

(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
2022年12月15日(15.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/259968 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 175/06 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) C09J 7/32 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/022590

(22) 国際出願日: 2022年6月3日(03.06.2022)

(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 2021-097987 2021年6月11日(11.06.2021) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI
CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057122 東京都
港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 下川 床 祥城 (SHIMOKAWATOKO,
Yoshiki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦5 8
0 番地 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
笹野 茂年 (SASANO, Shigetoshi); 〒2990265 千
葉県袖ヶ浦市長浦5 8 0 番地 3 2 三井化学
株式会社内 Chiba (JP). 寺田 英樹 (TERADA,
Hideki); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦5 8
0 番地 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
宮永 朋治 (MIYANAGA, Tomoharu); 〒8368610
福岡県大牟田市浅牟田町3 0 三井化学株式
会社内 Fukuoka (JP). 中島 烈士 (NAKAJIMA,
Tsuyoshi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦5 8
0 番地 3 2 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

(54) Title: ADHESIVE AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 接着剤および積層体

(A) :

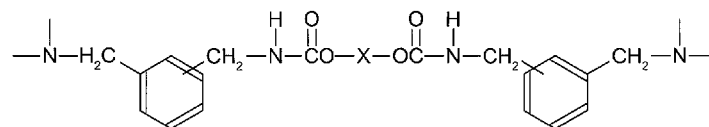
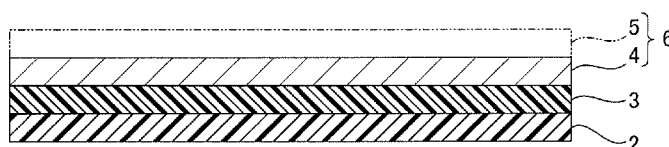


図1



(57) **Abstract:** An adhesive comprising an isocyanate-terminated prepolymer. The isocyanate-terminated prepolymer comprises a product of a reaction between a polyisocyanate component containing xylylene diisocyanate and a polyol component containing a polyester polyol and a low-molecular weight diol. The isocyanate-terminated prepolymer contains a skeleton represented by structural formula (A). The content of the skeleton represented by structural formula (A) is 40 mass% or more relative to the total amount of the isocyanate-terminated prepolymer. (In the formula, X represents a low-molecular weight diol residue.)

目 5 番 3 6 号 O N E S T 新大阪スクエア 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), ユーラシア (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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: イソシアネート基末端プレポリマーを含む接着剤である。イソシアネート基末端プレポリマーが、キシレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分との反応生成物を含む。イソシアネート基末端プレポリマーが、構造式(A)で示される骨格を含む。構造式(A)で示される骨格の含有割合が、イソシアネート基末端プレポリマーの総量に対して、40質量%以上である。(式中、Xは、低分子量ジオール残基を示す。)

明 細 書

発明の名称： 接着剤および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤および積層体に関する。

背景技術

[0002] 包装材料の分野において、プラスチックフィルムとガスバリア層とを積層した積層体が知られている。ガスバリア層としては、例えば、金属層および／または金属酸化物がプラスチックフィルムに蒸着されてなる金属蒸着層が、知られている。また、近年、ガスバリア層として、ポリウレタン層が提案されている。また、ポリウレタン層と金属蒸着層とを積層することも提案されている。

[0003] より具体的には、例えば、以下の積層体が知られている。すなわち、積層体は、フィルムとガスバリア層とを含む。ガスバリア層は、ガスバリア性ポリウレタン樹脂組成物の硬化物を含む。ガスバリア性ポリウレタン樹脂組成物は、A剤およびB剤を備える。A剤は、XDIのTMP付加体を含む。B剤は、エチレングリコールおよびエタノールを含む。

さらに、フィルムとして、金属蒸着層を備えるフィルムが使用されている（例えば、特許文献1（実施例13）参照。）。

[0004] 上記の積層体において、ガスバリア層は、優れたガスバリア性および密着力を有する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2021-24986号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、ガスバリア性ポリウレタン樹脂組成物には、さらに、塗布直後の密着力（初期タック）が要求される。

[0007] 本発明は、ガスバリア性および密着性に優れ、さらに、初期タックにも優れる接着剤および積層体である。

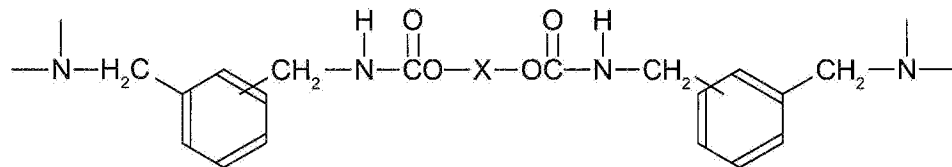
課題を解決するための手段

[0008] 本発明〔1〕は、イソシアネート基末端プレポリマーを含む接着剤であり、前記イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分との反応生成物を含み、前記イソシアネート基末端プレポリマーが、構造式（A）で示される骨格を含み、構造式（A）で示される骨格の含有割合が、前記イソシアネート基末端プレポリマーの総量に対して、40質量%以上である、接着剤を、含んでいる。

[0009] [化1]

化1

構造式（A）：



（式中、Xは、低分子量ジオール残基を示す。）

[0010] 本発明〔2〕は、前記低分子量ジオールが、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールを含む、上記〔1〕に記載の接着剤を、含んでいる。

[0011] 本発明〔3〕は、前記ポリエステルポリオールの数平均分子量が、400以上2000以下である、上記〔1〕または〔2〕に記載の接着剤を、含んでいる。

[0012] 本発明〔4〕は、湿気硬化型接着剤である、上記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の接着剤を、含んでいる。

[0013] 本発明〔5〕は、2液硬化型接着剤であり、前記イソシアネート基末端プ

レポリマーを含む第1液と、低分子量ポリオールを含む第2液とを含む、上記〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の接着剤を、含んでいる。

[0014] 本発明〔6〕は、前記2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、前記構造式（A）で示される骨格の含有割合が、50質量%以上である、上記〔5〕に記載の接着剤を、含んでいる。

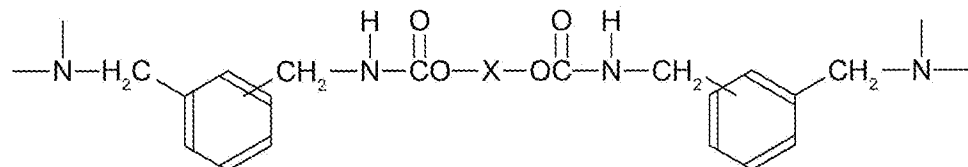
[0015] 本発明〔7〕は、基材と、前記基材の上に配置される接着剤層と、前記接着剤層の上に配置される無機薄膜とを備え、前記接着剤層が、上記〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載の接着剤の硬化物である、積層体を、含んでいる。

[0016] 本発明〔8〕は、2液硬化型接着剤であり、イソシアネート基末端プレポリマーを含む第1液と、低分子量ポリオールを含む第2液とを含み、前記イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分との反応生成物を含み、前記イソシアネート基末端プレポリマーが、構造式（A）で示される骨格を含み、前記2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、構造式（A）で示される骨格の含有割合が、50質量%以上である、接着剤を、含んでいる。

[化2]

化2

構造式（A）：



（式中、Xは、低分子量ジオール残基を示す。）

発明の効果

[0017] 本発明の接着剤は、イソシアネート基末端プレポリマーを含む。そして、

イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分との反応生成物を含む。そのため、本発明の接着剤は、初期タックに優れる。さらに、本発明の接着剤は、イソシアネート基末端プレポリマー中に、上記構造式（A）で示される骨格を、所定値以上の割合で含有する。そのため、本発明の接着剤は、ガスバリア性および密着性に優れる。

[0018] また、本発明の接着剤は、2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、上記構造式（A）で示される骨格を、所定値以上の割合で含有する。そのため、本発明の接着剤は、ガスバリア性および密着性に優れる。

[0019] 本発明の積層体は、上記の接着剤の硬化物である接着剤層を備えている。また、接着剤層の上に、無機薄膜が配置されている。そのため、本発明の積層体は、接着剤層の初期タック、ガスバリア性および密着性に優れる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、本発明の積層体の一実施形態としてのラミネートフィルムの概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の接着剤は、詳しくは後述するが、2液硬化型の接着剤であるか、または、湿気硬化型（1液硬化型）の接着剤である。接着剤は、必須成分として、イソシアネート基末端プレポリマーを含有する。

[0022] イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応生成物を含んでいる。好ましくは、イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との反応生成物である。

[0023] 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を含んでいる。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-XDI）、1，3-キシリレンジイソシアネート（m-XDI）、および、1，4-キシリレンジイソシアネート（p-XDI）

1) が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。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] また、キシリレンジイソシアネートは、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、変性体であってもよい。変性体としては、例えば、ウレトジオン変性体、イソシアヌレート変性体、イミノオキサジアジンジオン、ビウレット変性体、アロファネート変性体、ポリオール付加体、オキサジアジントリオン変性体、および、カルボジイミド変性体が挙げられる。

[0025] ポリイソシアネート成分は、任意成分として、その他のイソシアネートを含有できる。その他のイソシアネートは、キシリレンジイソシアネート以外のイソシアネートである。

[0026] その他の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、脂環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、芳香脂肪族ポリイソシアネート（キシリレンジイソシアネートを除く。）が挙げられる。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、ペンタメチレンジイソシアネート（PDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、1, 2-プロパンジイソシアネート、1, 2-ブタンジイソシアネート、2, 3-ブタンジイソシアネート、1, 3-ブタンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、および、2, 6-ジイソシアネートメチルカプロエートが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ノルボルネンジイソシアネート（NBDI）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（H₁₂MDI）、および、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（H₆XDI）が挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、トルイジンジイソシアネート（TODI）、パラフェニレンジイソシアネート、および、

ナフタレンジイソシアネート（NDI）が挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）が挙げられる。また、その他のポリイソシアネートは、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、上記した変性体であってもよい。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

[0027] ポリイソシアネート成分の総量に対して、その他のイソシアネートの含有割合は、例えば、50質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、10質量%以下、とりわけ好ましくは、0質量%である。また、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含有割合は、例えば、50質量%以上、好ましくは、70質量%以上、より好ましくは、90質量%以上、とりわけ好ましくは、100質量%である。すなわち、ポリイソシアネート成分は、とりわけ好ましくは、キシリレンジイソシアネートからなる。

[0028] ポリオール成分は、マクロポリオールおよび低分子量ポリオールを含む。好ましくは、ポリオール成分は、マクロポリオールおよび低分子量ポリオールからなる。

[0029] マクロポリオールは、分子中に水酸基を2つ以上有し、比較的高分子量の有機化合物である。比較的高分子量とは、数平均分子量が400以上であることを意味する。

[0030] マクロポリオールは、必須成分として、ポリエステルポリオールを含む。

[0031] ポリエステルポリオールとしては、例えば、多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。

[0032] 多価アルコールとしては、例えば、後述する低分子量ポリオールが挙げられる。より具体的には、多価アルコールとしては、後述する2価アルコール、後述する3価アルコール、および、後述する4価以上のアルコールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。初期タックの観点から、好ましくは、2価アルコールが挙げられ、より好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオールおよびネオ

ペンチルグリコールが挙げられ、初期タックの観点から、とりわけ好ましくは、ジエチレングリコール、ブタンジオールおよびネオペンチルグリコールが挙げられる。

[0033] 多塩基酸としては、例えば、飽和脂肪族ジカルボン酸、不飽和脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、その他のカルボン酸、酸無水物および酸ハライドが挙げられる。飽和脂肪族ジカルボン酸としては、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、アゼライン酸およびセバシン酸が挙げられる。不飽和脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸が挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、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およびナフタレンジカルボン酸が挙げられる。脂環族ジカルボン酸としては、例えば、ヘキサヒドロフタル酸が挙げられる。その他のカルボン酸としては、例えば、ダイマー酸、水添ダイマー酸、ヘット酸が挙げられる。酸無水物としては、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、無水アルキルコハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、および、無水トリメリット酸が挙げられる。酸ハライドとしては、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライドおよびセバシン酸ジクロライドが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。初期タックの観点から、好ましくは、飽和脂肪族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸が挙げられ、より好ましくは、アジピン酸およびイソフタル酸が挙げられる。

[0034] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、植物由来のポリエステルポリオールが挙げられる。植物由来のポリエステルポリオールは、具体的には、多価アルコールを開始剤として、ヒドロキシ基含有植物油脂肪酸のヒドロキシカルボン酸を、公知の条件下、縮合反応させて得られる。

[0035] また、ポリエステルポリオールとして、ラクトンベースポリエステルポリオールが挙げられる。ラクトンベースポリエステルポリオールは、例えば、

多価アルコールを開始剤としたラクトン類の開環重合により得られる。ラクトン類としては、例えば、 ϵ -カプロラクトンおよび γ -バレロラクトンが挙げられる。ラクトンベースポリエステルポリオールとして、より具体的には、ポリカプロラクトンポリオールおよびポリバレロラクトンポリオールが挙げられる。また、ポリエステルポリオールとして、ラクトンベースポリエステルポリオールに上記した2価アルコールを共重合したアルコール変性ラクトンベースポリエステルポリオールも挙げられる。

[0036] これらポリエステルポリオールは、単独使用または2種類以上併用できる。ポリエステルポリオールとして、好ましくは、多価アルコールと多塩基酸との重縮合物が挙げられる。

[0037] ポリエステルポリオールの数平均分子量は、例えば、400以上、好ましくは、500以上である。また、ポリエステルポリオールの数平均分子量は、例えば、20000以下、好ましくは、10000以下、より好ましくは、5000以下、さらに好ましくは、2000以下、さらに好ましくは、1000以下、とりわけ好ましくは、800以下である。ポリエステルポリオールの数平均分子量が上記範囲であれば、とりわけガスバリア性、密着性および初期タックにも優れる接着剤が得られる。

[0038] ポリエステルポリオールの平均水酸基数は、例えば、1.8以上、好ましくは、2以上である。また、ポリエステルポリオールの平均水酸基数は、例えば、4以下、好ましくは、3以下、より好ましくは、2.5以下である。

[0039] マクロポリオールは、任意成分として、その他のマクロポリオールを含むことができる。その他のマクロポリオールは、ポリエステルポリオール以外のマクロポリオールである。

[0040] その他のマクロポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、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およびビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用することができる。

- [0041] マクロポリオールは、その他のマクロポリオールの含有割合は、例えば、50質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、10質量%以下、とりわけ好ましくは、0質量%である。また、マクロポリオールの総量に対して、ポリエステルポリオールの含有割合は、例えば、50質量%以上、好ましくは、70質量%以上、より好ましくは、90質量%以上、とりわけ好ましくは、100質量%である。すなわち、マクロポリオールは、とりわけ好ましくは、ポリエステルポリオールからなる。
- [0042] マクロポリオールの数平均分子量は、ガスバリア性および初期タックの観点から、例えば、400以上、好ましくは、500以上である。また、マクロポリオールの数平均分子量は、例えば、20000以下、好ましくは、10000以下、より好ましくは、5000以下、さらに好ましくは、2000以下、さらに好ましくは、1000以下、とりわけ好ましくは、800以下である。
- [0043] マクロポリオールの平均水酸基数は、例えば、1.8以上、好ましくは、2以上である。また、マクロポリオールの平均水酸基数は、例えば、4以下、好ましくは、3以下、より好ましくは、2.5以下である。
- [0044] 低分子量ポリオールは、分子中に水酸基を2つ以上有し、比較的分子量の有機化合物である。比較的分子量とは、分子量が400未満であることを意味する。すなわち、低分子量ポリオールの分子量は、400未満、好ましくは、300以下、より好ましくは、150以下である。また、低分子量ポリオールの分子量は、通常、40以上である。
- [0045] イソシアネート基末端プレポリマーに、後述する特定骨格（構造式（A））を含有させ、優れたガスバリア性および接着強度を得るために、低分子量ポリオールは、必須成分として、低分子量ジオールを含有する。すなわち、イソシアネート基末端プレポリマーの原料としてのポリオール成分は、低分子量ポリオールとして、低分子量ジオールを含有する。
- [0046] 低分子量ポリオールは、好ましくは、低分子量ジオールからなる。低分子量ジオールとしては、例えば、2価アルコールが挙げられる。2価アルコー

ルとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、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、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびジプロピレングリコールが挙げられる。また、2価アルコールとしては、数平均分子量が400以下になるように、2価アルコールに対してアルキレンオキサイドを付加重合した重合物も挙げられる。

[0047] これら低分子量ジオールは、単独使用または2種類以上併用できる。低分子量ジオールは、好ましくは、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および／またはジプロピレングリコールを含み、より好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールを含み、さらに好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールからなり、とりわけ好ましくは、エチレングリコールおよびジエチレングリコールからなる。

[0048] 低分子量ポリオールは、任意成分として、3価以上の低分子量ポリオールを含むことができる。3価以上の低分子量ポリオールとしては、例えば、3価アルコールおよび4価以上のアルコールが挙げられる。3価アルコールとしては、例えば、グリセリンおよびトリメチロールプロパンが挙げられる。また、3価アルコールとしては、数平均分子量が400以下になるように、3価アルコールに対してアルキレンオキサイドを付加重合した重合物も挙げられる。4価以上のアルコールとしては、例えば、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、および、ジペンタエリスリトールが挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。

[0049] 低分子量ポリオールの総量に対して、3価以上の低分子量ポリオールの含有割合は、例えば、50質量%以下、好ましくは、30質量%以下、より好ましくは、10質量%以下、とりわけ好ましくは、0質量%である。また、低分子量ポリオールの総量に対して、低分子量ジオールの含有割合は、例えば、50質量%以上、好ましくは、70質量%以上、より好ましくは、90

質量%以上、とりわけ好ましくは、100質量%である。すなわち、低分子量ポリオールは、とりわけ好ましくは、低分子量ジオールからなる。

[0050] ポリオール成分において、マクロポリオールの含有割合、および、低分子量ポリオールとの含有割合は、イソシアネート基末端プレポリマー中において、後述する特定骨格（構造式（A））の比率が所定範囲となるように、適宜設定される。

[0051] 例えば、ポリオール成分の総量に対して、マクロポリオールが、例えば、50質量%以上、好ましくは、60質量%以上である。また、マクロポリオールが、例えば、90質量%以下、好ましくは、80質量%以下である。また、低分子量ポリオールが、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上である。また、低分子量ポリオールが、例えば、50質量%以下、好ましくは、40質量%以下である。

[0052] イソシアネート基末端プレポリマーは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、所定の当量比でウレタン化反応させることにより得られる。

[0053] より具体的には、ポリオール成分中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、1を超過し、例えば、1.1以上、好ましくは、1.5以上、さらに好ましくは、2.0以上であり、例えば、15.0以下、好ましくは、10.0以下、さらに好ましくは、8.0以下である。

[0054] ウレタン化反応において、反応温度は、例えば、20℃以上、好ましくは、50℃以上であり、例えば、150℃以下、好ましくは、120℃以下である。また、反応時間が、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上であり、例えば、18時間以下、好ましくは、10時間以下である。

[0055] また、ウレタン化反応では、必要により、有機溶媒を配合できる。有機溶剤としては、例えば、ケトン類、ニトリル類、アルキルエステル類、脂肪族炭化水素類、脂環族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エーテル類、グリコールエーテルエステル類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、および、極性非プロトン類が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。な

お、有機溶剤の配合量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0056] また、上記の重合反応では、必要に応じて、ウレタン化触媒を配合できる。ウレタン化触媒としては、例えば、アミン類、有機金属化合物、および、カリウム塩が挙げられる。

これらは、単独使用または2種類以上併用できる。なお、ウレタン化触媒の配合量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0057] そして、イソシアネート基含有率が所定値に到達するまで、上記成分を反応させる。これにより、イソシアネート基末端プレポリマーが得られる。

[0058] イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基含有率は、例えば、5.0質量%以上、より好ましくは、10.0質量%以上、より好ましくは、15.0質量%以上、例えば、30.0質量%以下、好ましくは、25.0質量%以下である。なお、イソシアネート基含有率は、ジ-*n*-ブチルアミンによる滴定法、および、FT-IR分析によって求めることができる。

[0059] なお、上記した反応の後、未反応のポリイソシアネート成分を、公知の除去方法で除去できる。除去方法としては、例えば、蒸留および抽出が挙げられる。

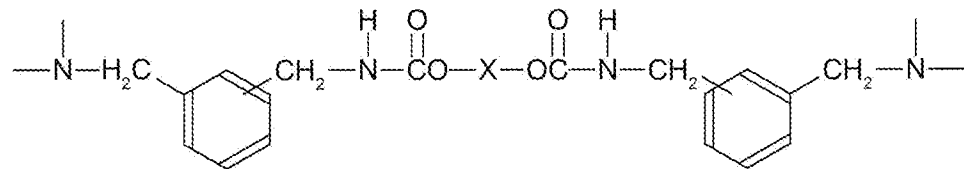
[0060] また、イソシアネート基末端プレポリマーは、上記した有機溶剤の溶液として調製できる。その場合、溶液の固形分濃度は、目的および用途に応じて、適宜設定される。また、必要に応じて、上記の除去方法により、有機溶剤を除去してもよい。

[0061] 上記の方法において、イソシアネート基末端プレポリマーの原料であるポリイソシアネート成分が、キシリレンジイソシアネートを含み、かつ、イソシアネート基末端プレポリマーの原料であるポリオール成分が、2価アルコールを含んでいる場合、イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートおよび2価アルコールにより形成されるウレタン骨格を含む。より具体的には、イソシアネート基末端プレポリマーは、下記構造式（A）で示される骨格を含んでいる。

[0062] [化3]

化3

構造式 (A) :



(式中、Xは、低分子量ジオール残基を示す。)

[0063] 構造式 (A) において、Xは、低分子量ジオール残基を示す。より具体的には、Xは、イソシアネート基末端プレポリマーの原料としての低分子量ポリオールに含まれる低分子量ジオールの残基を含む。好ましくは、上記のイソシアネート基末端プレポリマーは、構造式 (A) で示される骨格を、所定量以上の割合で含有する。

[0064] より具体的には、イソシアネート基末端プレポリマーの総量に対して、構造式 (A) で示される骨格の含有割合は、40質量%以上であり、ガスバリア性の観点から、好ましくは、45質量%以上、より好ましくは、50質量%以上である。また、イソシアネート基末端プレポリマーの総量に対して、構造式 (A) で示される骨格の含有割合は、初期タックおよび密着性の観点から、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下である。

[0065] なお、構造式 (A) で示される骨格の含有割合は、上記のイソシアネート基末端プレポリマーの原料の仕込み量および収率に基づいて、算出できる。

[0066] イソシアネート基末端プレポリマーにおいて、上記構造式 (A) で示される骨格の含有割合が所定量以上であれば、ガスバリア性および密着性に優れ、さらに、初期タックにも優れる接着剤が得られる。

[0067] 接着剤として、より具体的には、湿気硬化型の接着剤（以下、湿気硬化型接着剤）、および、2液硬化型の接着剤（以下、2液硬化型接着剤）が挙げられる。

- [0068] 接着剤が湿気硬化型接着剤（１液硬化型接着剤）である場合、その接着剤は、イソシアネート基末端プレポリマーを含む１剤（１液）のみからなる。
- [0069] より具体的には、湿気硬化型接着剤は、必須成分として、上記の構造式（Ａ）で示される骨格を有するイソシアネート基末端プレポリマーを、含有する。
- [0070] また、湿気硬化型接着剤は、任意成分として、添加剤を含有できる。添加剤としては、例えば、リン酸、リン酸誘導体、シランカップリング剤、消泡剤、エポキシ樹脂、触媒、塗工性改良剤、レベリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、界面活性剤、顔料、充填剤、有機微粒子、無機微粒子、および、防黴剤が挙げられる。添加剤の配合割合は、目的および用途により適宜決定される。
- [0071] さらに、湿気硬化型接着剤は、任意成分として、上記の有機溶剤を含有できる。すなわち、湿気硬化型接着剤は、溶剤系接着剤であってもよい。なお、有機溶剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。また、湿気硬化型接着剤は、有機溶剤を含有していなくともよい。すなわち、湿気硬化型接着剤は、無溶剤系接着剤であってもよい。
- [0072] 湿気硬化型接着剤は、例えば、湿気により硬化する。すなわち、イソシアネート基末端プレポリマーの分子末端のイソシアネート基が、湿気と反応し、硬化する。湿気とは、例えば、大気中の水、および、アミン蒸気が挙げられる。
- [0073] このような湿気硬化型接着剤は、上記の構造式（Ａ）で示される骨格を有するイソシアネート基末端プレポリマーを含有する。そのため、湿気により湿気硬化型接着剤が硬化した硬化物は、上記構造式（Ａ）で示される骨格を含む。
- [0074] 湿気硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、構造式（Ａ）で示される骨格の含有割合は、例えば、４０質量％以上であり、ガスバリア性の観点から、好ましくは、４５質量％以上、より好ましくは、５０質量％以上である。また、湿気硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、構造式（Ａ）で示される骨

格の含有割合は、初期タックおよび密着性の観点から、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下である。

[0075] なお、構造式(A)で示される骨格の含有割合は、上記の湿気硬化型接着剤の原料の仕込みおよび収率に基づいて、算出できる。

[0076] このような湿気硬化型接着剤において、イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分との反応生成物を含み、イソシアネート基末端プレポリマー中に、上記構造式(A)で示される骨格を、所定量以上の割合で含有する。そのため、湿気硬化型接着剤は、初期タック、ガスバリア性および密着性に優れる。とりわけ、上記の湿気硬化型接着剤は、後述する無機薄膜に密着することにより、優れたガスバリア性を発現できる。

[0077] また、接着剤が、2液硬化型接着剤である場合、その接着剤は、第1液および第2液を独立して備える樹脂キットである。第1液および第2液は、セットとして準備され、使用時に配合される。

[0078] 2液硬化型接着剤において、第1液は、必須成分として、上記のイソシアネート基末端プレポリマーを含む。上記イソシアネート基末端プレポリマーの含有割合は、第1液の総量に対して、例えば、80質量%以上、好ましくは、90質量%以上である。また、第1液は、必要に応じて、添加剤および有機溶剤を含有できる。換言すると、第1液は、好ましくは、上記のイソシアネート基末端プレポリマー、必要により配合される添加剤、および、必要により配合される有機溶剤からなる。

[0079] 2液硬化型接着剤において、第2液は、例えば、上記の低分子量ポリオールを含み、好ましくは、上記の低分子量ジオールを含む。

[0080] 第2液において、低分子量ジオールは、好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコールおよび／またはジプロピレングリコールを含み、より好ましくは、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールを含み、さらに好ましくは、エチレングリコールおよび／またはプロピレング

リコールからなり、とりわけ好ましくは、エチレングリコールからなる。

[0081] 第2液に含まれる低分子量ジオールは、イソシアネート基末端プレポリマーに含まれる低分子量ジオールと種類が異なってもよく、また、同じであってもよい。すなわち、第2液に含まれる低分子量ジオールと、イソシアネート基末端プレポリマーの原料としての低分子量ジオールとは、同一種類の2価アルコールを含んでいてもよく、また、異なる種類の2価アルコールを含んでいてもよい。好ましくは、第2液に含まれる低分子量ジオールと、イソシアネート基末端プレポリマーの原料としての低分子量ジオールとは、同一種類の2価アルコールを含み、より好ましくは、同一種類の2価アルコールからなる。

[0082] 第2液は、さらに、上記の3価以上の低分子量ポリオールを含むこともできる。第2液は、好ましくは、第2液は、3価以上の低分子量ポリオールを含まない。また、第2液は、さらに、上記のマクロポリオールを含むこともできる。マクロポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、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およびビニルモノマー変性ポリオールが挙げられる。好ましくは、第2液は、マクロポリオールを含まない。

[0083] また、第2液は、必要に応じて、添加剤および有機溶剤を含有できる。換言すると、第2液は、好ましくは、上記の低分子量ジオール、必要により配合される添加剤、および、必要により配合される有機溶剤からなる。

[0084] また、2液硬化型接着剤は、任意成分として、上記の添加剤を含有できる。添加剤は、第1液に添加されていてもよく、第2液に添加されていてもよく、第1液および第2液の両方に添加されていてもよい。添加剤の配合割合は、目的および用途により適宜決定される。

[0085] さらに、2液硬化型接着剤は、任意成分として、上記の有機溶剤を含有できる。有機溶剤は、第1液に含有されていてもよく、第2液に含有されていてもよく、第1液および第2液の両方に含有されていてもよい。また、有機

溶剤を含有していない第1液と、有機溶剤を含有していない第2液との混合時に、第1液および／または第2液を有機溶剤に溶解させることができる。すなわち、2液硬化型接着剤は、溶剤系接着剤であってもよい。なお、有機溶剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。また、2液硬化型接着剤は、有機溶剤を含有していなくともよい。すなわち、2液硬化型接着剤は、無溶剤系接着剤であってもよい。

[0086] 2液硬化型接着剤は、第1液および第2液を混合することにより、第1液中のイソシアネート基末端プレポリマーの分子末端のイソシアネート基と、第2液中の低分子量ポリオールの水酸基とが反応し、硬化する。

[0087] 2液硬化型接着剤の使用時において、第1液および第2液の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、第2液における低分子量ポリオールの水酸基に対して、第1液のイソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基の当量比 R (NCO/OH) が、例えば、0.5以上、好ましくは、0.8以上である。また、第2液における低分子量ポリオールの水酸基に対して、第1液のイソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基の当量比 R (NCO/OH) が、例えば、5以下、好ましくは、2以下、より好ましくは、1.5以下、さらに好ましくは、1.2以下である。

[0088] このような2液硬化型接着剤は、第1液において、上記のイソシアネート基末端プレポリマーを含む。そのため、第1液および第2液の混合により2液硬化型接着剤が硬化した硬化物は、上記構造式(A)で示される骨格を含有する。さらに、第2液が低分子量ジオールを含む場合、第1液および第2液の反応により、構造式(A)で示される骨格が形成される。そのため、2液硬化型接着剤が硬化した硬化物は、構造式(A)で示される骨格として、上記のイソシアネート基末端プレポリマーに含まれる骨格に加えて、第1液および第2液の反応により形成される骨格を含有できる。

[0089] 2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、構造式(A)で示される骨格の含有割合は、例えば、50質量%以上であり、ガスバリア性の観点から、

好ましくは、55質量%以上、より好ましくは、60質量%以上である。また、2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、構造式(A)で示される骨格の含有割合は、初期タックおよび密着性の観点から、例えば、80質量%以下、好ましくは、70質量%以下である。

[0090] なお、構造式(A)で示される骨格の含有割合は、上記の2液硬化型接着剤の原料の仕込み量および収率と、第1液および第2液の配合割合とに基づいて、算出できる。

[0091] このような2液硬化型接着剤において、イソシアネート基末端プレポリマーは、キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分との反応生成物を含み、イソシアネート基末端プレポリマー中に、上記構造式(A)で示される骨格を、所定量以上の割合で含有する。そのため、2液硬化型接着剤は、初期タック、ガスバリア性および密着性に優れる。とりわけ、上記の2液硬化型接着剤は、後述する無機薄膜に密着することにより、優れたガスバリア性を発現できる。

[0092] また、2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、構造式(A)で示される骨格の含有割合が、上記の範囲であれば、第1液中のイソシアネート基末端プレポリマーの構造式(A)で示される骨格の含有割合は、40質量%未満であってもよい。

[0093] このような接着剤も、2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、上記構造式(A)で示される骨格を、所定値以上の割合で含有する。そのため、本発明の接着剤は、ガスバリア性および密着性に優れる。

[0094] 上記の接着剤(湿気硬化型接着剤および2液硬化型接着剤)は、積層体の製造において、好適に用いられる。

[0095] 図1において、積層体としてのラミネートフィルム1は、基材2と、基材2の上に配置される接着剤層3と、接着剤層3の上に配置される無機薄膜4と、無機薄膜4の上に配置されるフィルム5とを備えている。

[0096] 基材2としては、例えば、樹脂フィルム、および、樹脂層を有する紙基材

が挙げられる。樹脂フィルムにおいて、樹脂としては、例えば、オレフィン系重合体、ポリエステル系重合体、ポリアミド系重合体、および、ビニル系重合体が挙げられる。オレフィン系重合体としては、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンが挙げられる。ポリエステル系重合体としては、例えば、ポリアルキレンテレフタレートおよびポリアルキレンナフタレートが挙げられる。ポリアミド系重合体としては、例えば、ナイロン6およびナイロン66が挙げられる。ビニル系重合体としては、例えば、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびエチレン-ビニルアルコール共重合体が挙げられる。樹脂層を有する紙基材は、例えば、紙基材と、紙基材の少なくとも一方向に形成された樹脂層とを備える。樹脂層は、例えば、コーティング樹脂により形成される。コーティング樹脂としては、例えば、スチレンブタジエン共重合体、アクリル系重合体およびスチレンアクリル共重合体が挙げられる。これらは、単独使用または2種類以上併用できる。好ましくは、樹脂フィルムが挙げられる。

[0097] 樹脂フィルムは、必要に応じて、表面処理されていてもよい。表面処理としては、例えば、コロナ放電処理およびプライマー処理が挙げられる。

[0098] また、樹脂フィルムは、未延伸フィルムであってもよく、延伸フィルムであってもよい。延伸フィルムとしては、一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルムが挙げられる。また、樹脂フィルムは、単層フィルムであってもよく、多層フィルムであってもよい。

[0099] 基材2の厚みは、特に制限されないが、例えば、5 μm 以上、好ましくは、10 μm 以上である。また、基材2の厚みは、例えば、200 μm 以下、好ましくは、100 μm 以下である。

[0100] 接着剤層3は、上記の接着剤の硬化物である。接着剤層3は、基材2と無機薄膜4との間に配置され、基材2および無機薄膜4を接着する。また、接着剤層3は、無機薄膜4と密着することにより、ガスバリア性を発現する。なお、基材2が、樹脂層を有する紙基材である場合、接着剤層3は、樹脂層の上に配置される。

- [0101] このような接着剤層 3 は、詳しくは後述するが、上記の接着剤（湿気硬化型接着剤および／または 2 液硬化型接着剤）を基材 2 に塗布し、その塗膜に無機薄膜 4（複合フィルム 6）を積層した後、接着剤を硬化させることにより得られる。
- [0102] 接着剤層 3 の厚みは、特に制限されないが、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、接着剤層 3 の厚みは、例えば、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
- [0103] 無機薄膜 4 は、無機材料の薄膜である。無機材料としては、例えば、金属および金属酸化物が挙げられる。金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、ケイ素、ゲルマニウム、および、スズが挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化ケイ素、酸化スズ、および、酸化窒化ケイ素が挙げられる。これらは、単独使用または 2 種類以上併用できる。ガスバリア性および生産効率の観点から、好ましくは、アルミニウム、ケイ素およびそれらの酸化物が挙げられる。
- [0104] 無機薄膜 4 の厚みは、特に制限されないが、例えば、 1 nm 以上、好ましくは、 2 nm 以上である。また、無機薄膜 4 の厚みは、例えば、 500 nm 以下、好ましくは、 300 nm 以下である。
- [0105] フィルム 5 は、基材 2 とは別途準備されるプラスチックフィルムである。フィルム 5 としては、基材 2 として上記した樹脂フィルムが挙げられる。
- [0106] フィルム 5 の厚みは、特に制限されないが、例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、フィルム 5 の厚みは、例えば、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
- [0107] 無機薄膜 4 およびフィルム 5 は、好ましくは、複合フィルム 6 として形成される。すなわち、無機薄膜 4 は、好ましくは、フィルム 5 上に形成される。これにより、無機薄膜 4 およびフィルム 5 を備える複合フィルム 6 が得られる。無機薄膜 4 を形成する方法としては、例えば、蒸着法（真空蒸着法、

E B 蒸着法など)、スパッタリング法、イオンプレーティング法、ラミネート法、および、プラズマ気相成長法(CVD法)が挙げられる。製造効率の観点から、好ましくは、真空蒸着法が挙げられる。

[0108] このようなラミネートフィルム1を得るには、例えば、まず、基材2および複合フィルム6を準備する。次いで、この方法では、基材2の厚み方向一方向に、上記の接着剤を塗布する。塗布方法としては、例えば、バーコート法、カーテンコート法、ロールコート法、および、ブレードコート法が挙げられる。溶剤系接着剤の塗布温度は、例えば、室温である。また、無溶剤系接着剤の塗布温度は、例えば、35℃以上、好ましくは、40℃以上である。また、無溶剤系接着剤の塗布温度は、例えば、100℃以下、好ましくは、90℃以下である。塗布量は、溶剤系接着剤および無溶剤系接着剤のいずれにおいても、固形分換算で、例えば、0.5g/m²以上、好ましくは、1.0g/m²以上、より好ましくは、1.5g/m²以上である。また、塗布量は、例えば、5g/m²以下である。

[0109] 次いで、接着剤の塗膜に、複合フィルム6を積層する。より具体的には、接着剤の塗膜に、複合フィルム6の無機薄膜4を密着させる。また、接着剤が有機溶剤を含有する場合、常温または加温下において、接着剤中の有機溶剤を揮発させる。

[0110] その後、常温または加温下において、接着剤の塗膜を硬化させる。硬化温度は、例えば、20℃以上、好ましくは、30℃以上である。また、硬化温度は、例えば、100℃以下、好ましくは、80℃以下である。また、硬化時間は、例えば、1時間以上、好ましくは、5時間以上である。また、硬化時間は、例えば、7日間以下、好ましくは、5日間以下である。

[0111] これにより、基材2と無機薄膜4の間において、接着剤の硬化物からなる接着剤層3が形成される。その結果、ラミネートフィルム1が得られる。

[0112] このようなラミネートフィルム1は、上記の接着剤の硬化物である接着剤層3を備えている。また、接着剤層3の上に、無機薄膜4が配置されている。そのため、上記のラミネートフィルム1は、接着剤層3の初期タック、ガ

スバリア性および密着性に優れる。

- [0113] なお、上記の説明では、ラミネートフィルム 1 は、フィルム 5 を備えているが、ラミネートフィルム 1 は、フィルム 5 を備えていなくともよい。このような場合、無機薄膜 4 は、単独の薄膜として形成され、接着剤の塗膜に積層される。

実施例

- [0114] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、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。

- [0115] 1. マクロポリオール

準備例 1～3（ポリエステルポリオール A～C）

表 1 に記載の処方で、多塩基酸と多価アルコールとを混合した。混合物を、窒素気流下において、160～220℃でエステル化反応させた。また、所定量の縮合水を、留去させた。これにより、ポリエステルポリオールを得た。各ポリエステルポリオールの数平均分子量（ポリスチレン換算）を、ゲルパーミエーションクロマトグラムにより測定した。

その結果を、表 1 に示す。

- [0116] 準備例 4（ポリエーテルポリオール D）

ポリエーテルポリオール D として、市販のポリテトラメチレンエーテルグリコール（商品名 PTMEG-650、Korea PTG 製、数平均分子量 650）を、準備した。

- [0117] 2. イソシアネート基末端プレポリマー

合成例 1～8 および比較合成例 1～3

表2および表3に記載の処方で、ポリイソシアネート成分と、低分子量ポリオールおよびマクロポリオールとを混合した。これらの混合物を、窒素気流下において、80℃でウレタン化反応させた。次いで、反応液のアミン当量が所定値（表（蒸留前）参照）に到達したことを確認した。その後、反応液を薄膜蒸留し、未反応のポリイソシアネート成分を除去した。これにより、イソシアネート末端プレポリマーを得た。なお、表2および表3には、各原料の質量割合（wt）、および、イソシアネート末端プレポリマーのアミン当量（蒸留後）を示す。

[0118] 各イソシアネート基末端プレポリマー中の構造式（A）で示される骨格の含有率（構造式（A）含有率）を、仕込み量および収率に基づいて算出した。その結果を、表2および表3に示す。

[0119] 3. 2液硬化型接着剤

実施例1～12および比較例1～3

表4～表6に記載の処方で、第1液として、イソシアネート基末端プレポリマーを準備した。また、第2液として、低分子量ポリオールを準備した。これにより、2液硬化型接着剤を準備した。なお、第2液中の水酸基に対する第1液中のイソシアネート基の当量比（NCO/OH）を、約1.5とした。

[0120] なお、実施例1では、第1液に有機溶剤としてのアセトンを含むさせた。また、実施例6、8、9～11および比較例1～3では、第1液に有機溶剤としての酢酸エチルを含むさせた。すなわち、2液硬化型接着剤として、溶剤系接着剤を準備した。

[0121] また、実施例2～5、7および12では、第1液および第2液に有機溶剤を含むさせなかった。すなわち、2液硬化型接着剤として、無溶剤系接着剤を準備した。

[0122] 比較例4～5

表7に記載の処方で、第1液として、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（XD1-TMP）の酢酸エチル溶液（固形分7

5質量%)を準備した。また、第2液として、低分子量ポリオールを準備した。さらに、比較例7では、第2液に、エタノールを混合した。これにより、2液硬化型接着剤を準備した。

[0123] 4. 積層体(2液硬化型接着剤)

第1基材として、コロナ処理された二軸延伸ポリプロピレンフィルム(商品名パイレン(登録商標)フィルムOT P-2161、厚み20 μ m、東洋紡製、以下、OPPフィルム)を準備した。

[0124] また、第2基材として、アルミニウム蒸着処理された未延伸ポリプロピレンフィルム(商品名MLCP WS、厚み25 μ m、三井化学東セロ製、以下、VM-CPPフィルム)を準備した。

[0125] また、2液硬化型接着剤の第1液と第2液とを混合した。そして、2液硬化型接着剤(混合物)を、OPPフィルムのコロナ処理面に塗布した。なお、溶剤系接着剤を、バーコーターにより塗布した。また、無溶剤系接着剤を、無溶剤ラミネーターにより塗布した。

塗布量は、固形分重量2.0g/m²であった。

[0126] その後、OPPフィルムの接着剤塗布面と、VM-CPPフィルムのアルミニウム蒸着面とを貼り合わせ、積層体を得た。さらに、積層体を40℃で3日間養生した。

[0127] 5. 湿気硬化型接着剤

実施例13~14

表8に記載の処方で、湿気硬化型接着剤として、イソシアネート基末端プレポリマーを準備した。

[0128] なお、実施例13では、イソシアネート基末端プレポリマーに有機溶剤としての酢酸エチルを含有させた。すなわち、湿気硬化型接着剤として、溶剤系接着剤を準備した。

[0129] また、実施例14では、イソシアネート基末端プレポリマーに有機溶剤を含有させなかった。すなわち、湿気硬化型接着剤として、無溶剤系接着剤を準備した。

[0130] 6. 積層体（湿気硬化型接着剤）

第1基材として、コロナ処理されたOPPフィルムを準備した。また、第2基材として、VM-CPPフィルムを準備した。そして、湿気硬化型接着剤を、OPPフィルムのコロナ処理面に塗布した。塗布量は、固形分重量2.0g/m²であった。

[0131] その後、OPPフィルムの接着剤塗布面と、VM-CPPフィルムのアルミニウム蒸着面とを貼り合わせ、積層体を得た。さらに、積層体を40℃で3日間養生した。

[0132] 7. 評価

(1) 酸素透過度

積層体の酸素透過量を、酸素透過測定装置（OX-TRAN 2/20、MOCON社製）を用いて測定した。なお、測定温度は20℃、相対湿度は80%（80%RH）である。また、単位は、cc/m²・24hrs・1atmとした。

[0133] (2) 初期タック（初期接着力）

OPPフィルムとVM-CPPフィルムとの貼り合わせ直後に、OPPフィルムとVM-CPPフィルムとを手で剥離させた。これにより、接着剤塗布面のタック（初期タック）を評価した。評価の基準を下記する。

○：明らかにタックがあった。

△：僅かにタックがあった。

×：タックがなかった。

[0134] (3) 接着強度

積層体の接着強度を、JIS K 6854（1999）に準拠したT字剥離試験により測定した。

[0135]

[表1]

表 1

No.		準備例 1	準備例 2	準備例 3
		ポリエステルポリオールA	ポリエステルポリオールB	ポリエステルポリオールC
配合処方 (質量部)	イソフタル酸	288	778	294
	アジピン酸	254	684	129
	セバシン酸	-	-	179
	エチレングリコール	-	246	-
	ジエチレングリコール	438	899	-
	1,3-ブタンジオール	-	-	376
	ネオペンテルグリコール	-	-	220
数平均分子量		1600	1600	500

[0136]

[表2]

表 2																	
No.		合成例1		合成例2		合成例3		合成例4		合成例5		合成例6		合成例7		合成例8	
配合処方		wt		wt		wt		wt		wt		wt		wt		wt	
ポリイソシアネート成分	XDI	781		790		813		820		848		834		1613		763	
	EG	45		42		37		36		30		-		39		24	
	PG	-		-		9		-		18		50		-		-	
低分子量ポリオール	DEG	-		-		-		-		-		-		78		-	
	ポリエステルポリオールA	178		-		-		-		-		-		-		-	
	ポリエステルポリオールB	-		167		140		-		-		-		-		-	
	ポリエステルポリオールC	-		-		-		145		107		116		273		214	
マクロポリオール	ポリエーテルポリオールD	-		-		-		-		-		-		-		-	
	(蒸留前)	151		149		145		144		141		141		-		-	
	(蒸留後)	403		382		373		347		328		337		347		397	
	(質量%)	55%		52%		54%		46%		60%		55%		53%		28%	
アミン当量																	
構造式(A)含有率																	

[0137]

[表3]

表 3

No.			比較合例1	比較合例2	比較合例3
配合処方			wt	wt	wt
低分子量ポリオール	ポリイソシアネート成分	XDI	569	672	841
		EG	22	33	32
		PG	-	-	16
		DEG	-	-	-
マクロポリオール		ポリエステルポリオールA	410	298	-
		ポリエステルポリオールB	-	-	-
		ポリエステルポリオールC	-	-	-
		ポリエステルポリオールD	-	-	112
アミン当量		(蒸留前)	207	176	140
		(蒸留後)	649	514	321
		(質量%)	21%	35%	59%
構造式(A)含有率					

[0138]

[表4]

表 4		No.															
	糖類	實施例1		實施例2		實施例3		實施例4		實施例5		實施例6		實施例7		實施例8	
		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8								
第 1 液	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	種類	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	EG	DPG	DPG	DPG
第 2 液	質量部	5.1	5.4	5.5	6.0	6.3	6.2	11.1	11.3	58%							
	(質量%)	64%	65%	72%	67%	75%	73%	72%	58%								
構造式(A)含有率	酸素透過度(cc/m ² ・24hrs・1atm)	1.5	0.8	0.8	0.5	0.8	1.9	0.5	1.9	0.5	1.9	0.5	1.9	0.5	1.9	0.5	1.9
	初期値	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
評価	接着強度(MPa)	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF	MF

[0139]

[表5]

表 5

No.				
	種類	比較例1	比較例2	比較例3
第 1 液	質量部	100	100	100
第 2 液	質量部	EG	EG	EG
第 2 液	質量部	3.2	4.0	6.4
構造式(A)含有率	(質量%)	36%	48%	74%
評価	酸素透過度(cc/m ² ・24hrs・1atm)	9.6	5.4	7.8
	初期タック	○	○	△
	接合強度(MPa)	MF	MF	0.3

[0140]

[表6]

表 6

No.		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
第1液	種類	合成例4	合成例5	合成例6	合成例5
	質量部	100	100	100	100
第2液	種類	PG	PG	PG	DPG
	質量部	7.3	7.8	7.5	13.6
構造式(A)含有率	(質量%)	68%	75%	73%	76%
	酸素透過度(cc/m ² ・24hrs・1atm)	1.8	1.6	1.5	1.5
評価	初期 η_{sp}/c	○	○	○	○
	接着強度(MPa)	MF	MF	MF	MF

[表7]

表 7

No.			比較例4	比較例5
第1液	種類		XDI-TMP	XDI-TMP
	質量部		26.6	27.2
第2液	種類		EG	EG
	質量部		31	2.8
	種類		EtOH	-
	質量部		46.07	-
構造式(A)含有率	(質量%)		31%	58%
	酸素透過度(cc/m ² ・24hrs・1atm)		0.6	0.4
評価	初期 ^{々々}		×	×
	接着強度(MPa)		MF	MF

[0142]

[表8]

表 8	No.	種類		実施例13	実施例14
		イソシアネート基 末端アプレポリマー 構造式(A)含有率	質量部 (質量%)	合成例4	合成例5
				100	100
				47%	58%
			酸素透過度(cc/m ² ・24hrs・1atm)	1.4	1.0
			初期タック	○	○
			接着強度(MPa)	MF	MF
	評価				

[0143] なお、表中の略号の詳細を下記する。

XDI：キシリレンジイソシアネート

XDI-TMP：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
付加体の酢酸エチル溶液（固形分 75 質量%）

EG：エチレングリコール

PG：プロピレングリコール

DEG：ジエチレングリコール

D P G : ジプロピレングリコール

M F : 基材破壊（O P P フィルム破断、O P P フィルム表層剥離、V M –
C P P の無機薄膜の転写）

符号の説明

[0144]	1	ラミネートフィルム
	2	基材
	3	接着剤層
	4	無機薄膜
	5	フィルム
	6	複合フィルム

請求の範囲

[請求項1]

イソシアネート基末端プレポリマーを含む接着剤であり、

前記イソシアネート基末端プレポリマーは、

キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、

ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分と

の反応生成物を含み、

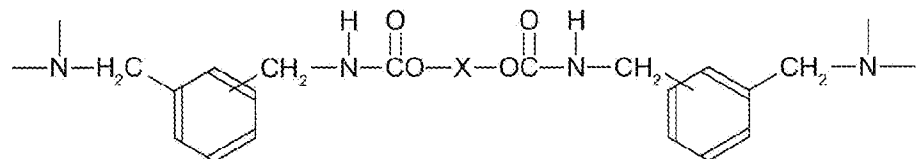
前記イソシアネート基末端プレポリマーが、構造式（A）で示される骨格を含み、

構造式（A）で示される骨格の含有割合が、前記イソシアネート基末端プレポリマーの総量に対して、40質量%以上である、接着剤。

[化1]

化1

構造式（A）：



（式中、Xは、低分子量ジオール残基を示す。）

[請求項2]

前記低分子量ジオールが、エチレングリコールおよび／またはプロピレングリコールを含む、請求項1に記載の接着剤。

[請求項3]

前記ポリエステルポリオールの数平均分子量が、400以上2000以下である、請求項1に記載の接着剤。

[請求項4]

湿気硬化型接着剤である、請求項1に記載の接着剤。

[請求項5]

2液硬化型接着剤であり、

前記イソシアネート基末端プレポリマーを含む第1液と、

低分子量ポリオールを含む第2液とを含む、請求項1に記載の接着

剤。

[請求項6] 前記2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、前記構造式(A)で示される骨格の含有割合が、50質量%以上である、請求項5に記載の接着剤。

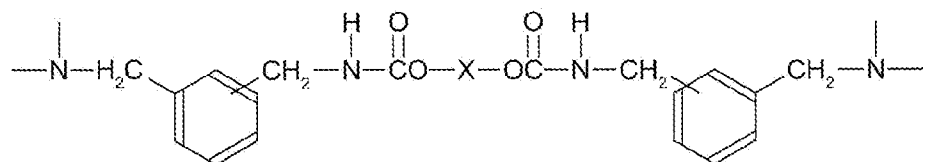
[請求項7] 基材と、
前記基材の上に配置される接着剤層と、
前記接着剤層の上に配置される無機薄膜とを備え、
前記接着剤層が、請求項1に記載の接着剤の硬化物である、積層体。

[請求項8] 2液硬化型接着剤であり、
イソシアネート基末端プレポリマーを含む第1液と、
低分子量ポリオールを含む第2液とを含み、
前記イソシアネート基末端プレポリマーは、
キシリレンジイソシアネートを含むポリイソシアネート成分と、
ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールを含むポリオール成分と
の反応生成物を含み、
前記イソシアネート基末端プレポリマーが、構造式(A)で示される骨格を含み、
前記2液硬化型接着剤の硬化物の総量に対して、構造式(A)で示される骨格の含有割合が、50質量%以上である、接着剤。

[化2]

化2

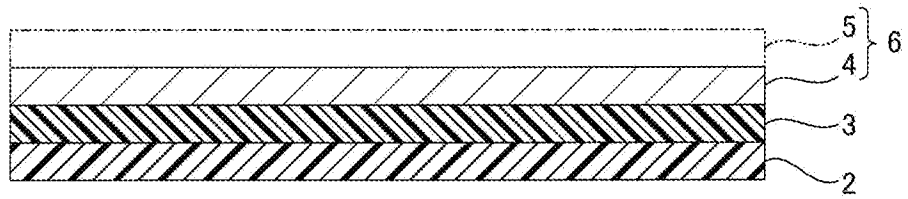
構造式(A)：



(式中、Xは、低分子量ジオール残基を示す。)

[図1]

図 1



1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/022590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09J 175/06**(2006.01)i; **B32B 9/00**(2006.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i; **C09J 7/32**(2018.01)i

FI: C09J175/06; C09J7/32; B32B9/00 A; B32B27/00 D

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)

C09J175/06; B32B9/00; B32B27/00; C09J7/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 58-219212 A (TOYO GOMU KOGYO KK) 20 December 1983 (1983-12-20) claims, examples, page 2, lower right column to page 3, upper left column	1-3, 7
A	claims, examples, page 2, lower right column to page 3, upper left column	4-6, 8
X	CN 110591627 A (SHANGHAI ALLIED INDUSTRIAL CO., LTD.) 20 December 2019 (2019-12-20) claims, examples, paragraphs [0035]-[0037]	1-4, 7
A	claims, examples, paragraphs [0035]-[0037]	5-6, 8
X	JP 2012-201731 A (DIC CORP.) 22 October 2012 (2012-10-22) claims, examples, paragraphs [0042], [0072]	1, 3-4, 7
A	claims, examples, paragraphs [0042], [0072]	2, 5-6, 8
A	JP 2002-249745 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC.) 06 September 2002 (2002-09-06) claims, examples	1-8

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

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 2022

Date of mailing of the international search report

23 August 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/022590

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	58-219212	A	20 December 1983	(Family: none)	
CN	110591627	A	20 December 2019	(Family: none)	
JP	2012-201731	A	22 October 2012	(Family: none)	
JP	2002-249745	A	06 September 2002	AT	325145 T
				US	2002/0157789 A1
				claims, examples	
				DE	60211049 T2
				EP	1234842 A1
				ES	2258573 T3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 175/06(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C09J 7/32(2018.01)i FI: C09J175/06; C09J7/32; B32B9/00 A; B32B27/00 D														
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）） C09J175/06; B32B9/00; B32B27/00; C09J7/32														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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												
X	JP 58-219212 A（東洋ゴム工業株式会社）20.12.1983（1983 - 12 - 20） 特許請求の範囲，実施例，第2頁 右下欄-第3頁 左上欄	1-3, 7												
A	特許請求の範囲，実施例，第2頁 右下欄-第3頁 左上欄	4-6, 8												
X	CN 110591627 A (SHANGHAI ALLIED INDUSTRIAL CO., LTD.) 20.12.2019 (2019 - 12 - 20) 特許請求の範囲，実施例，[0035]-[0037]	1-4, 7												
A	特許請求の範囲，実施例，[0035]-[0037]	5-6, 8												
X	JP 2012-201731 A (D I C株式会社) 22.10.2012 (2012 - 10 - 22) 特許請求の範囲，実施例，[0042]，[0072]	1, 3-4, 7												
A	特許請求の範囲，実施例，[0042]，[0072]	2, 5-6, 8												
A	JP 2002-249745 A（三井武田ケミカル株式会社）06.09.2002（2002 - 09 - 06） 特許請求の範囲，実施例	1-8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 10.08.2022	国際調査報告の発送日 23.08.2022													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小久保 敦規 4Z 4512 電話番号 03-3581-1101 内線 3480													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/022590

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	58-219212	A	20.12.1983	(ファミリーなし)	
CN	110591627	A	20.12.2019	(ファミリーなし)	
JP	2012-201731	A	22.10.2012	(ファミリーなし)	
JP	2002-249745	A	06.09.2002	AT	325145 T
				US	2002/0157789 A1
				claims, examples	
				DE	60211049 T2
				EP	1234842 A1
				ES	2258573 T3