

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6584227号
(P6584227)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl.		F I	
C09J 175/06	(2006.01)	C09J 175/06	
C09J 109/00	(2006.01)	C09J 109/00	
B32B 27/00	(2006.01)	B32B 27/00	D
B65D 65/40	(2006.01)	B65D 65/40	D

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-166916 (P2015-166916)	(73) 特許権者	391047558
(22) 出願日	平成27年8月26日 (2015.8.26)		ヘンケルジャパン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-43693 (P2017-43693A)		東京都品川区東品川二丁目2番8号
(43) 公開日	平成29年3月2日 (2017.3.2)	(74) 代理人	100100158
審査請求日	平成30年8月1日 (2018.8.1)		弁理士 鮫島 睦
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100138885
			弁理士 福政 充睦
		(72) 発明者	山田 泰史
			大阪府箕面市船場東1丁目11番9号
			ヘンケルジャパン株式会社内
		(72) 発明者	池田 仁志
			大阪府箕面市船場東1丁目11番9号
			ヘンケルジャパン株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート用接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) イソシアネート化合物と(B) ポリオールとの反応生成物であるウレタン樹脂、
(C) エポキシ化ポリエーテル及び(D) 複数の酸無水物基を有するカルボン酸無水物を有し

(B) ポリオールは、ポリエステルポリウレタンポリオール及びポリエステルポリオールから選ばれる少なくとも1種を含む、ラミネート用接着剤。

【請求項2】

(C) エポキシ化ポリエーテルは、エポキシ化ポリブタジエンを含む、請求項1に記載のラミネート用接着剤。

【請求項3】

(B) ポリオールの数平均分子量が2,000~50,000である、請求項1または2に記載のラミネート用接着剤。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載のラミネート用接着剤を介するフィルムの積層体であるラミネートフィルム。

【請求項5】

請求項4に記載のラミネートフィルムを用いて作製された包装袋。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラミネート用接着剤、より詳細には、例えば、パウチ等の包装袋の製造に用いられるラミネート用接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

食品、医療品及び化粧品等の包装用材料、及びFPC基板（フレキシブルプリント基板：Flexible printed circuits）やTAB（Tape Automated Bonding）基板等の基板を製造するために、プラスチックフィルム（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエステル及びポリイミド等）、金属蒸着フィルム、及び金属箔（例えば、アルミ及び銅等の箔）を貼り合わせた積層フィルム（ラミネート又は積層体）が使用されている。これらのプラスチックフィルム、金属蒸着フィルム、及び金属箔等を接着して積層フィルムを製造するために、有機ポリオールと有機イソシアネートとの反応生成物であるウレタン接着剤が知られている。特許文献1～4は、ウレタン接着剤を用いて、プラスチックフィルムをラミネートすることで、例えば、パウチとして利用可能な包装フィルム（又は包装袋）を製造することを開示する。

10

【0003】

特許文献1は、リンの酸素酸、カルボン酸又はその無水物およびエポキシ樹脂がウレタン樹脂に配合された食品包装フィルム用接着剤を開示する（特許文献1〔請求項1〕〔実施例〕参照）。特許文献2は、リンの酸素酸、シランカップリング剤を含むウレタン接着剤を開示する（特許文献2〔請求項1〕〔表1〕参照）。特許文献3は、部分酸変性ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得られるウレタン接着剤を開示する（特許文献3〔請求項1〕〔表1〕参照）。特許文献4は、フェノール性水酸基と、カルボキシル基またはエステル基を有する芳香族化合物を配合して得られるウレタン接着剤を開示する（特許文献4〔請求項1〕〔表1〕参照）。

20

【0004】

特許文献1～4は、剥離強度、耐熱性及び耐酸性が向上したウレタン接着剤を開示する。これらのウレタン接着剤は、いずれもプラスチックフィルム等を積層して、包装フィルムを製造するために好適である。

【0005】

しかしながら、近年、包装袋の製造に用いるウレタン接着剤には、パウチ等の包装袋に内容物（例えば、食品）を入れて滅菌処理後、ある程度の期間を経ても、フィルムの外観に影響を及ぼさず、金属箔とプラスチックフィルムとの接着性が低下しないこと、即ち、耐内容物性に優れることが要求されている。

30

【0006】

特許文献1～4のウレタン接着剤は、エポキシ樹脂、シランカップリング剤及び各種酸成分を含むので、フィルムの剥離強度（内容物は存在しない）はある程度向上するが、耐内容物性については、ユーザーの高い要望を十分満足させているとは言えない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第2683937号明細書

【特許文献2】特開2002-3813号公報

【特許文献3】特開2005-132902号公報

【特許文献4】特開2015-113411号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、かかる課題を解決するためにされたもので、その課題は、プラスチックフィルム及び金属箔等を積層してラミネートフィルムを製造する際、養生後のフィルムへの初期接着強度に優れ、ラミネートフィルムで袋を作製後、内容物を入れて滅菌処理した後、

50

ラミネートフィルムが剥離し難く（加熱及び加湿後の経時による接着強度の低下が小さく）、フィルム外観を良好に保つことができる、即ち、耐内容物性に優れる、ラミネート用接着剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、特定構造を持つエポキシ系化合物を含むウレタン接着剤は、養生後のフィルムへの初期接着性および滅菌後の耐内容物性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

一の要旨において、本発明は、ラミネート用接着剤を提供し、それは、

（A）イソシアネート化合物と（B）ポリオールとの反応生成物であるウレタン樹脂、および（C）エポキシ化ポリエンを有し、

（B）ポリオールは、ポリエステルポリウレタンポリオール及びポリエステルポリオールから選ばれる少なくとも1種を含む。

【0011】

本発明は、一の態様において、（C）エポキシ化ポリエンは、エポキシ化ポリブタジエンを含む、ラミネート用接着剤を提供する。

本発明は、他の態様において、（B）ポリオールの数平均分子量が2,000～50,000である、ラミネート用接着剤を提供する。

【0012】

本発明は、好ましい態様において、（D）複数の酸無水物基を有するカルボン酸無水物を含む、ラミネート用接着剤を提供する。

本発明は、更なる態様において、（E）シラン化合物を含む、ラミネート用接着剤を提供する。

【0013】

本発明は、他の要旨において、ラミネート用接着剤を介する、複数のフィルムの積層体であるラミネートフィルムを提供する。

本発明は、好ましい要旨において、ラミネートフィルムを用いて作製された（又はラミネートフィルムを含む）包装袋を提供する。

【0014】

本発明は、更なる要旨において、（A）イソシアネート化合物と（B）ポリエステルポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールから選ばれる少なくとも1種のポリオールとを配合して得られるウレタン樹脂、および（C）エポキシ化ポリエンを混合する、ラミネート用接着剤の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係るラミネート用接着剤は、（A）イソシアネート化合物と（B）ポリオールとの反応生成物であるウレタン樹脂、および（C）エポキシ化ポリエンを含むので、養生後のフィルムへの初期接着強度および滅菌後の耐内容物性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明のラミネートフィルムの一実施形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明のラミネート用接着剤は、少なくとも、（A）イソシアネート化合物と（B）ポリオールとの反応生成物であるウレタン樹脂、および（C）エポキシ化ポリエンを含む。

【0018】

本発明に係る接着剤は、本発明が目的とするラミネート用接着剤を得られる限り、（A）～（C）成分の配合順序及び配合方法等によって、特に制限されるものではない。接着剤は、例えば、（A）イソシアネート化合物、（B）ポリオールおよび（C）エポキシ化

10

20

30

40

50

ポリエンの3成分を同時に配合して得ることができるが、(B)ポリオールと(C)エポキシ化ポリエンとを予め混合し、その混合物を(A)イソシアネート化合物と配合して得ることもできる。

【0019】

従って、(B)ポリオールと(C)エポキシ化ポリエンとを予め混合した混合物(通常、主剤)と、(A)イソシアネート化合物(通常、硬化剤)との組み合わせの、いわゆる二液型接着剤とすることができる。二液型接着剤は、使用する前に、主剤と硬化剤を混合して使用することができる。後述する他の成分は、いずれに混合してもよいが、一般的に、主剤に混合することができる。また、他の成分は、主剤と硬化剤と混合後、加えることができる。

10

【0020】

本発明に係る「ウレタン樹脂」は、ウレタン結合を有する重合体であり、(A)イソシアネート化合物と(B)ポリオールとの反応で生成される。本明細書では、(B)ポリオールは、ポリエステルポリウレタンポリオールおよびポリエステルポリオールから選ばれる少なくとも1種を含む。(C)エポキシ化ポリエンは、(A)イソシアネート化合物と反応することはない。

(A)イソシアネート化合物と(B)ポリオールとが反応することによって、本発明のウレタン樹脂は、(A)イソシアネート化合物に由来する化学構造と、(B)ポリオールに由来する化学構造を有し得る。

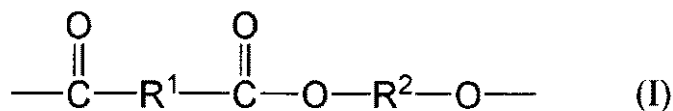
【0021】

(B)ポリオールに由来する化学構造は、ポリエステルポリオールおよびポリエステルポリウレタンポリオールから選ばれる少なくとも1種に由来する。

ポリエステルポリオールに由来する化学構造とは、下記化学式(I)に示す化学構造を含み、そのような構造を含む化学構造を例示することができる。

【0022】

【化1】



30

[R¹は、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びフェニレン基から選択され、任意の位置が任意の置換基で置換されていても良い。R¹は、フェニレン基、炭素数2～20のアルキレン基であることが好ましく、フェニレン基、炭素数2～10のアルキレン基であることがより好ましく、フェニレン基、炭素数2～7のアルキレン基であることが特に好ましい。]

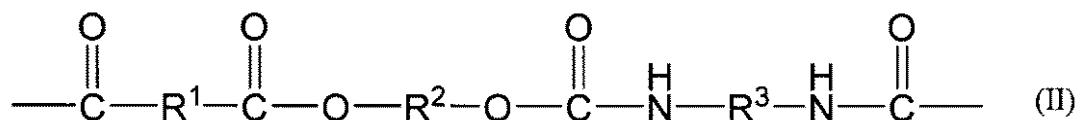
R²は、任意の位置が任意の置換基で置換されていてもよいが、置換されていなくてもよい、鎖状及び環状のアルキレン基から選択される。R²は、炭素数2～20のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2～10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数2～7のアルキレン基であることが特に好ましい。]

40

【0023】

ポリエステルポリウレタンポリオールに由来する化学構造とは、下記化学式(II)に示す化学構造を含み、そのような構造を含む化学構造を例示することができる。

【化2】



[R¹及びR²は、化学式(I)と同様である。]

50

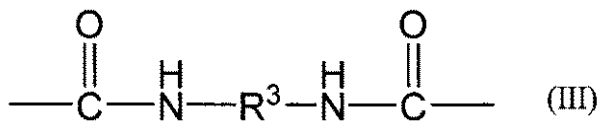
R³ は、イソシアネート化合物（より具体的には（A）イソシアネート化合物）のイソシアナト基を除く部分の化学構造を意味する。R³ として、例えば、アルキレン基（二価芳香族基が挿入されていてもよい）、シクロアルキレン基、二価芳香族基（アルキレン基が挿入されていてもよい）、（いずれも置換基を有しても有さなくてもよい）を例示することができる。4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、「MDI」ともいう）、トルエンジイソシアネート（以下、「TDI」ともいう）、1, 6-ジイソシアナトヘキサン（以下、「HDI」ともいう）、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（又はキシリレンジイソシアネート）（以下、「XDI」ともいう）、5-イソシアナト-1-イソシアナトメチル-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサン（又はイソホロンジイソシアネート）（以下、「IPDI」ともいう）のイソシアナト基を除く部分の化学構造であることが好ましく、HDI、XDI、IPDIのイソシアナト基を除く部分の化学構造であることがより好ましく、IPDIのイソシアナト基を除く部分の化学構造であることが特に好ましい。]

10

【0024】

（A）イソシアネート化合物に由来する化学構造とは、下記化学式（III）に示す化学構造を含み、そのような構造を含む化学構造を例示することができる。

【化3】



20

[R³ は、化学式（II）と同様である。]

【0025】

本発明では、（A）成分、（B）成分、及び（C）を配合（又は混合）することによる接着剤の製造を既知の方法により行うことができる。溶媒中で（A）～（C）成分を配合して接着剤を得ることができるが、溶媒を用いずに（A）～（C）成分を互いに配合することもできる。

【0026】

30

<（A）イソシアネート化合物>

本発明にかかる「（A）イソシアネート化合物」とは、例えば、脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート、脂環式イソシアネートを含み、本発明が目的とするラミネート用接着剤を得ることができる限り、特に限定されるものではない。

【0027】

本明細書において、「脂肪族イソシアネート」とは、鎖状の炭化水素鎖を有し、その炭化水素鎖にイソシアネート基が直接結合している化合物であって、環状の炭化水素鎖を有さない化合物をいう。「脂肪族イソシアネート」は、芳香環を有してもよいが、直接その芳香環と、イソシアネート基は結合していない。尚、本明細書では、芳香環は環状の炭化水素鎖に含まれない。

40

【0028】

「脂環式イソシアネート」とは、環状の炭化水素鎖を有し、鎖状の炭化水素鎖を有してよい化合物である。イソシアネート基は、環状の炭化水素鎖と直接結合していても、有し得る鎖状の炭化水素鎖と直接結合してもよい。「脂環式イソシアネート」は、芳香環を有してもよいが、その芳香環と、イソシアネート基は直接結合していない。

【0029】

「芳香族イソシアネート」とは、芳香環を有し、かつイソシアネート基がその芳香環と直接結合している化合物をいう。従って、たとえ芳香環をその分子内に有していたとしても、イソシアネート基が芳香環に直接結合していない化合物は、脂肪族イソシアネートか、脂環式イソシアネートに分類される。

50

【0030】

従って、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート($\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$)は、イソシアネート基が芳香環に直接結合しているため、芳香族イソシアネートに該当する。一方、例えば、キシリレンジイソシアネート($\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{NCO}$)は、芳香環を有するが、イソシアネート基が芳香環に直接結合せず、メチレン基と結合しているため、脂肪族イソシアネートに該当する。尚、芳香環は、二つ以上のベンゼン環が縮環していてもよい。

【0031】

脂肪族イソシアネートとして、例えば、1,4-ジイソシアナトブタン、1,5-ジイソシアナトペンタン、HDI、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルヘキサ、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル(リジンジイソシアネート)、XDI等を例示できる。

10

【0032】

脂環式イソシアネートとしては、例えば、IPDI、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(水添キシリレンジイソシアネート)、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン(水添ジフェニルメタンジイソシアネート)、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン等を例示できる。

【0033】

芳香族イソシアネートとして、例えば、MDI、TDI、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート等を例示できる。

20

これらのイソシアネート化合物は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0034】

本発明では、(A)イソシアネート化合物は、HDI、TDI、IPDI、XDI及びこれらの変性体から選択される少なくとも一種を含むことが好ましく、1,6-ジイソシアナトヘキサン(HDI)のイソシアネート体、トルエンジイソシアネート(TDI)のトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネート(IPDI)のトリメチロールプロパンアダクト体及びキシリレンジイソシアネート(XDI)のトリメチロールプロパンアダクト体から選択される少なくとも一種を含むことがより好ましい。さらに、これらの(A)イソシアネート化合物を含む本発明のラミネート用接着剤を食品包装フィルム用接着剤として利用する場合、接着剤の耐内容物性も好ましく向上する。

30

【0035】

<(B)ポリオール>

本発明において、(B)ポリオールは、(B1)ポリエステルポリオール及び(B2)ポリエステルポリウレタンポリオールから選択される少なくとも1種を含む。(B2)ポリエステルポリウレタンポリオールは、例えば、(B1)ポリエステルポリオールをイソシアネート化合物で鎖延長することで得ることができる。

【0036】

(B)ポリオールは、数平均分子量(Mn)が2,000~50,000であることが好ましい。(B)ポリオールが、上記範囲のMnを有する場合、本発明のラミネート用接着剤は、養生後のフィルムへの初期接着性と、滅菌後の剥離強度のバランスがよりいっそう優れる。

40

【0037】

尚、本明細書において、数平均分子量(Mn)は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定した値を、ポリスチレン標準を用いて校正した値をいう。具体的には、下記のGPC装置及び測定方法を用いてMnを得ることができる。GPC装置は、東ソー社製のHCL-8220GPCを用い、検出器として、RIを用いる。GPCカラムとして、東ソー社製のTSKgel Super Multipore HZ-M 2本を用いる。試料をテトラヒドロフランに溶解して、流速を0.35ml/min、カラム温度を40にて流して測定値を得た。標準物質としての単分散分子量のポリスチレンを使用した検量線を用いて、測定値を校正して、目的とするMnを得た。

50

【0038】

(B)ポリオールは、上述の方法で得られるので、(B1)ポリエステルポリオールのMnも、(B2)ポリエステルポリウレタンポリオールのMnも、上述の方法で得ることができる。

【0039】

本発明では、(B1)ポリエステルポリオールとは、「主鎖型」ポリエステルであって、「主鎖」にエステル結合と水酸基を有する化合物をいう。この水酸基は、主鎖の末端に通常位置し、イソシアネート基と反応する官能基として作用する。(B1)ポリエステルポリオールは、一般に、低分子ポリオールと、ジカルボン酸又はその無水物との縮合重合反応によって得られる。

10

【0040】

そのようなジカルボン酸として、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3,8-ジメチルデカン二酸、3,7-ジメチルデカン二酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリト酸、トリメシン酸及びシクロヘキサンジカルボン酸等が例示される。これらは、単独又は組み合わせて使用される。

【0041】

カルボン酸無水物として、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸及び無水トリメリト酸が挙げられる。これらは、単独で又は組み合わせて使用できる。

20

【0042】

低分子ポリオールとして、官能基数が1~3個のものが好ましく、特に、二官能性ポリオール、いわゆるジオールが好ましい。ポリオールは、単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0043】

ジオールとして、例えば、エチレングリコール、1-メチルエチレングリコール、1-エチルエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサンジメタノール、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオール及び2,4-ジブチル-1,5-ペンタンジオール等の低分子量ジオールが含まれる。エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール及びデカンジオールから選択される少なくとも一種が好ましい。

30

【0044】

(B2)ポリエステルポリウレタンポリオールは、上述の(B1)ポリエステルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて得ることができる。その反応の際、イソシアネート化合物に由来するイソシアネート基と、(B1)ポリエステルポリオールに由来する水酸基との当量比(NCO/OH)は0.30~0.95であることが好ましい。当量比が上記範囲にある場合、本発明のラミネート用接着剤は、塗工に適した粘度を持ち、養生後のフィルムへの初期接着性に優れ、滅菌後の剥離強度が高くて耐内容物性に優れる。

40

【0045】

ここで、当量比(NCO/OH)は、以下の数式(I)で算出される。

【数1】

(I) : $NCO/OH =$

$$\frac{\text{イソシアネート成分必要量 (重量部)} \times (\text{NCO}\% / 100)}{\text{水酸基価} \times \text{ポリエステルポリオール (重量部)} / 1000 / 56.11}$$

【0046】

50

イソシアネート化合物と(B1)ポリエステルポリオールとが反応し、(B1)ポリエステルポリオールの鎖長が伸び、(B2)ポリエステルポリウレタンポリオールが得られる。そのようなイソシアネート化合物として、上述の(A)イソシアネート化合物を使用することができ、本発明が目的とする接着剤を得ることができる限り、特に制限されることはない。イソシアネート化合物として、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネート及び芳香族イソシアネートのいずれも使用することができる。

イソシアネート化合物は、上述の(A)イソシアネート化合物と同一であっても、異なっても良い。

【0047】

(B2)ポリエステルポリウレタンポリオールを得るための、(B1)ポリエステルポリオールとして、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等のジカルボン酸またはカルボン酸無水物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等のジオールを縮合重合させたものが好ましい。

(B1)ポリエステルポリオールと反応させるイソシアネート化合物として、MDI、TDI、HDI、XDI、IPDIが好ましく、IPDIがより好ましい。

【0048】

本発明では、(B)ポリオールの水酸基価は、1~40mg KOH/gであることが好ましい。(B)ポリオールが、上記範囲の水酸基価を有する場合、本発明のラミネート用接着剤は、養生後のフィルムへの初期接着性と、滅菌後の剥離強度(耐内容物性)とのバランスによりいっそう優れる。

【0049】

本明細書で水酸基価とは、樹脂1gをアセチル化するとき、水酸基と結合した酢酸を中和するために要する水酸化カリウムのmg数を示す。

【0050】

本発明に係る「水酸基価」は、JISK 0070に従い、(B)ポリオールにアセチル化試薬を加え、グリセリン溶液で加熱し、放冷後、指示薬として、フェノールフタレイン溶液を加え、水酸化カリウムエタノール溶液で適定することで求めることができる。具体的には、以下の数式(II)で「水酸基価」を求めることができる。

【0051】

$$(II) : \text{水酸基価 (mg KOH/g)} = [\{ (B - C) \times F \times 28.05 \} / S] + D$$

S : 試料の採取量 (g)

B : 空実験の0.5mol/l水酸化カリウムエタノール溶液の消費量 (ml)

C : 測定に用いた0.5mol/l水酸化カリウムエタノール溶液の消費量 (ml)

F : 0.5mol/l水酸化カリウムエタノール溶液のファクター

D : 酸価 (mg KOH/g)

【0052】

<(C)エポキシ化ポリエン>

本発明において、(C)エポキシ化ポリエンは、例えば、ポリブタジエン及びポリイソプレンなどのポリ1,3-ジエンが有するビニル基を、過酸化水素、過ギ酸または過酢酸等を用いて酸化してエポキシ基を導入した、化合物をいう。(C)エポキシ化ポリエンとして、例えば、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレンを例示できるが、本発明では、特にエポキシ化ポリブタジエンを含むことが好ましい。

【0053】

エポキシ化ポリブタジエンを含む場合、本発明のラミネート用接着剤は、耐内容物性がより向上する。耐内容物性として、特に、滅菌直後の「シリカ蒸着ポリエチレンテレフタレート(VMPET)フィルム」と「無延伸ポリプロピレン(CPP)フィルム」との剥離強度が向上する。

10

20

30

40

50

【0054】

本発明では、(C)エポキシ化ポリエンは、45 での粘度が5,000~150,000 mPa・sであることが好ましい。(C)エポキシ化ポリエンの45 での粘度が上記範囲である場合、本発明のラミネート用接着剤は、養生後のフィルムに対する初期接着性と、滅菌後の剥離強度(耐内容物性)とのバランスがよりいっそう優れる。45 での粘度とは、エポキシ化ポリエンの粘度を、45 で、Brookfield粘度計(B型)を用い、27番ローター及びサーモセルを使用して、測定した値をいう。

【0055】

(C)エポキシ化ポリエンは、市販品を使用することができる。市販品として、NIS SOPBJP-200(日本槽達製)、アデカサイザーBF-1000(ADEKA製)、エポリードPB4700(ダイセル製)を例示できる。

【0056】

本発明の実施形態として、(A)~(C)の総重量100重量部当たり、(C)エポキシ化ポリエンを0.01~5.0重量部含むことが好ましく(固形分換算)、(C)エポキシ化ポリエンを1.0~5.0重量部含むことがより好ましく、(C)エポキシ化ポリエンを1.0~3.0重量部含むことが特に好ましい。

上記範囲内で(C)エポキシ化ポリエンを含む場合、本発明のラミネート用接着剤の耐内容物性がよりいっそう向上する。

【0057】

<(D)複数の酸無水物基を有するカルボン酸無水物>

本発明のラミネート用接着剤は、(A)~(C)成分を含み、さらに(D)複数の酸無水物基を有するカルボン酸無水物を含むことが好ましい。(D)成分を含む場合、本発明にかかるラミネート用接着剤は、滅菌後の耐内容物性、特に、滅菌後のアルミニウム箔と無延伸ポリプロピレン(CPP)フィルムとの剥離強度が高くなる。

【0058】

本発明では、(D)カルボン酸無水物は、酸無水物基を2個以上有しており、酸無水物基を2個有することが好ましい。(D)カルボン酸無水物の具体例は、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセリンビスアンヒドロトリメリテートモノアセテート、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、オキシジフタル酸無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、3a,4,5,7a-テトラヒドロ-7-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-1,3-イソベンゾフランジオンが挙げられる。

滅菌後のアルミニウム箔とCPPフィルム(無延伸ポリプロピレンフィルム)との剥離強度を考慮すると、本発明においては、(D)カルボン酸無水物として、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートを用いることが最も好ましい。

【0059】

<(E)シラン化合物>

本発明のラミネート用接着剤は、(A)~(C)成分を含み、さらに(E)シラン化合物を含むことが好ましい。(E)成分を含む場合、本発明のラミネート用接着剤は、初期接着性、特に、VMPETFILM(アルミ蒸着PETフィルム)とCPPフィルムとの剥離強度が向上する。

【0060】

(E)シラン化合物として、例えば、(メタ)アクリロキシアシルトリアルコキシシラン類、(メタ)アクリロキシアシルアルキルアルコキシシラン類、ビニルトリアルコキシシラン類、ビニルアルキルアルコキシシラン類、エポキシシラン類、メルカプトシラン類及びイソシアヌレートシラン類を用いることができる。

【0061】

「(メタ)アクリロキシアシルトリアルコキシシラン類」として、例えば、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリ

10

20

30

40

50

エトキシシラン、2 - (メタ) アクリロキシエチルトリメトキシシラン等を例示できる。

【0062】

「(メタ) アクリロキシアルキルアルキルアルコキシシラン類」として、例えば、3 - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルエチルジエトキシシラン、2 - (メタ) アクリロキシエチルメチルジメトキシシラン等を例示できる。

【0063】

「ビニルトリアルコキシシラン類」として、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルジメトキシエトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリ(エトキシメトキシ)シラン等が例示できる。

10

【0064】

「ビニルアルキルアルコキシシラン類」として、例えば、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルエチルジ(メトキシエトキシ)シラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジエチル(メトキシエトキシ)シラン等を例示できる。

【0065】

「エポキシシラン類」は、例えば、グリシジル系シラン及びエポキシクロヘキシル系シランに分類できる。「グリシジル系シラン」は、グリシドキシ基を有するもので、具体的には、例えば、3 - グリシドキシプロピルメチルジイソプロポキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルジエトキシシラン等を例示できる。

20

【0066】

「エポキシクロヘキシル系シラン」は、3, 4 - エポキシクロヘキシル基を有するもので、具体的には、例えば、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等を例示できる。

「メルカプトシラン類」として、例えば、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン等を例示できる。

【0067】

「イソシアヌレートシラン類」として、例えば、トリス(3 - (トリメトキシシリル)プロピル)イソシアヌレート等を例示できる。

30

本発明において、ラミネート用接着剤の初期接着性を考慮すると、(E)シラン化合物として、エポキシシラン類を用いるのが好ましく、特にグリシジル系シランを用いるのが最も好ましい。

【0068】

本発明のラミネート用接着剤は、(A) ~ (E)成分の他に、その他の成分を配合(又は混合)して得てもよい。「その他の成分」として、例えば、溶媒、粘着付与樹脂、顔料、可塑剤、触媒等を例示できる。

【0069】

「粘着付与樹脂」として、例えば、スチレン系樹脂、テルペン系樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、ロジンエステル、アクリル樹脂及びポリエステル樹脂(ポリエステルポリオールを除く)等を例示できる。粘着付与樹脂は、一般に、1500g/モル未満、特に1000g/モル未満の低い分子量を有する。粘着付与樹脂の添加量は、接着剤の総重量100重量部(固形分)に対し、0~50重量部であることが好ましく、30重量部以下であることがより好ましい。

40

【0070】

「顔料」として、例えば、 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 FeO または類似の酸化物またはオキシヒドレートに基づくナノ顔料が挙げられる。これらの顔料は、通常、500nm以下の粒度を有することが好ましく、100nm未満の粒度を有することがより好ましい。尚、粒度は、粒子分布測定装置で測定する。

【0071】

50

「可塑剤」として、例えば、ホワイトオイル、ナフテン鉱油、パラフィン炭化水素油、ポリプロピレンオリゴマー、ポリブテンオリゴマー、ポリイソブレンオリゴマー、水素化ポリイソブレンおよび/またはポリブタジエンオリゴマー、フタレート、アジペート、ベンゾエートエステル、植物油または動物油およびこれらの誘導体等を例示できる。植物油、動物油及びこれらの誘導体は、一般的に食品に使用され、安全性がより高いと考えられるので、本発明のラミネート用接着剤を食品包装フィルムの製造に利用することを考慮すると、より好ましい。

【0072】

「触媒」として、金属触媒、例えば、錫触媒（オクチル酸錫、トリメチルチンラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンマレエート等）、鉛系触媒（オレイン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛等）、そのほかの金属触媒（ナフテン酸コバルト等のナフテン酸金属塩等）、及びアミン系触媒、例えばトリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキシレンジアミン、ジアザビシクロアルケン類、ジアルキルアミノアルキルアミン類等を例示できる。

10

【0073】

本発明のラミネート用接着剤は、上述したように、（A）成分、（B）成分および（C）成分を混合することによって製造することができる。場合により、その他の成分を混合してよい。混合方法は、本発明が目的とするラミネート用接着剤を得ることができる限り、特に限定されるものではない。成分を混合する順序等についても、特に限定されるものではない。本発明に係るラミネート用接着剤は、特別な混合方法及び特別な混合順序等を要することなく製造することができる。得られたラミネート用接着剤は、養生後のフィルムへの初期接着強度および耐内容物性が良好となる。

20

【0074】

本発明のラミネート用接着剤で食品包装フィルムを製造した場合、食品包装分野で要求される耐内容物性により優れる。

【0075】

本発明のラミネート用接着剤は、15～100 でフィルムに塗布されることが好ましいので、この温度領域において低粘度であるべきである。ラミネート用接着剤の粘度は、塗布性を考慮すると、（Brookfield粘度計）を用いて測定して、100～50000 mPasであることが好ましく、100～500 mPasであることがより好ましい。

30

【0076】

本発明のラミネートフィルムは、上述のラミネート用接着剤を用いて製造された積層体をいう。積層体を形成するために使用されるフィルムは、本発明に係る積層体を得られる限り特に制限されることはないが、例えば、プラスチック基材に金属層が形成されたフィルム、金属層が形成されていないフィルムを例示できる。

【0077】

ラミネートフィルムを作製する際には、本発明のラミネート用接着剤をフィルムに塗布する。塗布方法として、例えば、グラビアコート、ワイヤーバーコート、エアナイフコート、ダイコート、リップコート、コンマコートなどの様々な方法により行うことができる。本発明のラミネート用接着剤が塗布された複数のフィルムを貼り合わせ、ラミネートフィルムを製造することができる。

40

【0078】

フィルムへラミネート用接着剤を塗布する場合、塗布量（固形分換算）は、1～100 g/m²であることが好ましく、2～35 g/m²であることがより好ましい。

【0079】

本発明のラミネートフィルムの一形態を図1に例示するが、本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

【0080】

図1は、ラミネートフィルム（積層フィルム又は積層体）10の断面図を示す。このラ

50

ミネートフィルム10は、1枚の金属箔14と、2枚のプラスチックフィルム12及び13を含む積層体(ラミネート)であり、接着剤層11を用いて、金属箔14の両面にプラスチックフィルム12及び13が、接着されている。より具体的には、例えば、プラスチックフィルム12はPETフィルムであり、フィルム13はポリオレフィンフィルムが好ましく、ポリプロピレン(PP)フィルムやポリエチレン(PE)フィルムがより好ましく、フィルム12、13の間に、金属箔14が挿入されている。金属箔14は、例えば、アルミニウム箔である。そのフィルム12と金属箔14の間と、フィルム13と箔14の間は、いずれも、ラミネート用接着剤層11で接着されている。

【0081】

尚、金属箔14はなくても差し支えない。すなわち、フィルム12、13が接着剤11によって直接貼り合されても良い。

10

【0082】

積層されるフィルムとして、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、ポリイミド等のプラスチックフィルム、または、アルミニウム箔等の金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛等の金属フィルム等が挙げられる。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 μ mであることが好ましい。

【0083】

本発明のラミネートフィルムは、耐内容物性が優れているので、例えば、パウチ等の包装袋に利用される。包装袋は、食品、シャンプー、リンス、化粧品、薬品等を内包することが可能である。尚、本明細書において、パウチとは、フィルムをラミネート加工して得られた小型の包装袋のこととする。

20

【0084】

本発明の包装袋が食品包装に利用される場合、フィルムに内包される食品は、加圧加熱滅菌した食品、すなわち、レトルト食品であり、一般的なレトルト食品、例えば、カレー、シチュー、ミートソース及びスープ等が挙げられる。

【0085】

本発明の包装袋は、レトルト食品を封入する包装袋、いわゆる、レトルトパウチとして利用されるのが好ましい。

【0086】

包装袋に利用されるラミネートフィルムは、本発明のラミネート用接着剤で製造されるので、フィルムが剥離し難く、滅菌処理後、2週間経過しても、フィルム外観に変化が見られず、従来の包装フィルムと比較して、耐内容物性により優れる。

30

【実施例】

【0087】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いて説明するが、これらの例は、本発明を説明するためのものであり、本発明を何ら限定するものではない。

【0088】

実施例および比較例で使用したラミネート用接着剤は、(A)イソシアネート化合物、(B)ポリオール、及び(C)エポキシ化ポリエーテルが配合され、必要に応じて(D)複数の酸無水物基を有するカルボン酸無水物および(E)シラン化合物が配合されることで得られる。(A)成分、(C)~(E)成分は市販品を使用した、(B)ポリオールについては合成したものをを使用した。

40

【0089】

(B)ポリオールの合成例を以下に記載する。

合成例1((b1)ポリエステルポリウレタンポリオールの合成)

イソフタル酸265.8g、エチレングリコール74.5g及びネオペンチルグリコール239.7gを仕込み180~220で2時間エステル化反応を行なった。

所定量の水を留去後、セバシン酸262.9gを加え、更に180~220で2時間エステル化反応を行なった。

50

所定量の水を留去後、テトラ(イソプロピル)チタネート0.15gを添加して徐々に減圧し、200~250で2時間かけて余剰のエチレングリコールを系外に留去し、ポリエステルポリオールを得た。

このポリエステルポリオール300gに対し、120にて加熱減圧脱水後、130で、21.0gのイソホロンジイソシアネート(NCO/OH当量比=0.7)を、NCO基が消失するまで反応させ、数平均分子量10,000、水酸基価10.0mg KOH/gの(b1)ポリエステルポリウレタンポリオールを得た。

(b1)ポリエステルポリウレタンポリオールに、酢酸エチルを加えて、不揮発分50重量%の(b1)ポリエステルポリウレタンポリオール溶液を得た。

【0090】

合成例2((b2)ポリエステルポリウレタンポリオールの合成)

合成例1と全く同様のモノマー組成および重合方法でポリエステルポリオールを合成した。得られたポリエステルポリオール300gに対し、120にて加熱減圧脱水後、130で、13.5gのイソホロンジイソシアネート(NCO/OH当量比=0.45)を、NCO基が消失するまで反応させ、数平均分子量4,000、水酸基価28.0mg KOH/gの(b2)ポリエステルポリウレタンポリオールを得た。

(b2)ポリエステルポリウレタンポリオールに、酢酸エチルを加えて、不揮発分50重量%の(b2)ポリエステルポリウレタンポリオール溶液を得た。

【0091】

合成例3((b3)ポリエステルポリウレタンポリオールの合成)

合成例1と全く同様のモノマー組成および重合方法でポリエステルポリオールを合成した。得られたポリエステルポリオール300gに対し、120にて加熱減圧脱水後、130で、27.0gのイソホロンジイソシアネート(NCO/OH当量比=0.90)を、NCO基が消失するまで反応させ、数平均分子量40,000、水酸基価3.0mg KOH/gの(b3)ポリエステルポリウレタンポリオールを得た。

(b3)ポリエステルポリウレタンポリオールに、酢酸エチルを加えて、不揮発分50重量%の(b3)ポリエステルポリウレタンポリオール溶液を得た。

【0092】

合成例4((b4)ポリエステルポリオールの合成)

イソフタル酸265.8g、エチレングリコール40.3g及びネオペンチルグリコール67.7gおよび1,6-ヘキサンジオール118.2gを仕込み、180~220で6時間エステル化反応を行なった。所定量の水の留去後、アジピン酸73.1gを加え、さらに6時間エステル反応を行った。その後、テトラ(イソプロピル)チタネート0.15gを添加し、徐々に減圧し、200~250で3時間エスエル交換反応させ、数平均分子量10,000、水酸基価11.2mg KOH/gの(b4)ポリエステルポリオールを得た。

(b4)ポリエステルポリオールに、酢酸エチルを加えて、不揮発分50重量%の(b4)ポリエステルポリオール溶液を得た。

【0093】

合成例5((b'5)ポリエーテルポリウレタンポリオールの合成)

ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量1,000)500g、ジプロピレングリコール93.9g、トルエンジイソシアネート188.0g、酢酸エチル335g、及びウレタン化触媒としてオクチル酸錫0.15gの混合溶液を65で8時間反応させた。その後、トリメチロールプロパン13.4gを加え、更に2時間反応させ、数平均分子量6,000、水酸基価21.0mg KOH/gの(b'5)ポリエーテルポリウレタンポリオールを得た。

この(b'5)ポリエーテルポリウレタンポリオールに、酢酸エチルを加えて、不揮発分70重量%の(b'5)ポリエーテルポリウレタンポリオール溶液を得た。

【0094】

合成例6((b'6)アクリルポリオールの合成)

10

20

30

40

50

酢酸エチル 100 g を仕込み、約 80 で還流させた。このフラスコ内に、重合開始剤として 2,2-アゾビスイソブチロニトリル 1.0 g を加え、メチルメタクリレート 50.0 g、ブチルアクリレート 48.0 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2.0 g の混合物を 2 時間かけてフラスコ内に連続的に滴下した。その後、さらに 2 時間加熱した後、数平均分子量 20,000、水酸基価 8.6 mg KOH / g の、不揮発分 50 重量%の (b'6) アクリルポリオール溶液を得た。

【0095】

<ポリオールの貯蔵安定性>

合成例 1 ~ 6 のポリオール溶液を 5 で 2 ヶ月間静置した。静置後の各ポリオール ((b1) ~ (b'6)) 溶液の外観を目視し、貯蔵安定性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

○ : ポリオール溶液が合成直後と同じく、透明な外観を維持している。

△ : ポリオール溶液が合成直後より、わずかに濁っている。

× : ポリオール溶液が合成直後と異なり、白濁している。

【0096】

【表 1】

	(b1)	(b2)	(b3)	(b4)	(b'5)	(b'6)
貯蔵安定性 (溶液外観)	○	○	○	×	△	△

10

20

【0097】

表 1 によると、(b4) ポリエステルポリオールは貯蔵安定性に劣るが、その他のポリオール、特にポリエステルポリウレタンポリオールは貯蔵安定性に優れるという思いがけない結果が得られた。

【0098】

(A) ~ (E) 成分の詳細を以下に記載する。

(A) イソシアネート化合物

(a1) 1,6-ジイソシアナトヘキサン (HDI) のイソシアヌレート体 (住化バイエルウレタン (株) 社製 スミジュール N3300 (商品名)、NCO% : 21.8%)

(a2) トルエンジイソシアネート (TDI) のトリメチロールプロパン (TMP) アダクト体の 75 重量% 酢酸エチル溶液 (住化バイエルウレタン (株) 社製 デスモジュール L75 (商品名)、NCO% : 13.0%)

30

【0099】

(B) ポリオール

(b1) 合成例 1 に示すポリエステルポリウレタンポリオール

(b2) 合成例 2 に示すポリエステルポリウレタンポリオール

(b3) 合成例 3 に示すポリエステルポリウレタンポリオール

(b4) 合成例 4 に示すポリエステルポリオール

(b'5) 合成例 5 に示すポリエーテルポリウレタンポリオール

(b'6) 合成例 6 に示すアクリルポリオール

40

【0100】

(C) エポキシ化ポリエン

(c1) エポキシ化ポリブタジエン (日本曹達社 (株) 製 NISSO PB JP-200 (商品名) 45 粘度 : 100,000 mPa·s)

(c2) エポキシ化ポリブタジエン (ADEKA (株) 社製 アデカイザー BF-1000 (商品名) 45 粘度 : 24,000 mPa·s)

(c3) エポキシ化ポリブタジエン (ダイセル (株) 社製 エポリード PB4700 (商品名) 45 粘度 : 7,000 mPa·s)

(c'4) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 社製 jER1002 (

50

商品名))

【 0 1 0 1 】

(D) 複数の酸無水物基を有するカルボン酸無水物

(d 1) エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート (新日本理化 (株) 社製
リカシッド T M E G - 1 0 0 (商品名))

(E) シラン化合物

(e 1) 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 社製 K
B M - 4 0 3 (商品名))

【 0 1 0 2 】

上記成分を用いて、下記の実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 5 のラミネート用接着剤を製造して、それらの性能を評価した。以下に製造方法及び評価方法を示す。

10

【 0 1 0 3 】

< ラミネート用接着剤の合成 >

(A) ~ (E) 成分を、表に記載の重量比 (固形分換算) で配合し、さらに、適量の酢酸エチルを混合して攪拌し、固形分 3 0 重量 % 溶液を製造した。

具体的には、先ず、(C) エポキシ化ポリエンを (B) ポリオールと攪拌混合し、完全に溶解したことを確認後、(A) イソシアネート化合物及び酢酸エチルを添加し、更に攪拌して混合した。

【 0 1 0 4 】

< 3 層積層フィルムの作製 (P E T フィルム (厚さ 1 2 μ m) / アルミニウム箔 (厚さ 9 μ m) / C P P フィルム (厚さ 7 0 μ m 、 表面コロナ処理)) >

20

常温で、実施例および比較例の接着剤をアプリケーションにより、固形分重量が 4 . 0 (g / m ²) になるようにポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルムに塗布した。溶剤を揮散させた後、P E T フィルムの接着剤塗布面をアルミニウム箔の片面に合わせて、アルミニウム箔と P E T フィルムとを貼り合わせた。

P E T フィルムと貼り合わされていないアルミニウム箔の面にも接着剤を塗布した。溶剤を揮散させた後、C P P (無延伸ポリプロピレン) フィルムのコロナ処理面を貼り合わせて、積層フィルムを作製した。その後、この積層フィルムを 5 0 ° C で 4 日間養生させて接着剤を硬化させて、目的とする 3 層積層フィルム (又は積層体) を製造した。

【 0 1 0 5 】

30

< 2 層積層フィルムの作製 (シリカ蒸着 P E T フィルム (厚さ 1 2 μ m) / C P P フィルム (厚さ 7 0 μ m 、 表面コロナ処理)) >

常温で、実施例および比較例の接着剤をアプリケーションにより、固形分重量が 4 . 0 (g / m ²) になるようにシリカ蒸着 P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルムのシリカ蒸着面に塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面を C P P フィルムのコロナ処理面を貼り合わせて、積層フィルムを作製した。その後、この積層フィルムを 5 0 ° C で 4 日間養生させて接着剤を硬化させて、目的とする 2 層積層フィルムを製造した。

【 0 1 0 6 】

< 評価 >

ラミネート用接着剤の評価を以下の方法で行った。

40

1 . 養生後のフィルムへの初期接着性 (剥離強度)

上記の 3 層積層フィルムおよび 2 層積層フィルムから、3 0 0 m m × 1 5 m m の試験片を切り出し、引張強度試験機 (オリエンテック社製のテンシロン R T M - 2 5 0 (商品名)) を用いて剥離強度を測定した。測定条件は、温度 2 3 ° C 、 相対湿度 5 0 % の環境下、剥離速度 3 0 0 m m / m i n で T 型剥離試験を用い、3 層積層フィルムについてはアルミニウム箔 / C P P フィルム間の剥離強度 (N / 1 5 m m) 、 2 層積層フィルムについてはシリカ蒸着 P E T フィルム / C P P フィルム間の剥離強度を測定した。各実施例および比較例について、強度は 5 回測定され、その平均値を表に示した。

【 0 1 0 7 】

3 層積層フィルムのアルミニウム箔 / C P P フィルム間の剥離強度を (1 - 1) に示し

50

、2層積層フィルムのシリカ蒸着PETフィルム/ CPPフィルム間の剥離強度を(1 - 2)に示す。

【0108】

評価基準は以下のとおりである。

(1 - 1 : 3層積層フィルム)

: 8 N / 15 mm以上

: 6 N / 15 mm以上、8 N / 15 mm未満

x : 6 N / 15 mm未満

(1 - 2 : 2層積層フィルム)

: 3 N / 15 mm以上

: 2 N / 15 mm以上、3 N / 15 mm未満

x : 2 N / 15 mm未満

10

【0109】

2. 耐内容物試験(滅菌試験後の積層フィルム外観および剥離強度)

上記の3層積層フィルムおよび2層積層フィルムから、ヒートシール機を用い、14 cm x 28 cmの包装袋を作製した。一方、予め、穀物酢(タマノイ酢社製)/ サラダ油(理研社製)/ トマトケチャップ(キッコーマン社製)を、重量比1/1/1で、攪拌混合して、混合物を得た。この混合物を、その包装袋の内容物として、使用した。この内容物100 gを包装袋に充填し、袋の蓋をヒートシールして、包装袋を完全に密閉した。完全密閉後の包装袋を、滅菌試験機にて、121、30分、0.20 MPaの条件下で、加圧熱水滅菌処理を施した。その後、包装袋を切り開いて、300 mm x 15 mmの試験片を切り出した。上述の剥離強度試験と同様の方法で、3層積層フィルムの試験片のアルミニウム箔/ CPPフィルム間の剥離強度(N/15 mm)および2層積層フィルムの試験片のシリカ蒸着PETフィルム/ CPPフィルム間の剥離強度を測定し、さらに、滅菌直後の各々の包装袋の積層フィルムの外観を目視にて評価した。

20

【0110】

3層積層フィルムの試験片のアルミニウム箔/ CPPフィルムの滅菌直後の外観評価結果を表1~3の(2-1)に示し、滅菌直後の剥離強度を表1~3の(2-2)に示す。2層積層フィルムの試験片のシリカ蒸着PETフィルム/ CPPフィルム間の滅菌直後の外観評価結果については、表2~4の(2-3)に示し、滅菌直後の剥離強度を表2~4の(2-4)に示す。

30

【0111】

(2-1 : 3層積層フィルム)

: 異常なし

: アルミニウム表面の一部に腐食があるが、デラミネーションしていない。

x : アルミニウム表面全体に腐食がみられ、デラミネーションしている。

(2-2 : 3層積層フィルム)

: 8 N / 15 mm以上

: 6 N / 15 mm以上、8 N / 15 mm未満

x : 6 N / 15 mm未満

40

【0112】

(2-3 : 2層積層フィルム)

: 異常なし

x : デラミネーションしている。

(2-4 : 2層積層フィルム)

: 3 N / 15 mm以上

: 2 N / 15 mm以上、3 N / 15 mm未満

x : 2 N / 15 mm未満

【0113】

【表 2】

		実施例					参考例
		1	2	3	4	5	6
(A)	(a1)	6.3	6.3	6.3	6.4	6.2	6.3
	(a2)						
(B)	(b1)	91.9	91.9	91.9	93.6	89.3	91.9
	(b2)						
	(b3)						
	(b4)						
	(b'5)						
	(b'6)						
(C)	(c1)	1.8			0.01	4.5	1.8
	(c2)		1.8				
	(c3)			1.8			
	(c'4)						
(D)	(d1)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	
(E)	(e1)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
NCO/OH 当量比		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(1-1)3層積層フィルム 剥離強度		○	○	○	○	○	○
(1-2)2層積層フィルム 剥離強度		○	○	○	△	○	○
(2-1)3層積層フィルム 滅菌試験後、外観		○	○	○	○	○	○
(2-2)3層積層フィルム 滅菌試験後、剥離強度		○	○	○	○	○	△
(2-3)2層積層フィルム 滅菌試験後、外観		○	○	○	○	○	○
(2-4)2層積層フィルム 滅菌試験後、剥離強度		○	○	○	○	○	○

10

20

30

【 0 1 1 4 】

【表 3】

		実施例	参考例	実施例			
		7	8	9	10	11	12
(A)	(a1)	6.3	6.3		15.9	3.9	7.0
	(a2)			7.8			
(B)	(b1)	91.9	91.9	90.4			
	(b2)				82.5		
	(b3)					94.2	
	(b4)						91.2
	(b'5)						
	(b'6)						
(C)	(c1)	1.8	1.8	1.8	1.6	1.9	1.8
	(c2)						
	(c3)						
	(c'4)						
(D)	(d1)	1.8		1.8	1.6	1.9	1.8
(E)	(e1)			0.9	0.8	0.9	0.9
NCO/OH 当量比		2.0	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0
(1-1)3層積層フィルム 剥離強度		○	△	○	△	○	○
(1-2)2層積層フィルム 剥離強度		△	△	○	○	△	○
(2-1)3層積層フィルム 滅菌試験後、外観		○	△	○	△	○	○
(2-2)3層積層フィルム 滅菌試験後、剥離強度		○	△	○	△	○	○
(2-3)2層積層フィルム 滅菌試験後、外観		○	○	○	○	○	○
(2-4)2層積層フィルム 滅菌試験後、剥離強度		○	○	○	○	○	○

10

20

30

【 0 1 1 5 】

【表 4】

		比較例				
		1	2	3	4	5
(A)	(a1)	6.4	6.4	6.3	12.4	5.5
	(a2)					
(B)	(b1)	93.6	93.6	91.9		
	(b2)					
	(b3)					
	(b4)					
	(b'5)				85.9	
	(b'6)					92.6
(C)	(c1)				1.7	1.9
	(c2)					
	(c3)					
	(c'4)			1.8		
(D)	(d1)		1.9	1.8	1.7	1.9
(E)	(e1)		0.9	0.9	0.9	0.9
NCO/OH 当量比		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(1-1)3層積層フィルム 剥離強度		△	○	○	×	×
(1-2)2層積層フィルム 剥離強度		×	×	△	○	×
(2-1)3層積層フィルム 滅菌試験後(外観)		△	○	○	×	×
(2-2)3層積層フィルム 滅菌試験後 剥離強度		△	○	○	×	×
(2-3)2層積層フィルム 滅菌試験後(外観)		×	○	○	○	×
(2-4)2層積層フィルム 滅菌試験後 剥離強度		×	×	×	○	×

【0116】

表 2 ~ 3 に示すように、実施例 1 ~ 12 のラミネート用接着剤は、(A) ~ (C) 成分の 3 成分全てを含むので、養生後のフィルムへの初期接着性および耐内容物性に優れる。

【0117】

これに対し、比較例 1 ~ 3 のラミネート用接着剤は、表 4 に示すように、(C) 成分を含まないので、耐内容物性が実施例よりも劣る。

比較例 4 ~ 5 のラミネート用接着剤は、(B) ポリオールを含まない。比較例 4 及び 5 のラミネート用接着剤は、初期接着性および耐内容物性が低下しており、特にアルミニウム箔と CPP フィルムとの初期接着性、耐内容物性が実施例と比較し、劣る。

【産業上の利用可能性】

【0118】

本発明は、ラミネート用接着剤を提供する。本発明に係るラミネート用接着剤は、養生後のフィルムへの初期接着性および耐内容物性に優れ、レトルトパウチを製造するために適する。尚、(B) ポリオールの一形態であるポリエステルポリウレタンポリオールは貯

10

20

30

40

50

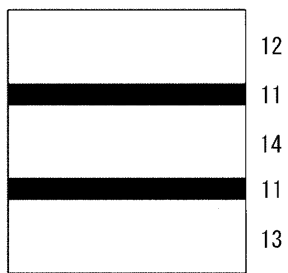
蔵安定性に優れているので、ラミネート用接着剤の原料として利用し易い。

【符号の説明】

【 0 1 1 9 】

1 0 : ラミネートフィルム、 1 1 : 接着剤層、 1 2 : プラスチック (P E T) フィルム、
1 3 : プラスチック (P P) フィルム、 1 4 : 金属 (アルミニウム) 箔

【 図 1 】



10

フロントページの続き

(72)発明者 釜井 教義

大阪府箕面市船場東1丁目11番9号 ヘンケルジャパン株式会社内

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開平06-025636(JP,A)

特開2012-201813(JP,A)

特開2010-138361(JP,A)

国際公開第2015/093583(WO,A1)

特開2015-117257(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10