

る場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2016-34995号公報

【特許文献2】特開2006-206860号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、接着剤の加水分解性を抑制でき、且つラミネート後のボイルレトルト試験において、はがれ等の生じることのない2液型の反応性接着剤を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、ラミネート後のボイルレトルト試験におけるはがれが生じる原因が、ポリオールとポリイソシアネートが反応時に生じる内部応力が緩和しきれずに残留応力として存在し、これがボイルレトルト試験等の高い負荷を与えたときにフィルムとの界面剥離につながると推定した。前述の通りポリエステル骨格には加水分解性の観点から炭素原子数6以上の二塩基酸を使用する必要があるが、これは結晶性が高く接着剤硬化層が硬くなっている

20

【0008】

これに対し本発明者らは、加水分解性を低下させずに結晶性を低下させる手段として、ポリエステル骨格に使用する脂肪族二塩基酸の少なくとも1つに、炭素原子数7以上の奇数の脂肪族二塩基酸を使用することで、上記課題を解決した。

炭素原子数7以上の奇数の脂肪族二塩基酸、例えばテレフタル酸とアゼライン酸、エチレングリコールとネオペンチルグリコールとからなるポリエステル樹脂は公知である。(例えば特許文献2参照)。しかしながら、これを使用した2液型接着剤はこれまで知られていない。

【0009】

即ち本発明は、ポリオール組成物(A)とポリイソシアネート組成物(B)とを必須成分とする反応型接着剤であって、前記ポリオール組成物(A)またはポリイソシアネート組成物(B)が、炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とポリオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含む化合物を有する反応性接着剤を提供する。

30

【0010】

また本発明は、第一の基材と第二の基材の間に接着剤層を積層してなる積層体であって、前記接着剤層が前記記載の反応型接着剤の層である積層体を提供する。

【0011】

また本発明は、第一の基材と第二の基材の間に接着剤層を積層してなる積層体を袋状に成形してなる包装体であって、前記接着剤層が前記記載の反応型接着剤の層である包装体を提供する。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、接着剤の加水分解性を抑制でき、且つラミネート後のボイルレトルト試験において、はがれ等の生じることのない2液型の反応性接着剤を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の反応性接着剤は、イソシアネート基と水酸基との化学反応によって硬化する接着剤である。

本発明の反応性接着剤は、溶剤型又は無溶剤型のいずれの形態であってもよい。なお本

50

発明でいう「溶剤」とは、本発明で使用する前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）を溶解することの可能な、溶解性の高い有機溶剤を指し、「無溶剤」とは、これらの溶解性の高い有機溶剤、特に酢酸エチル又はメチルエチルケトンを含まない形態を指す。具体的には、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又はメチルエチルケトンを単独又は混合して使用するのが好ましい。

溶剤型の場合、溶剤は前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）の製造時に反応媒体として使用され、更に塗装時に希釈剤として使用される場合もある。

本発明の反応性接着剤が溶剤型の場合、粘度は溶剤希釈で低減可能なため、使用する前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）がやや高粘度であっても使用可能である。一方無溶剤型の場合は、加温により粘度を下げるという特性上低粘度であることが重視され、粘度を下げる手段として、使用する前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）は粘度に寄与する芳香族濃度を低減したものが多用される。本発明においては、所望の物性によりどちらかの形態を選択することができる。

【0014】

（反応性接着剤）

本発明の反応性接着剤はポリオール組成物（A）とポリイソシアネート組成物（B）とを必須成分とし、前記ポリオール組成物（A）またはポリイソシアネート組成物（B）が、炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とポリオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含む化合物を有することを特徴とする。

【0015】

（炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体）

本発明で使用する炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とは、具体的には、マロン酸（プロパン二酸）、グルタル酸（ペンタン二酸）、ピメリン酸（ヘプタン二酸）、アゼライン酸（ノナン二酸）、等が挙げられる。中でもグルタル酸、アゼライン酸が好ましく、アゼライン酸が最も好ましい。

【0016】

（ポリオール組成物（A））

炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とジオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含む化合物が、前記ポリオール組成物（A）が有するポリエステルポリオールである態様について説明する。

以下、炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とポリオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含むポリエステルポリオールを、ポリエステルポリオール（A-1）と称す。

【0017】

（ポリエステルポリオール（A-1））

ポリエステルポリオール（A-1）は、前記炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体と、公知慣用のポリオールとの反応物である。

ポリオールは、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-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリエチレングリコール等のグリ

10

20

30

40

50

コール；

【0018】

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官能又は4官能の脂肪族アルコール；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；

【0019】

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；

10

【0020】

プロピオラクトン、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 γ -メチル- γ -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(1)；

【0021】

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(2)；

【0022】

前記3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、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(3)；

20

【0023】

2官能型ポリオールと、前記3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、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(4)；

【0024】

ジメチロールプロピオン酸、ひまし油脂肪酸等のヒドロキシル酸の重合体である、ポリエステルポリオール(5)；

【0025】

前記ポリエステルポリオール(1)～(5)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；

30

【0026】

前記ポリエステルポリオール(1)～(5)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(1)～(5)とポリエーテルポリオールとの混合物等が挙げられる。

【0027】

前記炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体と、前記ポリオールとの反応は、公知の方法で行うことができる。

【0028】

前記ポリエステルポリオール(A-1)において、前記炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体の使用割合は、モル質量%に換算して、前記ポリエステルポリオールの全多塩基酸成分中、10～90モル質量%の範囲内であることが好ましい。この範囲において、接着剤の加水分解性を抑制でき、且つラミネート後のボイルレトルト試験において、はがれ等の生じることのない2液型の反応性接着剤を得ることができる。中でも15～85モル質量%の範囲内がより好ましい。

40

【0029】

前記ポリエステルポリオール(A-1)において、前記炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体以外の多塩基酸又はその誘導体は、特に限定なく公知の多塩基酸又はその誘導体を使用することができる。例えば、多価カルボン酸としては

50

、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等の脂肪族ジカルボン酸；無水フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、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、ピフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；及びこれら脂肪族又は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。

【0030】

前記ポリエステルポリオール(A-1)において、分子量は、平均分子量に換算して500~10000の範囲が好ましく、より好ましくは500~3000の範囲である。また水酸基価は、1~350mg KOH/gの範囲が好ましく、より好ましくは30~200mg KOH/gの範囲である。

【0031】

前記ポリオール組成物(A)は、本発明の効果を損なわない範囲において、前記ポリエステルポリオール(A-1)以外のポリオール(A-2)を含有することができる。ポリオール(A-2)としては、前述の前記ポリエステルポリオール(A-1)の原料であるポリオールや、前述の前記ポリエステルポリオール(A-1)の原料であるポリオールと前述の7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体以外の多塩基酸又はその誘導体との反応物であるポリエステルポリオールが挙げられる。

前記ポリオール組成物(A)中、前記ポリエステルポリオール(A-1)は、原料である前記炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体の使用割合が、前記ポリオール組成物(A)10~90モル質量%の範囲となるように、使用することが好ましい。

【0032】

(ポリイソシアネート組成物(B))

炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とジオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含む化合物が、前記ポリイソシアネート組成物(B)が有するポリエステルポリイソシアネートである態様について説明する。

以下、炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とポリオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含むポリエステルポリイソシアネートを、ポリエステルポリイソシアネート(B-1)と称す。

【0033】

(ポリエステルポリイソシアネート(B-1))

ポリエステルポリイソシアネート(B-1)は、前記ポリエステルポリオール(A-1)と、イソシアネート化合物との反応物である。イソシアネート化合物としては、例えば、ト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、キシリレンジイソシアネート等の分子構造内に芳香族構造を持つポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミドで変性した化合物；これらのポリイソシアネートに由来するアルファネート化合物；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)、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の分子構造内に脂環式構造を持つ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、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等の直鎖状脂肪族ポリイソシアネート、及びこのアルファネート化合物；これらのポリイソシアネートのイソシアヌレート体；これらのポリイソシアネートに由来するアロファネート体；これらのポリイソシアネートに由来するピュレット体；トリメチロールプロパン変性したアダクト体；前記した各種のポリイソシアネートとポリオール成分との反応生成物であるポリイソシアネートなどが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0034】

前記炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体と、前記イソシアネート化合物との反応は、公知の方法で行うことができる。

【0035】

前記ポリエステルポリイソシアネート(B-1)は、本発明の効果を損なわない範囲において、前記ポリエステルポリオール(A-1)以外のポリオール(A-2)を含有することができる。ポリオール(A-2)としては、前述の前記ポリエステルポリオール(A-1)の原料であるポリオールや、前述の前記ポリエステルポリオール(A-1)の原料であるポリオールと前述の7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体以外の多塩基酸又はその誘導体との反応物であるポリエステルポリオールが挙げられる。

10

【0036】

前記ポリエステルポリイソシアネート(B-1)において、分子量は、数平均分子量に換算して500~5000の範囲が好ましく、より好ましくは800~3000の範囲である。

また水酸基価は、20~350mg KOH/gの範囲が好ましく、より好ましくは35~150mg KOH/gの範囲である。

【0037】

前記ポリイソシアネート組成物(B)は、本発明の効果を損なわない範囲において、前記ポリエステルポリイソシアネート(B-1)以外のポリイソシアネート(B-2)を含有することができる。ポリイソシアネート(B-2)としては、前述の前記ポリエステルポリイソシアネート(B-1)の原料であるイソシアネート化合物や、前述の前記ポリエステルポリオール(A-1)の原料であるイソシアネート化合物と前述の7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体以外の多塩基酸又はその誘導体との反応物である記ポリエステルポリイソシアネートが挙げられる。

20

【0038】

前記ポリオール組成物(A)と前記ポリイソシアネート組成物(B)との組み合わせは、どちらか一方に、炭素原子数が奇数であり且つ7以上の脂肪族多塩基酸又はその誘導体とポリオールとを必須原料とするポリエステル骨格を含む化合物を有しておればよい。例えばポリオール組成物(A)がポリエステルポリオール(A-1)を含有する場合は、対として使用する前記ポリイソシアネート組成物(B)は、ポリエステルポリイソシアネート(B-1)を含有していても含有していなくてもよい。一方ポリイソシアネート組成物(B)がポリエステルポリイソシアネート(B-1)を含有する場合は、対として使用する前記ポリオール組成物(A)はポリエステルポリオール(A-1)を含有していても含有していなくてもよい。

30

【0039】

(接着剤の配合割合)

前記ポリオール組成物(A)と前記ポリイソシアネート組成物(B)との配合割合は、前記ポリイソシアネート組成物(B)中のイソシアネート基と前記ポリオール組成物(A)中の水酸基の当量比〔イソシアネート基/水酸基〕が0.8~5.0の範囲であることが、接着強度やヒートシール時の耐熱性に優れる点から好ましく、特に1.5~3.5の範囲であることがこれらの性能が顕著なものとなる点から好ましい。

40

【0040】

(その他の添加剤)

本発明の反応性接着剤は、前記ポリオール組成物(A)と前記ポリイソシアネート組成物(B)に加え、更に、脂肪族環状アミド化合物を、前記ポリオール組成物(A)と前記ポリイソシアネート組成物(B)のどちらか一方の成分に混合させることができる。

【0041】

ここで用いる脂肪族環状アミド化合物は、例えば、 ϵ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -エナントールラクタム、 ϵ -カプリルラクタム、 ϵ -プロピオラクタム等が挙げられる。これらの中でも低分子化学物質の溶出量低減の効果に優れる点から ϵ -カプ

50

ロラクタムが好ましい。また、その配合量は、ポリオール組成物(A)100質量部あたり、脂肪族環状アミド化合物を0.1~5質量部の範囲で混合させることが好ましい。

【0042】

本発明の反応性接着剤は、必要に応じて、顔料を併用してもよい。この場合使用可能な顔料としては、特に限定されるものではなく、例えば、塗料原料便覧1970年度版(日本塗料工業会編)に記載されている体質顔料、白顔料、黒顔料、灰色顔料、赤色顔料、茶色顔料、緑色顔料、青顔料、金属粉顔料、発光顔料、真珠色顔料等の有機顔料や無機顔料、さらにはプラスチック顔料などが挙げられる。これら着色剤の具体例としては種々のものが掲げられ、有機顔料としては、例えば、ベンチジンエロー、ハンザエロー、レーキッド4R等の、各種の不溶性アゾ顔料；レーキッドC、カーミン6B、ボルドー10等の溶性アゾ顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の各種(銅)フタロシアニン系顔料；ローダミンレーキ、メチルバイオレットレーキ等の各種の塩素性染め付けレーキ；キノリンレーキ、ファストスカイブルー等の各種の媒染染料系顔料；アンスラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料等の各種の建築染料系顔料；シンカシアレッドB等の各種のキナクリドン系顔料；チオキサジンバイオレット等の各種のチオキサジン系顔料；クロモフタル等の各種の縮合アゾ顔料；アニリンブラックなどが挙げられる。

10

【0043】

無機顔料としては、例えば、黄鉛、ジंकクロメート、モリブデートオレンジ等の如き、各種のクロム酸塩；紺青等の各種のフェロシアン化合物；酸化チタン、亜鉛華、マピコエロー、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロームグリーン、酸化ジルコニウム等の各種の金属酸化物；カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化水銀等の各種の硫化物ないしはセレン化物；硫酸バリウム、硫酸鉛等の各種の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、群青等の各種のケイ酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の各種の炭酸塩；コバルトバイオレット、マンガン紫等の各種の燐酸塩；アルミニウム粉、金粉、銀粉、銅粉、ブロンズ粉、真鍮粉等の各種の金属粉末顔料；これら金属のフレーク顔料、マイカ・フレーク顔料；金属酸化物を被覆した形のマイカ・フレーク顔料、雲母状酸化鉄顔料等のメタリック顔料やパール顔料；黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。

20

【0044】

体質顔料としては、例えば、沈降性硫酸バリウム、ご粉、沈降炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、寒水石、アルミナ白、シリカ、含水微粉シリカ(ホワイトカーボン)、超微粉無水シリカ(アエロジル)、珪砂(シリカサンド)、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、ベントナイト、クレー、カオリン、黄土などが挙げられる。

30

【0045】

さらに、プラスチック顔料としては、例えば、DIC(株)製「グランドールPP-1000」、「PP-2000S」等が挙げられる。

【0046】

本発明で用いる顔料としては、耐久性、耐侯性、意匠性に優れることから、白色顔料としての酸化チタン、亜鉛華等の無機酸化物、黒色顔料としてのカーボンブラックがより好ましい。

40

【0047】

本発明で用いる顔料の質量割合は、前記ポリオール組成物(A)と前記ポリイソシアネート組成物(B)の合計100質量部に対して、1~400質量部、中でも10~300質量部とすることが、接着性、耐ブロッキング性などに優れることからより好ましい。

【0048】

また本発明の反応性接着剤には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、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0049】

シランカップリング剤としては、例えば、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、

50

- アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - - 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 - - アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン； - (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、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - 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(- 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、 - 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、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げる事が出来る。

【0050】

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事が出来る。

【0051】

また、アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げる事が出来る。

【0052】

エポキシ樹脂としては、一般的に市販されているエビビス型、ノボラック型、 - 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。

【0053】

本発明の反応性接着剤には、必要であれば、前記以外の反応に寄与しない樹脂を含有させてもよい。例えば(メタ)アクリル樹脂、ブチラール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シクロヘキサノン・ホルムアルデヒド樹脂また、ケトンアルデヒド縮合樹脂等のケトン樹脂、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等が挙げられる。

【0054】

本発明の反応性接着剤には、必要であれば、前記以外のその他の添加剤を含有させてもよい。添加剤としては、例えば、レベリング剤；コロイド状シリカ、アルミナゾルなどの無機微粒子；ポリメチルメタクリレート系の有機微粒子；消泡剤；タレ性防止剤；湿潤分散剤；粘性調整剤；紫外線吸収剤；金属不活性化剤；過酸化分解剤；難燃剤；補強剤；可塑剤；潤滑剤；防錆剤；蛍光性増白剤；無機系熱線吸収剤；防炎剤；帯電防止剤；脱水剤などが挙げられる。

【0055】

これらの顔料、接着促進剤、添加剤は、前記ポリオール組成物(A)と前記ポリイソシアネート組成物(B)のどちらか一方の成分に混合させるか、或いは、第3成分として塗工時に配合して使用することができる。

【0056】

(積層体)

本発明の積層体は、以上詳述した本発明の反応性接着剤を第一の基材フィルムに塗布、次いで塗布面に第二の基材を積層し、該接着剤層を硬化させて得られるものである。

【0057】

具体的には、本発明の反応性接着剤を、例えば、ロールコーター塗工方式で第一の基材に塗布し、次いで、溶剤型であれば乾燥工程、無溶剤型であれば乾燥工程を経ることなく、他の基材を貼り合わせる方法が挙げられる。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 ~ 2500 mPa · s 程度が好ましい。また塗布量は、0.5 ~ 8.0 g / m² が好ましく、より好ましくは、1.5 ~ 7.0

10

20

30

40

50

g / m² 程度で使用するのがよい。

【0058】

本発明の反応性接着剤を用いた場合、ラミネートした後、常温または加温下で、6～168時間で接着剤が硬化し、実用物性を発現する。

通常接着剤硬化温度は、15～60度の範囲で行うことが一般的である。

【0059】

ここで用いる、第一の基材としては、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、シリカ蒸着PETやアルミナ蒸着PETのような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、第二の基材としては、CPP（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やそれらフィルムのアルミ蒸着フィルムが挙げられる。

10

【0060】

通常、ラミネートフィルムは、場合によって、3種以上フィルムを張り合わせる。例えば、PET/アルミ/LLDPE、ナイロン/アルミ/LLDPE、PET/アルミ/CPP、ナイロン/アルミ/CPP、シリカ蒸着PET/ナイロン/LLDPE、アルミナ蒸着PET/ナイロン/CPP、PET/ナイロン/PET/ナイロン/アルミ/CPP等が挙げられる。この場合は、第一基材が、PETフィルム、ナイロンフィルム等であるフィルムと、第二基材が、アルミ箔、アルミ蒸着PET、シリカ蒸着PETやアルミナ蒸着PETのような各種蒸着フィルムがあげられる。

20

【0061】

この様にして得られる積層体は、主に洗剤、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る。具体的な用途としては、洗剤、薬剤として、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。

【0062】

（包装材料）

本発明の反応性接着剤を用いて製造された包装材料は、洗剤や薬剤などの内容物の充填時はもとより、充填後の時間経過後も、デラミネーション等のラミネート構成体の剥離を発生させず、優れた接着性、内容物耐性を有する。

30

【0063】

通常、ラミネートフィルムを用いる軟包装材は包装材に製袋した後、食品を充填する。その際、内容物を加熱殺菌する工程は、常圧又は加圧条件下で70-135 ので、スプレー処理、ポイル、レトルト処理する。本発明の反応性接着剤を用いて製造された包装材料は、これら処理を実施しても、デラミネーション等のラミネート構成体の剥離を発生させず、優れた接着性、内容物耐性を有する。

【実施例】

【0064】

次に、本発明を、実施例及び比較例により具体的に説明する。例中断りのない限り、「部」「%」は質量基準である。

40

【0065】

（製造例1 ポリオール組成物（A-1）の合成）

エチレングリコール100部及びネオペンチルグリコール100部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80 に加熱した。更に攪拌しながらイソフタル酸72部及びアゼライン酸384部を反応容器に仕込み240 まで加熱してエステル化反応を行った。酸価が5 mg KOH / g 以下になったところで反応容器を徐々に減圧し、1 mm Hg 以下、200～240 で1時間反応させ、酸価0.8 mg KOH / g、重量平均分子量11600、数平均分子量3800の、両末端に水酸基を有するポリエステルポリオール樹脂を得た。これを酢酸エチルで60%に希釈することで粘度1800 mPa・sの樹脂溶液を得た。これをポリオール組成物（A-1）とする。

50

【0066】

(製造例2 ポリオール組成物(A-2)の合成)

エチレングリコール100部及びネオペンチルグリコール100部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80に加熱した。更に攪拌しながらイソフタル酸72部、セバシン酸150部、アゼライン酸192部を反応容器に仕込み240まで加熱してエステル化反応を行った。酸価が5mg KOH/g以下になったところで反応容器を徐々に減圧し、1mmHg以下、200~240で1時間反応させ、酸価0.8mg KOH/g、重量平均分子量11600、数平均分子量、3800の両末端に水酸基を有するポリエステルポリオール樹脂を得た。これを酢酸エチルで60%に希釈することで粘度1800mPa・sの樹脂溶液を得た。これをポリオール組成物(A-2)とする。

10

【0067】

(製造例3 ポリオール組成物(A-3)の合成)

エチレングリコール100部及びネオペンチルグリコール100部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80に加熱した。更に攪拌しながらイソフタル酸72部、セバシン酸240部、アゼライン酸77部を反応容器に仕込み240まで加熱してエステル化反応を行った。酸価が5mg KOH/g以下になったところで反応容器を徐々に減圧し、1mmHg以下、200~240で1時間反応させ、酸価0.8mg KOH/g、重量平均分子量11900、数平均分子量、3800の両末端に水酸基を有するポリエステルポリオール樹脂を得た。これを酢酸エチルで60%に希釈することで粘度1700mPa・sの樹脂溶液を得た。これをポリオール組成物(A-3)とする。

20

【0068】

(比較製造例1 ポリオール組成物(H-1)の合成)

エチレングリコール100部及びネオペンチルグリコール100部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80に加熱した。更に攪拌しながらイソフタル酸72部及びアジピン酸300部を反応容器に仕込み240まで加熱してエステル化反応を行った。酸価が5mg KOH/g以下になったところで反応容器を徐々に減圧し、1mmHg以下、200~240で1時間反応させ、酸価0.8mg KOH/g、重量平均分子量11600、数平均分子量3800の両末端に水酸基を有するポリエステルポリオール樹脂を得た。これを酢酸エチルで60%に希釈することで粘度1800mPa・sの樹脂溶液を得た。これをポリオール組成物(H-1)とする。

30

【0069】

(比較製造例2 ポリオール組成物(H-2)の合成)

エチレングリコール100部及びネオペンチルグリコール100部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80に加熱した。更に攪拌しながらイソフタル酸72部及びアジピン酸411部を反応容器に仕込み240まで加熱してエステル化反応を行った。酸価が5mg KOH/g以下になったところで反応容器を徐々に減圧し、1mmHg以下、200~240で1時間反応させ、酸価0.7mg KOH/g、重量平均分子量11800、数平均分子量、3850の両末端に水酸基を有するポリエステルポリオール樹脂を得た。これを酢酸エチルで60%に希釈することで粘度2500mPa・sの樹脂溶液を得た。これをポリオール組成物(H-2)とする。

40

【0070】

(実施例1~3 比較例1~2)

(接着剤塗工液配合)

前記得られたポリオール組成物それぞれと、ポリイソシアネート組成物(B)としてデスモジュールL-75(住化コベストロウレタン株式会社製)と、酢酸エチルを重量比10:1:16で配合、混合し不揮発分25%の接着剤塗工液とした。

【0071】

(評価方法)

(ラミネート物作成条件 PET/ CPP構成)

PETフィルム(東洋紡社製E5100 12μm)にそれぞれの接着剤塗工液を固形

50

分 3.0 g/m^2 となるように塗布し、 80°C の温風で 30 秒間酢酸エチルを乾燥除去した後に塗工面と CPP (東レフィルム加工社製; ZK93KM $70 \mu\text{m}$) をラミネートロールで貼合し、得られたラミネートフィルムを 40°C 雰囲気下 72 時間エージングした。

【0072】

(ラミネート物作成条件 透明蒸着 PET / CPP 構成)

透明蒸着 PET フィルム (凸版印刷社製 GL フィルム $12 \mu\text{m}$) にそれぞれの接着剤塗工液を固形分 3.0 g/m^2 となるように塗布し、 80°C の温風で 30 秒間酢酸エチルを乾燥除去した後に塗工面と CPP (東レフィルム加工社製; ZK93KM $70 \mu\text{m}$) をラミネートロールで貼合し、得られたラミネートフィルムを 40°C 雰囲気下 72 時間エージングした。

10

【0073】

(ラミネート物作成条件 PET / AL / CPP 構成)

PET フィルム (東洋紡社製 E5100 $12 \mu\text{m}$) にそれぞれの接着剤塗工液を固形分 3.0 g/m^2 となるように塗布し、 80°C の温風で 30 秒間酢酸エチルを乾燥除去した後に塗工面とアルミ箔 (東洋アルミ製、 $12 \mu\text{m}$) をラミネートロールで貼合した。得られたラミネートフィルムのアルミ面にそれぞれの接着剤塗工液を固形分 3.0 g/m^2 となるように塗布し、 80°C の温風で 30 秒間酢酸エチルを乾燥除去した後に塗工面と CPP (東レフィルム加工社製; ZK93KM $70 \mu\text{m}$) をラミネートロールで貼合し、得られたラミネートフィルムを 40°C 雰囲気下 72 時間エージングした。

20

【0074】

(接着強度測定)

エージングしたフィルムそれぞれを 15 mm 幅に切り出し、 25°C 雰囲気中で引張り試験機を用いて、剥離速度を 300 mm/分 における T 型の剥離方法で引張り強度を測定した。これを単位は、 $\text{N}/15 \text{ mm}$ の接着強度とした。なお、PET / AL / CPP 構成については AL と CPP 間の強度測定とする。

【0075】

(常態の接着強度測定)

それぞれのサンプルにおいてエージング直後に接着強度測定を行った。

【0076】

(レトルト試験後の接着外観評価)

エージングしたそれぞれのラミネートフィルムを $150 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ で切り取り、CPP が内側になるように折り曲げ、内容物として 1 / 1 / 1 ソース (ミートソース : 植物油 : 食酢 = 1 : 1 : 1) を加えた後 1 atm 、 200°C 、 1 秒間でヒートシールしてパウチを作製した。充填したパウチはスチーム殺菌処理を 121°C - 30 分にて実施し、室温まで冷却後にそれぞれのパウチの外観を観察し、接着箇所のはがれ発生の有無による以下の評価を行った。

評価 : はがれなし

評価 : はがれ箇所が 5 点以下

評価 x : はがれ箇所が 6 点以上

30

40

【0077】

(レトルト試験後の接着強度測定)

その後内容物を除去しそれぞれを 15 mm 幅に切り出して接着強度を測定した。

【0078】

【表1】

表1		製造例1	製造例2	製造例3
ポリオール組成物(A) 組成	エチレングリコール	100	100	100
	ネオペンチルグリコール	100	100	100
	イソフタル酸			
	アジピン酸	72	72	72
	セバシン酸		150	240
	アゼライン酸	384	192	77
	全多塩基酸成分中の アゼライン酸モル質量%	82.5%	41.1%	16.3%
ポリオール組成物(A) 物性	Mw	12000	11900	11900
	Mn	3900	3800	3800
	酢酸エチル60%溶液粘度(mPas・S)	1600	1700	1700

10

【0079】

【表2】

表2		比較製造例1	比較製造例2
ポリオール組成物(A) 組成	エチレングリコール	100	100
	ネオペンチルグリコール	100	100
	イソフタル酸	72	72
	アジピン酸	300	
	セバシン酸		411
	アゼライン酸		
	全二塩基酸中の酸中の アゼライン酸モル割合	0%	0%
ポリオール組成物(A) 物性	Mw	11600	11800
	Mn	3800	3850
	酢酸エチル60%溶液粘度(mPas・S)	1800	2500

20

30

【0080】

【表3】

表3(PET/PPP構成)	実施例1	実施例2	実施例3
常態の接着強度	9.5	10.0	10.0
111試験後の接着外観評価	○	○	△
111試験後の接着強度	5.0	4.0	3.0

40

【0081】

【表4】

表4(PET/ CPP構成)	比較例1	比較例2
常態の接着強度	10.0	4.0
トト試験後の接着外観評価	×	×
トト試験後の接着強度	2.0	2.0

【0082】

【表5】

表5(透明蒸着PET/ CPP構成)	実施例1	実施例2	実施例3
常態の接着強度	15.5	14.8	15.2
トト試験後の接着外観評価	○	○	△
トト試験後の接着強度	8.0	6.0	4.0

10

【0083】

【表6】

表6(透明蒸着PET/ CPP構成)	比較例1	比較例2
常態の接着強度	15.0	6.0
トト試験後の接着外観評価	×	×
トト試験後の接着強度	1.0	1.2

20

【0084】

【表7】

表7(PET/ AL/ CPP構成)	実施例1	実施例2	実施例3
常態の接着強度	13.0	13.5	13.3
トト試験後の接着外観評価	○	○	○
トト試験後の接着強度	5.0	4.0	3.0

30

【0085】

【表8】

表8(PET/ AL/ CPP構成)	比較例1	比較例2
常態の接着強度	13.0	8.0
トト試験後の接着外観評価	×	×
トト試験後の接着強度	0.1以下	0.1以下

40

【0086】

この結果、前記ポリオール組成物(A)にアゼライン酸を使用した実施例の反応性接着剤は、トト試験後の接着外観に優れ、接着強度も維持できることがあきらかである。

フロントページの続き

(72)発明者 梅津 清和

東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内

(72)発明者 岩波 秀興

東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内

(72)発明者 大原 伸一

東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内

Fターム(参考) 3E086 AA23 AB01 AD01 BA04 BA13 BA15 BA24 BA35 BB01 BB41

BB63 BB71 BB74 BB90 CA29 CA35 DA08

4J040 EF111 EF281 GA05 GA20 MA10 MB03 NA08