

(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9月11日(11.09.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/133496 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09J 175/04 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)  
C08G 18/02 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056255
  - (22) 国際出願日: 2015年3月3日(03.03.2015)
  - (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 2014-041952 2014年3月4日(04.03.2014) JP  
特願 2014-041957 2014年3月4日(04.03.2014) JP
  - (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
  - (72) 発明者: 今井 朗博(IMAI, Akihiro); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松木 博和(MATSUKI, Hirokazu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 吉田力(YOSHIDA, Tsutomu); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 中嶋 辰也(NAKASHIMA, Tatsuya); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 守屋 敏明(MORIYA, Toshiaki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
  - (74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3階 いくみ特許事務所内 Osaka (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), ユーロパ (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))



WO 2015/133496 A1

(54) Title: LAMINATE ADHESIVE, METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE FILM, LAMINATE FILM, AND REPORT POUCH MATERIAL

(54) 発明の名称: ラミネート接着剤、ラミネートフィルムの製造方法、ラミネートフィルムおよびレトルトパウチ材料

(57) Abstract: The laminate adhesive according to the present invention contains a curing agent including a polyisocyanate component, and a main agent including a polyol component, the polyisocyanate component containing an isocyanurate derivative of xylylene diisocyanate, and the area ratio with respect to the area of all peaks of the area of a peak having a peak top in a molecular weight range of 400-1,000 in terms of polystyrene in a chromatograph of the isocyanurate derivative of xylylene diisocyanate obtained by gel permeation chromatography is 30% to 90%.

(57) 要約: ラミネート接着剤は、ポリイソシアネート成分を含む硬化剤と、ポリオール成分を含む主剤とを含有し、ポリイソシアネート成分は、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有し、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体をゲルパーミエーションクロマトグラフ測定したときのクロマトグラムにおいて、ポリスチレン換算分子量400~1000の間をピークトップとするピークの面積の、全ピークの面積に対する面積率が、30%以上90%以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

ラミネート接着剤、ラミネートフィルムの製造方法、ラミネートフィルム  
およびレトルトパウチ材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、ラミネート接着剤、ラミネートフィルムの製造方法、ラミネートフィルムおよびレトルトパウチ材料に関し、詳しくは、ラミネート接着剤、そのラミネート接着剤を用いるラミネートフィルムの製造方法、その方法により得られるラミネートフィルム、および、ラミネートフィルムを備えるレトルトパウチ材料に関する。

### 背景技術

[0002] 各種産業分野で使用される包装材料として、ラミネートフィルム、具体的には、例えば、プラスチックフィルムや、アルミニウムなどの金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルムなどを接着剤によりラミネート加工して得られるラミネートフィルムが、知られている。

[0003] このようなラミネートフィルムに用いられる接着剤としては、二液硬化型ポリウレタン接着剤、すなわち、ポリイソシアネート成分を含む硬化剤と、ポリオール成分を含む主剤とを、組み合わせて使用する二液硬化型ポリウレタン接着剤が、知られている。

[0004] より具体的には、例えば、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体、および、シランカップリング剤を含む硬化剤と、ポリエステルポリオールを含む主剤とを有するラミネート用接着剤、さらに、そのラミネート用接着剤により複数のフィルムが接着され、50℃において3日間養生されて得られる複合フィルムが、知られている（例えば、特許文献1（実施例1）参照。）。

[0005] また、例えば、ポリエステルポリウレタンポリオールと、ポリエステルポリオールと、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体

を含むポリイソシアネートと、シランカップリング剤とを含有するドライラミネート用接着剤、さらに、そのドライラミネート用接着剤により複数のフィルムが接着され、40℃で2日間または40℃で4日間養生されて得られる複合フィルムが、知られている（例えば、特許文献2（実施例1）参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-113359号公報

特許文献2：特開2000-154365号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 一方、複合フィルムの分野においては、層間接着性、耐酸性および耐内容物性のさらなる向上が要求されている。

[0008] さらに、複合フィルムの製造において、40℃以上における加熱養生を必要とするラミネート接着剤を用いると、複合フィルムの製造コストおよび時間がかかり、また、加熱硬化が不十分である場合には、レトルト処理時において、デラミネーションを惹起する場合がある。

[0009] 本発明の目的は、層間接着性、耐酸性および耐内容物性に優れ、さらには、非加熱下で養生しても、優れた接着性を確保でき、加熱処理時におけるデラミネーションを抑制できるラミネート接着剤、そのラミネート接着剤を用いるラミネートフィルムの製造方法、その方法により得られるラミネートフィルム、および、ラミネートフィルムを備えるレトルトパウチ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] 本発明のラミネート接着剤は、ポリイソシアネート成分を含む硬化剤と、ポリオール成分を含む主剤とを含有し、前記ポリイソシアネート成分は、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有し、前記キシリ

レンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体をゲルパーミエーションクロマトグラフ測定したときのクロマトグラムにおいて、ポリスチレン換算分子量400～1000の間をピークトップとするピークの面積の、全ピークの面積に対する面積率が、30%以上90%以下であることを特徴としている。

[0011] また、本発明のラミネート接着剤では、前記キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体をゲルパーミエーションクロマトグラフ測定したときのクロマトグラムにおいて、ポリスチレン換算分子量400～1000の間をピークトップとするピークの面積の、全ピークの面積に対する面積率が、35%以上80%以下であることが好適である。

[0012] また、本発明のラミネート接着剤では、前記ポリイソシアネート成分において、前記キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合が、20質量%以上であることが好適である。

[0013] また、本発明のラミネートフィルムの製造方法は、上記のラミネート接着剤によって、複数のフィルムを接着させることを特徴としている。

[0014] また、本発明のラミネートフィルムの製造方法では、接着された前記フィルムを、非加熱下において養生させることが好適である。

[0015] また、本発明のラミネートフィルムは、複数のフィルムを備え、前記複数のフィルムが、上記のラミネート接着剤によって接着されていることを特徴としている。

[0016] また、本発明のレトルトパウチ材料は、上記のラミネートフィルムを備えることを特徴としている。

### 発明の効果

[0017] 本発明のラミネート接着剤、そのラミネート接着剤を用いるラミネートフィルムの製造方法、その方法により得られるラミネートフィルム、および、ラミネートフィルムを備えるレトルトパウチ材料は、層間接着性、耐酸性および耐内容物性に優れ、さらには、非加熱下で養生しても、優れた接着性を確保でき、加熱処理時におけるデラミネーションを抑制できる。

## 図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、製造例3のキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体のゲルパーミエーションクロマトグラムである。

[図2]図2は、製造例8のキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体のゲルパーミエーションクロマトグラムである。

## 発明を実施するための形態

[0019] 本発明のラミネート接着剤は、ポリイソシアネート成分を含む硬化剤と、ポリオール成分を含む主剤とを含有しており、好ましくは、ポリイソシアネート成分を含む硬化剤と、ポリオール成分を含む主剤とからなる。

[0020] ポリイソシアネート成分は、必須成分として、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有する。

[0021] キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、キシリレンジイソシアネートの三量体（トリマー）であって、キシリレンジイソシアネートを、イソシアヌレート化触媒の存在下において、イソシアヌレート化反応させることにより得られる。

[0022] キシリレンジイソシアネートとしては、1, 2-キシリレンジイソシアネート（o-キシリレンジイソシアネート（o-XDI））、1, 3-キシリレンジイソシアネート（m-キシリレンジイソシアネート（m-XDI））、1, 4-キシリレンジイソシアネート（p-キシリレンジイソシアネート（p-XDI））が、構造異性体として挙げられる。

[0023] これらキシリレンジイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用することができる。キシリレンジイソシアネートとして、好ましくは、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、より好ましくは、1, 3-キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0024] 本発明において、イソシアヌレート化触媒としては、イソシアヌレート化を活性化する触媒であれば、特に限定されず、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、2級アミン共重合体（例えば、ジアルキルアミンなどの2級アミン、および、2級アミンと共重合可能な単

量体（例えば、フェノール、ホルムアルデヒドなど）の重縮合物）などの3級アミン、例えば、2-ジメチルアミノメチルフェノール、2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどのマンニツヒ塩基、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドやその有機弱酸塩、例えば、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム（別名：N-(2-ヒドロキシプロピル)-N, N, N-トリメチルアンモニウム）、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウムなどのトリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキシドやその有機弱酸塩、例えば、酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸、ナフテン酸などのアルキルカルボン酸の金属塩（例えば、アルカリ金属塩、マグネシウム塩、スズ塩、亜鉛塩、鉛塩など）、例えば、アルミニウムアセチルアセトン、リチウムアセチルアセトンなどのようなβ-ジケトンの金属キレート化合物、例えば、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素などのフリーデル・クラフツ触媒、例えば、チタンテトラブチレート、トリブチルアンチモン酸化物などの種々の有機金属化合物、例えば、ヘキサメチルシラザンなどのアミノシリル基含有化合物、二フッ化水素テトラブチルホスホニウムなどのヘテロ置換有機リン化合物などが挙げられる。

[0025] これらイソシアヌレート化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0026] イソシアヌレート化触媒として、好ましくは、テトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシド、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキシドが挙げられ、より好ましくは、テトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドが挙げられ、さらに好ましくは、トリメチルベンジルアンモニウムのハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムのハイドロオキシドが挙げられる。

- [0027] イソシアヌレート化触媒として、上記の触媒を用いれば、とりわけ優れた反応率でキシリレンジイソシアネートをイソシアヌレート化することができるため、製造効率に優れる。
- [0028] イソシアヌレート化触媒の配合割合（固形分）は、キシリレンジイソシアネート100質量部に対して、例えば、0.001質量部（phr）以上、好ましくは、0.005質量部（phr）以上、より好ましくは、0.01質量部（phr）以上、さらに好ましくは、0.012質量部（phr）以上、とりわけ好ましくは、0.015質量部（phr）以上、であり、例えば、0.1質量部（phr）以下、好ましくは、0.06質量部（phr）以下、より好ましくは、0.05質量部（phr）以下、さらに好ましくは、0.03質量部（phr）以下、とりわけ好ましくは、0.025質量部（phr）以下である。
- [0029] そして、この方法では、キシリレンジイソシアネートにイソシアヌレート化触媒を上記した配合割合で配合し、加熱することにより、イソシアヌレート化反応させる。
- [0030] イソシアヌレート化反応の反応条件としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気、常圧（大気圧）下、反応温度（到達最高温度）が、例えば、20℃以上、好ましくは、40℃を超過、より好ましくは、45℃以上、さらに好ましくは、60℃以上、特に好ましくは、70℃以上であり、例えば、90℃以下、好ましくは、80℃以下、より好ましくは、77℃以下、さらに好ましくは、75℃以下である。また、反応時間が、例えば、30分以上、好ましくは、60分以上、より好ましくは、120分以上、さらに好ましくは、300分以上であり、例えば、720分以下、好ましくは、600分以下、より好ましくは、480分以下である。
- [0031] また、上記の反応においては、イソシアヌレート化を調節するために、例えば、特開昭61-129173号公報に記載されているような有機亜リン酸エステルなどを、助触媒として配合することもできる。
- [0032] 有機亜リン酸エステルとしては、脂肪族有機亜リン酸エステル、芳香族有

機亜リン酸エステルなどが挙げられる。

[0033] 脂肪族有機亜リン酸エステルとしては、例えば、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、トリステアリルホスファイトなどのアルキルモノホスファイト、例えば、ジステアリル・ペンタエリスリチル・ジホスファイト、ジ・ドデシル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、ジ・トリデシル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、トリペンタエリスリトール・トリホスファイトなどの脂肪族多価アルコールから誘導されたジ、トリあるいはテトラホスファイト、さらに、水添ビスフェノールAホスファイトポリマー（分子量2400～3000）などの脂環族ポリホスファイト、トリス（2, 3-ジクロロプロピル）ホスファイトなどが挙げられる。

[0034] 芳香族有機亜リン酸エステルとしては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニル（トリデシル）ホスファイトなどのアリールモノホスファイト、例えば、ジノニルフェニル・ペンタエリスリトール・ジホスファイト、テトラフェニル・テトラ・トリデシル・ペンタエリスリチル・テトラホスファイト、テトラフェニル・ジプロピレングリコール・ジホスファイトなどの芳香族多価アルコールから誘導されたジ、トリあるいはテトラホスファイト、さらに、例えば、炭素数が1～20のジ・アルキル・ビスフェノールA・ジホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ・トリデシル）ホスファイトなどのビスフェノール系化合物から誘導されたジホスファイトなどが挙げられる。

[0035] これら有機亜リン酸エステルは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0036] 有機亜リン酸エステルとして、好ましくは、芳香族有機亜リン酸エステルが挙げられ、より好ましくは、芳香族多価アルコールから誘導されたジ、ト

りあるいはテトラホスファイトが挙げられ、さらに好ましくは、テトラフェニル・ジプロピレングリコール・ジホスファイトが挙げられる。

[0037] また、有機亜リン酸エステルの配合割合は、キシリレンジイソシアネート 100質量部に対して、例えば、0.01質量部（phr）以上、好ましくは、0.03質量部（phr）以上であり、例えば、0.1質量部（phr）以下、好ましくは、0.07質量部（phr）以下である。

[0038] 助触媒として上記の有機亜リン酸エステルを配合することにより、反応速度および反応率の向上を図ることができ、また、ゲル化を抑制することができる。

[0039] また、上記の反応では、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、例えば、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノール（別名：ジブチルヒドロキソトルエン、以下、BHTと略する場合がある。）、イルガノックス1010、イルガノックス1076、イルガノックス1135、イルガノックス245（以上、チバ・ジャパン社製、商品名）などの安定剤を、適宜の割合で添加することもできる。

[0040] また、上記の反応では、必要により、公知の反応溶媒を配合してもよく、さらに、任意のタイミングで公知の触媒失活剤（例えば、リン酸、モノクロロ酢酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゾイルクロリドなど）を添加することもできる。

[0041] そして、反応終了後、未反応のキシリレンジイソシアネートは、必要に応じて、公知の方法で除去することができる。

[0042] 具体的には、上記のイソシアヌレート化反応終了後、得られるキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体からなるイソシアヌレート組成物と、キシリレンジイソシアネートモノマーとの混合反応液から、未反応のキシリレンジイソシアネートモノマーを、例えば、薄膜蒸留（スミス蒸留）などの蒸留や、抽出などの公知の方法で除去することができる。

[0043] 本発明において、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート化反応終了後に薄膜蒸留する場合、その薄膜蒸留により得られるイソシアヌレート

誘導体の収率（蒸留収率）は、反応混合液の質量に対する、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の質量であり、例えば、16質量%以上、好ましくは、25質量%以上、より好ましくは、40質量%以上であり、例えば、64質量%以下、好ましくは、60質量%以下である。

[0044] なお、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の蒸留収率は、後述する実施例に準拠して、反応混合液の質量に対するキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の質量の割合を算出することにより求めることができる。

[0045] また、上記の反応では、必要により、アルコール類を配合することができる。すなわち、イソシアヌレート変性体を、アルコール類により変性することができる。

[0046] 本発明において、アルコール類としては、例えば、脂肪族アルコール、芳香族アルコールなどが挙げられ、好ましくは、脂肪族アルコールが挙げられる。

[0047] 脂肪族アルコールとしては、例えば、1価の脂肪族アルコール、2価の脂肪族アルコール、3価の脂肪族アルコール、4価以上の脂肪族アルコールなどが挙げられる。

[0048] 1価の脂肪族アルコールとしては、例えば、直鎖状の1価脂肪族アルコール、分岐状の1価脂肪族アルコールなどが挙げられる。

[0049] 直鎖状の1価脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデカノール、*n*-ドデカノール（ラウリルアルコール）、*n*-トリデカノール、*n*-テトラデカノール、*n*-ペンタデカノール、*n*-ヘキサデカノール、*n*-ヘプタデカノール、*n*-オクタデカノール（ステアリルアルコール）、*n*-ノナデカノール、エイコサノールなどが挙げられる。

[0050] 分岐状の1価脂肪族アルコールとしては、例えば、イソプロパノール（別名：イソプロピルアルコール、IPA）、イソブタノール（別名：イソブチ

ルアルコール、I B A)、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノール、イソヘプタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキサノール(別名:2-エチルヘキシルアルコール、2-EHA)、イソノナノール、イソデカノール、5-エチル-2-ノナノール、トリメチルノニルアルコール、2-ヘキシルデカノール、3,9-ジエチル-6-トリデカノール、2-イソヘプチルイソウンデカノール、2-オクチルドデカノール、その他の分岐状アルカノール(C(炭素数、以下同様)5~20)などが挙げられる。

[0051] 2価の脂肪族アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール(1,3-PG)、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、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、その他の直鎖状のアルカン(C7~20)ジオールなどの直鎖状の2価脂肪族アルコール、例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-ブチレングリコール(別名:1,3-ブタンジオール)、1,2-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(MPD)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール(TMPD)、3,3-ジメチロールヘプタン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、その他の分岐状のアルカン(C7~20)ジオールなどの分岐状の2価脂肪族アルコール、例えば、1,3-または1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびそれらの混合物、1,3-または1,4-シクロヘキサジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールAなどの脂環式の2価脂肪族アルコールなどが挙げられる。

[0052] 3価の脂肪族アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

[0053] 4価以上の脂肪族アルコールとしては、例えば、テトラメチロールメタン、D-ソルビトール、キシリトール、D-マンニトールなどが挙げられる。

[0054] また、これらアルコール類は、分子中に1つ以上のヒドロキシ基を有して

いれば、それ以外の分子構造は、本発明の優れた効果を阻害しない限り、特に制限されず、例えば、分子中に、エステル基、エーテル基、シクロヘキサン環、芳香環などを有することもできる。このようなアルコール類としては、例えば、上記1価アルコールとアルキレンオキサイド（例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど）との付加重合物（2種類以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック重合体）であるエーテル基含有1価アルコール、上記1価アルコールとラクトン（例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトンなど）との付加重合物であるエステル基含有1価アルコールなどが挙げられる。

[0055] これらアルコール類は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0056] アルコール類として、好ましくは、脂肪族アルコールが挙げられ、より好ましくは、1価および2価の脂肪族アルコールが挙げられ、さらに好ましくは、2価の脂肪族アルコールが挙げられる。

[0057] また、脂肪族アルコールとして、好ましくは、炭素数が1~20の脂肪族アルコール、より好ましくは、炭素数が4~20の脂肪族アルコール、さらに好ましくは、炭素数が4~15の脂肪族アルコールが挙げられる。

[0058] また、脂肪族アルコールとして、好ましくは、分岐状の1価および2価の脂肪族アルコールが挙げられ、より好ましくは、分岐状の2価の脂肪族アルコールが挙げられる。

[0059] 本発明において、脂肪族アルコールとして、とりわけ好ましくは、1,3-ブタンジオールが挙げられる。

[0060] アルコール類は、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体において、その平均官能基数が2以上となるように配合され、その配合割合は、キシリレンジイソシアネート100質量部に対して、アルコール類が、例えば、0.3質量部以上、好ましくは、1.0質量部以上、より好ましくは、1.5質量部以上であり、また、例えば、11質量部以下、好ましくは、8.0質量部以下、より好ましくは、7.0質量部以下、さらに好ましく

は、5.0質量部以下、特に好ましくは、3.0質量部以下である。

[0061] アルコール類の配合割合が、上記範囲内であれば、接着性に優れたラミネート接着剤を得ることができる。

[0062] また、この反応において、キシリレンジイソシアネートとアルコール類とは、アルコール類のヒドロキシ基に対する、キシリレンジイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、例えば、5以上、好ましくは、10以上、より好ましくは、20以上、さらに好ましくは、25以上、通常、1000以下となる配合割合にて、配合される。

[0063] また、この反応においては、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、必要に応じて、上記したアルコール類と、例えば、チオール類、オキシム類、ラクタム類、フェノール類、 $\beta$ ジケトン類などの活性水素基含有化合物とを併用することができる。

[0064] キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体を、アルコール類により変性する方法としては、例えば、まず、キシリレンジイソシアネートとアルコール類とを反応させ、次いで、イソシアヌレート化触媒の存在下にイソシアヌレート化反応させた後、未反応のキシリレンジイソシアネートを除去する方法や、例えば、まず、上記した方法でキシリレンジイソシアネートのみをイソシアヌレート化した後、未反応のキシリレンジイソシアネートを除去し、その後、得られたポリイソシアヌレートとアルコール類とを反応させる方法などが挙げられる。

[0065] 好ましくは、まず、キシリレンジイソシアネートとアルコール類とを反応させ、次いでイソシアヌレート化触媒の存在下にイソシアヌレート化反応させた後、未反応のキシリレンジイソシアネートを除去する。

[0066] 具体的には、この方法では、まず、キシリレンジイソシアネートとアルコール類とを、混合し、反応させる。

[0067] キシリレンジイソシアネートとアルコール類との反応は、ウレタン化反応(アロファネート化反応を含む)であり、その反応条件としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気、常圧(大気圧)下において、反応温度が

、例えば、室温（例えば、25℃）以上、好ましくは、40℃以上であり、例えば、100℃以下、好ましくは、90℃以下である。また、反応時間が、例えば、0.05時間以上、好ましくは、0.2時間以上であり、例えば、10時間以下、好ましくは、6時間以下、より好ましくは、2.5時間以下である。

[0068] また、上記ウレタン化反応においては、必要に応じて、例えば、アミン類や有機金属化合物などの公知のウレタン化触媒を添加してもよい。

[0069] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N-メチルモルホリンなどの3級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの4級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

[0070] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジクロリドなどの有機錫系化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。

[0071] さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。

[0072] これらウレタン化触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0073] そして、この方法では、得られる反応液に、イソシアヌレート化触媒を上記した配合割合で配合し、キシリレンジイソシアネートとアルコール類との

反応物を、イソシアヌレート化反応させる。なお、イソシアヌレート化における反応条件は、上記と同じである。そして、反応終了後、未反応のキシリレンジイソシアネートは、必要により、蒸留などの公知の除去方法により、除去する。

[0074] これにより、アルコール類により変性された、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を得ることができる。

[0075] また、例えば、キシリレンジイソシアネートのみをイソシアヌレート化した後、未反応のキシリレンジイソシアネートを除去し、得られたポリイソシアネートとアルコール類とを反応させる方法（上記の后者の方法）を採用する場合には、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体とアルコール類とが反応する。なお、この反応もウレタン化反応であり、上記したウレタン化反応の反応条件で反応させる。

[0076] これによっても、アルコール類により変性された、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を製造することができる。

[0077] なお、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、アルコール類により変性される場合には、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体が、副生成物として得られる場合がある。このような場合、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、不可避免的に含まれる副成分として、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体を含有する。換言すれば、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、アルコール類により変性される場合には、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体を含有するイソシアヌレート組成物が得られる。

[0078] アルコール類により変性された、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体において、イソシアヌレート誘導体に対するアルコール類の変性量（イソシアヌレート誘導体のアルコール変性率）は、例えば、0.5質量%以上、好ましくは、1.0質量%以上、より好ましくは、3.0質量%以上であり、例えば、15質量%以下、好ましくは、10質量%以下、よ

り好ましくは、7.0質量%以下、さらに好ましくは、6.0質量%以下、特に好ましくは、5.0質量%以下である。

なお、イソシアヌレート誘導体に対するアルコール類の変性量（アルコール変性率）は、下記式により算出することができる。

[0079] 
$$\text{イソシアヌレート誘導体のアルコール変性率（質量\%）} = \left( \text{反応混合液におけるアルコール変性率（質量\%）} / \text{蒸留収率（質量\%）} \right) \times 100$$

そして、反応混合液におけるアルコール変性率は、反応混合液におけるキシリレンジイソシアネートおよびイソシアヌレート誘導体に対するアルコール類の変性量であって、キシリレンジイソシアネートの仕込み質量に対するアルコール類の仕込み質量の配合割合として算出することができる。

[0080] また、一般的には、アルコール変性率は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により算出することもできる。

[0081] 例えば、脂肪族アルコールが用いられる場合、イソシアヌレート誘導体の $^1\text{H-NMR}$ 測定（400MHz、溶剤 $\text{CDCl}_3$ （3%）、積算128回）において、6.5~8.0ppmのベンゼンプロトンピークをキシリレンジイソシアネートの帰属ピークとし、また、0.9~1.4ppmのメチルプロトンピークを脂肪族アルコールの帰属ピークとする。そして、それらのピーク面積比を、キシリレンジイソシアネートと脂肪族アルコールとのモル比として算出できる。そして、算出されたモル比から、キシリレンジイソシアネートおよびアルコールの質量比を算出し、アルコール変性率を算出することができる。

[0082] なお、本発明において、アルコール類により変性されていないキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体とは、上記アルコール類などの活性水素基含有化合物を変性剤として積極的に配合していない誘導体として定義され、例えば、イソシアヌレート誘導体製造時において、不可避免的に混入する活性水素基含有化合物（例えば、イソシアヌレート化触媒の溶媒（例えば、メタノールなど）や、水分など）に基づく、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体に対する変性基（例えば、ウレタン基、ウレ

ア基など)の含有が許容される。

[0083] キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、イソシアネート基濃度(固形分100質量%)が、例えば、10.0質量%以上、好ましくは、15.0質量%以上、より好ましくは、18.0質量%以上であり、例えば、25.0質量%以下、好ましくは、24.0質量%以下、より好ましくは、23.0質量%以下、さらに好ましくは、20.0質量%以下である。

[0084] なお、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体のイソシアネート基濃度(固形分100質量%)は、後述する実施例に準拠して求めることができる。

[0085] また、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体においては、イソシアネートモノマー濃度(未反応のキシリレンジイソシアネートの濃度)が、例えば、2質量%以下、好ましくは、1質量%以下、より好ましくは、0.5質量%以下である。

[0086] また、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート基の転化率(反応率)は、例えば、1質量%以上、好ましくは、5質量%以上、より好ましくは、10質量%以上であり、例えば、50質量%以下、好ましくは、45質量%以下、より好ましくは、40質量%以下である。

[0087] なお、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、アルコール類により変性されていない場合には、キシリレンジイソシアネートのイソシアネート基の転化率(反応率)は、イソシアヌレート転化率(トリマー転化率)と実質的に同一である。

[0088] 一方、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、アルコール類により変性されている場合には、キシリレンジイソシアネートのイソシアネート基の転化率(反応率)は、アルコール類によるウレタン転化率と、イソシアヌレート転化率(トリマー転化率)との合計値である。

[0089] このような場合、ウレタン転化率は、例えば、0.5質量%以上、好ましくは、1.5質量%以上、より好ましくは、3.0質量%以上であり、例え

ば、30質量%以下、好ましくは、20質量%以下、より好ましくは、10質量%以下、さらに好ましくは、8.0質量%以下である。

[0090] また、イソシアヌレート転化率（トリマー転化率）は、例えば、15質量%以上、好ましくは、17質量%以上であり、例えば、40質量%以下、好ましくは、35質量%以下である。

[0091] なお、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート基の転化率、ウレタン転化率およびトリマー転化率は、後述する実施例に準拠して、仕込み時のキシリレンジイソシアネートのイソシアネート基濃度に対する、反応液のイソシアネート基濃度の減少率を算出することにより求めることができる。

[0092] そして、本発明では、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体をゲルパーミエーションクロマトグラフ測定したときのクロマトグラムにおいて、ポリスチレン換算分子量400～1000、好ましくは、600～900の間をピークトップとするピークの面積の、全ピーク的面積に対する面積率（以下、3分子体面積率とする。）が、30%以上、好ましくは、35%以上、より好ましくは、40%以上であり、90%以下、好ましくは、85%以下、より好ましくは、80%以下、さらに好ましくは、75%以下である。

[0093] なお、3分子体面積率は、後述する実施例に準拠して、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の分子量分布を、標準ポリスチレンの検量線に基づき、示差屈折率検出器（RID）を装備したゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）によって測定し、得られたクロマトグラム（チャート）におけるピーク面積比率として、算出することができる。

[0094] キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、アルコール類により変性されていない場合、3分子体面積率は、イソシアヌレート一核体（具体的には、3分子のキシリレンジイソシアネートが1つのイソシアヌレート環を形成し、そのイソシアヌレート環が他のイソシアヌレート環と結合していない化合物、すなわち、イソシアヌレート環を介するキシリレンジイソシアネートの3分子体）の含有率に相当する。

- [0095] また、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、アルコール類により変性されている場合、3分子体面積率は、イソシアヌレート核体の含有率と、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体の3分子体（具体的には、2分子のキシリレンジイソシアネートがアルコール類（2価アルコール）を介して結合し、かつ、その結合部位（のウレタン結合）に対して1分子のキシリレンジイソシアネートがアロファネート結合している化合物、すなわち、アロファネート結合を有するキシリレンジイソシアネートの3分子体）の含有率との総量に相当する。
- [0096] 3分子体面積率が上記範囲であれば、優れた接着性を確保することができる。
- [0097] また、ポリイソシアネート成分は、任意成分として、その他のポリイソシアネート（キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を除くポリイソシアネート）を含有することができる。
- [0098] その他のポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、および、それらポリイソシアネートの誘導体（キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を除く。）が挙げられる。
- [0099] 脂肪族ポリ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（HD I）、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などの脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。
- [0100] また、脂肪族ポリイソシアネートには、脂環族ポリイソシアネートが含まれる。
- [0101] 脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、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-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（別名：イソホロンジイソシアネート（IPDI））、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H<sub>12</sub>MDI）、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、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（1, 3-または1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン）（H<sub>6</sub>XDI）、ビス（イソシアナトエチル）シクロヘキサン（1, 3-または1, 4-ビス（イソシアナトエチル）シクロヘキサン）、2, 5-または2, 6-ビス（イソシアナトメチル）ノルボルナン（NBDI）およびその混合物などの脂環族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0102] 芳香脂肪族ポリ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（XDI）、1, 3-または1, 4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼンなどの芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0103] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネートおよび2, 6-トリレンジイソシアネート、ならびにこれらトリレンジイソシアネートの異性体混合物（TDI）、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および2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ならびにこれらジフェニルメタンジイソシアネートの任意の異性体混合物（MDI）、トルイレンジイソシアネート、パラフェニ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ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0104] ポリイソシアネートの誘導体としては、例えば、多量体（例えば、2量体、3量体（例えば、イソシアヌレート誘導体、イミノオキサジジンジオン誘導体）、5量体、7量体など）、アロファネート誘導体（例えば、ポリイソシアネートと、後述する低分子量ポリオールとの反応より生成するアロファネート誘導体など）、ポリオール誘導体（例えば、ポリイソシアネートと

後述する低分子量ポリオールとの反応より生成するポリオール誘導体（アルコール付加体）など）、ビウレット誘導体（例えば、ポリイソシアネートと、水やアミン類との反応により生成するビウレット誘導体など）、ウレア誘導体（例えば、ポリイソシアネートとジアミンとの反応により生成するウレア誘導体など）、オキサジアジントリオン誘導体（例えば、ポリイソシアネートと炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオンなど）、カルボジイミド誘導体（ポリイソシアネートの脱炭酸縮合反応により生成するカルボジイミド誘導体など）、ウレトジオン誘導体、ウレトニイミン誘導体などが挙げられる（但し、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を除く。）。

[0105] その他のポリイソシアネートは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0106] その他のポリイソシアネートとして、好ましくは、脂肪族ポリイソシアネートの誘導体、脂環族ポリイソシアネートの誘導体、芳香脂肪族ポリイソシアネートの誘導体が挙げられ、より好ましくは、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体、ポリオール誘導体およびビウレット誘導体、イソホロンジイソシアネートの多量体およびポリオール誘導体、キシリレンジイソシアネートのポリオール誘導体、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体が挙げられる。

[0107] ポリイソシアネート成分として、好ましくは、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体のみからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体とからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ヘキサメチレンジイソシアネートのポリオール誘導体とからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット誘導体とからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、イソホロンジイソシアネートの多量体とからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、イソホロ

ンジイソシアネートのポリオール誘導体とからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、キシリレンジイソシアネートのポリオール誘導体とからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体とからなるか、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体と、ヘキサメチレンジイソシアネートの多量体とイソホロンジイソシアネートのポリオール誘導体とからなる。

- [0108] ポリイソシアネート成分において、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合は、ポリイソシアネート成分の総量に対して、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上、より好ましくは、30質量%以上であり、例えば、100質量%以下である。
- [0109] キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合が、上記範囲であれば、非加熱下で養生しても、優れた接着性、耐熱性、耐熱水性、耐酸性、耐内容物性などを得ることができる。
- [0110] ポリイソシアネート成分のイソシアネート基濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、13質量%以上であり、例えば、25質量%以下、好ましくは、23質量%以下である。
- [0111] また、硬化剤において、ポリイソシアネート成分は、必要に応じて、有機溶剤で希釈されていてもよい。すなわち、硬化剤は、有機溶剤を含有することができる。
- [0112] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセ

ロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類などが挙げられる。

[0113] さらに、有機溶剤としては、例えば、非極性溶剤（非極性有機溶剤）が挙げられ、これら非極性溶剤としては、脂肪族、ナフテン系炭化水素系有機溶剤を含む、アニリン点が、例えば、10～70℃、好ましくは、12～65℃の、低毒性で溶解力の弱い非極性有機溶剤や、ターペン油に代表される植物性油などが挙げられる。

[0114] かかる非極性有機溶剤は、市販品として入手可能であり、そのような市販品としては、例えば、ハウス（シェル化学製、アニリン点15℃）、スワゾール310（丸善石油製、アニリン点16℃）、エッソナフサNo. 6（エクソン化学製、アニリン点43℃）、ロウス（シェル化学製、アニリン点43℃）、エッソナフサNo. 5（エクソン製、アニリン点55℃）、ペガゾール3040（モービル石油製、アニリン点55℃）などの石油炭化水素系有機溶剤、その他、メチルシクロヘキサン（アニリン点40℃）、エチルシクロヘキサン（アニリン点44℃）、ガムテレピンN（安原油脂製、アニリン点27℃）などのターペン油類などが挙げられる。

[0115] 有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0116] また、ポリイソシアネート成分は、有機溶剤と、任意の割合で混合される。

[0117] ポリイソシアネート成分が有機溶剤により希釈される場合、ポリイソシア

ネート成分の濃度は、例えば、20質量%以上、好ましくは、30質量%以上であり、例えば、95質量%以下、好ましくは、90質量%以下である。

[0118] また、硬化剤の25℃における粘度は、例えば、100 mPa・s以上、例えば、10000 mPa・s以下、好ましくは、5000 mPa・s以下である。

[0119] ポリオール成分としては、高分子量ポリオールが挙げられる。

[0120] 高分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量400以上の化合物であって、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、ポリエステルアミドポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、ビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。

[0121] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリアルキレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリトリメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

[0122] ポリアルキレンポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオールまたは芳香族／脂肪族ポリアミンを開始剤とする、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの付加重合物（2種以上のアルキレンオキサイドのランダムおよび／またはブロック共重合体を含む。）が挙げられる。

[0123] ポリテトラメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合体や、テトラヒドロフランの重合単位に上記した2価アルコールを共重合した非晶性ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

[0124] また、フルフラールなどの植物由来原料をもとに製造されたテトラヒドロフランを出発原料とした植物由来のポリテトラメチレンエーテルグリコールも使用することができる。

[0125] ポリトリメチレンエーテルグリコールとしては、例えば、植物由来の1,

3-プロパンジオールの縮重合により製造されるポリオールが挙げられる。

[0126] ポリエステルポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）と多塩基酸とを、公知の条件下、反応させて得られる重縮合物が挙げられる。

[0127] 多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1,1-ジメチル-1,3-ジカルボキシプロパン、3-メチル-3-エチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、その他の飽和脂肪族ジカルボン酸（炭素数11~13）、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の不飽和脂肪族ジカルボン酸、例えば、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、その他の芳香族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、その他の脂環族ジカルボン酸、例えば、ダイマー酸、水添ダイマー酸、ヘット酸などのその他のカルボン酸、および、それらカルボン酸から誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水2-アルキル（C12~C18）コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライドなどが挙げられる。

[0128] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、後述する低分子量ポリオールと、ヒドロキシル基含有植物油脂肪酸（例えば、リシノレイン酸を含有するひまし油脂肪酸、12-ヒドロキシステアリン酸を含有する水添ひまし油脂肪酸など）などのヒドロキシカルボン酸とを、公知の条件下、縮合反応させて得られる植物油系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0129] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、後述する低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）を開始剤として、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンなどのラクトン類を開環重合して得られる、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、さらには、それらに上記した2価アルコールを共重合したラクトン系ポリエステルポ

リオールなどが挙げられる。

- [0130] ポリエステルアミドポリオールとしては、例えば、上記したポリエステルポリオールのエステル化反応において、低分子量ポリアミン（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など）を原料として併用することにより得られるポリエステルアミドポリオールなどが挙げられる。
- [0131] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオール（好ましくは、2価アルコール）を開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、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-ペンタンジオールや1, 6-ヘキサジオールなどの2価アルコールと、開環重合物とを共重合した非晶性ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。
- [0132] また、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび／またはポリカーボネートポリオールを、イソシアネート基に対する水酸基の当量比（OH/NC O）が1を超過する割合で、上記ポリイソシアネート（キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む。以下同様）と反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。
- [0133] エポキシポリオールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、 $\beta$ -メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとの反応により得られるエポキシポリオールが挙げられる。
- [0134] 植物油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などのヒドロキシル基含有植物油などが挙げられる。例えば、ひまし油ポリオール、またはひまし油ポリオールとポリプロピレンポリオールとの反応により得られるエステル変性ひまし油ポリオールなどが挙げられる。
- [0135] ポリオレフィンポリオール（ポリヒドロキシアルカン）としては、例えば

、ポリブタジエンポリオール、部分ケン価エチレン-酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

[0136] アクリルポリオールとしては、例えば、ヒドロキシル基含有アクリレートと、ヒドロキシル基含有アクリレートと共重合可能な共重合性ビニルモノマーとを、共重合させることによって得られる共重合体が挙げられる。

[0137] ヒドロキシル基含有アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2,2-ジヒドロキシメチルブチル(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレエート、ポリヒドロキシアルキルフマレートなどが挙げられる。好ましくは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0138] 共重合性ビニルモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート(炭素数1~12)、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル、例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含むビニルモノマー、または、そのアルキルエステル、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどのアルカンポリオールポリ(メタ)アクリレート、例

例えば、3-(2-イソシアネート-2-プロピル)- $\alpha$ -メチルスチレンなどのイソシアネート基を含むビニルモノマーなどが挙げられる。

[0139] そして、アクリルポリオールは、これらヒドロキシル基含有アクリレート、および、共重合性ビニルモノマーを、適当な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることにより得ることができる。

[0140] また、アクリルポリオールには、例えば、シリコンポリオールやフッ素ポリオールが含まれる。

[0141] シリコンポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニル基を含むシリコン化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

[0142] フッ素ポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどのビニル基を含むフッ素化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

[0143] ビニルモノマー変性ポリオールは、上記した高分子量ポリオールと、ビニルモノマーとの反応により得ることができる。

[0144] 高分子量ポリオールとして、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールから選択される高分子量ポリオールが挙げられる。

[0145] また、ビニルモノマーとしては、例えば、上記したアルキル(メタ)アクリレート、シアン化ビニルまたはシアン化ビニリデンなどが挙げられる。これらビニルモノマーは、単独使用または2種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、アルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0146] そして、ビニルモノマー変性ポリオールは、これら高分子量ポリオール、および、ビニルモノマーを、例えば、ラジカル重合開始剤(例えば、過硫酸塩、有機過酸化物、アゾ系化合物など)の存在下などにおいて反応させるこ

とにより得ることができる。

[0147] これら高分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0148] 高分子量ポリオールとして、好ましくは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオールが挙げられる。

[0149] また、ポリオール成分は、低分子量ポリオールを含むこともできる。

[0150] 低分子量ポリオールは、水酸基を2つ以上有する数平均分子量60以上400未満の化合物であって、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-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、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、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,2-トリメチルペンタンジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、アルカン(C7~20)ジオール、1,3-または1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそれらの混合物、1,3-または1,4-シクロヘキサジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールA、1,4-ジヒドロキシ-2-ブテン、2,6-ジメチル-1-オクテン-3,8-ジオール、ビスフェノールA、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などの2価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリスプロパノールアミンなどの3価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン(ペンタエリスリトール)、ジグリセリンなどの4価アルコール、例えば、キシリトールなどの5価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの7価アルコール、例えば、ショ糖などの8価アルコールなどが挙げられる。

[0151] これら低分子量ポリオールは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0152] ポリオール成分において、高分子量ポリオールと低分子量ポリオールとの

含有割合は、それらの総量100質量部に対して、高分子量ポリオールが、例えば、60質量部以上、好ましくは、70質量部以上であり、例えば、100質量部以下である。また、低分子量ポリオールが、例えば、0質量部以上であり、例えば、40質量部以下、好ましくは、30質量部以下である。

[0153] ポリオール成分の平均官能基数は、例えば、2以上であり、例えば、6以下、好ましくは、4以下である。

[0154] また、ポリオール成分の数平均分子量（標準ポリスチレン換算）は、例えば、200以上、好ましくは、300以上であり、例えば、20万以下、好ましくは、10万以下、より好ましくは、5万以下である。

[0155] また、上記のポリオール成分は、必要に応じて、酸変性されていてもよい。

[0156] ポリオール成分を酸変性する方法としては、特に制限されず、公知の方法が採用される。具体的には、例えば、ポリオール成分（すなわち、高分子量ポリオールおよび／または低分子量ポリオール）の末端水酸基に、例えば、無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸などの無水酸を反応させる。なお、反応条件は、高分子量ポリオールの種類や、無水酸の種類などに応じて、適宜設定される。

[0157] ポリオール成分の酸価が、通常、0 mg KOH/g 以上であり、例えば、280 mg KOH/g 以下、好ましくは、100 mg KOH/g 以下、より好ましくは、50 mg KOH/g である。

[0158] また、主剤において、ポリオール成分は、必要に応じて、有機溶剤で希釈されていてもよい。すなわち、主剤は、有機溶剤を含有することができる。

[0159] 有機溶剤としては、例えば、上記した硬化剤に含有される有機溶剤と同じ有機溶剤が挙げられる。有機溶剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0160] また、ポリオール成分は、有機溶剤と、任意の割合で混合される。

[0161] ポリオール成分が有機溶剤により希釈される場合、ポリイソシアネート成分の濃度は、例えば、20質量%以上、好ましくは、30質量%以上であり

、例えば、95質量%以下、好ましくは、90質量%以下である。

[0162] また、主剤の25℃における粘度は、例えば、100mPa・s以上、例えば、10000mPa・s以下、好ましくは、5000mPa・s以下である。

[0163] また、ラミネート接着剤は、例えば、シランカップリング剤、スルホンアミド基を含有する化合物、リンの酸素酸またはその誘導体、さらには、エポキシ樹脂、触媒、カルボン酸またはその無水物、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、消泡剤などの公知の添加剤などを、適宜の割合で含有することができる。

[0164] シランカップリング剤としては、構造式 $R-Si\equiv(X)_3$ または $R-Si\equiv(R')(X)_2$ （式中、Rはビニル基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、イソシアネート基またはメルカプト基を有する有機基を示し、R'は低級アルキル基を示し、Xはメトキシ基、エトキシ基またはクロル原子を示す。）で表わされるものであれば、何れのものでもよく、例えば、ビニルトリクロルシランなどのクロロシラン、例えば、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、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-プロピルメチルジメトキシシラン、n-(ジメトキシメチルシリルプロピル)エチレンジアミン、n-(トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン、例えば、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、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、ジ(γ-グリシドキシプロピル)ジメトキシシランなどのエポキシシラン、例えば、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン、例えば、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートシランなどが挙げられる。

[0165] これらシランカップリング剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。

- [0166] スルホンアミド基を含有する化合物としては、例えば、芳香族スルホンアミド類、脂肪族スルホンアミド類などが挙げられる。
- [0167] 芳香族スルホンアミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、ジメチルベンゼンスルホンアミド、スルファニルアミド、*o*-および*p*-トルエンスルホンアミド、ヒドロキシナフタレンスルホンアミド、ナフタレン-1-スルホンアミド、ナフタレン-2-スルホンアミド、*m*-ニトロベンゼンスルホンアミド、*p*-クロロベンゼンスルホンアミドなどが挙げられる。
- [0168] 脂肪族スルホンアミド類としては、例えば、メタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジメチルメタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジメチルエタンスルホンアミド、*N*、*N*-ジエチルメタンスルホンアミド、*N*-メトキシメタンスルホンアミド、*N*-ドデシルメタンスルホンアミド、*N*-シクロヘキシル-1-ブタンスルホンアミド、2-アミノエタンスルホンアミドなどが挙げられる。
- [0169] これらスルホンアミド基を含有する化合物は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0170] リンの酸素酸としては、例えば、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸などのリン酸類、例えば、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸などの縮合リン酸類などが挙げられる。
- [0171] また、リンの酸素酸の誘導体としては、例えば、ナトリウム、カリウムなどのリン酸塩または縮合リン酸塩、例えば、オルトリン酸モノメチル、オルトリン酸モノエチル、オルトリン酸モノプロピル、オルトリン酸モノブチル、オルトリン酸モノ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸モノフェニル、亜リン酸モノメチル、亜リン酸モノエチル、亜リン酸モノプロピル、亜リン酸モノブチル、亜リン酸モノ-2-エチルヘキシル、亜リン酸モノフェニルなどのモノエステル類、例えば、オルトリン酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸ジフェニル、オルトリン酸トリメチル、オルトリン酸トリエチル、オルトリン酸トリプロピル、オルトリン酸トリブチル、オルトリン酸トリ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸トリフェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジ-2-

エチルヘキシル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリー２－エチルヘキシル、亜リン酸トリフェニルなどのジ、トリエステル類、または、縮合リン酸とアルコール類とから得られるモノ、ジ、トリエステル類などが挙げられる。

[0172] これらリンの酸素酸またはその誘導体は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0173] なお、ラミネート接着剤が上記の添加剤を含有する場合、その配合のタイミングは特に制限されず、例えば、硬化剤および主剤のいずれか一方または両方に配合してもよく、また、硬化剤および主剤の配合時に同時に添加剤を配合してもよく、また、硬化剤および主剤の配合後に、添加剤を別途配合してもよい。また、添加割合は、添加剤の種類などに応じて、適宜設定される。

[0174] そして、本発明のラミネート接着剤は、例えば、二液硬化型ポリウレタン樹脂として調製される。

[0175] すなわち、本発明のラミネート接着剤は、予め、硬化剤および主剤をそれぞれ別々に調製して用意しておき、使用時において、それら硬化剤および主剤を配合して、被着体に塗布するようにして使用される。

[0176] 硬化剤と主剤との配合割合は、主剤中の水酸基に対する硬化剤中のイソシアネート基の当量比（ $\text{NCO}/\text{OH}$ ）が、例えば、 $0.4$ 以上、好ましくは、 $0.5$ 以上であり、例えば、 $10$ 以下、好ましくは、 $6$ 以下である。

[0177] ラミネート接着剤を、二液硬化型ポリウレタン樹脂（すなわち、二液タイプのウレタン接着剤）として使用すれば、硬化剤と主剤とが別々に調製されているので、ポットライフが長い一方で、使用時には、硬化剤と主剤とをそれぞれ必要な最小量だけ配合することによって、速硬化で接着性能に優れた接着剤として有効に使用することができる。

[0178] そして、上記のラミネート接着剤は、層間接着性、耐湿熱性（耐熱水性）、高温殺菌適性（耐熱性）、耐酸性、耐溶剤性、耐内容物性に優れる。その

ため、上記のラミネート接着剤は、複数のフィルムを接着（貼着）させ、ラミネートフィルムを製造するための接着剤、具体的には、食品、飲料、医薬品および医薬部外品などの各種の産業分野における包装材料を製造するためのラミネート接着剤として、好適に使用される。

[0179] また、本発明は、上記のラミネート接着剤を用いて得られるラミネートフィルムおよびその製造方法を含んでいる。

[0180] 本発明のラミネートフィルムの製造方法では、上記のラミネート接着剤によって、複数のフィルムを接着させる。

[0181] 例えば、有機溶剤で希釈されている硬化剤および主剤を用いる場合には、硬化剤と主剤とを混合した後、溶剤型ラミネータによって、この混合物を各フィルム表面に塗布し、溶剤を揮散させた後、接着面を貼り合わせ、その後、常温または加温下において養生して硬化させる。なお、塗布量は、好ましくは、溶剤揮散後において、約 2.0～5.0 g/m<sup>2</sup>である。

[0182] また、例えば、有機溶剤で希釈されていない硬化剤および主剤を用いる場合には、硬化剤と主剤とを混合した後、無溶剤型ラミネータによって、この混合物を各フィルム表面に塗布し、接着面を貼り合わせ、その後、常温または加温下において養生して硬化させる。なお、塗布量は、好ましくは、約 1.0～4.0 g/m<sup>2</sup>である。

[0183] また、ラミネートされるフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、例えば、アルミニウムなどの金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム、シリカーアルミナ複合蒸着フィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛などの金属フィルムなどが挙げられる。

[0184] これらフィルムは、単独使用または2種類以上併用することができる。また、フィルムは、必要により、延伸処理、コロナ処理、コーティング処理など、公知の処理が施されていてもよい。

[0185] フィルムの厚みは、種類および用途に応じて、適宜設定されるが、例えば

- 、プラスチックフィルムの場合には、好ましくは、5～200 $\mu\text{m}$ である。
- [0186] そして、この方法では、接着されたフィルムを、加熱下において養生（加熱養生）してもよいが、接着されたフィルムを加熱することなく、非加熱下において養生（非加熱養生）することもできる。
- [0187] 加熱養生における温度条件は、例えば、30 $^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは、40 $^{\circ}\text{C}$ 以上であり、例えば、80 $^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは、60 $^{\circ}\text{C}$ 以下である。
- [0188] また、養生時間は、例えば、12時間以上、好ましくは、24時間以上であり、例えば、10日間以下、好ましくは、7日間以下である。
- [0189] また、非加熱養生における温度条件は、例えば、室温（すなわち、加熱することなく、養生する場所の雰囲気温度）でよく、具体的には、例えば、-10 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、0 $^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは、10 $^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは、20 $^{\circ}\text{C}$ 以上であり、例えば、40 $^{\circ}\text{C}$ 未満、好ましくは、35 $^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは、30 $^{\circ}\text{C}$ 未満である。
- [0190] また、養生時間は、例えば、12時間以上、好ましくは、24時間以上であり、例えば、10日間以下、好ましくは、7日間以下である。
- [0191] このようなラミネートフィルムの非加熱下の製造方法によれば、フィルムの収縮を抑制したり、ラミネートフィルムの生産性を向上することができる。
- [0192] すなわち、ラミネートフィルムの製造において、加熱養生を必要とするラミネート接着剤を用いると、複合フィルムの巻物の芯の方まで熱が伝わるのに時間が掛かるため、巻物の芯に近い部分の硬化が不十分となり、レトルト処理時において、デラミネーションを惹起する場合がある。
- [0193] また、ラミネートフィルムを加熱養生させる必要がある場合には、その加熱によりフィルムが収縮し、その影響で、例えば、ピッチのずれや巻物の芯の方に皺が入るなどの不具合を生じる場合がある。
- [0194] 一方、本発明のラミネート接着剤を用いることにより、非加熱下で養生しても、優れた接着強度を得ることができるため、加熱養生の必要がなく、フィルムの収縮を抑制することができ、また、熱硬化が不十分となることがな

いため、デラミネーションを抑制できる。そのため、ラミネートフィルムの生産性の向上を図ることができる。

[0195] そして、上記したラミネート接着剤、そのラミネート接着剤を用いるラミネートフィルムの製造方法、および、その方法により得られるラミネートフィルムは、層間接着性、耐酸性および耐内容物性に優れ、さらには、非加熱下で養生しても、優れた接着性を確保でき、加熱処理時におけるデラミネーションを抑制できる。

[0196] 具体的には、このような本発明のラミネート接着剤を用いて作製されるラミネートフィルムは、100℃以上の熱水処理がなされる、例えば、熱水スプレー式、熱水回転式または蒸気式などの高温殺菌処理がなされても、熱水処理時におけるデラミネーションを抑制することができ、また、各層間での剥離を抑制することができる。

[0197] また、上記のラミネートフィルムは、耐内容物性に優れており、例えば、食酢、ケチャップなどの酸性食品、例えば、洗剤、シャンプー、コンディショナーなどの衛生用品などが充填され、保存後における接着強度が要求される用途においても、好適に用いられる。

[0198] そのため、上記のラミネート接着剤を用いて得られたラミネートフィルムは、層間接着性、耐熱性、耐熱水性、耐酸性、耐溶剤性、耐内容物性などが要求される用途に好適に用いられ、とりわけ、100℃以上の加熱殺菌がなされるレトルトパウチ材料としてより好適に用いられる。

[0199] レトルトパウチ材料は、例えば、複合フィルムからなり、具体的には、複数のフィルムが上記のラミネート接着剤によってラミネートされて得られる複合フィルムからなる。

[0200] ラミネートされるフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、例えば、アルミニウムなどの金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム、アルミナ蒸着フィルム、シリカ-アルミナ複合蒸着フィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛などの金属フィルムなどが用いられる。

また、その厚みは、例えば、プラスチックフィルムの場合には、5～200  $\mu\text{m}$ である。

[0201] ラミネート方法としては、公知の方法が採用される。より具体的には、例えば、上記のラミネート接着剤を、溶剤型ラミネータ、無溶剤型ラミネータなどの公知のラミネータによってフィルムに塗布し、必要により溶剤を揮散させた後、塗布面を貼り合わせ、その後、養生および硬化させる。塗布量は、例えば、溶剤型の場合、溶剤揮散後で、約2.0～5.0  $\text{g}/\text{m}^2$ 、無溶剤型の場合、約1.0～4.0  $\text{g}/\text{m}^2$ である。

[0202] これにより、複合フィルムからなるレトルトパウチ材料が得られる。

[0203] このようなレトルトパウチ材料は、ラミネート接着剤のポリイソシアネート成分としてキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有するため、非加熱下で養生しても、接着性に優れ、加熱処理時におけるデラミネーションを抑制できる。

## 実施例

[0204] 以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0205] また、各実施例および各比較例において採用される測定方法を下記する。

[0206] <イソシアヌレート誘導体の蒸留収率>

イソシアヌレート誘導体の蒸留収率は、反応混合液（蒸留前液）およびイソシアヌレート誘導体（蒸留後液）の質量をそれぞれ測定し、下記式により反応混合液の質量に対するイソシアヌレート誘導体の質量の割合を算出することにより求めた。

[0207] イソシアヌレート誘導体の蒸留収率（質量％）＝（イソシアヌレート誘導体の質量（g）／反応混合液の質量（g））×100

＜イソシアヌレート誘導体に対するアルコール類による変性量（イソシアヌレート誘導体のアルコール変性率）＞

反応混合液における、キシリレンジイソシアネートおよびイソシアヌレート誘導体に対するアルコール類の変性量（反応混合液におけるアルコール変性率）は、キシリレンジイソシアネートの仕込み質量に対するアルコール類の仕込み質量として算出した。

[0208] また、イソシアヌレート誘導体に対するアルコール類の変性量（イソシアヌレート誘導体のアルコール変性率）は、下記式により算出した。

[0209] 
$$\text{イソシアヌレート誘導体のアルコール変性率（質量％）} = \left( \text{反応混合液におけるアルコール変性率（質量％）} \div \text{蒸留収率（質量％）} \right) \times 100$$

＜転化率（反応率）（％）＞

反応液（反応混合液またはイソシアヌレート誘導体）中のイソシアネート基濃度を、JIS K-1603-1（2010年）に準拠して測定し、その減少率を求めることにより、イソシアネート基の転化率（反応率）を求めた。

[0210] なお、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体がアルコール類により変性されていない場合には、イソシアネート基の転化率が、トリマー転化率である。

[0211] また、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体がアルコール類により変性される場合には、アルコール類の添加後かつイソシアヌレート化触媒の添加前におけるイソシアネート基の転化率が、ウレタン転化率である。また、イソシアヌレート化触媒の添加後におけるイソシアネート基の転化率が、トリマー転化率である。

[0212] ＜3分子体面積率＞

イソシアヌレート誘導体のサンプルをゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）測定し、得られたクロマトグラム（チャート）において、ポリスチレン換算分子量400～1000の間をピークトップとするピークの面積の、全ピークの面積に対する面積率から、3分子体面積率を求めた。

[0213] なお、3分子体面積率は、下記装置において得られたクロマトグラム（チャート）において、保持時間26.8分から27.1分の間をピークトップとするピーク的面積の、全ピーク的面積に対する面積率でもある。

[0214] GPC測定においては、サンプルを約0.04g採取し、メタノールでメチルウレタン化させた後、過剰のメタノールを除去し、テトラヒドロフラン10mLを添加して溶解させた。そして、得られた溶液を、以下の条件でGPC測定した。

- (1) 分析装置 : Alliance (Waters)
  - (2) ポンプ : Alliance 2695 (Waters)
  - (3) 検出器 : 2414型示差屈折検出器 (Waters)
  - (4) 溶離液 : Tetrahydrofuran
  - (5) 分離カラム : Pligel GUARD + Pligel 5 $\mu$ m Mixed-C $\times$ 3本 (50 $\times$ 7.5mm, 300 $\times$ 7.5mm)  
メーカー ; Polymer Laboratories  
品番 ; PL1110-6500
  - (6) 測定温度 : 40 $^{\circ}$ C
  - (7) 流速 : 1mL/min
  - (8) サンプル注入量 : 100 $\mu$ L
  - (9) 解析装置 : EMPOWERデータ処理装置 (Waters)
- ・システム補正

- (1) 標準物質名 : Polystyrene
- (2) 検量線作成方法 : 分子量の異なるTOSOH社製 TSK standard Polystyreneを用い、リテンションタイムと分子量のグラフを作成。

- (3) 注入量、注入濃度 : 100 $\mu$ L、 1mg/mL

なお、製造例3のキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体のゲルパーミエーションクロマトグラムを図1に示し、製造例8のキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体のゲルパーミエーションクロ

マトグラムを図2に示す。

<キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体>

#### 製造例1

温度計、攪拌装置、窒素導入管および冷却管が装着された反応器に、窒素雰囲気下、1,3-キシリレンジイソシアネート（三井化学社製、m-XD1）100質量部と、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノール（別名：ジブチルヒドロキソトルエン、BHT、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（安定剤））0.025phrと、テトラフェニル・ジプロピレングリコール・ジホスファイト（JPP-100（商品名、城北化学工業社製）有機亜リン酸エステル、助触媒）0.05phrとを仕込んだ後、この仕込み液に、イソシアヌレート化触媒として、テトラブチルアンモニウムのハイドロオキシド（TBAOH）の溶液（37%メタノール溶液）0.032phr（固形分換算0.012phr）配合し、反応開始温度60℃で100分間反応させた。反応中の到達最高温度は、65℃であった。

[0215] そして、得られた反応混合液を、薄膜蒸留装置（温度150℃、真空度50Pa）に通液して、未反応のキシリレンジイソシアネートを除去し、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を得た。なお、蒸留収率は9.3質量%であった。

[0216] この反応におけるアルコール変性率は0質量%であり、イソシアネート基の転化率（すなわち、トリマー転化率）は、5.0質量%であり、3分子体面積率は88%であった。

[0217] 製造例2～6

表1に示す処方および製造条件に変更したこと以外は、製造例1と同様にして、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を得た。

[0218] 製造例7

温度計、攪拌装置、窒素導入管および冷却管が装着された反応器に、窒素雰囲気下、1,3-キシリレンジイソシアネート（三井化学社製、m-XD1）100質量部と、2,6-ジ（tert-ブチル）-4-メチルフェノー

ル（別名：ジブチルヒドロキシトルエン、BHT、ヒンダードフェノール系酸化防止剤）0.025 phrと、テトラフェニル・ジプロピレングリコール・ジホスファイト（JPP-100（商品名、城北化学工業社製）有機亜リン酸エステル、助触媒）0.05 phrとを仕込んだ後、この仕込み液に、1,3-ブタンジオール1.96質量部を加え、仕込み液を75℃に昇温して、ウレタン化反応させた。1,3-ブタンジオールのヒドロキシ基に対する、1,3-キシリレンジイソシアネートのイソシアネート基の当量比（NCO/OH）は2.4であった。

[0219] 次いで、同温度で120分間反応後、60℃に降温した。そして、イソシアヌレート化触媒として、テトラブチルアンモニウムのヒドロオキサイド（TBAOH）の溶液（37%メタノール溶液）を、0.04 phr（固形分換算0.015 phr）配合し、イソシアヌレート化反応させた。反応開始から390分でイソシアヌレート化反応を終了させた。反応中の到達最高温度は、71℃であった。

[0220] そして、得られた反応混合液を、薄膜蒸留装置（温度150℃、真空度50 Pa）に通液して、未反応のキシリレンジイソシアネートを除去し、ポリイソシアヌレート組成物を得た。なお、蒸留収率は60.0質量%であった。

[0221] この反応におけるアルコール変性率は、反応混合液（蒸留前）において1.96質量%、イソシアヌレート誘導体（蒸留後）において3.27質量%であり、イソシアネート基の転化率は34.2質量%であり、ウレタン転化率は、5.3質量%であり、トリマー転化率は、28.9質量%であり、3分子体面積率は39%であった。

[0222] 製造例8～9

表2に示す処方および製造条件に変更したこと以外は、製造例7と同様にして、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を得た。

[0223]

[表1]

表1

No.	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
アルコール変性剤	変性なし	変性なし	変性なし	変性なし	変性なし	変性なし
アルコール変性率(wt%)	—	—	—	—	—	—
添加剤量(phr)						
BHT	0.025	0.025	0.024	0.025	0.025	0.024
JPP-100	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
触媒						
種類	TBAOH	TBAOH	TBAOH	TBAOH	TBAOH	TBAOH
添加量(phr)	0.032	0.040	0.048	0.056	0.048	0.040
添加量固形分換算(phr)	0.012	0.015	0.018	0.021	0.018	0.015
反応条件						
反応開始温度(°C)	60	60	70	60	60	60
到達最高温度(°C)	65	77	77	72	65	79
反応時間(分)	100	140	300	480	510	510
反応開始時アミン当量	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1	94.1
反応開始時NCO%	44.7	44.7	44.7	44.7	44.7	44.7
反応終了後アミン当量	99.1	106.8	117.1	138.1	138.8	160.5
反応終了後NCO%	42.4	39.3	35.9	30.4	30.3	26.2
イソシアネート基の転化率(%)	5.0	11.9	19.6	31.9	32.2	41.4
ウレタン転化率(%)	0	0	0	0	0	0
トリマー転化率(%)	5.0	11.9	19.6	31.9	32.2	41.4
蒸留収率(%)	9.3	22.2	31.5	57.4	54.3	63.8
アルコール変性率(wt%)	—	—	—	—	—	—
ウレタン化率(mol%)	—	—	—	—	—	—
性状						
固形分(%)	75.1	76.1	77.2	73.9	74.9	74.8
アミン当量	263	261	266	278	290	356
NCO%	16.0	16.1	15.8	15.1	14.5	11.8
NCO%(NV100%)	21.3	21.2	20.5	20.5	19.3	15.8
3分子体面積率(%)	88	80	67	55	50	30

[0224]

[表2]

表2

No.	製造例7	製造例8	製造例9
アルコール変性剤	1,3-BG	1,3-BG	IBA
アルコール変性率(wt%)	1.96	1.96	1.96
添加剤量(phr)			
BHT	0.025	0.025	0.025
JPP-100	0.05	0.05	0.05
反応条件(ウレタン化)			
R(NCO/OH)	24	24	39.4
反応温度(°C)	75	75	75
反応時間(分)	120	120	120
触媒			
種類	TBAOH	TBAOH	TBAOH
添加量(phr)	0.040	0.064	0.040
添加量固形分換算(phr)	0.015	0.024	0.015
反応条件(イソシアレート化)			
反応開始温度(°C)	60	60	60
到達最高温度(°C)	71	63	74
反応時間(分)	390	190	330
反応開始時アミン当量	96.0	96.0	96.0
反応開始時NCO%	43.8	43.8	43.8
ウレタン化反応後アミン当量	101.4	101.7	99.5
ウレタン化反応後NCO%	41.4	41.3	42.2
イソシアレート化反応後アミン当量	146.0	127.5	142.5
イソシアレート化反応後NCO%	28.8	33.0	29.5
イソシアネート基の転化率(%)	34.2	24.7	32.6
ウレタン転化率(%)	5.3	5.6	3.5
トリマー転化率(%)	28.9	19.1	29.1
蒸留収率(%)	60.0	44.7	59.2
アルコール変性率(wt%)	3.27	4.38	3.31
ウレタン化率(mol%)	4.17	4.17	2.54
性状			
固形分(%)	74.6	74.6	75.1
アミン当量	300	301	284
NCO%	14.0	14.0	14.8
NCO%(NV100%)	18.8	18.7	19.7
3分子体面積率(%)	39	51	38

[0225] なお、表中の略号を下記する。

TBAOH：テトラブチルアンモニウムのヒドロオキシドの溶液、37%メタノール溶液

1,3-BG：1,3-ブタンジオール

IBA：イソブタノール（別名：イソブチルアルコール）

## 調製例 1 ~ 35 および比較調製例 1 ~ 10

各製造例で得られたキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、および、市販のポリイソシアネートを、表 3 ~ 7 に示す組み合わせおよび処方方で配合し、硬化剤を得た。なお、表中には、混合質量比を固形分基準（固形分比）で示す。

- [0226] また、硬化剤は、後述する評価方法に応じて、固形分濃度を調整した。
- [0227] 具体的には、溶剤系試験（後述する加熱／非加熱養生レトルト試験、耐酸性レトルト試験、および、耐内容物性試験）に用いられる硬化剤は、酢酸エチルにて固形分濃度が 75 質量%になるよう、希釈した。
- [0228] なお、調製例 29 に用いられる Vestanat T1890/100（イソホロンジイソシアネートの三量体、エポニック デグサ ジャパン社製）の固形分濃度は 100 質量%であるが、単体では酢酸エチルで希釈することが困難である。そこで、調製例 29 では、製造例 4 のキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体に、Vestanat T1890/100 を加えた後、酢酸エチルにて最終固形分濃度が 75 質量%になるよう、加温溶解し、硬化剤を調製した。
- [0229] また、無溶剤系試験（後述する無溶剤接着レトルト試験）に用いられる硬化剤は、溶剤で希釈することなくそのまま用いた。
- [0230] 調製例 31（主剤 A の調製）
- ・ポリオール A1 の製造
- イソフタル酸 488.3 質量部、アジピン酸 137.7 質量部、エチレングリコール 203.9 質量部、ネオペンチルグリコール 219.0 質量部、1,6-ヘキサジオール 290.5 質量部および酢酸亜鉛 0.4 質量部を窒素気流下 180 ~ 220 °C でエステル化反応させ、所定量の水およびグリコールを留出させ、数平均分子量約 5000 のポリエステルポリオールを得た。この全量を酢酸エチル 800.0 g に溶解させ、固形分（NV）60% の溶液とし、ポリオール A1 とした。
- [0231] ・ポリオール A2 の製造

上記で得られたポリオールA1を805.8質量部に、窒素雰囲気下で3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート16.54質量部、オクチル酸錫0.25質量部を加え、77~80℃で4時間ウレタン化反応させ、イソシアネート基の消失を確認した後、酢酸エチル177.66質量部を加え、固形分50%の溶液とし、ポリオールA2を得た。

[0232] ・ポリオールA3の製造

イソフタル酸488.3質量部、アジピン酸137.7質量部、エチレングリコール203.9質量部、ネオペンチルグリコール219.0質量部、1,6-ヘキサンジオール290.5質量部および酢酸亜鉛0.4質量部を窒素気流下180~220℃でエステル化反応を行い、所定量の水およびグリコールを留出させ、数平均分子量約5000のポリエステルポリオールを得た。これを150℃まで冷却した後、無水トリメリト酸7.85質量部を加え、2時間反応させた。この全量を酢酸エチル805.2質量部に溶解させ、固形分60%の溶液とし、ポリオールA3とした。

[0233] ・主剤Aの製造

ポリオールA2を600.0質量部、ポリオールA3を333.3質量部、リン酸（和光純薬工業製）を0.15質量部、アミノシラン（信越化学工業社製、商品名KBM603）を0.3質量部、エポキシシラン（信越化学工業社製、商品名KBM403）を4.5質量部、酢酸エチルを71.62質量部混合し、固形分50%の溶液として、主剤Aを調製した。

[0234] 調製例32（硬化剤Aの調製）

攪拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた容量1リットルの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、1,3-キシリレンジイソシアネート（三井化学社製、m-XDI）700質量部と、イソブチルアルコール27.6質量部と、（2-エチルヘキシル）ホスファイト0.36質量部と、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.36質量部とを仕込み、75℃で3.

5時間、ウレタン化反応させた。

[0235] 次に、反応液にオクチル酸ビスマス（触媒）を0.10質量部添加し、90℃で24時間、アロファネート化反応させ、ウレタン結合のアロファネート結合への変換がほぼ完了したことを確認し、オルトルエンシルホンアミド0.10質量部を添加してアロファネート化反応を停止させた。

[0236] 得られた反応液から、薄膜蒸留装置（真空度：0.05kPa、温度150℃）により、未反応のイソブチルアルコールおよび1,3-キシリレンジイソシアネートを除去し、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体からなる硬化剤Aを得た。

[0237] 調整例33（主剤Bの調製）

・ポリオールB1の調製

イソフタル酸588.1g、1,3-ブタンジオール752.24g、および、ネオペンチルグリコール440.22gを窒素気流下180~220℃でエステル化反応させ、所定量の水を留出させた後、アジピン酸258.66g、セバシン酸357.98g、および、チタンテトラブトキシド0.08gを加え、180~220℃でエステル化反応させ、数平均分子量約500のポリエステルポリオールB1を得た。

[0238] ・主剤Bの製造

ポリオールB1を750g、および、無水トリメリト酸を57.6g、窒素気流下120~150℃で3時間反応させ、60℃まで冷却後、アクトコールT-700（ポリプロピレンポリオール、三井化学製）171.4g、リン酸1.0g、および、エポキシシラン20.0gを加えて混合し、固形分100%の樹脂として、主剤Bを得た。

[0239] 実施例1~35および比較例1~10

各調製例および各比較調製例において得られた硬化剤と、以下の各試験に応じた主剤とを、表3~7に示す通りの配合比（質量比）で混合し、ラミネート接着剤を得た。

[0240] なお、表中、溶剤系試験（加熱／非加熱養生レトルト試験、耐酸性レトル

ト試験、および、耐内容物性試験）における配合比（主剤／硬化剤配合比）は、溶剤を含有する硬化剤と、溶剤を含有する主剤との質量比である。また、無溶剤系試験（後述する無溶剤接着レトルト試験）における配合比（主剤／硬化剤配合比）は、溶剤を含有しない硬化剤と、溶剤を含有しない主剤との質量比である。

[0241] 物性評価

1) 加熱／非加熱養生レトルト試験

主剤として、調製例31で得られた主剤Aを用いた。主剤と、各調製例および各比較調製例において得られた硬化剤とを配合し、ラミネート接着剤を得た。

[0242] ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み12 $\mu\text{m}$ ）／ナイロンフィルム（厚み15 $\mu\text{m}$ ）／アルミニウム箔（厚み9 $\mu\text{m}$ ）／未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み60 $\mu\text{m}$ ：片面コロナ処理）の4層からなる複合フィルムを、ラミネート接着剤を使用して作製した。

[0243] すなわち、ラミネート接着剤（硬化剤および主剤が配合されたもの）を、常温下、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、塗布面を両面コロナ処理ナイロンフィルムに貼り合わせた。次いで、その2層複合フィルムのナイロンフィルムの他方の面に、上記と同様に、各実施例および各比較例のラミネート接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面をアルミニウム箔に貼り合わせた。次いで、その3層複合フィルムのアルミニウム箔の他方の面に、上記と同様に、各実施例および各比較例のラミネート接着剤を塗布し、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のコロナ処理面に貼り合わせた。

[0244] なお、上記の貼り合わせ工程では、ラミネート接着剤（硬化剤および主剤が配合されたもの）を、適宜、酢酸エチルでさらに希釈し、溶剤揮散後の塗布量が約3.3 $\text{g}/\text{m}^2$ となるように、貼り合せた。

[0245] その後、得られた4層複合フィルムを、40 $^{\circ}\text{C}$ （加熱）で4日間、または、24 $^{\circ}\text{C}$ （非加熱）で4日間の条件で養生し、ラミネート接着剤を硬化させ

た。

[0246] 上記で得られたラミネートフィルムについて、ナイロン／アルミニウム箔間、および、アルミニウム箔／未延伸ポリプロピレンフィルム間の剥離強度を、J I S K 6 8 5 4 - 3 ( 1 9 9 9 年 ) に準拠して、1 2 0 ° C 恒温槽下および 2 4 ° C 下、1 5 m m 幅、引張速度 3 0 0 m m / m i n にて測定した。

[0247] そして、得られたラミネートフィルムを使用して、9 × 1 3 c m の大きさの袋を作製し、内容物として食酢／サラダ油／ケチャップを体積比 1 / 1 / 1 で混合したものを 1 5 0 g 充填した。この袋を、2 1 0 × 5 2 0 × 1 0 5 m m のトレイに載置し、1 3 5 ° C で 2 0 分間、毎分 8 回転、0 . 3 5 M P a の加圧下で熱水滅菌した後、袋のコーナ部における各層間の剥離状態（デラミネーション）を観察した。なお、1 種類のサンプルにつき 3 袋ずつ試験した。

[0248] そして、熱水滅菌試験後の、ナイロン／アルミニウム箔間、および、アルミニウム箔／未延伸ポリプロピレンフィルム間の剥離強度を、J I S K 6 8 5 4 - 3 ( 1 9 9 9 年 ) に準拠して、2 4 ° C 下、1 5 m m 幅、引張速度 3 0 0 m m / m i n にて測定した。また、熱水滅菌試験後の外観を目視で評価した。

[0249] 2) 耐酸性レトルト試験

主剤として、タケラック A - 5 0 5 ( 主成分：ポリエステルポリウレタンポリオール、固形分濃度 5 0 質量%、溶剤：酢酸エチル、市販品、三井化学社製 ) を用いた。主剤と、各調製例および各比較調製例において得られた硬化剤とを配合し、ラミネート接着剤を得た。

[0250] 予めポリエチレンテレフタレートフィルム ( 厚み 1 2 μ m ) / アルミニウム箔 ( 厚み 9 μ m ) をラミネート接着剤 ( 三井化学社製 ) にて貼り合せた複合フィルムの、アルミニウム箔の他の面に、ラミネート接着剤 ( 硬化剤および主剤が配合されたもの ) を、常温下で塗布し、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 ( 6 0 μ m ) のコロナ処理面に貼り合わ

せた。その後、この3層複合フィルムを、50℃、2日間の条件で養生し、ラミネート接着剤を硬化させた。

[0251] なお、上記の貼り合わせ工程では、ラミネート接着剤（硬化剤および主剤が配合されたもの）を、適宜、酢酸エチルでさらに希釈し、溶剤揮散後の塗布量が約3.3 g/m<sup>2</sup>となるように、貼り合せた。

[0252] そして、得られたラミネートフィルムを使用して、9 cm×13 cmの大きさの袋を作成し、内容物として食酢を150 g充填した。この袋を、210×520×105 mmのトレイに載置し、135℃で20分間、毎分8回転、0.35 MPaの加圧下で熱水滅菌した後、60℃で2週間保存した。

[0253] 熱水滅菌試験前後、および、60℃で2週間保存した後のアルミニウム箔／未延伸ポリプロピレンフィルム間の接着強度を、JIS K 6854-3（1999年）に準拠して、24℃下、15 mm幅、引張速度300 mm/minの条件にて測定した。

[0254] 3) 耐内容物性試験

主剤として、タケラックA-626（主成分：ポリエステルポリオール、固形分濃度60質量%、溶剤：酢酸エチル、市販品、三井化学社製）を用いた。主剤と、各調製例および各比較調製例において得られた硬化剤とを配合し、ラミネート接着剤を得た。

[0255] 得られたラミネート接着剤を、片面コロナ処理ナイロンフィルム（厚み15 μm）のコロナ処理面に塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面と未延伸ポリエチレンフィルム（厚み130 μm）と貼り合わせ、40℃、4日間の条件で養生し、ラミネート接着剤を硬化させた。

[0256] なお、上記の貼り合わせ工程では、ラミネート接着剤（硬化剤および主剤が配合されたもの）を、適宜、酢酸エチルでさらに希釈し、溶剤揮散後の塗布量が約3.3 g/m<sup>2</sup>となるように、貼り合せた。

[0257] そして、得られたラミネートフィルムを使用して、6.5 cm×17.5 cmの大きさの袋を作成し、内容物として市販リンス（ラックススーパーダメージリペア、ユニリーバ・ジャパン社）を30 g充填し、50℃で2週間

保存した。

[0258] 保存前後のナイロンフィルムと未延伸ポリエチレンフィルムとの間の剥離強度を、JIS K 6854-3 (1999年) に準拠して、24℃下、15mm幅、引張速度300mm/minの条件にて測定した。また、ヒートシール部分の強度も同様に測定した。

[0259] 4) 無溶剤接着レトルト試験

主剤として、調製例33で得られた主剤Bを用いた。主剤と、各調製例および各比較調製例において得られた硬化剤とを配合し、ラミネート接着剤を得た。

[0260] 予めポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み12μm) / アルミニウム箔 (厚み9μm) をラミネート接着剤 (三井化学社製) にて貼り合せた複合フィルムの、アルミニウム箔の他の面に、ラミネート接着剤 (硬化剤および主剤が配合されたもの) を、無溶剤ラミネーターにて、60~80℃で塗布し、塗布面を未延伸ポリプロピレンフィルム (厚み60μm) のコロナ処理面に、塗布量約3.0g/m<sup>2</sup>となるように貼り合わせた。その後、この3層複合フィルムを、40℃、4日間の条件で養生し、ラミネート接着剤を硬化させた。

[0261] そして、得られたラミネートフィルムを使用して、9cm×13cmの大きさの袋を作成し、内容物として食酢/サラダ油/ケチャップを体積比1/1/1で混合したものを150g充填した。この袋を、210×520×105mmのトレイに載置し、121℃で30分間、0.20MPaの加圧下で熱水滅菌した後、50℃で2週間保存した。

[0262] 熱水滅菌試験前後、および、50℃2週間保存後のアルミニウム箔/未延伸ポリプロピレンフィルム間の接着強度を、JIS K 6854-3 (1999年) に準拠して、24℃下、15mm幅、引張速度300mm/minの条件にて測定した。

[0263] なお、上記各試験において用いられたフィルムの詳細を下記する。

ポリエチレンテレフタレートフィルム：東洋紡社製 エステルフィルムE5

1 0 2

両面コロナ処理ナイロンフィルム：ユニチカ社製 エンブレムONBC

アルミニウム箔：東洋アルミニウム社製 アルミハクC

未延伸ポリプロピレンフィルム：三井化学東セロ社製 CP RXC-22

片面コロナ処理ナイロンフィルム：ユニチカ社製 エンブレムON

未延伸ポリエチレンフィルム：三井化学東セロ社製 T. U. X FC-D

[0264]

[表3]

No.	比較例1 比較 調製例1	比較例2 比較 調製例2	比較例3 比較 調製例3	実施例1 調製例1 製造例1	実施例2 調製例2 製造例2	実施例3 調製例3 製造例3	実施例4 調製例4 製造例4	実施例5 調製例5 製造例5	実施例6 調製例6 製造例6	実施例7 調製例7 製造例7	実施例8 調製例8 製造例8
硬化剤	No.										
	XDIのイソシアレート誘導体 3分子体面積率(%)			88	80	67	50	30	38	51	39
	その他のポリイソシアネート	D-110N D-140N	D-110N D-140N								
	混合質量比(上欄/下欄)	1/1	3/1								
加熱/非加熱養生レトリート試験	XDIのイソシアレート誘導体 の含有割合(%)	0	0	100	100	100	100	100	100	100	100
	加熱/非加熱養生レトリート試験										
	主剤/硬化剤配合比	9/1	9/1	13/1	13/1	13/1	12/1	10/1	12/1	11/1	11/1
	120°C下強度	3.5N AL/OPP	2.9N 3.3N	2.8N 2.9N	2.8N 3.0N	3.5N 3.3N	3.2N 3.4N	3.1N 3.5N	3.2N 3.2N	3.4N 3.3N	3.2N 2.8N
40°C4日養生	熱水滅菌試験前	5.4N AL/OPP	4.6N 10.1N	4.2N 9.8N	5.2N 10.8N	5.5N 11.1N	5.2N 11.4N	4.8N 10.8N	5.4N 11.8N	5.2N 11.2N	5.3N 10.8N
	熱水滅菌試験後	5.6N AL/OPP	4.4N 6.5N	4.0N 6.1N	5.0N 6.3N	5.4N 6.2N	4.8N 6.2N	4.4N 6.5N	4.9N 6.5N	6.4N 6.4N	5.5N 5.7N
	120°C下強度	0.8N AL/OPP	1.3N 2.1N	0.8N 2.2N	2.1N 2.8N	2.4N 3.0N	2.8N 3.7N	2.0N 4.1N	2.4N 3.3N	2.6N 3.3N	2.2N 3.2N
	熱水滅菌試験前	3.2N AL/OPP	2.9N 10.9N	4.4N 7.3N	3.8N 9.6N	4.0N 9.3N	4.3N 8.9N	4.1N 9.0N	3.7N 9.5N	4.1N 8.4N	4.1N 9.0N
24°C4日養生	熱水滅菌試験後	4.0N AL/OPP	3.9N 6.1N	5.4N 5.4N	5.0N 5.8N	5.4N 5.4N	5.2N 5.4N	5.0N 5.8N	5.3N 5.5N	3.8N 5.9N	4.6N 5.5N
	耐酸性レトリート試験										
	主剤/硬化剤配合比	9/1	9/1	10/1	13/1	13/1	12/1	10/1	12/1	11/1	11/1
	50°C2日養生	9.2N AL/OPP	8.4N 5.2N	4.7N 4.5N	3.7N 6.9N	3.6N 7.4N	4.0N 7.4N	6.8N 8.2N	3.8N 7.2N	8.0N 8.0N	7.0N 6.6N
耐内容物性試験	60°C2週間保存後	8.0N AL/OPP	7.7N 4.2N	4.2N	6.7N	7.0N	7.3N	7.0N	6.5N	7.2N	7.5N
	主剤/硬化剤配合比	8/1	8/1	9/1	12/1	12/1	12/1	11/1	9/1	11/1	10/1
	初期	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部	NY/PE シール部
	50°C2週間保存後	7.4N NY/PE シール部	8.1N 7.9N	3.7N 5.1N	7.0N 2.6N	8.3N 5.7N	9.8N 7.9N	8.0N 7.7N	8.1N 7.4N	7.2N 6.1N	8.3N 7.1N
無溶剤接着レトリート試験	主剤/硬化剤配合比										
	熱水滅菌試験前	AL/OPP シール部									
	熱水滅菌試験後	AL/OPP シール部									
	50°C2週間保存後	AL/OPP シール部									

[0265]

[表4]

No.	比較例4	実施例9	実施例10	比較例5	実施例11	比較例6	実施例13	実施例14	比較例7
No.	比較例4	実施例9	実施例10	比較例5	実施例11	比較例6	実施例13	実施例14	比較例7
No.	比較例4	実施例9	実施例10	比較例5	実施例11	比較例6	実施例13	実施例14	比較例7
硬化剤	No.	調製例4	調製例9	調製例10	調製例11	調製例12	調製例13	調製例14	調製例7
	XDIのイソシアレート誘導体	調製例4	調製例9	調製例10	調製例11	調製例12	調製例13	調製例14	調製例7
	3分子体面積率(%)	67	67	67	67	67	67	67	67
	その他のホリツシアレート	硬化剤A	硬化剤A	D-110N	硬化剤A	D-110N	硬化剤A	D-110N	硬化剤A
	混合質量比(上欄/下欄)	-	2/1	2/1	2/1	1/1	1/1	1/2	1/2
	XDIのイソシアレート誘導体の含有割合(%)	0	67	67	0	50	0	33	33
	加熱/非加熱養生レトリート試験								
	主剤/硬化剤配合比	11/1	12/1	12/1	10/1	12/1	11/1	12/1	11/1
	120°C下強度	1.5N	2.6N	2.4N	2.7N	3.0N	2.7N	3.2N	3.0N
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	2.9N	3.0N	3.0N	3.1N	3.2N	3.4N	3.1N
40°C4日養生	熱水滅菌試験後	NY/AL	5.8N	5.0N	5.2N	4.9N	5.5N	4.7N	5.7N
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	13.7N	11.0N	11.1N	11.3N	10.5N	12.1N	9.8N
	熱水滅菌試験後	NY/AL	5.8N	4.4N	3.5N	5.7N	5.5N	6.2N	5.7N
	主剤/硬化剤配合比	有(1/2)	6.1N	6.0N	6.2N	6.1N	5.9N	6.4N	6.5N
	120°C下強度	0.7N	1.9N	2.0N	1.4N	1.6N	1.8N	0.9N	1.6N
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	0.8N	2.7N	2.9N	2.9N	2.5N	3.3N	2.6N
	熱水滅菌試験後	NY/AL	3.6N	3.1N	3.7N	4.0N	3.5N	3.7N	4.0N
	主剤/硬化剤配合比	11.3N	10.3N	9.6N	10.1N	11.0N	9.3N	10.1N	8.4N
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	3.7N	5.4N	4.6N	3.0N	5.0N	4.4N	5.0N
	熱水滅菌試験後	NY/AL	5.5N	6.1N	5.5N	5.8N	6.3N	5.5N	6.4N
面内容物性試験	主剤/硬化剤配合比	有(1/4)	無	無	有(1/2)	無	無	有(1/10)	有(1/4)
	120°C下強度	11/1	12/1	12/1	10/1	12/1	11/1	12/1	11/1
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	5.3N	8.8N	9.8N	9.2N	8.4N	6.7N	6.3N
	熱水滅菌試験後	AL/CPP	6.2N	7.8N	6.6N	5.8N	4.6N	6.3N	5.2N
	60°C2週間保存後	AL/CPP	6.6N	8.0N	7.9N	6.8N	5.4N	6.9N	5.7N
	面内容物性試験								
	主剤/硬化剤配合比	10/1	11/1	11/1	9/1	11/1	10/1	11/1	10/1
	初期	NY/PE	15.6N	14.8N	NY切	NY切	15.0N	15.6N	14.5N
	50°C2週間保存後	シール部	7.4N	8.2N	6.8N	8.1N	8.0N	7.8N	7.5N
	無溶剤接着レトリート試験	シール部	4.8N	9.8N	6.5N	8.0N	6.5N	4.3N	6.1N
40°C4日養生	主剤/硬化剤配合比	48N	75N	83N	77N	48N	25N	78N	55N
	10/6.5								
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	3.9N	2.8N					
	熱水滅菌試験後	シール部	2.2N						
	50°C2週間保存後	シール部	22N						
	主剤/硬化剤配合比	シール部	77N						
	熱水滅菌試験前	シール部							
	熱水滅菌試験後	シール部							
	50°C2週間保存後	シール部							
	シール部								

[0266]

[表5]

No.	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例8	
No.	調製例15	調製例16	調製例17	調製例18	調製例19	調製例20	比較例8	
硬化剤	XDIのイソシアレート誘導体	製造例1	製造例2	製造例4	製造例4	製造例4	製造例4	
	3分子体面積率(%)	88	80	55	55	55	55	
	その他のポリイソシアネート	-	-	-	-	-	-	
	混合質量比(上欄/下欄)	1/2	1/2	2/1	1/2	1/4	1/8	
	XDIのイソシアレート誘導体の含有割合(%)	33	33	67	33	20	11	
	加熱/非加熱養生レトリット試験							
	主剤/硬化剤配合比	10/1	10/1	11/1	10/1	9/1	9/1	
	120°C下強度	NY/AL 2.1N	2.4N	3.3N	2.8N	2.3N	1.1N	
	熱水滅菌試験前	AL/OPP 3.2N	3.3N	3.3N	3.3N	3.5N	3.3N	
	熱水滅菌試験後	NY/AL 4.1N	4.3N	5.2N	4.4N	3.8N	3.6N	
40°C4日養生	熱水滅菌試験前	AL/OPP 9.3N	9.7N	11.1N	12.2N	9.7N	9.0N	
	熱水滅菌試験後	NY/AL 5.5N	5.4N	6.2N	5.8N	6.2N	4.4N	
	主剤/硬化剤配合比	無	無	無	無	無	無	
	120°C下強度	NY/AL 1.1N	1.6N	1.8N	1.5N	1.3N	0.4N	
	熱水滅菌試験前	AL/OPP 2.5N	3.0N	3.7N	2.1N	2.2N	1.0N	
	熱水滅菌試験後	NY/AL 3.1N	3.6N	3.3N	3.2N	3.6N	3.0N	
	主剤/硬化剤配合比	無	無	無	無	無	無	
	120°C下強度	NY/AL 6.6N	6.4N	8.0N	6.0N	5.2N	4.8N	
	熱水滅菌試験前	AL/OPP 4.2N	4.5N	4.3N	4.1N	4.8N	5.0N	
	熱水滅菌試験後	NY/AL 6.1N	5.8N	5.9N	6.0N	5.7N	6.0N	
24°C4日養生	主剤/硬化剤配合比	有(1/3)	無	無	無	有(1/2)	有(全面)	
	耐酸性レトリット試験							
	主剤/硬化剤配合比	10/1	10/1	11/1	10/1	9/1	9/1	
	熱水滅菌試験前	AL/OPP 9.8N	10.2N	10.0N	10.8N	8.8N	7.8N	
	熱水滅菌試験後	AL/OPP 5.5N	5.5N	6.5N	5.8N	5.3N	4.8N	
	60°C2週間保存後	AL/OPP 6.1N	6.5N	8.6N	7.1N	6.6N	5.4N	
	40°C4日養生	耐内容物性試験						
		主剤/硬化剤配合比	9/1	9/1	10/1	9/1	8/1	7/1
		初期	NY/PE 13.5N	NY切	NY切	NY切	14.7N	15.3N
		50°C2週間保存後	シル部 7.4N	8.0N	8.5N	7.8N	7.0N	6.6N
無溶剤接着レトリット試験								
主剤/硬化剤配合比		-	-	-	-	-	-	
熱水滅菌試験前		AL/OPP シル部	-	-	-	-	-	
熱水滅菌試験後		AL/OPP シル部	-	-	-	-	-	
50°C2週間保存後		AL/OPP シル部	-	-	-	-	-	
50°C2週間保存後		AL/OPP シル部	-	-	-	-	-	

[0267]

[表6]

No.	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例9	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
硬化剤	No.	調製例21	調製例22	調製例23	調製例24	調製例25	比較例9	調製例27	調製例28	調製例29	調製例30
	XDIのイソシアレート誘導体3分子体面積率(%)	88	80	55	55	55	-	55	55	55	55
	その他のポリイソシアネート	D-170N	D-170N	D-170N	D-170N	D-170N	D-170N	D-165N	D-160N	T1890	D-170N
	混合質量比(上欄/下欄)	1/2	1/2	2/1	1/2	1/4	1/8	1/2	1/2	2/1	1/1/1
	XDIのイソシアレート誘導体の含有割合(%)	33	33	67	33	20	11	33	33	33	67
	加熱/非加熱養生レトリット試験										
	主剤/硬化剤配合比	13/1	13/1	13/1	13/1	13/1	13/1	14/1	11/1	14/1	11/1
	120°C下強度	3.0N	3.3N	3.1N	3.0N	3.5N	3.2N	3.5N	3.2N	3.2N	3.4N
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP
	熱水滅菌試験後	NY/AL	5.7N	4.8N	5.3N	5.4N	4.9N	5.3N	4.7N	5.8N	5.1N
40°C4日養生	熱水滅菌試験前	11.3N	11.9N	11.4N	10.9N	11.7N	12.0N	11.5N	10.8N	8.7N	10.0N
	熱水滅菌試験後	5.4N	5.6N	5.6N	4.8N	5.4N	5.4N	5.5N	5.8N	5.1N	5.2N
	主剤/硬化剤配合比	6.4N	6.1N	6.3N	5.7N	6.0N	6.4N	6.3N	6.4N	6.4N	6.0N
	耐熱性レトリット試験	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無
24°C4日養生	120°C下強度	1.8N	2.1N	2.0N	2.4N	2.0N	1.7N	2.5N	2.3N	2.2N	2.2N
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP
	熱水滅菌試験後	3.5N	3.2N	3.3N	3.4N	3.3N	3.2N	3.3N	3.1N	3.1N	3.0N
	主剤/硬化剤配合比	3.7N	4.1N	3.3N	3.8N	4.2N	3.8N	4.4N	3.8N	3.4N	3.9N
耐熱性レトリット試験	50°C2日養生	9.9N	9.7N	9.7N	9.9N	10.4N	10.7N	11.2N	10.3N	8.9N	9.3N
	熱水滅菌試験前	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP
	熱水滅菌試験後	4.9N	5.2N	3.6N	5.0N	5.6N	5.2N	5.6N	5.7N	4.5N	5.0N
	主剤/硬化剤配合比	5.9N	5.6N	6.2N	6.3N	5.8N	5.9N	5.9N	5.7N	6.0N	5.7N
耐熱性レトリット試験	50°C2日養生	有(1/8)	無	無	無	無	有(1/8)	無	無	無	無
	熱水滅菌試験前	13/1	13/1	13/1	13/1	13/1	13/1	14/1	11/1	14/1	11/1
	熱水滅菌試験後	9.5N	9.3N	9.2N	9.6N	9.8N	10.3N	10.0N	10.3N	9.7N	9.3N
	主剤/硬化剤配合比	3.4N	4.0N	4.7N	3.4N	3.3N	3.5N	4.0N	5.2N	4.5N	6.3N
耐熱性レトリット試験	60°C2週間保存後	6.6N	6.7N	7.4N	7.0N	6.5N	4.2N	6.8N	6.3N	7.0N	6.8N
	熱水滅菌試験前	12/1	12/1	12/1	12/1	12/1	12/1	12/1	10/1	12/1	10/1
	熱水滅菌試験後	15.5N	14.3N	NY切	NY切	15.8N	14.5N	15.1N	14.9N	NY切	NY切
	主剤/硬化剤配合比	76N	77N	73N	78N	75N	77N	75N	78N	83N	83N
無溶剤浸漬レトリット試験	40°C4日養生	6.0N	6.4N	7.2N	6.5N	5.8N	6.3N	7.0N	6.8N	8.9N	9.2N
	熱水滅菌試験前	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE
	熱水滅菌試験後	77N	78N	83N	81N	78N	68N	74N	80N	84N	82N
	主剤/硬化剤配合比	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40°C4日養生	熱水滅菌試験前	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP	AL/CPP
	熱水滅菌試験後	10/5	4.0N	4.0N	1.2N	26N	1.9N	22N	-	-	-
	熱水滅菌試験後	77N	78N	83N	81N	78N	68N	74N	80N	84N	82N
	主剤/硬化剤配合比	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[表7]

No.	表7	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	比較例10
No.		調製例31	調製例32	調製例33	調製例34	調製例35	比較例10
		製造例B	製造例B	製造例B	製造例B	製造例B	製造例B
硬化剤	XDIのイソシアレート誘導体	51	51	51	51	51	-
	3分子体面積率(%)	-	-	-	-	-	-
	その他のホリジシアネート	-	-	-	-	-	-
	混合質量比(上欄/下欄)	1/1	1/2	1/4	1/8	1/1	-
加熱/非加熱養生レトリット試験	XDIのイソシアレート誘導体の含有割合(%)	50	33	20	11	50	0
	主剤/硬化剤配合比	-	-	-	-	-	-
	120°C下強度	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	熱水滅菌試験前	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
40°C4日養生	熱水滅菌試験後	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	120°C下強度	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	熱水滅菌試験前	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	熱水滅菌試験後	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
24°C4日養生	熱水滅菌試験前	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	熱水滅菌試験後	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	耐熱性レトリット試験	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	主剤/硬化剤配合比	-	-	-	-	-	-
50°C2日養生	熱水滅菌試験前	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	熱水滅菌試験後	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	60°C2週間保存後	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	耐内容物性試験	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE
40°C4日養生	初期	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE
	50°C2週間保存後	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE
	無溶剤接着レトリット試験	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE
	主剤/硬化剤配合比	-	-	-	-	-	-
40°C4日養生	熱水滅菌試験前	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	熱水滅菌試験後	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	50°C2週間保存後	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	無溶剤接着レトリット試験	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE
40°C4日養生	熱水滅菌試験前	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	熱水滅菌試験後	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL	NY/AL
	50°C2週間保存後	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP	AL/GPP
	無溶剤接着レトリット試験	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE	NY/PE

[0269] なお、表中の略号の詳細を下記する。

D-110N：タケネートD-110N、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン変性体、固形分濃度：75質量%、三井化学社製

D-140N：タケネートD-140N、イソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパン変性体、固形分濃度：75質量%、三井化学社製

D-160N：タケネートD-160N、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン変性体、固形分75質量%、三井化学社製

D-165N：タケネートD-165N、ヘキサメチレンジイソシアネートのピウレット変性体、固形分濃度：100質量%、三井化学社製

D-170N：タケネートD-170N、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体、固形分濃度：100質量%、三井化学社製

T1890: Vestanat T1890/100、イソホロンジイソシアネートの三量体、固形分濃度：100質量%、エボニック デグサ ジャパン社製

硬化剤A：キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体、固形分濃度：100質量%、調製例32で得られた硬化剤A

NY：ナイロン

AL：アルミニウム箔

CPP：未延伸ポリプロピレンフィルム

PE：未延伸ポリエチレンフィルム

デラミネーション：外観評価。デラミネーションの有無を示す。なお、「無」は、デラミネーションが確認されなかったことを示し、「有」は、デラミネーションが確認されたことを示す。また、「有」に続く数字は、サンプルのヒートシール部分の長さに対して、デラミネーションが確認された領域（長さ）の割合を示す。

[0270] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれる。

### 産業上の利用可能性

[0271] 本発明のラミネート接着剤、そのラミネート接着剤を用いるラミネートフィルムの製造方法、その方法により得られるラミネートフィルム、および、ラミネートフィルムを備えるレトルトパウチ材料は、包装分野において、好適に用いられる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリイソシアネート成分を含む硬化剤と、ポリオール成分を含む主剤とを含有し、
- 前記ポリイソシアネート成分は、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有し、
- 前記キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体をゲルパーミエーションクロマトグラフ測定したときのクロマトグラムにおいて、ポリスチレン換算分子量400～1000の間をピークトップとするピークの面積の、全ピークの面積に対する面積率が、30%以上90%以下であることを特徴とする、ラミネート接着剤。
- [請求項2]           前記キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体をゲルパーミエーションクロマトグラフ測定したときのクロマトグラムにおいて、ポリスチレン換算分子量400～1000の間をピークトップとするピークの面積の、全ピークの面積に対する面積率が、35%以上80%以下であることを特徴とする、請求項1に記載のラミネート接着剤。
- [請求項3]           前記ポリイソシアネート成分において、前記キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の含有割合が、20質量%以上であることを特徴とする、請求項1に記載のラミネート接着剤。
- [請求項4]           請求項1に記載のラミネート接着剤によって、複数のフィルムを接着させることを特徴とする、ラミネートフィルムの製造方法。
- [請求項5]           接着された前記フィルムを、非加熱下において養生させることを特徴とする、請求項4に記載のラミネートフィルムの製造方法。
- [請求項6]           複数のフィルムを備え、
- 前記複数のフィルムが、請求項1に記載のラミネート接着剤によって接着されていることを特徴とする、ラミネートフィルム。

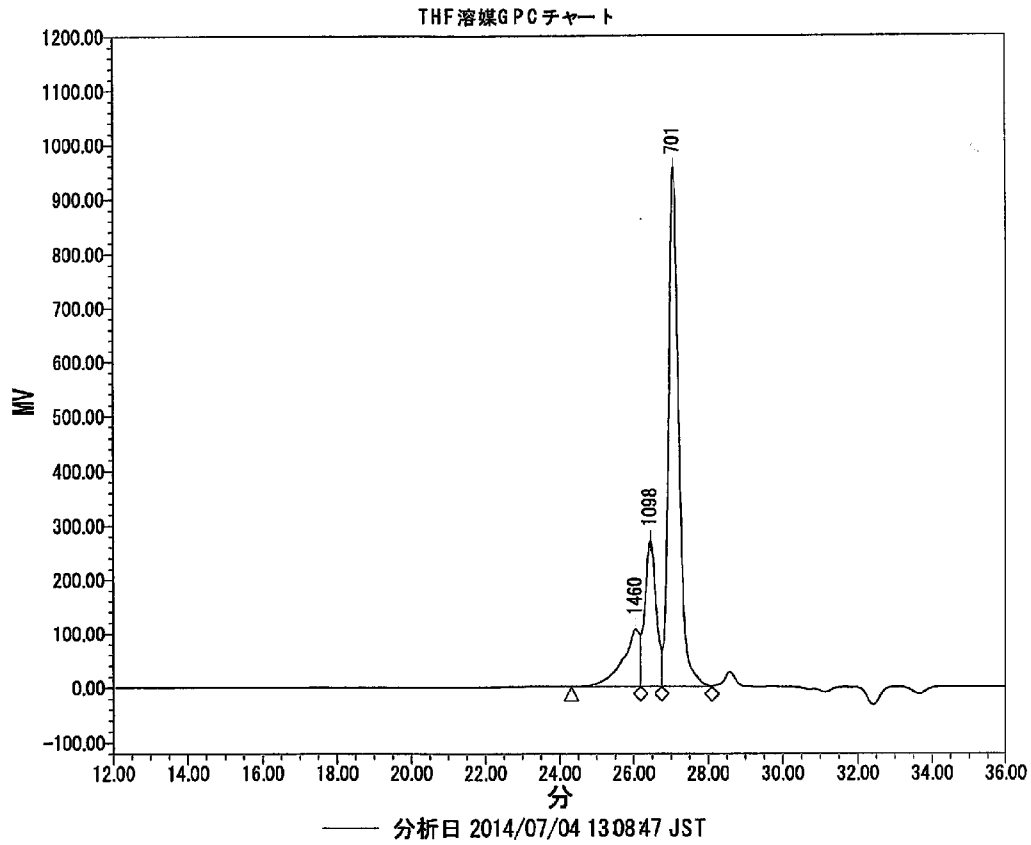
[請求項7]           請求項6に記載のラミネートフィルムを備えることを特徴とする、  
レトルトパウチ材料。

[図1]

図 1

ハイフル 37 チャンネル 410

サンプル重量 0.0400



## GPC結果

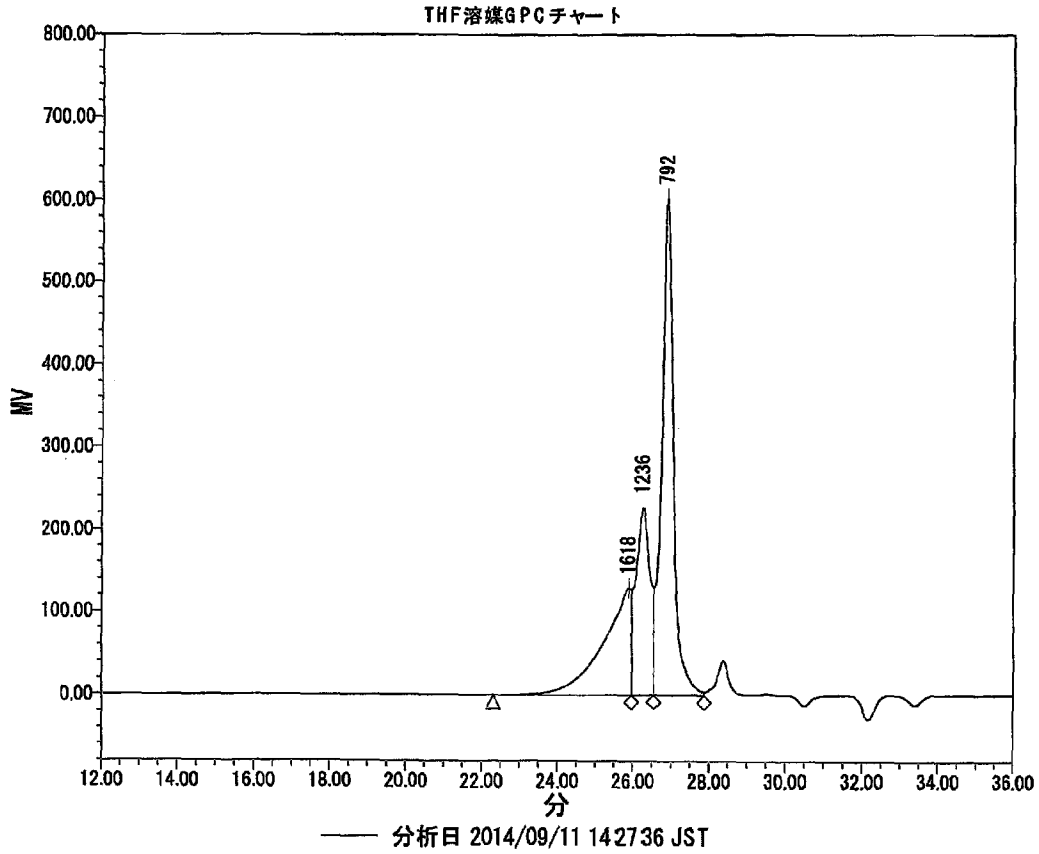
	保持時間	MP	Mn	Mw	分散度	面積	高さ	開始時間	終了時間	%面積	分割
1	26.053	1460	1691	1772	1.047509	3408802	106910	24.317	26.183	12.27	bV
2	26.450	1098	1089	1100	1.008748	5704280	270272	26.183	26.750	20.54	VV
3	27.072	701	678	687	1.014404	18663747	955524	26.750	28.100	67.19	Vv

[図2]

図 2

ハイテール 64 チャンネル 410

サンプル重量 0.0400



## GPC結果

	保持時間	MP	Mn	Mw	分散度	面積	高さ	開始時間	終了時間	%面積	分割
1	25.873	1618	2237	2568	1.147674	6550752	129358	22.300	25.950	25.52	bV
2	26.250	1236	1233	1249	1.012951	5941036	227228	25.950	26.533	23.14	VV
3	26.870	792	767	783	1.019956	13182155	602632	26.533	27.867	51.34	VV

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/056255

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09J175/04(2006.01)i, C08G18/02(2006.01)i, C09J7/02(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)  
C09J175/04, C08G18/02, C09J7/02

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)  
CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-155260 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 28 May 2002 (28.05.2002), claims; paragraphs [0001], [0006], [0033]; paragraphs [0061] to [0135], adhesive (5) (Family: none)	1-7
A	JP 2000-351953 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 December 2000 (19.12.2000), claims; paragraphs [0001], [0006], [0022]; paragraphs [0039] to [0072], adhesive (e) (Family: none)	1-7
A	JP 2008-239911 A (DIC Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0009], [0035] to [0040], [0053] to [0061], [0066] to [0145]; fig. 2 to 8 (Family: none)	1-7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 May 2015 (27.05.15)	Date of mailing of the international search report 09 June 2015 (09.06.15)
---	---

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/JP2015/056255

## 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 8-269428 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 15 October 1996 (15.10.1996), claims; paragraphs [0003], [0012] to [0013], [0040] to [0059] (Family: none)	1-7
A	JP 2001-240839 A (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.), 04 September 2001 (04.09.2001), claims; paragraphs [0001], [0007], [0015], [0046], [0074] to [0102] (Family: none)	1-7
A	JP 2005-161691 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; paragraphs [0007], [0029] to [0032], [0068] to [0080] (Family: none)	1-7
A	JP 2013-129105 A (DIC Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0017], [0144] to [0150], [0191] to [0200] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-115681 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims; paragraphs [0001], [0007], [0032], [0042], [0077] to [0096] & CN 1453323 A	1-7
A	JP 2014-015619 A (Henkel Japan Ltd.), 30 January 2014 (30.01.2014), claims; paragraphs [0004], [0010], [0035] to [0042], [0071], [0076] to [0092] (Family: none)	1-7
P,A	JP 2014-088533 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 May 2014 (15.05.2014), claims; paragraphs [0047] to [0051] (Family: none)	1-7

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, C08G18/02(2006.01)i, C09J7/02(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. C09J175/04, C08G18/02, C09J7/02		
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) CAplus/REGISTRY (STN)		
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
A	JP 2002-155260 A (凸版印刷株式会社) 2002. 05. 28, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0006】, 【0033】, 【0061】 - 【0135】 接着剤 (5) 等 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-351953 A (凸版印刷株式会社) 2000. 12. 19, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0006】, 【0022】, 【0039】 - 【0072】 接着剤 (e) 等 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 27. 05. 2015	国際調査報告の発送日 09. 06. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 仁科 努 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 4079

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 2008-239911 A (D I C株式会社) 2008. 10. 09, 特許請求の範囲, 段落【0009】, 【0035】 - 【0040】, 【0053】 - 【0061】, 【0066】 - 【0145】, 【図 2】 - 【図 8】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 8-269428 A (日本ポリウレタン工業株式会社) 1996. 10. 15, 特許請求の範囲, 段落【0003】, 【0012】 - 【0013】, 【0040】 - 【0059】 (ファミリーなし)	1-7
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, 段落【0001】, 【0007】, 【0015】, 【0046】, 【0074】 - 【0102】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-161691 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005. 06. 23, 特許請求の範囲, 段落【0007】, 【0029】 - 【0032】, 【0068】 - 【0080】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2013-129105 A (D I C株式会社) 2013. 07. 04, 特許請求の範囲, 段落【0017】, 【0144】 - 【0150】, 【0191】 - 【0200】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-115681 A (東洋インキ製造株式会社) 2004. 04. 15, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0007】, 【0032】, 【0042】, 【0077】 - 【0096】 & CN 1453323 A	1-7
A	JP 2014-015619 A (ヘンケルジャパン株式会社) 2014. 01. 30, 特許請求の範囲, 段落【0004】, 【0010】, 【0035】 - 【0042】, 【0071】, 【0076】 - 【0092】 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2014-088533 A (大日本印刷株式会社) 2014. 05. 15, 特許請求の範囲, 段落【0047】 - 【0051】 (ファミリーなし)	1-7