

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5889887号
(P5889887)

(45) 発行日 平成28年3月22日 (2016. 3. 22)

(24) 登録日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)

(51) Int. Cl.		F I	
C09J 5/06	(2006.01)	C09J 5/06	
C09J 175/06	(2006.01)	C09J 175/06	
B32B 27/40	(2006.01)	B32B 27/40	
B65D 65/02	(2006.01)	B65D 65/02	E

請求項の数 14 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-515794 (P2013-515794)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成23年5月25日 (2011. 5. 25)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
(65) 公表番号	特表2013-536263 (P2013-536263A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成25年9月19日 (2013. 9. 19)		A
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/058515		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開番号	W02011/160912		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(87) 国際公開日	平成23年12月29日 (2011. 12. 29)	(74) 代理人	100081422
審査請求日	平成26年5月23日 (2014. 5. 23)		弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	102010030437.9	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成22年6月23日 (2010. 6. 23)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 TPU貼合せ用接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

5000 ~ 40,000 g/molの平均分子量を有する熱可塑性ポリウレタン(TPU)を少なくとも75重量%含有し、140 で10,000 mPas ~ 150,000 mPasの粘度を有するホットメルト接着剤の、フィルム基材の接着結合用の接着剤としての使用であって、前記熱可塑性ポリウレタンは、0.75 ~ 0.95 : 1のNCO : OH比で芳香族ポリイソシアネートおよびポリエステルジオールから製造され、前記ホットメルト接着剤を80 ~ 200 の温度まで加熱し、基材上に薄層で塗布する使用。

【請求項2】

ホットメルト接着剤は、さらに、25重量%以下の添加剤および追加物質を含有する、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

ホットメルト接着剤は、溶媒、可塑剤、ワックスおよび樹脂を含まない、請求項1に記載の使用。

【請求項4】

塗布した接着剤の層厚は20 μm未満である、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の使用。

【請求項5】

熱可塑性ポリウレタンは、ポリオール成分としてポリエステルポリオールを含有する、請求項1 ~ 4のいずれかに記載の使用。

【請求項6】

熱可塑性ポリウレタンは、8個以下の炭素原子を有する脂肪族ジオールおよび/またはトリオール0.5～10重量%をさらに含有する、請求項5に記載の使用。

【請求項7】

薄層で塗布後、冷却されたホットメルト接着剤は耐ブロッキング性である、請求項5に記載の使用。

【請求項8】

両面に結合したホットメルト接着剤の層は、凝集破壊によって分離することができる、請求項7に記載の使用。

【請求項9】

NCO-OH比は0.85～0.99:1である、請求項5～8のいずれかに記載の使用

10

【請求項10】

接着剤層は熱活性可能である、請求項1～9のいずれかに記載の使用。

【請求項11】

請求項1～5のいずれかに記載の使用により、TPU接着剤を用いて互いに面的に接合することを含む、プラスチックフィルムおよび金属蒸着箔または金属箔を含有する複合フィルムの製造方法。

【請求項12】

請求項1～5のいずれかに記載の使用により、TPU接着剤を用いて、少なくとも1つのエッジ領域で互いに接合することを含む、プラスチック基材およびフィルムで構成された複合フィルムの製造方法。

20

【請求項13】

フィルムは、接着結合層における凝集破壊によって分離することができる、請求項12に記載の製造方法。

【請求項14】

食品または医薬品産業における包装用複合フィルムを製造するための、請求項1～10のいずれかに記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、包装として使用することができる複合フィルムを製造するための、熱可塑性の非反応性ポリウレタン系の接着剤に関する。これらの接着剤は、溶媒を含有せず、フィルムの良好な接着結合を可能にすることを意図する。

【背景技術】

【0002】

フィルム状基材を結合するための貼合せ用接着剤は、一般に知られている。実際に、反応性ポリウレタン系の接着剤は特に成功を収めている。例えば、独国特許出願公開第102004018048号には、末端イソシアネート基を有するPUプレポリマーに基づいて製造可能なPU接着剤が記載されている。これらのプレポリマーは、末端イソシアネート基を含む。これらは、フィルムの接着結合に使用することができ、多層複合材料を与える。

40

【0003】

NCO基を有するこれらの反応性接着剤は、多層フィルムを製造後の接着剤層中に、未反応の単量体イソシアネートがなお含有されうるという欠点を有する。これらのモノマーは、少量含有されるのみであるが、それでもなお生理学的に不都合である。それらは水と反応し終えることができるが、その後、第一級アミン(特に第一級芳香族アミン)を与える。しかしながら、低分子量イソシアネートまたは低分子量アミンは接着剤マトリックス中に永続的に固定されず、その代わりに、場合によってはフィルム中に経時的に移動する。しかし、このようなフィルム材料は、食品用包装を製造するために使用されるため、この少量の移動可能物質は問題である。

50

【 0 0 0 4 】

食品製造技術に関して不都合な、このような移動性物質を避けるために、国際公開第 0 2 4 3 9 5 6 号には、移動性物質を少量のみ含有する軟質包装積層材が記載されている。ポリ- -オレフィン、ポリエステルまたは他の熱可塑性材料が、特に上記文献に記載されている。アクリルエステル、合成エラストマー、EVA、ポリエチレンおよび他のビニルコポリマーも、さらなるポリマーとして挙げられている。これらのポリマーはイソシアネートを用いずに製造されるため、その結果、そのような不純物も含有しない。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、このような接着剤は、基材への接着および接着強度に関してあらゆる欠点を有する場合が多い。また一方、これらの接着剤は、適切な処理に必要となる多数の添加剤（例えば樹脂または可塑剤）も含有する。それにもかかわらず、これらはなおポリマーを基準にして低分子量のものである。長期的には、これらの補助剤は結合フィルム中に移動しうることが問題である。ウレタン基または尿素基を含有するポリマーの良好な特性は、様々な基材において達成できないことがわかった。

10

【 0 0 0 6 】

欧州特許出願公開第 1 3 2 3 8 0 0 号には、ポリエチレン層および該層上に熱可塑性ウレタンフィルムを含む多層フィルムが記載されている。ウレタンフィルムを有する片面は、極性基材に接着結合することできるとされており、ポリエチレン製の他方の面は、異なり、非極性基材への接着剤として働く。2つのフィルムを共に同時押出することができる。使用目的として、靴材料の接着結合が記載されている。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 独国特許出願公開第 1 0 2 0 0 4 0 1 8 0 4 8 号明細書

【 特許文献 2 】 国際公開第 0 2 4 3 9 5 6 号パンフレット

【 特許文献 3 】 欧州特許出願公開第 1 3 2 3 8 0 0 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

複合フィルムの製造において、連続方法がしばしば使用される。フィルムは、ウェブ形態において、任意に、インプリントされ、被覆され、結合され、次いで巻き上げられ、保管または包装される。これに関して、接着剤はフィルム上に薄層でのみ塗布されることが必要である。この必要性は、一方で、接着剤の量が多いと製品の価格が不必要に高くなるため商業用ベースであり、他方では、薄層での塗布が技術的に有利でもあるためである。より厚い層においては、フィルムの変色が見られうる。その上、可能な限り最大の接着は測定され得る層厚で達成され、層厚がさらに増大すると、これは低下する場合が多く、フィルムの柔軟性への悪影響も及ぼす。したがって、本発明の主題は、貼合せ用接着剤として使用するのに適当な熱可塑性ポリウレタン接着剤を提供することである。本発明の接着剤は、薄層で塗布できることが意図され、その上、移動可能な健康被害を生じる物質、例えば溶媒、イソシアネート、芳香族アミン、アクリレートモノマーなどの割合を避けるべきである。さらに、接着剤層を備えたフィルムを貯蔵できることが意図される。

30

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記課題は、5000 ~ 40,000 g/mol の平均分子量を有する熱可塑性ポリウレタンを少なくとも75重量%含有し、10,000 mPas ~ 150,000 mPas (140) の粘度を有するホットメルト接着剤を、フィルム基材の接着結合用の接着剤として使用することにより達成される。

【 0 0 1 0 】

本発明のさらなる主題は、熱可塑性ポリウレタン接着剤によってその全表面または部分領域で互いに結合した、軟質フィルムおよびプラスチック基材で作られた複合フィルムで

50

ある。この主題は、多層フィルムとしての、または、フィルム基材および成型プラスチック容器から構成された複合材料としての態様であり得る。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明により使用するホットメルト接着剤は、これに関して、それ自体既知の接着剤成分、熱可塑性ポリウレタン、安定剤、酸化防止剤、接着促進剤、および場合により充填剤、顔料および/または少量の粘着付与樹脂から構成される。

【0012】

本発明による適当な接着剤は、少なくとも1種の熱可塑性ポリウレタン(TPU)を含有せねばならない。熱可塑性ポリウレタンは反応性ではない。ポリウレタンは、ポリオールおよびポリイソシアネートから構成される。既知の出発物質を使用することができ、ポリマーがいずれの反応性NCO基も、もはや含有しないことを確保することのみが必要である。例えば、脂肪族ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、オレオケミカルポリオール、ポリカーボネートポリオールを、TPUの構築に使用することができる。

10

【0013】

脂肪族ポリオールの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、およびより高級の同族体またはそれらの異性体である。より多価のアルコール、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ならびに上記物質のオリゴマーエーテルまたは上記エーテルの2種以上の混合オリゴマーエーテルなども適当である。

20

【0014】

好ましいポリオール成分は、低分子量多価アルコールとアルキレンオキシドとの反応生成物(いわゆるポリエーテル)である。アルキレンオキシドは、2~4個の炭素原子を有することが好ましい。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、異性体ブタンジオール、ヘキサジオールまたは4,4'-ジヒドロキシジフェニルプロパンと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドとの反応生成物、あるいはそれらの混合物が適当である。さらに、多価アルコール、例えばグリセロール、トリメチロールエタンもしくはトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、糖アルコールまたはそれらの混合物と、上記のアルキレンオキシドとの反応生成物も適当である。ポリエーテルポリオールは、出発化合物と上記のアルキレンオキシドとを反応性水素原子を介して反応させることによる、当業者に既知の方法で製造される。この種のポリエーテルアルコールは市販されている。

30

【0015】

適当なポリオールのさらなる群は、ポリエステルポリオールである。この種のポリエステルポリオールは、多価(好ましくは二価)のアルコールと、多価(好ましくは二価および/または三価)のカルボン酸との反応生成物を包含することが好ましい。遊離ポリカルボン酸の代わりに、対応するポリカルボン酸無水物または対応するポリカルボン酸エステルと好ましくは1~3個の炭素原子を有するアルコールを使用してもよい。ヘキサジオール、1,4-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,4-ブタントリオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、およびポリブチレングリコールは、この種のポリエステルポリオールの製造に特に適当である。

40

【0016】

ポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族または複素環、あるいはいずれもであってよい。これらは、例えばアルキル基、アルケニル基、エーテル基またはハロゲン化物で任意に置換されていてよい。コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、フタル酸無水物、テトラ

50

ヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、二量体脂肪酸または三量体脂肪酸、またはそれらの2種以上の混合物である。より少ない量の単官能性脂肪酸が、反応混合物中に任意に存在してもよい。ポリエステルは、任意に少ない割合のカルボキシル末端基を含んでいてよい。

【0017】

ラクトンから、例えば ϵ -カプロラクトン（「ポリカプロラクトン」とも称される）に基づくラクトンから、またはヒドロキシカルボン酸（例えば ϵ -ヒドロキシヘキサン酸）から作られるポリエステルポリオールは、同様に適当である。

【0018】

しかしながら、オレオケミカル由来のポリエステルポリオールを使用することもできる。このようなポリエステルポリオールは、例えば、少なくとも部分的にオレフィン系不飽和の脂肪酸含有脂肪混合物のエポキシ化トリグリセリドを、1~12個の炭素原子を有する1種以上のアルコールを用いて完全開環し、トリグリセリド誘導体を続いて部分エステル交換することにより、アルキル基において1~12個の炭素原子を有するアルキルエステルポリオールを得て製造することができる。さらに適当なポリオールは、二量体ジオールならびにヒマシ油およびそれらの誘導体である。

【0019】

例えば商品名「Poly-bd」で得られるような、ヒドロキシ官能性ポリブタジエンも、本発明の組成物のポリオールとして使用することができる。ポリカーボネートポリオールも同様に適当である。

【0020】

適当なポリオールは、250~10,000 g/molの分子量を有してよい。ジオールは特に適当である。ポリオールの一部を類似のアミノ官能性化合物で置き換えることも可能である。例えば、二官能性第二級ポリアミンまたはアミン末端化ポリエーテルを添加することができる。

【0021】

少量のモノアルコールを使用することも可能である。これらのアルコールを、分子量を制御するために添加することができる。そのため、NCO基は、鎖末端で実質的に分子量を上げることなく終了まで反応する。

【0022】

TPUを製造するための適当なイソシアネートは、芳香族、脂肪族または脂環式ポリイソシアネートである。これらは、例えば以下から選択することができる：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水素化または部分水素化MDI(H12MDI、H6MDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジ-およびテトラアルキレンジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート(TDI)の異性体、1-メチル-2,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、1-イソシアナトメチル-3-イソシアナト-1,5,5-トリメチルシクロヘキサン(IPDI)、テトラメチルシブタン-1,4-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート(NDI)、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサン-1,6-ジイソシアネート(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサン-2,3,3-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、メチレントリフェニルトリイソシアネート(MIT)、フタル酸ビスイソシアナトエチルエステル、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナトブタン、1,12-ジイソシアナトドデカン、およびダイマー脂肪酸ジイソシアネート、リジンエステルジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンまたは1,4-シクロヘキサンジイソシアネート。

10

20

30

40

50

【0023】

適当な三官能性イソシアネートは、ジイソシアネートの三量体化またはオリゴマー化によって製造される、または、ジイソシアネートと三官能性ヒドロキシル基含有化合物との反応によって製造されるイソシアネートである。それらの例は、イソシアネートHDI、MDI、またはIPDIの三量体化生成物、または、ジイソシアネートおよび低分子量トリオール、例えばトリメチロールプロパンまたはグリセロールの付加物である。

【0024】

TPUの合成におけるNCO基およびOH基の量は、NCO:OH比が1未満、例えば0.75~0.99:1、特に0.80~0.95:1を満たすように選択する。これに関して、さらなるOH基をなお含有するTPUが製造される。別の態様は、1より多いNCO:OH比、例えば1.02~1.2:1での反応により、まず初めにNCO-含有予備生成物を製造し、その後、末端基でモノアルコールまたはモノアミンと完全に反応させる。これに関して、非官能性鎖末端が製造される。

10

【0025】

本発明の好ましい態様において、芳香族イソシアネートを使用する。さらなる好ましい態様においては、ポリオールとしてポリエステルジオールを使用する。

【0026】

本発明の態様において、特に、層として塗布後に粘着性の表面を有するホットメルト接着剤を使用する。この態様は、TPUを選択することによって補うことができる。例えば、ポリマー中のOH基の数が高いと、高い粘着性をもたらされる。したがって、対応するポリマーについて、0.75~0.9:1、特に0.8超:1のNCO:OH比が選択される。以下に示すような添加剤を用いて、粘着性を追加的に補うことができる。

20

【0027】

本発明の別の態様は、フィルム上に接着剤層を生成し、該接着剤層は耐ブロッキング性表面を有する。これに関して、該接着剤層は、担体フィルムに対して積み重ねられる。第2の基材と加圧高温下で結合させることにより、接着が達成される。この態様に適当な接着剤は、粘着性を有さず、耐ブロッキング性である。

【0028】

上記に述べたTPUを使用することができ、ポリマー成分の選択により耐ブロック性に影響を与えることができる。特に、TPUの高い結晶化度をもたらす成分は、耐ブロック性の改善をもたらす。TPUの成分として、特に、例えばポリオール成分に基づいて70重量%より多く、またはそれのみでポリエステルポリオールを使用し、きわめて好ましくは芳香族ポリカルボン酸を含有するポリエステルポリオールを使用する。高いNCO:OH比、例えば0.85:1~0.99:1によって、表面粘着性をさらに低くすることができる。

30

【0029】

極めて好ましい態様において、TPUの製造に際し、8個より少ない炭素原子を有する短鎖、脂肪族ジオールおよびトリオールをポリオール成分に追加的に添加する。低分子量ポリオールの量は、ポリオール成分に関して、0.5~10重量%、特に1~7重量%である。この種のTPUは、高い結晶化度を示す。これらは、耐ブロッキング性表面を有する態様の接着剤として使用するのに特に適当である。

40

【0030】

反応は既知の方法を用いて達成することができ、それによって本発明に適当なPUポリマーを製造することができる。これは、例えば、室温で起こり得るが、高温を使用することも可能である。初期化合物は、通常、自然に互いに反応するが、有機金属化合物または有機アミノ化合物などの触媒を添加する必要もあり得る。ここで、例えば錫系触媒または第三級アミン系のものが適当である。しかしながら触媒を避けることが可能であることが好ましい。より好ましくない形態において、反応を溶媒中で行い、その後、混合物から溶媒を除去することも可能である。

【0031】

50

非架橋性TPUが得られることが意図される。したがって、TPUはいったん製造されると、さらにNCOC基を含有しない。主にジオールおよびジイソシアネートを製造に使用する場合、さらに好ましい。そして、熱可塑性の挙動を示す主に直鎖状の生成物が得られる。本発明に適当なポリウレタンは、ポリマー鎖において異なるセグメントを含有してよく、例えば、硬質セグメントおよび軟質セグメントを含有させることができる。しかしながら、異なる化学組成物を有するTPUの混合物が存在してもよい。TPUの分子量(数平均 M_N 、GPCによりポリスチレン標準に対して測定)は、5000~50,000g/mol、特に10,000~40,000g/molであることが意図される。

【0032】

本発明に適当な接着剤は、さらなる添加剤または追加物質をさらに含有してよい。それらの例は、さらなる熱可塑性ポリマー、安定剤、接着促進剤、酸化防止剤ならびに場合により充填剤、顔料および/または少量の粘着付与樹脂である。

10

【0033】

これに関して、追加の不活性ポリマーとして、熱可塑性エラストマー、ポリアミド、エチレンコポリマー、ポリオレフィンまたはポリエステルを使用することができる。熱可塑性エラストマーの例は、1以上の芳香族ポリビニルブロックおよび少なくとも1つのエラストマー性ブロック、例えばポリスチレンブロックおよび実質的にゴム状のポリブタジエンまたはポリイソプレンブロックを含有するブロックコポリマーである。熱安定性を改善するために、ポリブタジエン、言い換えるとポリイソプレンブロックを部分的にまたは全体的に水素化してよい。この種のブロックコポリマーは、SBS(スチレン-ブタジエン-スチレン)コポリマー、SIS(スチレン-イソブレン-スチレン)コポリマーまたはSEBS(スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン)コポリマーとして種々の製造会社から提供される。

20

【0034】

さらなる追加のポリマーの例は、エチレン-酢酸ビニルポリマーである。この種のEVAは当業者に既知であり、種々の分子量で入手することができる。このEVAが、例えばポリマーの相溶性または極性に影響を及ぼす官能基を含むことも可能である。ポリエステルが熱可塑性の挙動を示すならば、ポリエステルを添加することもできる。ポリエステル中の脂肪族成分は、ポリマーの柔軟性を高め、芳香族成分は強度を高める。

【0035】

原則として、追加のポリマーがTPUと相溶性であり、熔融した接着剤中でも分離しないことを確保する必要がある。本発明の適当な接着剤は、ポリマーの合計に基づいて少なくとも75%、好ましくは少なくとも85%のTPU、特に97%より多くのTPUポリマーを含有することが意図される。

30

【0036】

本発明の適当な接着剤は、接着促進剤を含有してもよい。これは、基材表面との反応に加わることができる反応性物質であってもよい。

【0037】

適当な接着促進剤の例は、有機官能性シラン、例えばヒドロキシ官能性シラン、アクリル(メタクリル)オキシ官能性シラン、メルカプト官能性シラン、アミノ官能性シランまたはエポキシ官能性シランであり、加水分解性シラン置換基をさらに含有する。メルカプト官能性シランの例は、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランである。アクリル(メタクリル)オキシ官能性シランの例は、3-アクリルオキシプロピルトリアルコキシシランまたは3-メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシランである。エポキシ官能性シランの例は、3-グリシジルオキシメチルトリメトキシシラン、3-グリシジルメチルトリエトキシシランまたは2-グリシドキシエチルトリメトキシシランである。アミノ官能性シランの例は、アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(DAMO)、N,N-ジ(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-N'-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)アミン、N-(n-ブチ

40

50

ル)-3-アミノプロピルトリエトキシシランまたはそれらの混合物である。同様に、類似のエトキシまたはプロポキシ誘導体、ならびにアルキルジアルコキシ誘導体、または、個々のプロピル基の代わりに他のアルキル基で置き換えた誘導体も適当な化合物である。接着促進剤成分として、上記アミノシランの縮合物を用いることもできる。この種類の接着促進剤は文献において既知である。それらは任意に基材との反応に加わる。

【0038】

上記の接着促進剤は、接着剤中において0～10重量%、好ましくは0.2～5重量%、特に好ましくは0.5～3重量%の量で使用する。

【0039】

さらに、通常安定剤をホットメルト接着剤に添加することができる。これらは、加工中にポリマーが分解することを防ぐ化合物である。これらは、酸化防止剤、水分に対する安定剤または光保護剤でありうる。これらを、通常、3重量%以下の量、好ましくは約0.1～2.0重量%の量でホットメルト接着剤に添加する。

【0040】

本発明の適当なホットメルト接着剤は、さらなる成分として、少量の粘着付与樹脂を含有してもよい。該樹脂は、さらなる粘着性を生じる。これらは、例えば、70～130の軟化点(リングボール法、DIN52011)を有する樹脂である。それらは、例えば芳香族、脂肪族または脂環式の炭化水素樹脂、または変性炭化水素樹脂もしくは水素化炭化水素樹脂であってもよい。さらなる例は、ヒドロアビエチルアルコールおよびそのエステル;変性天然樹脂;任意に部分的に水素化したロジンのアルキルエステル;テルペン樹脂およびその水素化誘導体;アクリル酸共重合体、好ましくはスチレン-アクリル酸 copolymer、および官能性炭化水素樹脂系の樹脂である。このような樹脂を、全接着剤に基づいて0～15重量%の量で使用するができるが、0または5重量%以下の量が好ましい。耐ブロッキング性接着剤としての態様を選択する場合、樹脂はより適当ではない。

【0041】

より好ましくない態様において、接着剤に、染料、顔料、または充填剤を添加することも可能である。その量は、10重量%未満にすることが意図される。特に、粘性に影響を及ぼすために、溶媒、可塑剤またはワックスを本発明の接着剤に含有させないようにすることが好ましい。樹脂を全く添加することなく適当なホットメルト接着剤を製造することもできる。特に、移行可能であるため接着剤から出で隣接層へと拡散しうる化合物を含有させない。

【0042】

適当な接着剤組成物は、ホットメルト接着剤である。これは、少なくとも75重量%の1種以上の熱可塑性ポリウレタンを含有する。別の態様において、20重量%以下のさらなる熱可塑性ポリマー、0.2～5重量%の接着促進剤、2重量%以下の安定剤および15重量%以下の樹脂(成分の合計は100%になる)を追加的に含有する。本発明に適当な接着剤は、140 で測定して、10,000 mPa s ~ 150,000 mPa s の粘度を有することが意図される。特に、粘度は40,000 ~ 80,000 mPa s (EN ISO 2555、コーン/プレート測定ヘッド、140、シェア速度50 s⁻¹による)であることが意図される。接着剤について薄い層厚を得るために、本発明の使用においては低い粘度が好ましい。この接着剤層の熱容量が低いために、基材について熱的ストレスはほとんど認められない。

【0043】

特に、接着剤は樹脂不含であってよい。さらに、適当な接着剤は、結合した接着剤層として、低分子量物質を実質的に含まず、すなわち、移行性成分を含有しない。

【0044】

通常低分子量である「移行性成分」は、例えば1000 g/mol未満の分子量を有する物質として理解される。これらの成分は、それ自体が移行可能であるか、または、水溶液中または有機成分を含む水溶液中(例えばアルコール性溶液中)で、接着剤から抽出されうるかのいずれかである。本発明に適当なTPUの選択により、このような低分子量化

10

20

30

40

50

合物の使用を制限する、または完全に避けることが可能になる。

【0045】

本発明に適当な接着剤は、軟質フィルム結合用の貼合せ用接着剤として使用される。これに関して、既知のフィルムまたはウェブ形状基材を使用することができる。これらは、個々にまたは多層フィルムとして、例えば金属箔、紙フィルムおよび/またはプラスチックフィルムでできていてよい。これらは、インプリントされていてよく、または、被覆されていてよい。これらのフィルムは、互いに貼り合わされているか、または、成型された基材を構成する特にプラスチックのような他の基材上に接着結合させることも可能である。

【0046】

これに関して、基材の表面を接着結合の前に加工することが可能である。接着を弱める成分を除去することは通例である。さらに、場合により、例えばプラズマまたはコロナ前処理を用いて表面を活性化させることができ、または基材上にプライマーを塗布することができる。特に、本発明の接着剤を使用する際、プライマーを使用する必要はない。

【0047】

基材は、表面において被覆またはインプリントされていてよい。インプリントされた領域を接着剤で被覆してよく、または、接着剤で被覆した表面に、インプリントされたフィルムを第2の基材表面として結合させてよい。本発明によれば、接着剤が無色および透明である場合、有利である。考えられる印刷画像の障害がない。接着剤の層厚は、0.5 ~ 100 μm 、特に20 μm 以下、好ましくは1 ~ 10 μm 、特に5 μm 未満であることが意図される。

【0048】

ホットメルト接着剤を、80 ~ 200、好ましくは100 ~ 180の温度まで加熱する。その結果、接着剤は液体になり、基材上に薄層で塗布することができる。これに関して、既知の塗布方法、例えばローリング、ブレードイング、またはスリットノズルの使用を行うことができる。接着剤の粘度は、塗布方法に適合する。当業者は、ホットメルト接着剤の熱安定性を考慮して、適当な塗布温度、そのために採用されるホットメルト接着剤の粘度を設定することができる。本発明の一態様は、接着剤層の塗布直後に、被覆した表面上にさらなる基材として第2のフィルムを適用し、それらを圧力により互いに結合させるようにして行う。

【0049】

別の態様は、1つのフィルムを全体的にまたは部分的に接着剤で被覆するようにして構成される。接着剤は、非粘着性組成物で適用され、冷却後に非粘着性層をもたらす。この層は非ブロッキング性である。このような方法で被覆した基材を、巻き上げフィルムとしての貯蔵を含み、貯蔵することができる。したがって、さらなる加工のために、フィルムを再び巻き出すことができる。熱を作用させると接着剤層は活性化され、次いで、圧力下で、第2の同一または異なる基材フィルムと接着結合することができる。

【0050】

「耐ブロッキング性」または「非ブロッキング性」コーティングは、接着剤層をさらなる担体フィルム上に、保護層なしに重ね合わせて貯蔵することができることを意味すると理解され、接着剤層はフィルム層の反対側に位置する。このような層は十分に接着することなく互いに分離することができる。

【0051】

耐ブロッキング性のための試験は、本発明の目的において、被覆フィルム基材（例えばポリエステルフィルム）を約10 μm の本発明の接着剤で被覆する方法であると理解される。この接着剤層を冷却し、100 cm^2 の領域を被覆されていない同一のフィルム基材に押し付ける。10トンの圧力を24時間かける。その後、層を手で引っ張り分離する。これに関して接着分離が見られ、基材のフィルム引裂き、または、凝集破壊は生じない。

【0052】

本発明によりこのようにして被覆された基材を、積層品および複合材料の製造において

10

20

30

40

50

さらに加工することができる。このために、これをさらなる基材上に熱圧する。これは、被覆基材の被覆接着剤層が熱により再活性化され、圧力により他の基材に面積的に接合し、次いで硬化が生じることを意味すると理解される。温度は、80～180 であることが意図される。熱圧操作における圧縮圧は、機械および製造する積層品または複合材料にもよるが、通常、5～200バールの範囲である。特定の組み合わせのための最適な圧力の設定は、当業者の経験の問題である。

【0053】

本発明に適当なTPUに基づく貼合せ用接着剤の接着剤層で接着結合した、少なくとも1種のフィルムおよびプラスチック基材から製造した複合フィルムも、本発明の主題である。上記フィルムは、プラスチック材料でできた既知の軟質フィルムまたは多層フィルムであり、包装用に適する。さらに、追加の層、例えば金属化層またはSiO_x層を任意に含有させることができる。プラスチックフィルムまたは金属箔を第2の基材として接着結合させることもでき、または多層フィルムを基材として結合させる。これに関して、対応する貼合せ用接着剤を用いて、少なくとも2つの層を互いに接合させる。さらなる態様において、(多層)フィルムを成形プラスチック基材に結合させる。成形プラスチック基材は、硬質であってよく、軟性を示してもよい。

10

【0054】

本発明に適当な接着剤は、基材への良好な接着を示す。例えば、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリアミド、またはエチレン-酢酸ビニルに基づくフィルムは、接着剤への良好な接着を示す。例えばポリスチレンでできた硬質基材も有効に結合させることができる。アルミニウム箔または表面への接着は、特に、非常に良好である。1つの態様において、粘着性TPUを用いて基材をその全表面にわたり互いに結合させる。かくして、安定な多層複合フィルムが得られる。

20

【0055】

本発明の別の態様によれば、2つの基材を1つ以上のエッジ領域のみで接着結合させる。これらの領域は、例えば基材の連続的な接着結合(例えば環の形状)が互いに生じるように選択される。この態様によれば、例えば、既に3次元的に成形した多層フィルムまたは硬質基材、例えばカップの形状のものが、本発明にしたがって被覆したフィルムに接着結合する。本発明の適当なホットメルト接着剤は、所定の結合領域に塗布することができる。次いで、この結合領域を成形フィルム部材でシールする。

30

【0056】

1つの態様において、接着破壊が見られるように接着剤を選択する。接着結合した基材は、その後、分離することができる。さらなる態様において、本発明に適当な接着剤を、接着剤層の凝集が接着よりも少なくなるように選択する。したがって、2つの結合基材を互いに機械的に分離することができる。接着剤層の凝集破壊が見られる。分離後、粘着性を有する2つの基材が得られる。再び接着することができる表面が得られる。これらのエッジ領域は、例えば、包装の形状のために一方が他方の上に並べられるため、それらを互いに容易に結合させることができる。したがって、本発明のTPU接着剤を用いて接着結合した複合フィルムは、再び閉じることが可能な閉口を有する方法に加工することができる。これらの態様は、通常、「シール接着剤」と称される。

40

【0057】

本発明により適当な貼合せ用接着剤は、反応性イソシアネートまたはイソシアネート基をさらに含有しないTPUを含有する。さらに、反応方法は、イソシアネートと水との加水分解生成物、特に第1級芳香族アミンが含まれないことも確保する。本発明のTPUは、ホットメルト接着剤であり、すなわち、有機溶媒または可塑剤を含有しない。さらなる添加剤を、該添加剤がより高い分子量を有するように選択することも可能である。その結果、添加剤を接着剤マトリックス中に安定した方法で導入することができ、すなわち、拡散性を全く示さないか、あるいは、減少した拡散性しか示さない。したがって、本発明の貼合せ用接着剤で接着結合したフィルムでできた複合フィルムは、敏感な商品(例えば食品または医療用品)用の包装としての使用に適當である。

50

【0058】

本発明に従って製造したフィルム基材は、様々な種類の包装に使用することができる。これらは、食品包装、医療目的用の包装、または他のフィルム包装であってよい。本発明により結合した基材を、包装した物品を製造後に滅菌することもできる。これは、例えばX線照射によって生じうる。TPUの選択の結果、湿度ストレス下でさえ層間分離は見られない。

【実施例】

【0059】

〔実施例1〕

NCO:OH、0.95:1で、22.6%のMDIと溶融において反応させた、ポリエステル(イソフタル酸、アジピン酸、ジエチレングリコール、OH価138)、77.4%から、OH末端化熱可塑性PUを製造する。

10

【0060】

分子量:20,000 g/mol (GPC)

粘度:50,000 mPas (コーン/プレート、140、シエア速度50 s⁻¹)

【0061】

〔実施例2〕

NCO:OH、0.8:1で、10.3%のMDIと溶融において反応させた、ポリエステル(イソフタル酸、アジピン酸、ジエチレングリコール、OH価64)、89.7%から、OH-末端化熱可塑性PUを製造する。

20

【0062】

分子量:10,000 g/mol (GPC)

粘度:15,000 mPas (コーン/プレート、140、シエア速度50)

【0063】

〔実施例3〕

0.5%のアミノシランおよび0.5%の安定剤(Irganox 1010)と共に、実施例1のTPUから、ホットメルト接着剤を製造する。

【0064】

実施例1~3の接着剤から、複合フィルムを製造する:

- a) PEに対するAlフィルム
- b) 金属化OPPに対するOPPフィルム
- c) OPPに対するPAフィルム。

30

【0065】

実験室において、約7 g/m²または約3 g/m²で貼り合せた。

【0066】

良好な外観を有する安定な複合材料が製造される。

【0067】

a) (7 g/m²) についての複合接着: 6.5 N / 15 mm。

【0068】

b) (7 g/m²) についての複合接着: 2.5 N / 15 mm。

40

【0069】

複合接着は、Instron 4301 引張試験機で測定する。15 mm幅の試験試料を製造し、25、100 mm/分の引裂き速度で測定する。引張角度は90°である。

【0070】

〔実施例4〕

NCO:OH比が0.95:1において、MDIと溶融において反応させた、ポリエステル(イソフタル酸、アジピン酸、ジエチレングリコール、OH価138)77.0%、およびヘキサジオール0.7%から、OH末端化熱可塑性PUを製造する。

【0071】

接着剤を、実験室中、ポリエステルフィルム(約30 μm)上に10 μmで塗布し、冷

50

却後、同じポリエステルフィルムに対して配置し、10トンで24時間、23 で加圧し、保管する。

【0072】

保管後において、フィルムが引裂きさかれることなく、手でフィルムを分離することができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100172605

弁理士 岩木 郁子

(72)発明者 ハンス - ゲオルク・キンツェルマン

ドイツ50259プルハイム、デューンシュトラッセ10番

(72)発明者 トルステン・シュミット

ドイツ40833ラティンゲン、バーンホフシュトラッセ106番

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特表2003 - 525958 (JP, A)

特開2005 - 126595 (JP, A)

カナダ国特許出願公開第02174288 (CA, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10

B32B 27/40

B65D 65/02