



(10) 授权公告号 CN 114174461 B

(45) 授权公告日 2024.06.14

(21) 申请号 202080005259.9

(22) 申请日 2020.08.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114174461 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(30) 优先权数据
2019-144315 2019.08.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/029656 2020.08.03

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/024981 JA 2021.02.11

(73) 专利权人 凸版印刷株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 堀内雅文

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
专利代理师 白丽

(51) Int.Cl.
C09J 175/06 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2017043693 A, 2017.03.02
JP 2018530478 A, 2018.10.18

审查员 侯晶晶

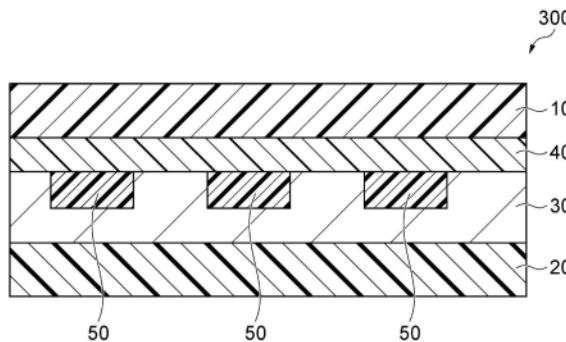
权利要求书3页 说明书20页 附图7页

(54) 发明名称

固化剂、双组分型粘接剂、粘接剂组合物、固化物、层叠体及其制造方法、包装材料、以及包装体

(57) 摘要

本发明提供即便是在高温热水处理条件下也可足够高地维持各层间的粘接强度的层叠体及其制造方法。一种依次具备第一基材(10)、粘接层(30)及第二基材(20)的层叠体(300),在第一基材(10)及第二基材(20)中的至少一侧的粘接面上印刷有静电油墨组合物(50),粘接层(30)包含聚氨酯和环氧化合物及它们的交联物中的一者或两者。



1. 一种粘接剂组合物,其为将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接的粘接剂组合物,其含有脂肪族聚酯多醇、聚异氰酸酯和环氧化合物,所述环氧化合物在两末端具有环氧基且分子量为500以下,

相对于所述脂肪族聚酯多醇100质量份含有3~25质量份的所述环氧化合物和10~50质量份的所述聚异氰酸酯,

所述环氧化合物所含的环氧基与所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基的摩尔比为0.8~8.4,

所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与所述脂肪族聚酯多醇所含的羟基的摩尔比为0.5~10。

2. 根据权利要求1所述的粘接剂组合物,其中,所述环氧化合物包含二官能的脂环式环氧化合物。

3. 根据权利要求1或2所述的粘接剂组合物,其中,
所述聚异氰酸酯包含苯二甲撑二异氰酸酯衍生物,

所述苯二甲撑二异氰酸酯衍生物相对于所述聚异氰酸酯整体的含量为10质量%以上。

4. 根据权利要求1或2所述的粘接剂组合物,其通过固化后的动态粘弹性测定求得的玻璃化转变温度为20℃以下。

5. 一种固化剂,其为将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接的粘接剂用的固化剂,

其含有聚异氰酸酯和环氧化合物,所述环氧化合物在两末端具有环氧基且分子量为500以下,

所述环氧化合物所含的环氧基与所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基的摩尔比为0.8~8.4。

6. 根据权利要求5所述的固化剂,其中,所述环氧化合物包含二官能的脂环式环氧化合物。

7. 根据权利要求5或6所述的固化剂,其中,
所述聚异氰酸酯包含苯二甲撑二异氰酸酯衍生物,

所述苯二甲撑二异氰酸酯衍生物相对于所述聚异氰酸酯整体的含量为10质量%以上。

8. 一种双组分型粘接剂,其为将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接的双组分型粘接剂,其具有:

包含含有脂肪族聚酯多醇的主剂的第一组分;和

包含权利要求5~7中任一项所述的固化剂的第二组分,

相对于所述脂肪族聚酯多醇100质量份含有3~25质量份的所述环氧化合物和10~50质量份的所述聚异氰酸酯,

所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与所述脂肪族聚酯多醇所含的羟基的摩尔比为0.5~10。

9. 一种固化物,其是将权利要求1~4中任一项所述的粘接剂组合物固化而获得的。

10. 根据权利要求9所述的固化物,其通过动态粘弹性测定求得的玻璃化转变温度为20℃以下。

11. 一种层叠体,其为依次具备第一基材、粘接层及第二基材的层叠体,其中,

在所述第一基材及所述第二基材中的至少一者与所述粘接层之间具有由静电油墨组合物构成的静电油墨层，

所述粘接层包含：

聚氨酯和环氧化合物；及

它们的交联物

中的一者或两者，

所述环氧化合物在两末端具有环氧基且分子量为500以下，

所述聚氨酯是将含有脂肪族聚酯多醇、聚异氰酸酯和所述环氧化合物的粘接剂组合物固化而获得的，

相对于所述脂肪族聚酯多醇100质量份含有3~25质量份的所述环氧化合物和10~50质量份的所述聚异氰酸酯，

所述环氧化合物所含的环氧基与所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基的摩尔比为0.8~8.4，

所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与所述脂肪族聚酯多醇所含的羟基的摩尔比为0.5~10。

12. 一种层叠体，其为依次具备第一基材、粘接层及第二基材的层叠体，其中，

在所述第一基材及所述第二基材中的至少一者与所述粘接层之间具有由静电油墨组合物构成的静电油墨层，

所述粘接层包含脂肪族聚酯多醇、聚异氰酸酯及环氧化合物的聚合物，所述环氧化合物在两末端具有环氧基且分子量为500以下，

所述粘接层通过加热粘接剂组合物发生固化来形成，所述粘接剂组合物中，

相对于所述脂肪族聚酯多醇100质量份含有3~25质量份的所述环氧化合物和10~50质量份的所述聚异氰酸酯，

所述环氧化合物所含的环氧基与所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基的摩尔比为0.8~8.4，

所述聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与所述脂肪族聚酯多醇所含的羟基的摩尔比为0.5~10。

13. 根据权利要求11或12所述的层叠体，其中，在所述第一基材与所述静电油墨层之间具有底漆层。

14. 一种包装材料，其具有权利要求11~13中任一项所述的层叠体。

15. 一种包装体，其具备权利要求14所述的包装材料和被该包装材料包装的被包装物。

16. 一种层叠体的制造方法，其具有以下工序：

在第一基材的一个面侧印刷静电油墨组合物而获得印刷面的工序；和

使用权利要求1~4中任一项所述的粘接剂组合物将所述印刷面与第二基材侧的一个面进行粘接的工序。

17. 一种层叠体的制造方法，其具有以下工序：

在第一基材的一个面侧印刷静电油墨组合物而获得印刷面的工序；

将权利要求8所述的双组分型粘接剂中的所述第一组分与所述第二组分混合而制备粘接剂组合物的工序；和

使用所述粘接剂组合物将所述印刷面与第二基材侧的一个面进行粘接的工序。

固化剂、双组分型粘接剂、粘接剂组合物、固化物、层叠体及其 制造方法、包装材料、以及包装体

技术领域

[0001] 本公开涉及固化剂、双组分型粘接剂、粘接剂组合物、固化物、层叠体及其制造方法、包装材料以及包装体。

背景技术

[0002] 对食品等被包装物进行密封保存的包装袋是众所周知的。作为包装袋,利用使用了较薄的膜或片材的封装体。在这种包装袋上印刷有产品、商标、制造厂家等各种信息。作为这种印刷手段,已知有使用静电油墨组合物的数码印刷机。

[0003] 例如,专利文献1中提出了在PET膜等第一柔性基材上涂布底漆树脂而获得涂布面、使用数码印刷机(HP公司制,Indigo20000标签及封装用数码印刷机)对该涂布面进行静电印刷、以及涂布交联组合物。提出了如下技术:在如此地进行了规定的工序之后,将涂布有规定成分的第一柔性基材和第二柔性基材进行层压,从而获得包装材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2018-530478号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 包装材料被用在各种用途中。例如,对蒸煮食品进行包装的包装材料例如有在高温热水处理条件下被加热的情况。为了在这种加热条件下也维持被包装物的品质,要求以较高的水平维持密封性。然而,对于利用数码印刷机获得的包含静电油墨组合物的印刷物的层叠体而言,有可能构成层叠体的各层间的粘接强度降低而有损被包装物的密封性。

[0009] 因此,本公开提供即便是在高温热水处理条件下也可足够高地维持各层间的粘接强度的层叠体及其制造方法。另外还提供用于获得这种层叠体的固化剂、粘接剂组合物、双组分型粘接剂及固化物。另外,还提供通过具备这种层叠体而密封性优异的包装材料。另外,还提供用密封性优异的包装材料进行了包装的包装体。

[0010] 用于解决技术问题的手段

[0011] 本公开提供一种粘接剂组合物,其为将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接的粘接剂组合物,其含有:包含多醇的主剂;包含聚异氰酸酯的固化剂;和环氧化合物。该粘接剂组合物通过含有这些成分,能够以较高的粘接强度将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接。另外,认为上述粘接剂组合物具有使静电油墨组合物凝聚、提高静电油墨层的强度的作用。静电油墨组合物通常耐热性及耐水性较低。但是,通过上述作用,上述粘接剂组合物在高温热水处理条件下可维持较高的粘接强度。

[0012] 上述粘接剂组合物中,环氧化合物所含的环氧基与聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基的摩尔比可以为0.5~10。由此,即便是在高温热水处理条件下也可维持足够高的粘接强

度。

[0013] 上述粘接剂组合物中,聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与多醇所含的羟基的摩尔比可以为0.5~10。由此,可以形成在具有较高粘接强度的同时柔软性优异的固化物。

[0014] 上述粘接剂组合物可以含有相对于多醇100质量份为3~25质量份的环氧化合物。由此,可以在维持较高粘接强度的同时剪切抑制力也优异。因此,在利用粘接剂组合物对粘接面彼此进行粘接时,可以抑制粘接面彼此错位或在粘接后粘接剂渗出。

[0015] 上述粘接剂组合物可以含有相对于多醇100质量份为10~50质量份的聚异氰酸酯。由此,可以充分地提高密封强度及高温热水处理条件下的粘接强度。

[0016] 上述粘接剂组合物可以是将印刷有静电油墨组合物的印刷面与基材进行粘接的粘接剂组合物。静电油墨组合物通常耐热性及耐水性较低。但是,使用上述粘接剂组合物粘接上述印刷面时,即便是在与经加热的水接触的条件下,也可以维持优异的粘接性。因此,可以抑制粘接面间的粘接强度降低。

[0017] 上述多醇可以是脂肪族聚酯多醇。上述环氧化合物可以在两末端具有环氧基的化合物。由此,不仅在常温下、即便是在高温热水处理条件下也具有较高的粘接强度。

[0018] 上述环氧化合物可以包含二官能的脂环式环氧化合物。通过这种环氧化合物为二官能的,可增加与静电油墨组合物及底漆树脂的交联点、促进粘接剂的固化反应,可以易于固化。另外,通过为脂环式的,利用空间位阻,可以抑制与聚异氰酸酯的反应。因此,可以稳定地发挥固化功能。

[0019] 上述聚异氰酸酯可以包含苯二甲撑二异氰酸酯衍生物。苯二甲撑二异氰酸酯衍生物相对于聚异氰酸酯整体的含量可以为10质量%以上。由此,可以提高与多醇的反应性、提高固化性。

[0020] 上述粘接剂组合物的固化后的通过动态粘弹性测定求得的玻璃化转变温度可以为20℃以下。这种粘接剂组合物由于固化后的柔软性优异,因此可以缓和层压时产生的应力。因而,可以进一步提高粘接强度。

[0021] 本公开提供一种固化剂,其为将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接的粘接剂用的固化剂,其含有聚异氰酸酯和环氧化合物,环氧化合物所含的环氧基与聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基的摩尔比为0.5~10。该固化剂由于在溶液中的稳定性优异,因此可以较高地维持聚异氰酸酯的固化功能。因此,即便是在高温热水处理条件下也能够以足够高的强度将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接。

[0022] 上述固化剂中的环氧化合物可以包含二官能的脂环式环氧化合物。通过这种环氧化合物为脂环式的,利用空间位阻,可以抑制与聚异氰酸酯的反应。因此,可以稳定地维持固化剂的品质。进而,通过为二官能的,可以增加与静电油墨组合物及底漆树脂的交联点、促进粘接剂的固化反应,易于固化。

[0023] 上述固化剂中的聚异氰酸酯可以包含苯二甲撑二异氰酸酯衍生物。苯二甲撑二异氰酸酯衍生物相对于聚异氰酸酯整体的含量可以为10质量%以上。由此,可以提高与主剂的反应性、提高固化性。

[0024] 本公开提供一种双组分型粘接剂,其为将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接的双组分型粘接剂,其具有:包含主剂的第一组分;和包含上述任一种固化剂的第二组分。这种双组分型粘接剂可以抑制聚异氰酸酯的反应、充分地维持作为粘接剂的功能。因

此,混合第一组分和第二组分时的粘接强度的上升也良好。进而认为,在混合第一组分和第二组分制成粘接剂组合物、在静电油墨组合物上涂布上述粘接剂组合物并使其固化时,具有使静电油墨组合物凝聚、提高油墨自身的强度的作用。因此,即便是在高温热水处理条件下也能够以足够高的强度将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接。

[0025] 上述双组分型粘接剂中的主剂可以含有多醇。多醇与聚异氰酸酯顺畅地反应而发生固化。进而,由于固化剂含有环氧化合物,因此使静电油墨组合物固化,在高温热水处理条件下能够以足够高的粘接强度将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接。

[0026] 上述固化剂含有的聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与上述主剂含有的多醇所含的羟基的摩尔比可以为0.5~10。由此,可以形成在具有较高粘接强度的同时柔软性优异的固化物。

[0027] 上述主剂含有的多醇可以是脂肪族聚酯多醇。上述固化剂含有的环氧化合物可以是两末端具有环氧基的化合物。由此,可以制成不仅在常温下、在高温热水处理条件下也具有较高粘接强度的粘接剂。

[0028] 本公开提供一种固化物,其是将上述任一种粘接剂组合物固化而获得的。这种固化物即便是在高温热水处理条件下也能够以足够高的粘接强度将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接。

[0029] 通过动态粘弹性测定求得的上述固化物的玻璃化转变温度可以为20℃以下。由于这种固化物的柔软性优异,因此能够缓和伴随着粘接所产生的应力。因而,能够进一步提高粘接强度。

[0030] 本公开提供一种层叠体,其为依次具备第一基材、粘接层及第二基材的层叠体,其中,在第一基材及第二基材中的至少一者与粘接层之间具有由静电油墨组合物构成的静电油墨层,上述粘接层包含:聚氨酯和环氧化合物;及它们的交联物中的一者或两者。

[0031] 静电油墨组合物及其构成的静电油墨层通常耐热性及耐水性较低。但是,上述层叠体具备包含聚氨酯和环氧化合物的粘接层。认为这种粘接层在与静电油墨层的粘接性优异的同时、具有使静电油墨组合物凝聚、提高静电油墨层的强度的作用。因此,即便是在高温热水处理条件下也可足够高地维持层叠体的各层间的粘接强度。另外,这种层叠体可以不用另外设置环氧化合物的涂覆层,因此能够以较高的生产率进行制造。

[0032] 本公开提供一种层叠体,其为依次具备第一基材、粘接层及第二基材的层叠体,其中,在第一基材及第二基材中的至少一者与粘接层之间具有由静电油墨组合物构成的静电油墨层,粘接层包含多醇、聚异氰酸酯及环氧化合物的聚合物。

[0033] 上述层叠体具备包含多醇、聚异氰酸酯及环氧化合物的聚合物的粘接层。认为这种粘接层在与静电油墨层的粘接性优异的同时、具有使静电油墨组合物凝聚、提高静电油墨层的强度的作用。因此,即便是在高温热水处理条件下也可足够高地维持层叠体的各层间的粘接强度。另外,这种层叠体可以不用另外设置环氧化合物的涂覆层,因此能够以较高的生产率进行制造。

[0034] 上述层叠体可以在第一基材与静电油墨层之间具有底漆层。通过具有底漆层,可以使利用数码印刷机进行的印刷变得容易。

[0035] 本公开提供一种包装材料,其具备上述中的任一个层叠体。该包装材料由于具备上述层叠体,因此即便是用在暴露于高温热水处理条件下的用途中,也可充分地维持被包

装物的优异密封性。因此,上述包装材料可以利用于各种用途中。

[0036] 本公开提供一种包装体,其具备上述包装材料和被该包装材料包装的被包装物。该包装体由于用上述包装材料包装,因此可以充分地维持被包装物的品质。

[0037] 本公开提供一种层叠体的制造方法,其具有以下工序:在第一基材的一个面侧印刷静电油墨组合物而获得印刷面的工序;和使用上述中任一种粘接剂组合物将印刷面与第二基材侧的一个面进行粘接的工序。该制造方法使用粘接剂组合物将印刷静电油墨组合物所获得的印刷面与第二基材侧的一个面进行粘接。因此,能够以较高的粘接强度将印刷面进行粘接。另外,认为上述粘接剂组合物具有使静电油墨组合物凝聚、提高油墨自身强度的作用。因此,可获得在高温热水处理条件下具有较高粘接强度的层叠体。另外,这种层叠体不用另外设置环氧化合物的涂覆层,因此能够以较高生产率进行制造。

[0038] 本公开提供一种层叠体的制造方法,其具有以下工序:在第一基材的一个面侧印刷静电油墨组合物而获得印刷面的工序;将上述中任一种双组分型粘接剂中的第一组分与第二组分混合、制备粘接剂组合物的工序;以及使用粘接剂组合物将印刷面与第二基材侧的一个面进行粘接的工序。该制造方法使用将第一组分与第二组分混合而制备的粘接剂组合物将印刷静电油墨组合物所获得的印刷面与第二基材侧的一个面进行粘接。因此,能够以较高的粘接强度将印刷面进行粘接。另外,认为上述粘接剂组合物具有使静电油墨组合物凝聚、提高油墨自身强度的作用。因此,可获得在高温热水处理条件下具有较高粘接强度的层叠体。另外,这种层叠体不用另外设置环氧化合物的涂覆层,因此能够以较高生产率进行制造。另外,由于使用了具有第一组分和第二组分的双组分型粘接剂,因此能够改善粘接时的操作性。另外,可以抑制制备粘接剂组合物时发生配合不良情况,能够充分地减少粘接强度的不均。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本公开,可以提供即便是在高温热水处理条件下也可足够高地维持各层间的粘接强度的层叠体及其制造方法。另外,可以提供用于获得这种层叠体的固化剂、粘接剂组合物、双组分型粘接剂及固化物。另外,通过具有这种层叠体,可以提供密封性优异的包装材料。另外,可以提供用密封性优异的包装材料包装而成的包装体。

附图说明

[0041] 图1为表示层叠体之一例的示意截面图。

[0042] 图2为表示包装袋及包装体之一例的俯视图。

[0043] 图3为表示包装袋的另一例的俯视图。

[0044] 图4为表示粘接剂组合物的NCO反应率的经时变化的图表。

[0045] 图5为表示粘接剂组合物的粘接强度的经时变化的图表。

[0046] 图6为表示粘接剂组合物的使用时限的经时变化的图表。

[0047] 图7为表示将实施例7的粘接剂组合物进行固化所获得的固化物的动态粘弹性测定的结果的图表。

[0048] 图8为表示将比较例1的粘接剂组合物进行固化所获得的固化物的动态粘弹性测定的结果的图表。

具体实施方式

[0049] 以下一边根据情况参照附图一边说明本公开的实施方式。但是,以下的实施方式为用于说明本公开的示例,并非旨在将本公开限定为以下的内容。说明中,具有相同要素或相同功能的要素使用相同符号,根据情况省略重复的说明。另外,上下左右等位置关系只要无特别限定,则是基于附图所示的位置关系。进而,附图的尺寸比例并不限于图示的比例。

[0050] 一实施方式的粘接剂组合物含有多醇、聚异氰酸酯和环氧化合物。多醇例如数均分子量为400以上、一分子中具有2个以上的羟基。聚异氰酸酯在一分子中具有2个以上的异氰酸酯基。多醇及聚异氰酸酯分别作为主剂及固化剂而发生反应、生成聚氨酯(聚氨酯粘接剂)。多醇的数均分子量例如可以为10000以下。

[0051] 多醇可以含有选自聚酯多醇及聚醚多醇中的至少一个。其中,从充分地提高粘接强度的观点出发,多醇可以包含聚酯多醇、也可以包含脂肪族聚酯多醇。

[0052] 作为聚酯多醇,例如可通过多元醇与多元酸、其烷基酯、其酸酐、或其酰卤的缩合反应、或酯交换反应来获得。作为多元醇,可举出低分子量二醇、低分子量三醇、具有4个以上羟基的低分子量多醇等。

[0053] 作为低分子量二醇,例如可举出乙二醇、丙二醇、三亚甲基二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、3,3-二羟甲基庚烷、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇等。

[0054] 作为低分子量三醇,例如可举出甘油、2-甲基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、2,4-二羟基-3-羟基甲基戊烷、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、2-甲基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、2,4-二羟基-3-(羟基甲基)戊烷及2,2-双(羟基甲基)-3-丁醇等。

[0055] 作为具有4个以上羟基的低分子量多醇,例如可举出四羟甲基甲烷、季戊四醇、二季戊四醇、D-山梨糖醇、木糖醇、D-甘露糖醇及D-甘露醇等。

[0056] 作为多元酸的烷基酯,可举出多元酸的甲基酯、乙基酯等。作为酸酐,可举出由多元酸衍生的酸酐。例如可举出草酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、2-烷基(碳原子数为12~18)琥珀酸酐、四氢化邻苯二甲酸酐及偏苯三酸酐等。

[0057] 作为酰卤,可举出由上述多元酸衍生的酰卤。例如可举出草酰氯、己二酰氯、癸二酰氯等。

[0058] 聚醚多醇可以是聚环氧烷烃。例如,可以是以低分子量多醇作为引发剂,使环氧乙烷及/或环氧丙烷等环氧烷烃发生加成反应而获得的物质。作为具体例,可举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯聚丙二醇(无规或嵌段共聚物)。另外,例如可举出通过四氢呋喃的开环聚合等获得的聚四亚甲基醚二醇等。

[0059] 作为聚异氰酸酯,例如可举出聚异氰酸酯单体、聚异氰酸酯衍生物及异氰酸酯基末端预聚物等。粘接剂组合物还可以包含相互间不同的多种聚异氰酸酯。聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与多醇的羟基的摩尔比(NCO/OH)可以为0.5~10。这种粘接剂组合物可以形成在具有较高粘接强度的同时柔软性也优异的固化物。

[0060] 作为聚异氰酸酯单体,例如可举出脂肪族聚异氰酸酯、芳香族聚异氰酸酯、芳香脂肪族聚异氰酸酯及脂环族聚异氰酸酯等。

[0061] 作为脂肪族聚异氰酸酯,例如可举出三亚甲基二异氰酸酯、1,2-丙撑二异氰酸酯、

丁撑二异氰酸酯(四亚甲基二异氰酸酯、1,2-丁撑二异氰酸酯、2,3-丁撑二异氰酸酯、1,3-丁撑二异氰酸酯)、1,5-五亚甲基二异氰酸酯(PDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯及2,6-二异氰酸酯甲基己酸酯等。

[0062] 作为芳香脂肪族聚异氰酸酯,可举出苯二甲撑二异氰酸酯衍生物。作为苯二甲撑二异氰酸酯衍生物,例如可举出苯二甲撑二异氰酸酯(1,3-苯二甲撑二异氰酸酯或1,4-苯二甲撑二异氰酸酯)(XDI)、四甲基苯二甲撑二异氰酸酯(1,3-四甲基苯二甲撑二异氰酸酯或1,4-四甲基苯二甲撑二异氰酸酯)(TMXDI)、 ω, ω' -二异氰酸酯-1,4-二乙基苯、及通过苯二甲撑二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的反应所获得的苯二甲撑二异氰酸酯的多醇改性体等。

[0063] 苯二甲撑二异氰酸酯衍生物相对于聚异氰酸酯整体的含量从与主剂(例如多醇)的反应性提高的观点出发,可以为10质量%以上、还可以为20质量%以上、还可以为30质量%以上、还可以为40质量%以上。通过为30质量%以上,可以进一步提高反应性。

[0064] 作为脂环族聚异氰酸酯,例如可举出1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,3-环戊烯二异氰酸酯、环己烷二异氰酸酯(1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯)、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)(IPDI)、甲基环己烷二异氰酸酯(甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯)及降冰片烷二异氰酸酯(NBDI)等。

[0065] 作为聚异氰酸酯衍生物,例如可举出上述聚异氰酸酯单体的多聚物、脲基甲酸盐改性体、多醇改性体、通过单体与醇类的反应生成的多醇改性体、双缩脲改性体、脲改性体、噁二嗪三酮改性体、碳二亚胺改性体、脲二酮改性体、脲酮-亚胺改性体等。

[0066] 异氰酸酯基末端预聚物是在分子末端具有至少2个异氰酸酯基的氨基甲酸酯预聚物。可以使选自聚异氰酸酯单体、聚异氰酸酯衍生物及异氰酸酯基末端预聚物中的至少一种与多醇发生氨基甲酸酯化反应来获得。此时,聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基与多醇的羟基的摩尔比(NCO/OH)可以为0.5以上、0.6以上、0.8以上、1以上或1.5以上。上述摩尔比(NCO/OH)可以为10以下、5以下、4以下或3以下。作为摩尔比(NCO/OH)的数值范围的例子,可举出0.5~10、0.5~5、0.8~4及0.6~3。

[0067] 环氧化合物可以是1分子中具有1个或2个以上环氧基的化合物,还可以是至少在两末端具有环氧基的化合物。作为环氧化合物,可举出缩水甘油基醚型环氧化合物、缩水甘油基胺型环氧化合物、缩水甘油基酯型环氧化合物及脂环式环氧化合物(环状脂肪族环氧化合物)等。

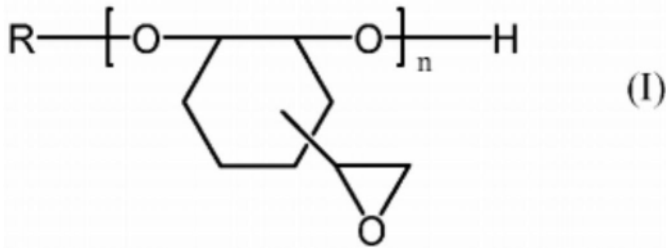
[0068] 环氧化合物的分子量可以是500以下、还可以是450以下、还可以是400以下。这种环氧化合物可以充分地浸透至构成静电油墨层的静电油墨组合物中。环氧化合物的分子量下限例如可以为98。

[0069] 作为脂环式环氧化合物,例如可举出环氧环己基甲基-环氧环己烷羧化物及双(环氧环己基)己二酸酯等。

[0070] 作为1分子中具有1个环氧基的单官能脂环式环氧化合物,可举出甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲基酯及1,2-环氧-4-乙烯基环己烷等。作为1分子中具有2个环氧基的二官能环氧化合物,可举出3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧化物、双(3,4-环氧环己基甲

基)己二酸酯及4-乙烯基环己烯二氧化物等。另外,作为1分子中具有1个以上环氧基的环氧化合物,可举出下述通式(I)所示的2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物。

[0071] 【化学式编号1】



[0072]

[0073] 上述通式(I)中,n可以为1~4的整数。

[0074] 环氧化合物优选包含二官能的脂环式环氧化合物。通过为二官能的,可以增加与静电油墨组合物及底漆树脂的交联点、促进粘接剂的固化反应、使固化变得容易。另外,通过为脂环式的,可以通过空间位阻抑制与聚异氰酸酯的反应。因此,可以稳定地发挥固化功能。

[0075] 粘接剂组合物中,环氧化合物相对于多醇100质量份的含量从兼顾较高粘接强度和优异剪切抑制力的观点出发,可以为3~25质量份、还可以为6~25质量份、还可以为8~20质量份。当环氧化合物的含量过大时,有损害优异的剪切抑制力的倾向。即,在形成粘接层时有粘接面彼此错位或粘接剂组合物渗出的情况。当环氧化合物的配合量过小时,有特别在高温热水处理条件下的粘接强度降低的倾向。

[0076] 粘接剂组合物中,聚异氰酸酯相对于多醇100质量份的含量从充分地提高密封强度及高温热水处理条件下的粘接强度的观点出发,可以为10~50质量份、还可以为15~35质量份、还可以为20~30质量份。

[0077] 环氧化合物所含的环氧基与聚异氰酸酯所含的异氰酸酯基的摩尔比可以为0.5~10、还可以为1.5~9、还可以为2.0~6.5。由此,在高温热水处理条件下可维持足够高的粘接强度。

[0078] 粘接剂组合物除了上述成分之外,还可以含有添加剂等任意成分。作为添加剂,例如可举出抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、填充剂、硅烷偶联剂、环氧树脂、催化剂、涂饰性改良剂、流平剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、消泡剂、增塑剂、表面活性剂、颜料、染料、有机微粒、无机微粒、防霉剂及阻燃剂等。另外,还可以含有有机酸系、锡系、铅系、胺系等氨基甲酸酯化催化剂。粘接剂组合物还可以含有有机溶剂等溶剂。

[0079] 粘接剂组合物可以作为将印刷有静电油墨组合物的印刷面与基材进行粘接的粘接剂来使用。粘接剂组合物通过多醇与聚异氰酸酯发生反应而形成氨基甲酸酯键,发挥作为粘接剂的功能。由于即便是在环氧化合物的共存下氨基甲酸酯键的形成也顺畅地进行,因此能够以足够高的粘接强度将印刷面与基材进行粘接。

[0080] 粘接剂组合物具有在形成氨基甲酸酯键的同时使静电油墨组合物交联的功能。由此,可以提高印刷面与基材的粘接强度。即便是印刷面中的油墨覆盖率变高,通过与其相应地增加粘接剂组合物所含的环氧化合物的含量,也可以使环氧化合物充分地浸透至由静电油墨组合物所构成的静电油墨层中。浸透的环氧化合物通过使静电油墨组合物交联,具有

提高静电油墨组合物(静电油墨层)的强度的作用。因此,即便是印刷面中的油墨覆盖率变高,也可以较高地维持110~135℃的蒸煮条件下的热处理后的粘接强度。

[0081] 粘接剂组合物即便是在热处理后也可维持较高的粘接强度,另一方面,使用时限也优异。因此,粘接印刷面与基材时的涂饰及层压加工等的操作性也优异。粘接剂组合物包含形成氨基甲酸酯的多醇及聚异氰酸酯、和环氧化合物,它们变成固化物而形成粘接层。这与分开地设置仅包含聚氨酯的粘接层和环氧涂覆层的情况相比,可以减少构成层叠体的层的数量。因此,例如以卷对卷的方式制作层叠体时,不会产生因老化后的轧辊的蛇行及结块等所导致的皱纹的发生等问题。另外,可以削减涂覆后的老化工序、谋求制造的高效化。

[0082] 在印刷面中的静电油墨层与粘接剂组合物直接接触的层叠体中,粘接剂组合物所含的环氧化合物及/或聚异氰酸酯等成分充分地浸透至静电油墨层中。由此,可以将构成静电油墨层的静电油墨组合物交联、提高层叠体的粘接强度。另外,即便是印刷面包含没有由静电油墨组合物所构成的静电油墨层的素色部分(透明部分)时,由于环氧化合物包含在粘接层中,因此可以使粘性消失。另一方面,当与粘接层另外地设置环氧涂覆层时,在印刷面包含素色部分时,在素色部分附近、环氧化合物变得过剩、易于产生粘性。如此,本实施方式的粘接剂组合物能够以较高的粘接强度将包含未形成有静电油墨层的素色部分的印刷面粘接、同时可以使粘性消失。

[0083] 一实施方式的双组分型粘接剂将印刷有静电油墨组合物的印刷面与基材进行粘接。双组分型粘接剂具有包含主剂的第一组分和包含固化剂的第二组分。双组分型粘接剂可以仅由第一组分和第二组分构成。第一组分和第二组分分别单独地存在,并未混合。例如,可以将第一组分收容在第一容器中、将第二组分收容在第二容器中。例如双组分型粘接剂还可以具备收容有包含主剂的第一组分的第一容器和收容有包含固化剂的第二组分的第二容器。

[0084] 第一组分所含的主剂可以含有上述多醇。第二组分所含的固化剂可以含有上述聚异氰酸酯和上述环氧化合物。将第一组分和第二组分混合即可获得上述粘接剂组合物。因此,上述粘接剂组合物的说明内容也适用于双组分型粘接剂。双组分型粘接剂具有与粘接剂组合物相同的作用效果。

[0085] 双组分型粘接剂例如只要在将第一组分和第二组分配合、混合、制备粘接剂组合物之后,将印刷面和基材进行粘接即可。如此,由于双组分型粘接剂比三组分型粘接剂的配合更为容易,因此操作性优异。另外,由于稳定性优异,因此适于工业规模的制造。进而,由于仅将双组分配合即可获得粘接剂组合物,因此能够充分地减少伴随混合不良等的粘接强度的不均。另外,由于固化剂的稳定性优异,因此可以高度地维持聚异氰酸酯的反应活性。因此,即便是在高温热水处理条件下,也能够以足够高的强度将印刷有静电油墨组合物的印刷面进行粘接。

[0086] 一实施方式的固化剂被用于将印刷有静电油墨组合物的印刷面和基材进行粘接的粘接剂。固化剂含有上述粘接剂组合物所含的聚异氰酸酯和环氧化合物。因此,上述粘接剂组合物的说明内容也适用于该固化剂。

[0087] 固化剂所含的聚异氰酸酯和环氧化合物相互间反应被抑制。因此,即便是在溶液状态下长期间保存固化剂,也能够将聚异氰酸酯的固化功能维持在较高水准。因此,可作为双组分型粘接剂的材料优选地使用。使用这种固化剂制备的粘接剂组合物即便是在高温热

水处理条件下也能够以足够高的强度将印刷有静电油墨组合物的印刷面和基材进行粘接。

[0088] 一实施方式的固化物通过将上述粘接剂组合物固化来获得。该固化物可以构成将印刷有静电油墨组合物的印刷面和基材进行粘接的粘接层。固化物可以包含聚氨酯和环氧化合物、及它们的交联物中的一者或两者。聚氨酯可以是上述多醇与聚异氰酸酯的反应产物。

[0089] 通过动态粘弹性测定求得的固化物的玻璃化转变温度可以为20℃以下、还可以为15℃以下。通过具有如此低的玻璃化转变温度,室温下的柔软性提高。由此,例如可以充分地缓和粘接印刷面和基材时所产生的应力。由此,能够进一步提高粘接强度。上述玻璃化转变温度从耐热性提高的观点出发,可以为5℃以上、还可以为10℃以上。此外,测定玻璃化转变温度的固化物是在60℃的条件下对粘接剂组合物进行加热而获得的固化物。

[0090] 一实施方式的层叠体依次具备第一基材、粘接层及第二基材。第一基材和第二基材通过粘接层粘接。第一基材及第二基材中的一者或两者可以直接接触粘接层、也可以不直接接触粘接层。在第一基材及第二基材中的一者或两者与粘接层的之间,可以是任意的层。在第一基材侧及/或第二基材侧与粘接层的粘接面上印刷有静电油墨组合物。

[0091] 静电油墨组合物是用于液体电子照相印刷、即静电印刷中使用的油墨组合物,被印刷在纸及塑料等基材上。静电油墨组合物可以包含染料等着色剂或颜料、以及树脂。另外,除了这些还可以包含载送流体或载送液体。进而,还可以包含电荷引导剂、电荷辅助剂、表面活性剂、粘度调节剂、乳化剂及其它添加剂。

[0092] 作为着色剂,例如可举出青色颜料、品红色颜料、黄色颜料及黑色颜料。作为树脂,可举出乙烯丙烯酸共聚物、丙烯丙烯酸共聚物、乙烯甲基丙烯酸共聚物、丙烯甲基丙烯酸共聚物及乙烯醋酸乙烯酯共聚物等热塑性树脂。

[0093] 作为载送液体,可举出烃、有机硅油及植物油等。作为烃,可举出脂肪族烃、支链脂肪族烃及芳香族烃。将静电油墨组合物印刷在印刷基材、例如第一基材上时,也可以实质上不包含载送液体。例如也可以通过印刷中的电泳工艺或蒸发将载送液体除去。由此,实质上仅将固体成分转印至印刷基材。

[0094] 电荷引导剂具有对于静电油墨组合物所含的粒子维持充分的静电电荷的作用。作为电荷引导剂,例如可举出脂肪酸的金属盐、磺基琥珀酸酯的金属盐、氧磷酸酯的金属盐、烷基苯磺酸的金属盐、芳香族羧酸或芳香族磺酸的金属盐等的离子性化合物、以及聚氧乙烯化烷基胺、卵磷脂、聚乙烯基吡咯烷酮、多元醇的有机酸酯等双对离子性及非离子性化合物。

[0095] 电荷辅助剂具有使静电油墨组合物所含的粒子的电荷增大或稳定化的作用。作为电荷辅助剂,例如可举出磺化环烷酸钡、磺化环烷酸钙、环烷酸Co盐、环烷酸Ca盐、环烷酸Cu盐、环烷酸Mn盐、环烷酸Ni盐、环烷酸Zn盐、环烷酸Fe盐、硬脂酸Ba盐、硬脂酸Co盐、硬脂酸Pb盐、硬脂酸Zn盐、硬脂酸Al盐、硬脂酸Cu盐、硬脂酸Fe盐及金属羧化物等。

[0096] 粘接层通过加热上述粘接剂组合物发生固化来形成。粘接剂组合物可以是以多醇为主剂、以聚异氰酸酯为固化剂的所谓双组分固化型粘接剂。因此,粘接层可以包含多醇与聚异氰酸酯发生反应所生成的聚氨酯树脂、以及环氧化合物。另外,粘接层还可以包含多醇与聚异氰酸酯与环氧化合物发生反应所获得的聚合物(交联物)。这种粘接层即便在高温热水处理条件下也具有较高的粘接强度。另外,即便是与热水接触、也可维持较高的粘接强

度。

[0097] 粘接层例如可如下形成：在静电油墨组合物上涂布粘接剂组合物，将粘接剂组合物的涂布面粘贴在另一个基材的表面上，在常温或加温下进行养护使其固化来形成。粘接剂组合物的涂布量例如可以为 $1 \sim 10\text{g/m}^2$ 、还可以为 $2 \sim 6\text{g/m}^2$ 、还可以为 $3 \sim 5\text{g/m}^2$ 。

[0098] 图1为示意地表示层叠体之一例的截面图。图1表示层叠体沿着厚度方向的截面。层叠体300依次具有第一基材10、底漆层40、粘接层30（粘接剂组合物或其固化物）及第二基材20。在第一基材10的位于第二基材20侧的一个面上设有底漆层40。

[0099] 第一基材10及第二基材20中的至少一者可以是柔性基材。柔性基材例如可以具备铝箔等金属箔、及膜状热塑性聚合物中的一者或两者。作为柔性基材，可举出双轴取向聚丙烯（BOPP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、取向聚酰胺（OPA）、未拉伸聚丙烯（CPP）、直链低密度聚乙烯（LLDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）的膜。另外，还可以是在PET膜上蒸镀有铝或氧化铝等的蒸镀膜或透明蒸镀膜。第一基材10和第二基材20的材质可以相同也可以不同。第一基材10及第二基材20的厚度可以为 $7 \sim 150\mu\text{m}$ 、还可以为 $15 \sim 90\mu\text{m}$ 、还可以为 $20 \sim 80\mu\text{m}$ 。

[0100] 底漆层40可以包含树脂。作为树脂，可举出聚乙烯基醇树脂、纤维素系树脂、聚酯、聚胺、聚乙烯亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚氨酯、聚丙烯酸聚合物含羟基树脂、含羧基树脂及胺系聚合物等。通过具有底漆层40，可以顺畅地进行利用静电油墨组合物的印刷。构成底漆层40的树脂的涂布量例如可以为 $0.01 \sim 1.5\text{g/m}^2$ 、还可以为 $0.05 \sim 1.0\text{g/m}^2$ 。

[0101] 静电油墨组合物50通过使用了数码印刷机的静电印刷被印刷在底漆层40上而形成静电油墨层。图1中，多个的静电油墨组合物50可以具有相同组成，也可以通过具有相互不同的组成而具有不同的颜色。静电油墨组合物50还可以通过粘接剂组合物及/或底漆层40所含的成分而发生了交联。由此，可以进一步提高第一基材10和第二基材20的粘接强度。

[0102] 层叠体300不具有环氧涂覆层。如此，由于没必要设置环氧涂覆层，因此相应地可以减少工序数、提高生产率。

[0103] 本例中，在沿着垂直于第一基材10与第二基材20相向方向的方向上相邻的静电油墨组合物50之间，粘接层30与底漆层40直接接触。由此，当从第一基材10与第二基材20的相向方向进行观察时，可以在层叠体300上设置透明部分（素色部分）。因此，当将层叠体300制成包装膜时，可以隔着层叠体300识别被包装物。即便是设置这种透明部分，也可以利用层压方式充分地抑制粘接层30的粘性。

[0104] 另一例子中，也可以在沿着垂直于第一基材10与第二基材20相向方向的方向上相邻的静电油墨组合物50彼此相接触。即，粘接于粘接层30的至少一个粘接面只要是具有静电油墨组合物50或者该粘接面由静电油墨组合物50构成即可。粘接层30由于与静电油墨组合物50牢固地粘接，因此可以足够牢固地将第一基材10与第二基材20进行粘接。

[0105] 又一例子中，也可以不具有底漆层40，还可以在第二基材20的相向面上分别具有底漆层40。另外，在第一基材10及第二基材20之间，从提高层叠体300的阻气性及水蒸汽阻隔性的观点出发，还可以在第二基材20与底漆层40之间、及/或、第二基材20与粘接层30之间具有铝箔等金属层及尼龙膜等树脂层中的至少一个。

[0106] 层叠体300例如作为食品的包装材料是有用的。层叠体300由于高温热水处理条件下的粘接强度及与热水的接触环境下的粘接强度优异，因此可优选地用作蒸煮用的包装材料、微波炉用的包装材料及煮沸用的包装材料。层叠体300的厚度例如可以为 $15 \sim 200\mu\text{m}$ 、还

可以为18~120 μm 。

[0107] 一实施方式的层叠体300的制造方法具有以下工序：在第一基材10的一个面上形成底漆层40的工序；在底漆层40上印刷静电油墨组合物50而获得印刷面的工序；以及使用粘接剂组合物将印刷面与第二基材20的一个面进行粘接的工序。

[0108] 底漆层40可以通过凹版印刷形成在第一基材10的一个面上。底漆层40可以利用交联剂使树脂原料交联来形成。交联可以通过照射紫外光、加热、电子束等离子化放射线及微波放射线等非离子化放射线来进行。静电油墨组合物50的印刷可以通过使用了数码印刷机的静电印刷来进行。

[0109] 印刷面与第二基材20的一个面的利用粘接剂组合物进行的粘接可以通过层压进行。层压可以使用任意的装置进行。粘接剂组合物所含的环氧化合物及/或聚异氰酸酯还可以浸透至构成静电油墨层的静电油墨组合物50及底漆层40中，与静电油墨组合物50及底漆层40所含的成分发生交联反应。由此，可以获得各层的界面充分地粘结的层叠体300。

[0110] 在使用粘接剂组合物进行粘接的工序之前，还可以具有将构成上述双组分型粘接剂的第一组分与第二组分混合来制备粘接剂组合物的工序。通过使用这种双组分型粘接剂，可以顺畅地进行粘接剂组合物的制备及粘接操作。另外，由于可减少粘接剂组合物的混合状态的不均，因此可以提高层叠体300的可靠性。

[0111] 图2为表示使用上述层叠体所形成的包装袋的一实施方式的俯视图。包装袋100是将一对包装材料60、62粘贴而构成。作为包装材料60、62，可以使用上述层叠体300。即，包装袋100具备：将膜状的大致矩形的一对包装材料60、62的周边粘贴而成的密封部101；和通过密封部101形成于一对包装材料60、62之间的收容部102。即，包装袋100中侧端部、下端部及上端部被密封部101密封。包装袋100具备在被密封部101包围的非密封部（片材部）中收容被包装物（例如食品）的收容部102。此外，下端部的密封部101可以在将被包装物填充至收容部102中之后进行密封。

[0112] 包装材料60、62还可以具有层叠体300、在层叠体300的第一基材10或第二基材20的表面上具有密封胶层。此时，一对包装材料60、62按照密封胶层彼此相向的方式进行重叠。一对膜状的包装材料60、62在密封部101中也可以通过粘接剂粘接。还可以使构成包装材料60、62的层叠体300的第一基材10及第二基材20的任一者为内侧。

[0113] 构成包装袋100的一对包装材料60、62并非必须具备相同的层构成，例如一对包装材料60、62还可以由层构成相互不同的层叠体构成。

[0114] 包装袋100还可以具备开封机构120。开封机构具有：形成于侧端部的密封部101上的由V字状缺口形成的一对易开封加工部124；和成为将一对易开封加工部124之间切开的轨道的对开线121。对开线121可以使用激光形成。易开封加工部124不限于V字状的缺口，也可以是U字状或I字状等缺口，还可以是裂缝组。

[0115] 以下说明使用包装材料60、62制造包装袋100的顺序。将层叠体300切割成规定形状，获得一对包装材料60、62。使设置于包装材料60、62的一个面上的密封胶层彼此相向，将密封胶层彼此粘接。由此，在上端部及侧端部形成密封部101，形成被密封部101包围成“コ”字状的非密封部。如此，获得图3所示的仅上端部（或仅下端部）未被密封的包装袋110。包装袋在数个实施方式中，如图3所示也可不将一部分的周边密封。

[0116] 接着，从处于未密封状态的上端部（或下端部）填充被包装物。之后，在上端部（或

下端部)处将包装材料60、62彼此粘接,在上端部(或下端部)上也形成密封部101。如此,可以制造具备包装袋100和收容于其中的被包装物的包装体200。

[0117] 包装袋100及包装体200中,由于具备即便是在高温热水处理条件下也能够足够高地维持各层间的粘接强度的层叠体作为包装材料60、62,因此可以特别优选地用于用热水或微波炉加热的食品用。作为包装体200,可举出会被煮沸加热或微波炉加热的蒸煮包装体。

[0118] 以上说明了数个实施方式,但本公开不受上述实施方式的任何限定。例如,包装材料也可以是粘贴在PET瓶表面上的包装膜。另外,包装袋的形状不限于四边袋,例如还可以是二边袋、三边袋、合掌袋或自立袋。层叠体除了第一基材、底漆层、静电油墨层、粘接层及第二基材之外,还可以具备一个或多个任意的层。

[0119] 实施例

[0120] 参照实施例更为详细地说明本公开的内容,但本公开并不限于下述实施例。

[0121] (实施例1)

[0122] [粘接剂组合物及层叠体的制作]

[0123] 作为第一基材,准备聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET膜、厚度:12 μm)。在该PET膜的一个面上涂布水性底漆树脂(含有聚乙烯亚胺的树脂、Michelman公司制、商品名:DP050)形成底漆层。按照水性聚乙烯亚胺的涂布量达到0.10~0.18g/m²的方式进行涂布。

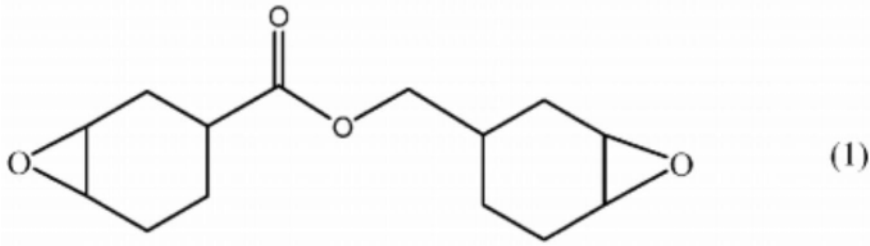
[0124] 使用数码印刷机(HP公司制,Indigo20000标签及封装用数码印刷机),在底漆层的表面上进行规定的印刷。将一次印刷的油墨覆盖率设为100%。作为静电油墨组合物,使用包含含有乙烯丙烯酸及乙烯甲基丙烯酸的共聚物的热塑性树脂的静电油墨组合物(HP Indigo电子油墨)。作为静电油墨组合物的颜色,如表1所示,使用白色(W)、黄色(Y)、品红色(M)、青色(C)。制作静电油墨组合物的颜色及油墨覆盖率不同的多个试样。各颜色的油墨覆盖率及其合计如表1所示。如表1所示,油墨覆盖率的合计量为200~500%。

[0125] 将作为主剂的脂肪族聚酯多醇(A)(三井化学株式会社制、商品名:TAKELAC A626)、聚异氰酸酯(B)(三井化学株式会社制、商品名:TAKENATE A50)及作为环氧化合物(C)的3',4'-环氧环己基甲基-3,4环氧环己烷羧化物、及作为溶剂的醋酸乙酯配合,制备固体成分浓度为36.5质量%的粘接剂组合物。该环氧化合物的结构如下述式(1)所示。各成分的质量基准的配合比如表1所示。表1的[(B)/(A)] \times 100栏中表示聚异氰酸酯相对于100质量份脂肪族聚酯多醇的配合量(质量份)。表1的[(C)/(A)] \times 100栏表示环氧化合物相对于100质量份脂肪族聚酯多醇的配合量(质量份)。表1的“环氧基/异氰酸酯基”栏表示环氧化合物(C)所含的环氧基与聚异氰酸酯(B)所含的异氰酸酯基的摩尔比。

[0126] 对于印刷有静电油墨组合物的印刷面,使用干式层压装置,涂布如上制备的粘接剂组合物而形成粘接层。粘接剂组合物的涂布量为4.0g/m²。

[0127] 【化学式编号2】

[0128]



(1)

[0129] 作为第二基材,准备依次具有铝箔(东洋铝株式会社制、厚度:7 μm)、尼龙膜及未拉伸聚丙烯膜的基材膜。使用上述干式层压装置,按照粘接层与铝箔相接触的方式,将基材膜粘贴在粘接层上而获得层叠体。养护时间(老化)为40 $^{\circ}\text{C}$ 下2天。如此制造了层叠膜(层叠体)。

[0130] [粘接强度(常温)的测定]

[0131] 根据JIS K 6854-1:1999,测定所制作的层叠体的粘接强度。具体地说,将所制作的层叠体剪切成15mm宽、作为测定样品。将测定样品端部的层间剥离之后,以角度:90 $^{\circ}$ 、拉伸速度:300mm/min及室温的条件使用拉伸试验机,测定层叠体的层间的剥离强度。将该剥离强度作为常温(20 $^{\circ}\text{C}$)下的粘接强度。测定结果如表1所示。

[0132] (实施例2~6)

[0133] 除了将粘接剂组合物的配合如表1及表2所示那样进行变更之外,与实施例1同样地制作层叠体,并进行粘接强度的测定。测定结果如表1及表2所示。

[0134] (实施例7)

[0135] 准备将由脂肪族聚酯多醇(A)(三井化学株式会社制、商品名:TAKELAC A626)所构成的第一组分、和由聚异氰酸酯(B)(三井化学株式会社制、商品名:TAKENATE A50)及环氧化合物(C)所构成的第二组分分别收容在容器内而得到的双组分型粘接剂。将第一组分与第二组分混合,制备表2所示配合的粘接剂组合物。除了使用该粘接剂组合物之外,与实施例1同样地制作层叠体,并进行粘接强度的测定。测定结果如表2所示。

[0136] (比较例1)

[0137] 除了在制备粘接剂组合物时不配合环氧化合物(C)以外,与实施例1同样地制作层叠体,并进行粘接强度的测定。测定结果如表2所示。

[0138] (比较例2)

[0139] 在印刷有静电油墨组合物的印刷面上涂布式(1)的环氧化合物而设置环氧涂覆层,在该环氧涂覆层上涂布比较例1的粘接剂组合物,除此之外,与实施例1同样地制作层叠体,并进行粘接强度的测定。环氧涂覆层的涂布量在表2所示的配合下为相当于0.53质量份的量。测定结果如表2所示。

[0140] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	
配合成分		配合比例 (质量份)					
脂肪族聚酯多醇 (A)		8	8	8	8	8	
聚异氰酸酯 (B)		1	1	1	1	1	
环氧化合物 (C)		0.28	0.58	0.78	1.2	1.6	
[(B)/(A)]×100		12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	
[(C)/(A)]×100		3.5	7.3	9.8	15.0	20.0	
环氧基/异氰酸酯基		0.8	1.8	2.4	3.6	4.8	
油墨覆盖率		粘接强度(N/15mm)					
	合计						
[0141]	Y100%+W200%	300%	1.2	1.6	1.8	2.7	3.0
	M100%+W200%	300%	0.8	1.0	1.2	1.8	2.9
	C100%+W200%	300%	1.3	1.5	1.6	2.8	2.6
	K100%+W200%	300%	0.8	1.2	1.3	2.5	2.5
	W200%	200%	1.7	1.8	2.6	2.5	2.7
	C100%+M100%+Y100%+W200%	500%	0.6	1.4	1.2	1.8	2.9
	C100%+M100%+W200%	400%	0.7	1.0	1.0	1.6	2.8
	Y100%+C100%+W200%	400%	1.2	1.2	1.4	2.3	3.5
	M100%+Y100%+W200%	400%	1.2	1.4	1.6	2.5	3.2

[0142] [表2,

		实施例6	实施例7	比较例1	比较例2	
配合成分		配合比例 (质量份)				
脂肪族聚酯多醇 (A)		8	8	8	8	
聚异氰酸酯 (B)		1	1.5	1	1	
环氧化合物 (C)		2.0	1.5	0	0	
[(B)/(A)]×100		12.5	18.8	12.5	12.5	
[(C)/(A)]×100		25.0	18.8	0.0	0.0	
环氧基/异氰酸酯基		6.1	3.0	0	0	
油墨覆盖率		粘接强度(N/15mm)				
	合计					
[0143]	Y100%+W200%	300%	2.5	3.1	1.1	3.2
	M100%+W200%	300%	1.8	2.7	0.5	3.6
	C100%+W200%	300%	2.5	2.4	0.8	3.8
	K100%+W200%	300%	2.5	2.5	0.8	3.4
	W200%	200%	2.5	2.9	1.2	3.3
	C100%+M100%+Y100%+W200%	500%	3.0	2.9	0.6	2.5
	C100%+M100%+W200%	400%	2.9	3.0	0.4	2.6
	Y100%+C100%+W200%	400%	3.6	3.2	0.8	2.7
	M100%+Y100%+W200%	400%	3.2	3.4	0.7	2.6

[0144] 如表1及表2所示确认了,通过配合环氧化合物,粘接强度较比较例1提高。此外,比较例2中,虽然获得了较高的粘接强度,但由于除了粘接层之外还形成环氧涂覆层,因此需要增加工序数。环氧涂覆层的固化(老化)需要2天,生产率降低。

[0145] 比较例1的层叠体中,在静电油墨层与底漆层的界面附近发生了剥离。比较例2的层叠体中,静电油墨层发生了凝聚破坏。另一方面,实施例1~7的层叠体中,静电油墨层与粘接层的界面处发生了剥离、静电油墨层的凝聚破坏未观察到。这说明静电油墨层的凝聚

力有所提高。此外,实施例1~7中的聚异氰酸酯(B)所含的异氰酸酯基与脂肪族聚酯多醇(A)的羟基的摩尔比为0.5~10的范围内。

[0146] 接着,进行实施例5与比较例2的层叠体的热粘接强度、密封强度及热水粘接强度的测定。测定中使用油墨覆盖率的合计为500%者、200%者。测定顺序的详细情况如下。

[0147] [蒸煮(120℃)后的粘接强度的测定]

[0148] 使用层叠体制作三边袋,在三边袋中封入水。之后,使用蒸煮处理装置(日阪制作所制)实施蒸煮热处理(120℃×30分钟)。蒸煮热处理后,剪切为15mm宽,采集层叠体样品,测定油墨层与接触于油墨层的层的层间强度。将所测得的剥离强度示于表3的“120℃×30分钟”栏。此外,表3中还一并示出了热处理前的常温下的粘接强度。

[0149] [蒸煮(130℃)后的粘接强度的测定]

[0150] 使用层叠体制作三边袋,在三边袋中封入水。之后,使用蒸煮处理装置(日阪制作所制)实施蒸煮热处理(130℃×30分钟)。蒸煮热处理后,剪切为15mm宽,采集层叠体样品,测定静电油墨层与接触于静电油墨层的层的层间强度。将所测得的剥离强度示于表3的“130℃×30分钟”栏。

[0151] [密封强度(热处理前)的测定]

[0152] 在180℃、0.2MPa及1秒钟的条件下,按照未拉伸聚丙烯膜彼此重叠的方式对实施例5的一对层叠体进行热封。由此,使未拉伸聚丙烯膜彼此热熔融粘合,制作15mm宽的测定样品。根据JIS K 7127:1999,测定所制作的测定样品的密封强度。测定为以剥离角度:90°、拉伸速度:300mm/min及常温(20℃)的条件使用拉伸试验机,测定热封间的剥离强度。将该剥离强度作为“热处理前”的密封强度。测定结果如表3所示。使用比较例2的层叠体,制作同样的测定样品,进行同样的测定。测定结果如表3所示。

[0153] [密封强度(煮沸后)的测定]

[0154] 将上述“密封强度(热处理前)的测定”中制作的测定样品在100℃水中加热30分钟。之后,利用与上述“密封强度(热处理前)的测定”相同的顺序测定密封强度。测定结果如表3的“煮沸后”栏所示。

[0155] [蒸煮(120℃)后的密封强度的测定]

[0156] 进行上述“密封强度(热处理前)的测定”中制作的测定样品的蒸煮热处理(120℃×30分钟)。使用拉伸试验机,与“密封强度(热处理前)的测定”同样地测定剥离强度。测定结果如表3的“120℃×30分钟”栏所示。

[0157] [蒸煮(130℃)后的密封强度的测定]

[0158] 进行上述“密封强度(热处理前)的测定”中制作的测定样品的蒸煮热处理(130℃×30分钟)。使用拉伸试验机,与“密封强度(热处理前)的测定”同样地测定剥离强度。测定结果如表3的“130℃×30分钟”栏所示。

[0159] [热水粘接强度的测定]

[0160] 将剪切为15mm宽的层叠体的端部的层间剥离之后,以浸渍于90℃热水的状态使用拉伸试验机测定剥离强度。即,剥离角度:自由、拉伸速度:300mm/min。将该剥离强度作为热水粘接强度示于表3中。

[0161] [表3]

		实施例5		比较例2	
油墨覆盖率		200%	500%	200%	500%
[0162] 粘接强度 (N/15mm)	热处理前	3.1	2.9	3.5	2.5
	120°C × 30分钟	3.0	3.0	3.6	2.2
	130°C × 30分钟	3.3	3.3	3.4	2.1
密封强度	热处理前	53.0	53.0	51.0	52.0
	煮沸后	44.0	51.0	22.0	35.0
	120°C × 30分钟	55.0	54.0	52.0	53.0
	130°C × 30分钟	52.0	54.0	53.0	54.0
热水粘接强度 (N/15mm)	90°C	1.0	1.1	<0.1	<0.1

[0163] 如表3所示确认了,无论有无热处理,密封强度均是实施例5较比较例2更优异。油墨覆盖率为500%时,特别是实施例5的粘接强度高于比较例2的粘接强度。另外,实施例5的密封强度在煮沸后也足够高,但比较例2的密封强度在煮沸后大幅度地降低。

[0164] (实施例8)

[0165] [粘接剂组合物及层叠体的制作]

[0166] 作为第一基材,准备聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(PET膜、厚度:12 μ m)。在该PET膜的一个面上涂布水性底漆树脂(含有聚乙烯亚胺的树脂、Michelman公司制、商品名:DP050),形成底漆层。按照水性聚乙烯亚胺的涂布量达到0.10~0.18g/m²的方式进行涂布。

[0167] 使用HP Indigo公司制的印刷机(商品名:Indigo 2000),在底漆层的表面进行规定的印刷。作为静电油墨组合物,使用包含含有乙烯丙烯酸及乙烯甲基丙烯酸的共聚物的热塑性树脂的静电油墨组合物(HP Indigo电子油墨)。作为静电油墨组合物的颜色,使用白色(W)、黄色(Y)、品红色(M)、青色(C)。作为油墨覆盖率,制备W200%者和C100%+M100%+Y100%+W200%者。表4中,将前者作为“油墨覆盖率(1)”、将后者作为“油墨覆盖率(2)”。如此,制作静电油墨组合物的油墨覆盖率不同的2种试样。

[0168] 制备与实施例5相同的粘接剂组合物。在印刷有静电油墨组合物的印刷面上,利用手动层压机涂布如上制备的粘接剂组合物,形成粘接层。粘接剂组合物的涂布量为4.0g/m²。

[0169] 作为第二基材,准备依次具有尼龙膜及未拉伸聚丙烯膜的基材膜。按照粘接层与尼龙膜接触的方式,将基材膜粘贴在粘接层上而获得层叠体。养护时间(老化)为40°C × 2天。

[0170] 利用与上述顺序相同的顺序测定如此获得的层叠体的粘接强度(室温)、热粘接强度(120°C)、密封强度(热处理前)及密封强度(煮沸后)。测定结果如表4所示。

[0171] (实施例9~12)

[0172] 制备粘接剂组合物时,除了将聚异氰酸酯(B)的配合量如表4所示地进行改变之外,与实施例8同样地制作层叠体。与实施例8同样地评价所制作的层叠体。评价结果如表4所示。

[0173] (比较例3)

[0174] 不使用干式层压装置、而是利用手动层压机实施对印刷有静电油墨组合物的印刷面的层压,除此之外,与比较例1同样地制作层叠体。静电油墨组合物的颜色及油墨覆盖率如表4所示。将所制作的层叠体与实施例8同样地进行评价。评价结果如表4所示。

[0175] [表4]

[0176]

		实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例3
配合成分		配合比例(质量份)					
脂肪族聚酯多醇(A)		8	8	8	8	8	8
聚异氰酸酯(B)		1.0	1.2	1.5	2.0	3.0	1.0
环氧化合物(C)		1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	0.0
[(B)/(A)]×100		12.5	15.0	18.8	25.0	37.5	12.5
[(C)/(A)]×100		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	0.0
环氧基/异氰酸酯基		4.8	4.0	3.2	2.4	1.6	0.0
粘接强度(热处理前) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	0.4	0.3	0.4	0.5	0.5	0.3
	油墨覆盖率(2)	0.2	0.5	0.5	0.8	0.6	0.1
热粘接强度(120°C) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	0.2	0.1	0.2	0.9	0.2	0.0
	油墨覆盖率(2)	0.2	0.1	0.3	0.5	0.3	0.0
密封强度(热处理前) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	41.0	42.0	45.0	47.0	46.0	30.0
	油墨覆盖率(2)	43.0	42.0	46.0	49.0	48.0	31.0
密封强度(煮沸后) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	38.0	40.0	42.0	44.0	45.0	26.0
	油墨覆盖率(2)	40.0	39.0	45.0	47.0	42.0	24.0

[0177] 如表4所示确认了,在各实施例中,即便是在高温热水处理条件下也获得了较高的粘接强度及密封强度。另外确认了,通过调整相对于脂肪族聚酯多醇(A)的聚异氰酸酯(B)的配合比例,可以充分地提高热粘接强度(120°C)以及密封强度(热处理前及煮沸后)。另一方面确认了,在未使用环氧化合物(C)的比较例3中,当暴露于高温热水处理条件下时,粘接强度及密封强度大幅度地降低。此外,实施例8~12的聚异氰酸酯(B)所含的异氰酸酯基与脂肪族聚酯多醇(A)所含的羟基的摩尔比为0.5~10的范围内。

[0178] (实施例13~17)

[0179] 将脂肪族聚酯多醇(A1)(三井化学株式会社制、TAKELAC A525)、聚异氰酸酯(B1)(三井化学株式会社制、TAKENATE A52)及作为环氧化合物(C)的3',4'-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧化物配合,制备粘接剂组合物。配合比例如表5所示。除了使用这种粘接剂组合物以外,与实施例8~实施例12同样地制作层叠体并进行评价。评价结果如表5所示。

[0180] (比较例4)

[0181] 将作为多醇的脂肪族聚酯多醇(A1)(三井化学株式会社制、TAKELAC A525)及聚异氰酸酯(B1)(三井化学株式会社制、TAKENATE A52)配合,制备粘接剂组合物。配合比例如表5所示。除了使用这种粘接剂组合物以外,与比较例3同样地制作层叠体并进行评价。评价结果如表5所示。

[0182] [表5]

		实施例13	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	比较例4
配合成分		配合比例 (质量份)					
脂肪族聚酯多醇 (A)		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
聚异氰酸酯 (B1)		1.0	1.0	1.8	2.0	3.0	1.0
环氧化合物 (C)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.0
[(B1)/(A1)]×100		11.1	11.1	20.0	22.2	33.3	11.1
[(C)/(A1)]×100		18.9	18.9	18.9	18.9	18.9	0.0
环氧基/异氰酸酯基		8.4	8.4	4.7	4.2	2.8	0.0
[0183] 粘接强度(热处理前) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.6	0.2
	油墨覆盖率(2)	0.2	0.3	0.5	0.4	0.5	0.1
热粘接强度(120℃) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	0.0
	油墨覆盖率(2)	0.3	0.2	0.2	0.3	0.4	0.0
密封强度(热处理前) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	40.0	43.0	42.0	43.0	46.0	30.0
	油墨覆盖率(2)	39.0	40.0	39.0	40.0	47.0	32.0
密封强度(煮沸后) [N/15mm]	油墨覆盖率(1)	35.0	41.0	41.0	38.0	42.0	26.0
	油墨覆盖率(2)	36.0	40.0	40.0	39.0	44.0	24.0

[0184] 如表5所示确认了,在改变了脂肪族聚酯多醇与聚异氰酸酯的组合时,在各实施例中获得了较高的粘接强度及密封强度。另外确认了,通过调整相对于脂肪族聚酯多醇(A1)的聚异氰酸酯(B1)的配合比例,可以充分地提高热粘接强度(120℃)以及密封强度(热处理前及煮沸后)。另一方面确认了,在未使用环氧化合物(C)的比较例4中,当暴露于高温热水处理条件下时,粘接强度及密封强度大幅度地降低。此外,实施例13~17的聚异氰酸酯(B1)所含的异氰酸酯基与脂肪族聚酯多醇(A1)所含的羟基的摩尔比为0.5~10的范围内。

[0185] [稳定性的评价]

[0186] (实施例18)

[0187] 利用以下顺序评价配合有实施例7中使用的脂肪族聚酯多醇(A)、聚异氰酸酯(B)及环氧化合物(C)时的稳定性。首先,准备以下2种混合物。

[0188] 混合物a:聚异氰酸酯(42.9质量%)+环氧化合物(57.1质量%)

[0189] 混合物b:脂肪族聚酯多醇(76.1质量%)+环氧化合物(23.9质量%)

[0190] 将聚异氰酸酯与环氧化合物混合后,在50℃下进行保管。将保管1个月的样品作为混合物a(1),将保管2个月的样品作为混合物a(2)。将脂肪族聚酯多醇与环氧化合物混合后,在50℃下进行保管。将保管1个月的样品作为混合物b(1),将保管2个月的样品作为混合物b(2)。

[0191] 在混合物a(1)及混合物a(2)中添加脂肪族聚酯多醇(A)之后立即放在40℃的干燥环境气体下(硅胶)。之后,利用FT-IR(透射法)研究NCO残留量的经时变化(0~100小时)。结果如图4所示。图4的横轴表示自添加脂肪族聚酯多醇(A)起的经过时间、纵轴将以刚刚配合后为基准(0)的NCO减少率作为NCO反应率示出。

[0192] 在保管后的混合物b(1)及混合物b(2)中添加聚异氰酸酯(B)后立即放在40℃的干燥环境气体下(硅胶)。之后,利用FT-IR(透射法)研究NCO残留量的经时变化(0~100小时)。结果如图4所示。图4的横轴表示自添加聚异氰酸酯(B)起的经过时间。图4中,作为对照,还一并示出了同时混合(A)、(B)及(C)这3个成分并测定自刚刚混合后的NCO残留量所获得的结果。在任一个混合物中,3个成分的混合比率均是(A)为64.6质量%、(B)为15.2质量%及(C)为20.2质量%。

[0193] 由图4所示的结果确认了,使用了混合物a的粘接剂组合物比使用了混合物b的粘

接剂组合物、更抑制了保管中的反应的进行、可以充分地维持反应活性。混合物a (1) 及混合物a (2) 的反应活性与刚刚同时混合 (A)、(B) 及 (C) 这3个成分后的粘接剂组合物是同等的。由此确认了,混合物a即便在长期间保存下也可维持良好的反应活性。

[0194] (实施例19)

[0195] 与实施例18同样地制备混合物a (1)、混合物a (2)、混合物b (1) 及混合物b (2)。将在混合物a (1) 及混合物a (2) 中添加脂肪族聚酯多醇 (A) 获得的粘接剂组合物以 $5\text{g}/\text{m}^2$ 涂布在未拉伸聚丙烯膜 (CPP膜) 上,重叠另外的CPP膜,将CPP膜彼此粘接。之后,放置在 40°C 的干燥环境气体下(硅胶),研究粘接强度的经时变化(0~50小时)。粘接强度以与实施例1的“粘接强度(常温)的测定”相同的顺序进行测定。测定结果如图5所示。图5的横轴表示自添加脂肪族聚酯多醇 (A) 起的经过时间。

[0196] 将在混合物b (1) 及混合物b (2) 中添加聚异氰酸酯 (B) 所获得的粘接剂组合物的粘接强度的经时变化也与混合物a (1) 及混合物a (2) 同样地测定。测定结果如图5所示。图5的横轴表示自添加聚异氰酸酯 (B) 起的经过时间。图5中作为对照还一并示出了同时混合 (A)、(B) 及 (C) 这3个成分、在混合后立刻将CPP膜彼此粘接所测定的粘接力的结果。任一种混合物的 (A)、(B) 及 (C) 的配合比率均是相同的。

[0197] 由图5所示的结果确认了,使用混合物a所获得的粘接剂组合物相比较于使用混合物b所获得的粘接剂组合物、可以维持更高的粘接强度。使用了混合物a (1) 及混合物a (2) 的粘接剂组合物的粘接强度的上升与刚刚同时混合 (A)、(B) 及 (C) 这3个成分后的粘接剂组合物是同等的。由此确认了,混合物a即便是长期间保存、也可维持良好的粘接性。

[0198] (实施例20)

[0199] 与实施例18同样地制备混合物a (1)、混合物a (2)、混合物b (1) 及混合物b (2)。利用以下顺序进行在混合物a (1) 及混合物a (2) 中添加脂肪族聚酯多醇 (A) 所获得的粘接剂组合物的使用时限试验。添加脂肪族聚酯多醇 (A) 之后,立即利用溶剂(醋酸乙酯)按照粘接剂组合物的浓度达到30质量%的方式进行稀释。使用B型旋转粘度计(转速:60rpm、转子:No.1)研究该稀释液(170g)的粘度的经时变化。测定在 24°C 的大气压下进行。一边每隔一定时间补充醋酸乙酯一边持续地进行测定。测定结果如图6所示。图6的横轴表示自开始粘度测定起的经过时间。

[0200] 将在混合物b (1) 及混合物b (2) 中添加聚异氰酸酯 (B) 所获得的粘接剂组合物的粘接强度的经时变化也与混合物a (1) 及混合物a (2) 同样地测定。测定结果如图6所示。图6中作为对照还示出了同时混合 (A)、(B) 及 (C) 这3个成分所制备的粘接剂组合物的测定结果。任一个混合物的 (A)、(B) 及 (C) 的配合比率均是相同的。

[0201] 由图6所示结果确认了,使用混合物a及混合物b所获得的粘接剂组合物的使用时限与同时混合 (A)、(B) 及 (C) 这3个成分所获得的粘接剂组合物是同等的。由此确认了,混合物a及混合物b即便是长期间保存也可维持良好的涂饰性。

[0202] [动态粘弹性的评价]

[0203] (实施例21)

[0204] 在实施例7和比较例1的粘接剂组合物中配合溶剂、将不挥发成分调整至40质量%,获得配合液。用刮片将该配合液以 $200\mu\text{m}$ 的厚度在脱模纸上制膜。在室温及氮气环境气体下干燥24小时,将溶剂除去后,在 60°C 下养护6日,制作固化膜(膜厚: $40\sim 50\mu\text{m}$)。将其

剪切为宽度5mm,制备长条状样品。使用市售的动态粘弹性测定装置(アイテック計測制御株式会社、装置名:DVA-200),测定长条状样品的动态粘弹性测定。测定以5°C/min的速度从-50°C升温,在以下的条件下进行。

[0205] 刻度间长度:2cm

[0206] 宽:0.485cm

[0207] 变形模式:拉伸

[0208] 静动比:1.4

[0209] 设定形变:0.16% ($>1.00 \times 10^8$ Pa)

[0210] 测定频率:10Hz

[0211] 图7为表示将实施例7的粘接剂组合物固化所获得的固化物的动态粘弹性测定结果的图表。图8为表示将比较例1的粘接剂组合物固化所获得的固化物的动态粘弹性测定结果的图表。比较例1的固化物的玻璃化转变温度为29.3°C。而实施例7的固化物的玻璃化转变温度为14.4°C。这表示通过含有环氧化合物、室温下的固化物的柔软性提高。本公开的粘接剂组合物不仅浸透至静电油墨层,而且通过柔软化而缓和伴随层压所产生的应力,可以提高粘接强度。

[0212] 产业上的可利用性

[0213] 根据本公开,可以提供即便是在高温热水处理条件下也能够足够高地维持各层间的粘接强度的层叠体及其制造方法。另外,可以提供对于获得这种层叠体有用的固化剂、粘接剂组合物、双组分型粘接剂及固化物。另外,可以提供通过具有这种层叠体而密封性优异的包装材料。另外,可以提供用密封性优异的包装材料包装而成的包装体。

[0214] 符号说明

[0215] 10第一基材、20第二基材、30粘接层、40底漆层、50静电油墨组合物、60、62包装材料、100,110包装袋、101密封部、102收容部、120开封机构、121对开线、124易开封加工部、200包装体、300层叠体。

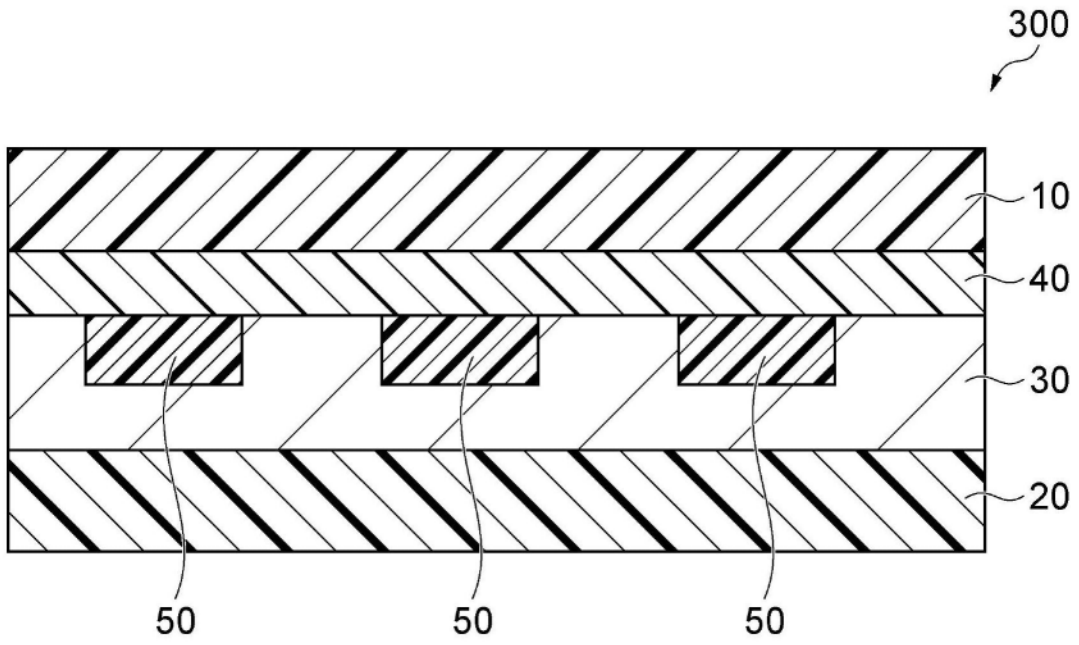


图1

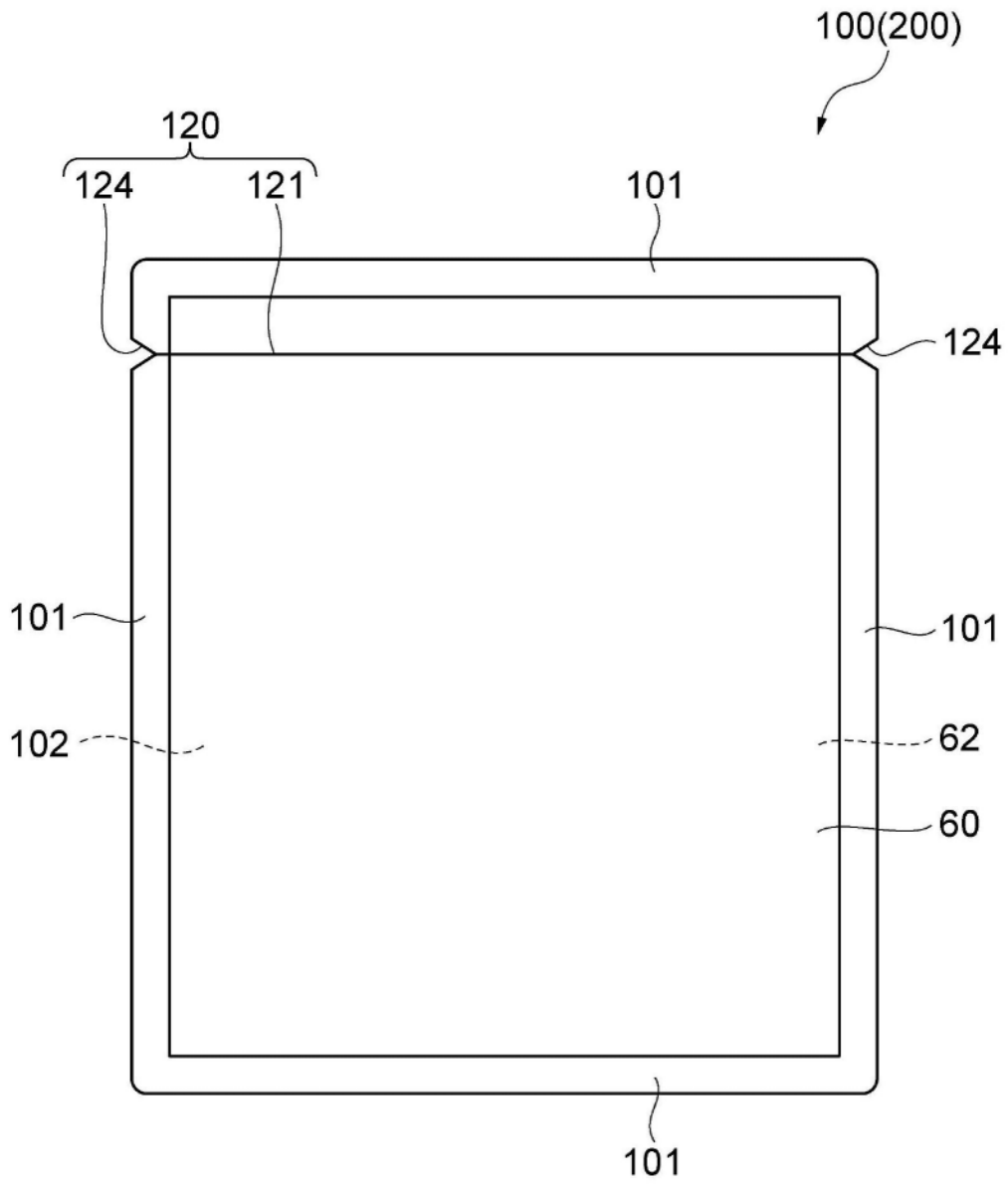


图2

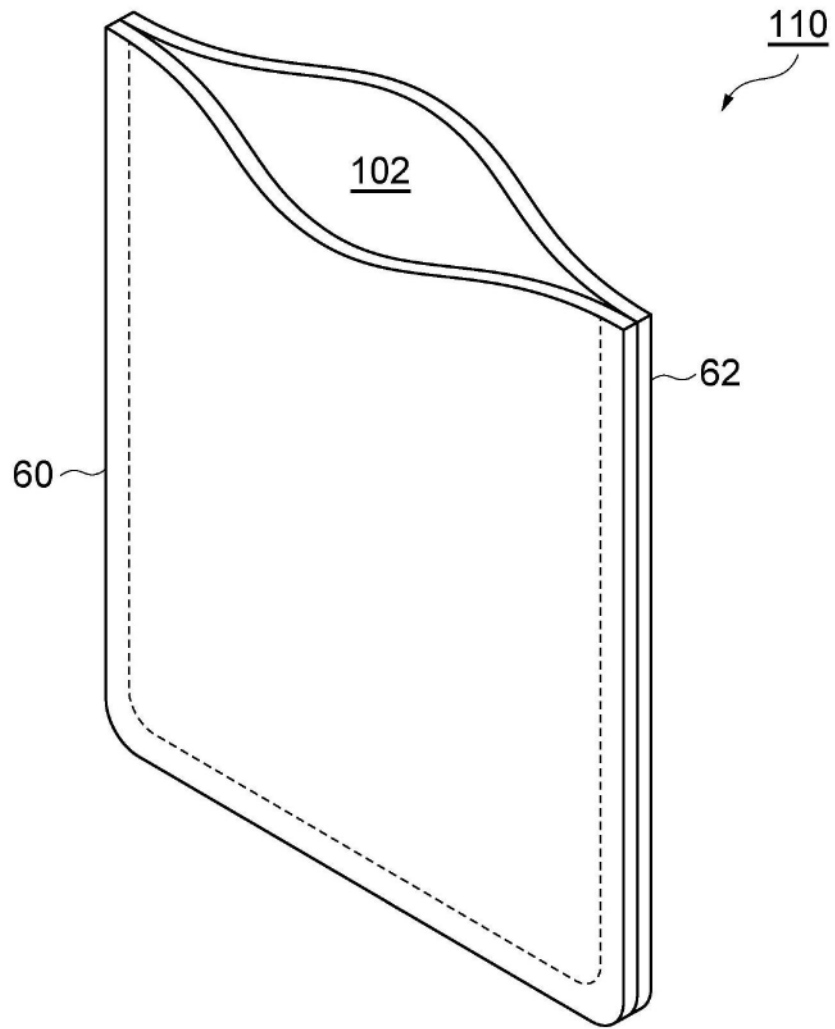


图3

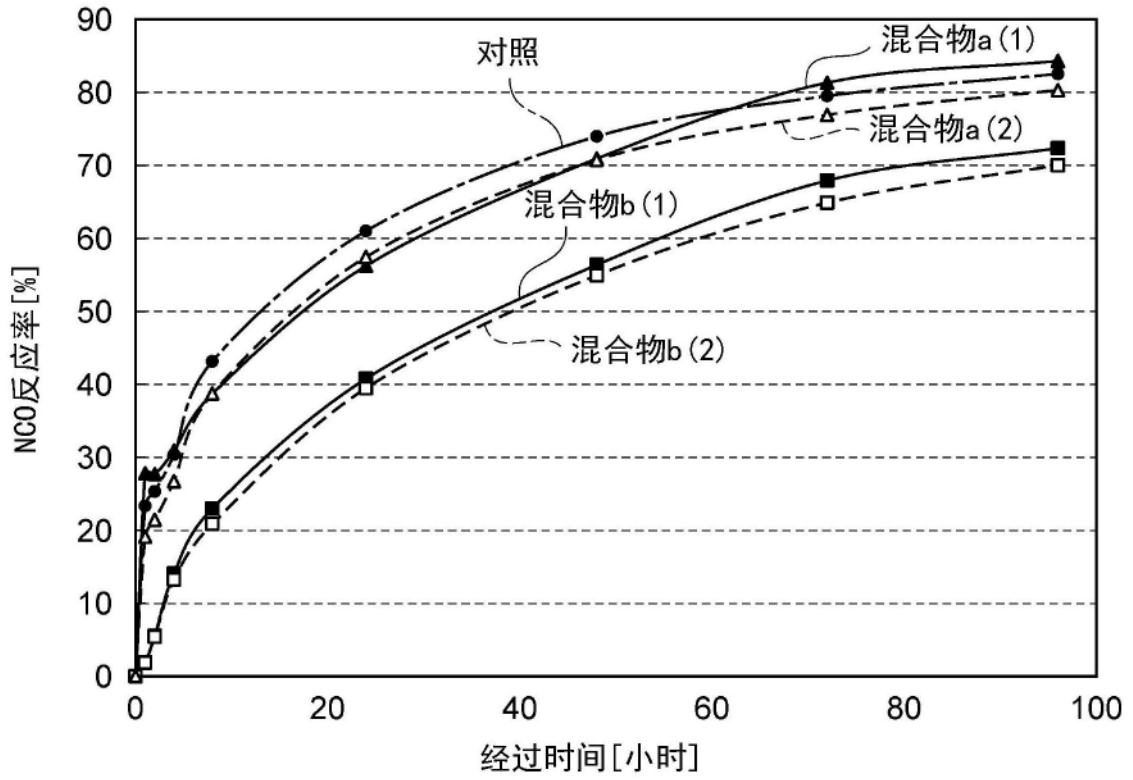


图4

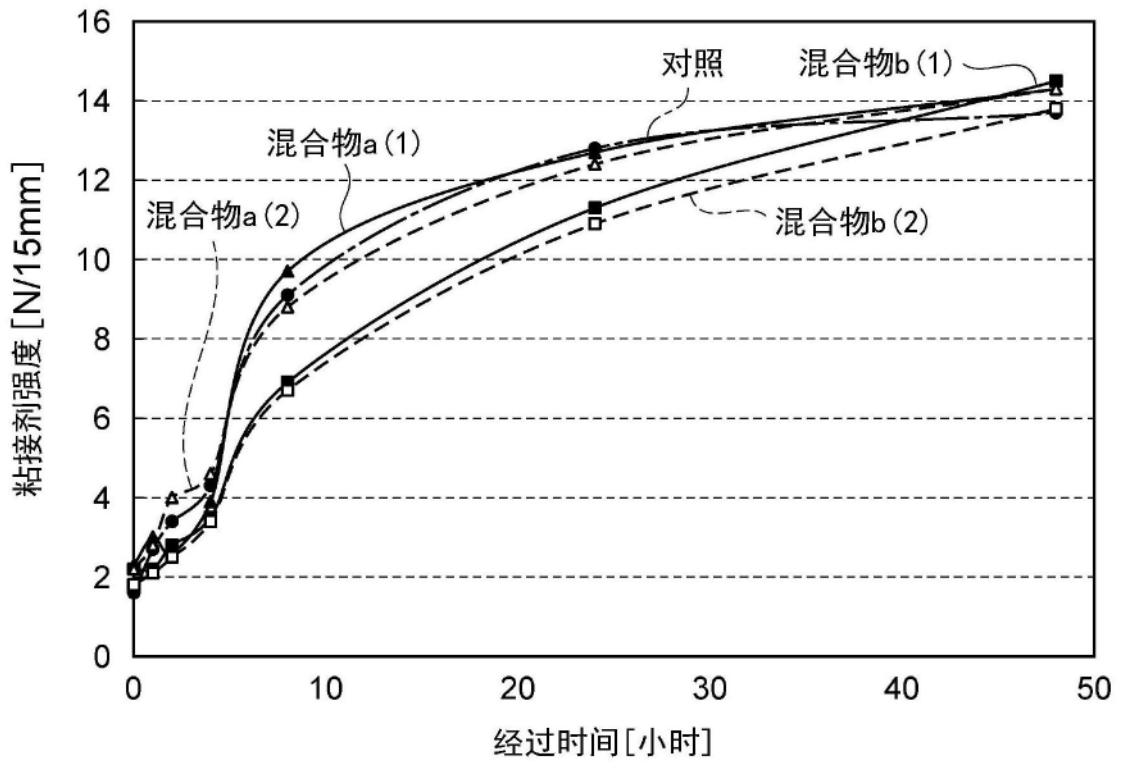


图5

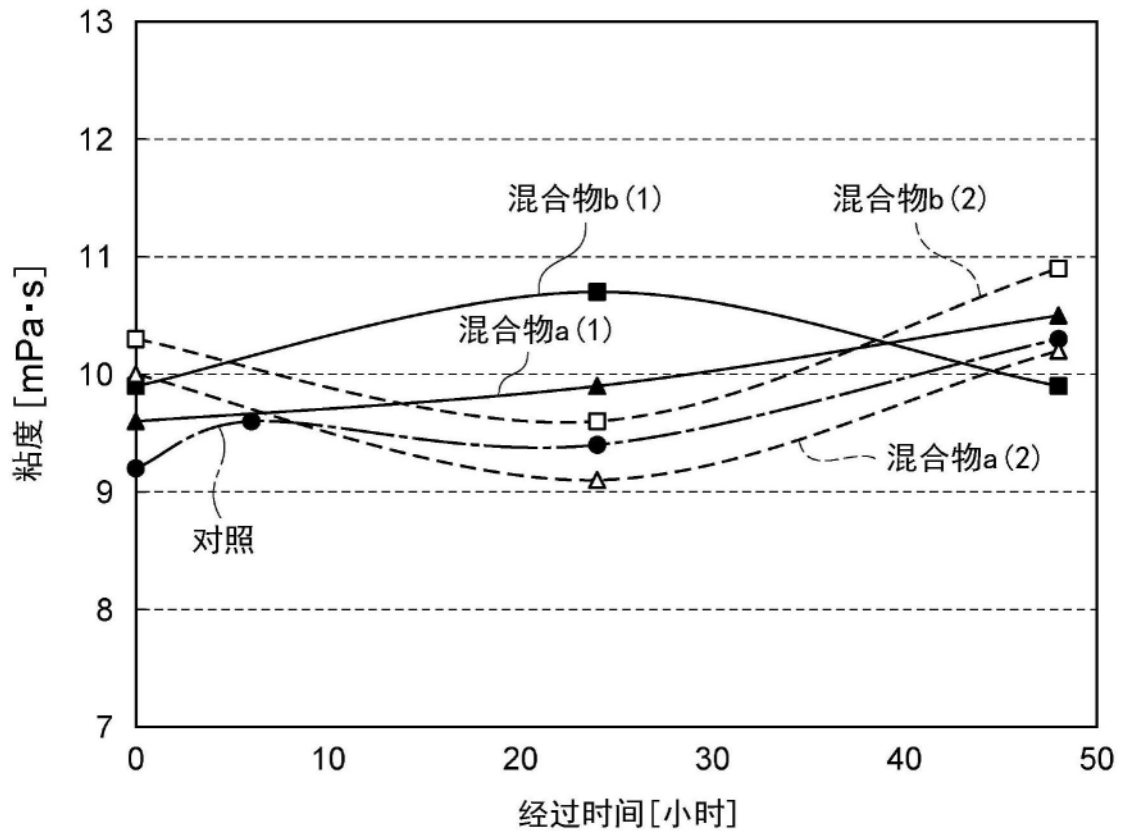


图6

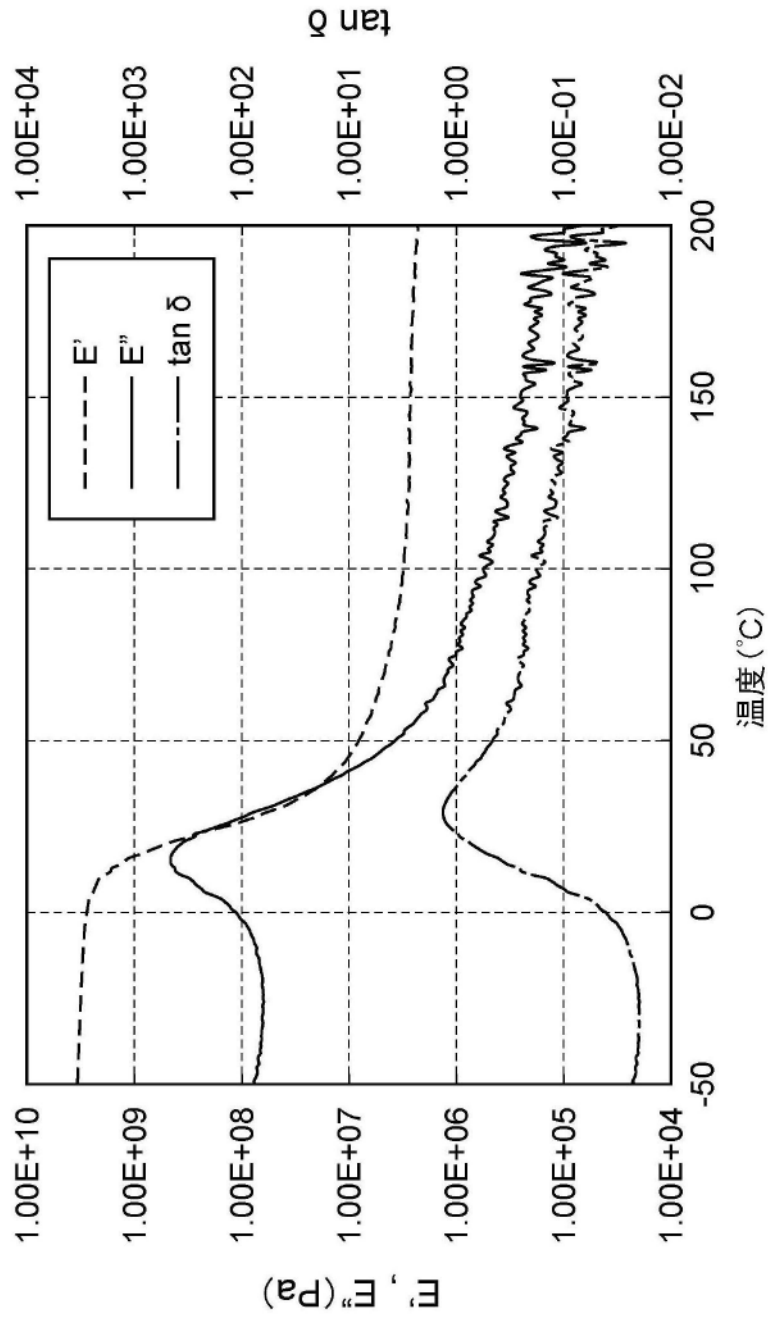


图7

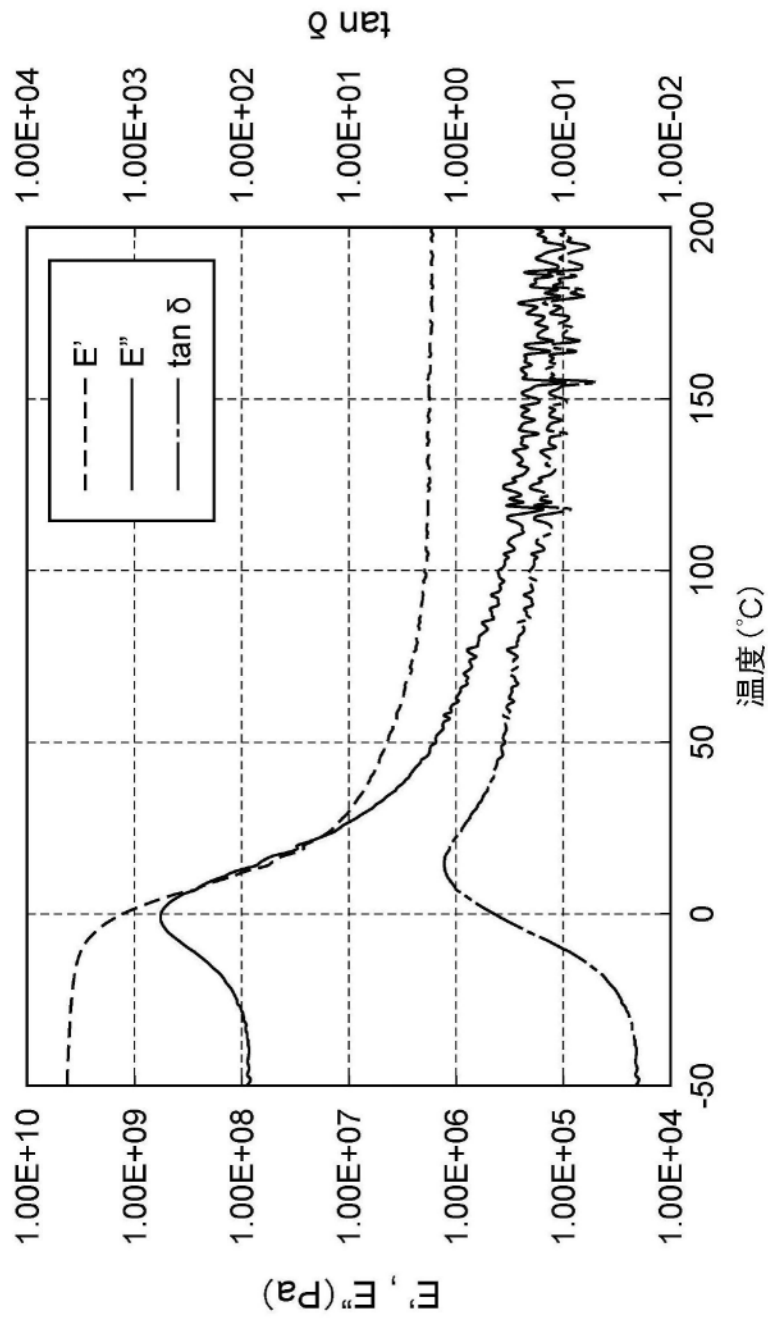


图8