

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6792499号
(P6792499)

(45) 発行日 令和2年11月25日 (2020. 11. 25)

(24) 登録日 令和2年11月10日 (2020. 11. 10)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 J 175/00 (2006. 01) C O 9 J 175/00
C O 9 J 175/06 (2006. 01) C O 9 J 175/06
C O 9 J 175/08 (2006. 01) C O 9 J 175/08
C O 9 J 11/06 (2006. 01) C O 9 J 11/06
C O 9 J 9/00 (2006. 01) C O 9 J 9/00

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-67749 (P2017-67749)	(73) 特許権者	391056066
(22) 出願日	平成29年3月30日 (2017. 3. 30)		ロックペイント株式会社
(65) 公開番号	特開2018-168314 (P2018-168314A)		大阪府大阪市西淀川区姫島3丁目1番47号
(43) 公開日	平成30年11月1日 (2018. 11. 1)	(74) 代理人	100086346
審査請求日	平成30年12月27日 (2018. 12. 27)		弁理士 鮫島 武信
		(72) 発明者	沼田 睦章
			東京都江東区南砂2丁目37番2号 ロックペイント株式会社 東京本社内
		(72) 発明者	市川 敢大
			東京都江東区南砂2丁目37番2号 ロックペイント株式会社 東京本社内
		(72) 発明者	中村 俊雄
			東京都江東区南砂2丁目37番2号 ロックペイント株式会社 東京本社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収性付与ラミネート接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不飽和二重結合を有する酸素吸収性部位を備えた酸素吸収性付与ラミネート接着剤において、

不飽和脂肪酸系成分 (A)、酸化促進触媒 (B)、光ラジカル開始剤 (C) 及びポリオール (D) を含む樹脂組成物と、硬化剤 (E) とを含み、これらによって塗膜を形成するものであり、

前記不飽和脂肪酸系成分 (A) は、炭素 - 炭素二重結合とカルボキシ基またはグリセリドとの間の炭素数が 6 以上であるとの構造的特性によって規定された不飽和脂肪酸及び当該不飽和脂肪酸の炭素 - 炭素二重結合を有する誘導体からなる群から選択された少なくとも一種であり、

前記酸化促進触媒 (B) は、塗膜固形分中 20 ~ 2000 ppm であり、

前記ポリオール (D) は、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールまたはそれらのウレタン鎖伸長ポリオールから選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記ポリオール (D) は前記不飽和脂肪酸系成分 (A) と化学結合しておらず、且つ前記酸素吸収性部位を備えていないことを特徴とする酸素吸収性付与ラミネート接着剤。

【請求項 2】

不飽和二重結合を有する酸素吸収性部位を備えた酸素吸収性付与ラミネート接着剤において、

10

20

不飽和脂肪酸系成分（Ａ）、酸化促進触媒（Ｂ）、光ラジカル開始剤（Ｃ）及びポリオール（Ｄ）を含む樹脂組成物と、硬化剤（Ｅ）とを含み、これらによって塗膜を形成するものであり、

前記不飽和脂肪酸系成分（Ａ）は、下記（ａ１群）の不飽和脂肪酸、下記（ａ２群）の天然油から得られる不飽和脂肪酸及び、これらの群に属する不飽和脂肪酸の炭素 - 炭素二重結合を有する誘導体からなる群から選択された少なくとも一種であり、

（ａ１群）ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リシノール酸、リノール酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸、トリ不飽和脂肪酸としてリノレン酸、
- エレオステアリン酸、 - エレオステアリン酸、ジホモ - - リノレン酸、エイコサトリエン酸、エイコサテトラエン酸及びテトラコサペンタエン酸からなる群。

（ａ２群）ひまし油、亜麻仁油、大豆油、米ぬか油、キリ油、コーン油、サフラワー油、パーム油、オリーブ油、ゴマ油、ヒマワリ油、カノーラ油、ラッカセイ油、綿実油、ヤシ油からなる群。

前記酸化促進触媒（Ｂ）は、塗膜固形分中 20 ~ 2000 ppm であり、

前記ポリオール（Ｄ）は、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールまたはそれらのウレタン鎖伸長ポリオールから選ばれる少なくとも１種であり、

前記ポリオール（Ｄ）は前記不飽和脂肪酸系成分（Ａ）と化学結合しておらず、且つ前記酸素吸収性部位を備えていないことを特徴とする酸素吸収性付与ラミネート接着剤。

【請求項 3】

不飽和二重結合を有する酸素吸収性部位を備えた酸素吸収性付与ラミネート接着剤において、

不飽和脂肪酸系成分（Ａ）、酸化促進触媒（Ｂ）、光ラジカル開始剤（Ｃ）及びポリオール（Ｄ）を含む樹脂組成物と、硬化剤（Ｅ）とを含み、これらによって塗膜を形成するものであり、

前記不飽和脂肪酸系成分（Ａ）は、水酸基の平均官能基数が 2 以上であるひまし油から得られる不飽和脂肪酸または当該不飽和脂肪酸の炭素 - 炭素二重結合を有する誘導体であり、

前記酸化促進触媒（Ｂ）は、塗膜固形分中 20 ~ 2000 ppm であり、

前記ポリオール（Ｄ）は、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールまたはそれらのウレタン鎖伸長ポリオールから選ばれる少なくとも１種であり、且つ前記酸素吸収性部位を備えていないものであり、

前記樹脂組成物と前記硬化剤（Ｅ）とを配合してラミネート用フィルムへ塗工した後に、活性エネルギー線を照射することで酸素吸収の発現時期をコントロールしてトリガー機能を付与することができるように構成されたものであり、

前記トリガー機能は、ラミネート用フィルムへ塗工し 40 にて 2 日間養生した後からの保管 14 日間における酸素吸収量の酸素吸収測定で、UV 照射の有無による酸素吸収量が $310 \text{ cc} / \text{m}^2$ 以上であることによって確認されるものであることを特徴とする酸素吸収性付与ラミネート接着剤。

【請求項 4】

前記ポリオール（Ｄ）がポリエステルポリオールであり前記不飽和脂肪酸系成分（Ａ）がひまし油系ポリオールであり、これらはウレタン化されて不飽和脂肪酸変性ポリエステルウレタンポリオールを構成していることを特徴とする請求項 3 に記載の酸素吸収性付与ラミネート接着剤。

【請求項 5】

前記硬化剤（Ｅ）は、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートまたはこれらの誘導体から選ばれるポリイソシアネートを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の酸素吸収性付与ラミネート接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素吸収性付与ラミネート接着剤に関するものであり、特に軟包装用途において高い酸素吸収性を持ち、かつ、プラスチックフィルムなどへの接着性が良好な酸素吸収性付与ラミネート接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、食品、医療、化成品、化粧品などに対して、酸素による品質低下を防ぐ目的で、酸素バリア性の高い包装用フィルムや窒素ガスなどによるガス置換包装が開発されている。また、包装容器内の残存酸素を除去する目的で、還元鉄粉などが包装された脱酸素剤が使用されているが、使用後のゴミの問題や、水分がある環境下でしか性能が発揮しないなどの問題点が挙げられる。

10

さらに、包装容器自体に酸素吸収性能を付与させた包装も開発されており、この用途に関して、特許文献1では、酸素吸収による臭気の発生が少ない樹脂組成物が提案されている。しかし、この樹脂は、極性溶媒に不溶かつ、活性水素基を有さないポリシクロドデセンであり、本接着剤のようなラミネート接着剤の分野では使用できない。

また、特許文献2では、酸素吸収性を付与させたラミネート用接着剤としての樹脂組成物が提案されている。しかし、この接着剤はポリエステル为原料としてメチルテトラヒドロフタル酸を用いることを特徴としており、これらのモノマーは、酸素吸収の発現が速いため、本発明が光ラジカル開始剤の添加により達成したような、酸素吸収の発現コントロールができないという欠点を持つ。

20

一方、近年の包装業界では、環境や安全衛生性の観点より、天然から得られる原料を用いたインキや接着剤が求められており、特許文献3では、ひまし油ポリオールを原料とする、ポリウレタン樹脂やポリウレタンウレア樹脂を用いた接着剤が提案されている。しかし、この接着剤はボイルまたはレトルト下においても、ラミネート強度とヒートシール強度に優れた性能を有することを課題としており、本発明の、接着性能と酸素吸収性能の両立を目的としてひまし油等の脂肪酸由来成分を使用する場合と目的が異なり、さらに特殊なインキを使用しなければ効果が発揮できないという点においても異なる。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【特許文献1】特許第5873770号公報

【特許文献2】特許第5671816号公報

【特許文献3】特許第5909779号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、一般的なラミネート接着剤と同等の塗工作業性、接着力などの接着剤に求められる性能と酸素吸収性能との両立が図られた、環境や安全衛生性に配慮した接着剤を提供することを課題とする。さらに本発明は、酸素吸収性能が内容物の水分の有無に影響を受けづらいことを課題とする。またさらに本発明は、酸素吸収の発現をコントロールすることを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、酸素吸収性部位として特定の不飽和脂肪酸系成分（不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分）を用い、遷移金属などの酸化促進触媒、光ラジカル開始剤を配合し、ポリイソシアネート系硬化剤と反応させることで様々な種類のプラスチックフィルムなどに対して高い接着力を示し、また、活性エネルギー線を照射することで酸素吸収の発現をコントロールが可能となり、さらに従来品よりも優れた酸素吸収性能を発現し、かつ水分の有無に影響を受けづらいことを見出し

50

、本発明を完成するに至った。

前記、特定の不飽和脂肪酸系成分としては、ひまし油などの天然由来であるとの由来による性質や、その由来は問わずとも炭素 - 炭素二重結合とカルボキシ基またはグリセリドとの間の炭素数が 6 以上であるとの構造的特性によって、規定することができる。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、前記特定の不飽和脂肪酸系成分、酸化促進を目的とした遷移金属触媒と、イソシアネート系硬化剤とを含む接着剤組成物に関するものである。一般に不飽和二重結合を用いた酸素吸収性樹脂はその樹脂のヨウ素価すなわち二重結合の数に酸素吸収量が依存する。しかし、不飽和脂肪酸を用いた酸素吸収性樹脂は不飽和脂肪酸自身が酸化の連鎖反応を起こすため、ヨウ素価以上に酸素を吸収することができる。また、還元鉄粉やジエン系などの従来の酸素吸収性物は水分の影響を受けやすいために内容物の制限があったが、不飽和脂肪酸を用いることで酸素吸収機能が水分の影響を受けづらく、内容物を自由に選択できる。

さらに、塗膜固形分中 2 0 ~ 2 0 0 0 p p m の範囲内で酸化促進触媒を配合し、かつ光ラジカル開始剤を含み、活性エネルギー線を照射することで、酸素吸収の発現時期をコントロールすることができる。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明は、不飽和脂肪酸と脂肪族ポリイソシアネートとを含み、さらに酸化促進触媒を用いることで、酸素吸収性能とラミネート強度の両立が可能となった。これに伴い、これまで特殊包装材料や脱酸素剤に依存していた酸素吸収機能をラミネート接着剤部位に付与させることが可能となり、包装工程の短縮やコストの削減、軽量化に加えて、脱酸素剤の誤飲の抑制やゴミの低減などにも繋がる。また、天然から得られる原料を使用して実施することが可能であるため、従来から知られている石油原料由来の酸素吸収樹脂と比べて環境への負荷を低減することができる。さらに、水分の影響を受けづらくすることで、鉄粉系脱酸素剤などの使用出来なかった内容物への使用も可能となった。またさらに、発現時期をコントロールすることにより、本発明の接着剤やこれを用いた包装体の酸素吸収性能の失活をなくすことができることに加え、作業管理の負担を軽減することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

(不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分 (A) について)

本発明に用いられる不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分 (A) は、炭素 - 炭素二重結合からカルボキシ基またはグリセリドまでの炭素数 (即ち、炭素 - 炭素二重結合とカルボキシ基またはグリセリドとの間における炭素数 (但し、炭素 - 炭素二重結合における炭素及びカルボキシ基またはグリセリドを構成する炭素を含めず)) が 6 以上であることが好ましい。これは、炭素 - 炭素二重結合から発生したラジカルが隣接する炭素へ移動することで、酸化の連鎖反応が起こり、樹脂中の炭素 - 炭素二重結合の数よりも多くの酸素原子を吸収することが出来るためである。炭素 - 炭素二重結合からカルボキシ基またはグリセリドまでの炭素数が少ない場合、酸化の連鎖反応が起きづらく、反応の停止、または酸化分解反応が起きやすい。

また、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分酸の種類は限定されるものではないが、不飽和脂肪酸の種類としては、ひまし油由来のリシノール酸グリセリドを主成分としており、水酸基の平均官能基数が 2 以上であることが好ましく、単独或いは 2 種以上併用することができる。しかし、水素添加ひまし油は、炭素 - 炭素二重結合を持たないため、本接着剤には適さない。

【 0 0 0 9 】

本発明に用いられる不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分 (A) の種類は、モノ不飽和脂肪酸として、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、サピエン酸、オレイン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ネルボン酸、リシノール酸、ジ不飽和脂肪酸としてリノール酸、エイコサジエン酸、ドコサジエン酸、トリ不飽

10

20

30

40

50

和脂肪酸としてリノレン酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、ジホモ
 α -リノレン酸、エイコサトリエン酸、テトラ不飽和脂肪酸として、エイコサテトラエ
 ン酸、ペンタ不飽和脂肪酸として、テトラコサペンタエン酸など、またはこれらの誘導体
 が挙げられ、これらは単独或いは2種以上併用することができる。

【0010】

不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A)を含む油の種類としては、ひまし油、亜
 麻仁油、大豆油、米ぬか油、キリ油、コーン油、サフラワー油、パーム油、オリーブ油、
 ゴマ油、ヒマワリ油、カノーラ油、ラッカセイ油、綿実油、ヤシ油など、またはこれらの
 誘導体 が挙げられ、これらは単独或いは2種以上併用することができる。

【0011】

本発明に用いられる接着剤には、目的が損なわれない範囲で、炭素-炭素二重結合からカル
 ボキシ基またはグリセリドまでの炭素数が6未満の不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由
 来成分を併用してもかまわないし、天然由来のものであれば同炭素数が6未満のものだけ
 を含有するものであってもかまわない。種類としては、モノ不飽和脂肪酸として、クロト
 ン酸、トリ不飽和脂肪酸として、 α -リノレン酸、ピノレン酸、ミード酸、テトラ不飽和
 脂肪酸として、ステアリドン酸、アラキドン酸、アドレン酸、ペンタ不飽和脂肪酸として
 、ボセオペンタエン酸、エイコサペンタエン酸、オズボンド酸、イワシ酸など、またはこ
 れらの誘導体 が挙げられ、これらは単独或いは2種以上併用することができる。

【0012】

本発明に用いられる不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A)は、あらかじめ硬化
 剤(E)との反応やコールドブレンドをしても良く、接着剤塗工直前に混ぜ合わせるなど
 を行っても問題はない。

【0013】

(酸化促進触媒(B)について)

本発明は、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A)が酸化することにより酸素吸
 収機能が発揮されるものであり、酸化促進触媒(B)を配合することによりその酸化作用
 を促進する。本発明に用いられる酸化促進触媒(B)としては、不飽和脂肪酸または不飽
 和脂肪酸由来成分(A)の酸化促進を目的とした酸化促進剤を示すことができ、コバルト
 、マンガン、鉄、ニッケル、銅、などの遷移金属触媒を例示することができる。塩の種類
 としては、ステアリン酸、ナフテン酸、オクチル酸などが好適である。また、遷移金属系
 以外では、過酸化水素や過酸化物などを選択することもできる。これらの群から選ばれた
 1種または2種以上の使用ができるものである。添加量としては、塗膜固形分中20ppm
 ~2000ppmであることが好ましく、添加量が20ppm未満の場合、酸素吸収性能が不十分となる場合があり、添加量が2000ppmを超える場合は、酸素吸収性能が高くなり、活性エネルギー線でコントロールできなくなる可能性が高い。

【0014】

(光ラジカル開始剤(C)について)

本発明は、接着剤に含まれる光ラジカル開始剤(C)の効果により、UVやEBなどの活
 性エネルギー線を照射することで、酸素吸収の発現をコントロールすることができる。

種類としてはベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-
 ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノ
 ン、2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノン
 、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-イソプロピルフェニル)-1-プロパノン、
 フェニルグリオキシリリックアシッドメチルエステル、2-[4-(メチルチオ)ベンゾイ
 ル]-2-(4-モルホリニル)プロパン、2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルホ
 リノフェニル)-2-ベンジル-1-ブタノン、2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モ
 ルホリノフェニル)-2-ベンジル-1-ブタノン、フェニルビス(2,4,6-トリメ
 チルベンゾイル)ホスフィンオキシド、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイ
 ル)ホスフィンオキシド、2-(ベンゾイルオキシイミノ)-1-[4-(フェニルチオフ
 ェニル)]-1-オクタノン、6-[1-(アセチルオキシイミノ)エチル]-9-エチル

10

20

30

40

50

- 9 H - カルバゾール - 3 - イル (2 - メチルフェニル) ケトンなどが挙げられ、これらは単独或いは2種以上併用することができる。

【 0 0 1 5 】

(ポリオール (D) について)

本発明に用いられるポリオール (D) は、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールまたはそれらのウレタン鎖伸長ポリオールから選択することができる。これらのポリオールは、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分 (A) と化学結合していても、していなくても構わない。しかし、化学結合を行う場合、種類としては特に限定されないが、エステル結合、ウレタン結合などが、接着性の観点から好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

(数平均分子量について)

本発明におけるポリオール (D) の数平均分子量は、3000 ~ 15000の範囲が好ましく、15000を越える場合、得られた樹脂の粘度が高くなり、塗工時の希釈溶剤の使用量が増える問題や塗工適性が悪くなる問題が発生する。一方、数平均分子量が3000未満の場合、分子量が低い為に、ラミネート初期の接着力が劣る傾向にあり、巻き取り時に、所謂、巻きズレを引き起こすことがある。数平均分子量は、塗工適性やラミネート初期の物性確保の観点から、より好ましくは、4500 ~ 9000程度がよい。

【 0 0 1 7 】

本発明における数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) によるポリスチレン換算の値である。例えば、カラム (昭和電工株式会社製 K F - 805 L x 2) の温度を35、溶離液としてTHF、流速を1.0 ml / minとし、検出をRI、試料濃度を0.3重量%としたものである。

20

【 0 0 1 8 】

(硬化剤 (E) について)

本発明に使用できる硬化剤 (E) としては、脂肪族系ポリイソシアネートであることが好ましい。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートなどの、トリメチロールプロパンアダクトや、ビュレット体、アロファネート体、イソシアヌレート体 (三量体) が挙げられる。芳香族ポリイソシアネートを用いると酸素吸収性能が低下することが知られているが、本発明の機能を損なわない範囲で併用することもできる。酸素吸収性樹脂との配合割合としては、一般的なラミネート接着剤と同等の割合で配合できる。具体的には、NCO / OHが1.0 ~ 4.0であることが好ましく、1.0未満では十分なラミネート強度が発現し難い場合があり、4.0を超える場合はポットライフの短縮などの不具合が生じる場合がある。

30

【 0 0 1 9 】

(酸化防止剤について)

本発明により得られた酸素吸収性接着剤は、保存時、及びラミネート後の条件が、低温もしくは不活性ガス雰囲気下の場合、必ずしも酸化防止剤は必要としない。しかし、外的要因による酸素吸収性能低下を保護する目的で、酸化防止剤を含むことが好ましい。

40

【 0 0 2 0 】

酸化防止剤としては、フェノール類、ラクトン類、チオエーテル類、没食子酸類、アスコルビン酸、エリソルビン酸、カテキン、ジブチルヒドロキシトルエン、トコフェロール類、クエン酸、ブチルヒドロキシアニソール、亜リン酸エステル類、ヒンダードアミン類、芳香族アミン類などが挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の使用ができるものである。添加量としては、不飽和脂肪酸 (A) に対して1 ppm ~ 10000 ppmであることが好ましく、1 ppm未満の場合、酸素吸収性樹脂に配合して保存する場合などに、酸化反応が進み、実際の酸素吸収性能が低下してしまう可能性がある。また、添加量が10000 ppmを超える場合は、接着剤として使用する際に酸素吸収性樹脂と酸素の反応が妨げられるため、酸素吸収性能が低下してしまう可能性がある。また、熱や

50

光を酸素吸収性能発現のトリガーとして用いることを想定した場合、アスコルビン酸、トコフェロールなどの耐熱性、耐光性の低い酸化防止剤を用いることが好ましく、フェノール系などの高耐熱性、高耐光性の酸化防止剤を用いた場合、酸素吸収性能が発現しない可能性がある。

【0021】

また、本発明の酸素吸収性能を向上させる目的で、還元鉄粉、還元セリウム、還元チタン、その他の水素還元金属を添加することもできる。

【0022】

また、本発明の酸素吸収性接着剤は、酸化分解後のアルデヒド類などの臭気を捕捉する目的で各種臭気捕捉剤を配合することができる。種類としては、シリカ、活性炭等の物理吸着剤や、アミノ基、エポキシ基などで化学反応させて捕捉するタイプなどが挙げられる。

10

【0023】

(その他の配合物について)

さらに本発明により得られた酸素吸収性接着剤には、本発明の目的が損なわれない範囲で、接着付与剤として知られるシランカップリング剤、粘着付与剤や、合成反応促進剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、消泡剤などの各種添加剤、または、着色顔料や、体質顔料も添加ができる。

【0024】

シランカップリング剤としては、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
- グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
- (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
N-(
(アミノエチル)-
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
N-(
(アミノエチル)-
- アミノプロピルジメトキシメチルシラン、
N-エチル-4-アミノ-3, 3-ジメチルブチルジメトキシメチルシラン、
N-エチル-4-アミノ-3, 3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、
N-ブチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、
-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランやこれらのメトキシ基がエトキシ基に置換された誘導体が挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の使用ができるものである。

20

【0025】

粘着付与剤としては、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ロジン、ロジングリセリンエステル、テルペン、アルキルフェノールなどが挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の使用ができるものである。

30

【0026】

合成反応促進剤としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネートなど金属系触媒や、
1, 8-ジアザ-ビスクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセン、
1, 5-ジアザビスクロ(4, 3, 0)-5-ノネン、
6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビスクロ(5, 4, 0)-7-ウンデセンなどの3級アミンや、トリエタノールアミンのような反応性3級アミンなどが挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の使用ができるものである。

40

【0027】

レベリング剤としては、アクリルポリマー系、変性シリコーン系、アセチレンジオール系など、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系、ヒンダードアミン系など、消泡剤としては、有機系のポリエーテルや界面活性剤、無機系のシリコーン化合物などが挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の使用ができるものである。

【0028】

着色顔料としては、アントラキノン、ジケトピロロピロール、ペリレンマルーン、カーボンブラック、ジオキサジン、ペリレン、ベンズイミダゾロン、イソインドリノン、イソイ

50

ンドリン、フタロシアニン系、インダンスレンなどの有機系顔料や、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、アゾメチン銅錯体、酸化チタン、酸化ケイ素などの無機系顔料が挙げられ、体質顔料としては、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化カルシウム、亜硫酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、ゼオライト、タルクなどの無機系顔料が挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の使用ができるものである。

【0029】

(塗布量について)

本発明の接着剤の塗布量については、 $2 \sim 7 \text{ g/m}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 程度である。塗布量が 2 g/m^2 未満の場合、十分な酸素吸収性能が得られないおそれがある。また 5 g/m^2 を越える場合は、経済性において不利となるおそれがある。一般的に、ラミネートされたフィルムは、通常室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ で2日 ~ 5 日間の養生が必要であるが、酸素吸収性能を低下させないため、低温もしくは不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。

10

【0030】

(ラミネート可能なフィルムについて)

ラミネート可能なフィルムについては、特に限定はなく、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチックフィルムが挙げられるが、本発明の酸素吸収性接着剤層よりも内層(被包装物に近い側など酸素吸収機能を発揮させるべき領域に対して近い層)にバリアフィルムなどの酸素を遮断する構成を備えていないことが適当である。他方、本発明の酸素吸収性接着剤層よりも外層(酸素吸収機能を発揮させるべき領域に遠い層)にアルミ、シリカ、アルミナなどを蒸着したバリアフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、エチレンビニルアルコールウレタン化体フィルムなどの有機バリアフィルム、アルミ箔、銅箔、ステンレス箔などの金属箔などのバリアフィルムが存在することが好ましい。

20

【0031】

(使用方法について)

本発明の酸素吸収性付与ラミネート接着剤の具体的な使用方法としては特に問わないが、例えば適切な粘度となるよう加温し、硬化剤(E)を配合してから用いるノンソルベント型ラミネーション方式と、溶剤にて配合接着剤を適切な塗工粘度に希釈調整して用いるドライラミネーション方式とが挙げられる。

30

【実施例】

【0032】

以下の実施例および比較例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0033】

(ポリオール(D)の合成例1)

窒素導入管、攪拌機、精留塔、コンデンサーを備えたフラスコに、エチレングリコール(100.0 g)ネオペンチルグリコール(340.0 g)、イソフタル酸(300.0 g)、コハク酸(260.0 g)を加え、攪拌しながら内温 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ で脱水縮合させた。樹脂酸価が 15 mg KOH/g になったことを確認し、窒素を吹き込みながら、 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ でさらに脱水反応を進め、樹脂酸価が 2 mg KOH/g 以下になったことを確認した後に、内圧を 15 Torr に減圧して引き続き反応を進め、酸価 0.1 mg KOH/g 以下になったことを確認して反応を終了させ、酢酸エチルにて固形分 60% に調整した。得られたポリエステルポリオールは数平均分子量 $= 8000$ であり、これをポリオール(D-1)とした。

40

【0034】

(ポリオール(D)の合成例2)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたフラスコに、ポリカーボネートジオール(デュラノールT

50

5651: 旭化成ケミカルズ株式会社製 1, 5 - ペンタンジオールと 1, 6 - ヘキサジオールから得られたポリカーボネートジオール 水酸基価 113 mg KOH / g) (300.0 g)、トルエンジイソシアネート (47.5 g)、酢酸エチル (250.4 g) を仕込み、6 時間加熱還流させた。赤外吸収スペクトルにて、フラスコ内の生成物を測定し、 2270 cm^{-1} のイソシアネートの吸収が消失していることを確認し、酢酸エチルにて固形分 60 % に調整した。得られたポリカーボネートポリオールは数平均分子量 = 12000 であり、これをポリオール (D - 2) とした。

【0035】

(ポリオール (D) の合成例 3)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたフラスコに、ポリプロピレングリコール (SANNIX PP - 1000 : 三洋化成株式会社製) (300.0 g)、(SANNIX PK - 400 : 三洋化成株式会社製) (250.0 g)、トルエンジイソシアネート (コロネート T - 65 : 東ソー株式会社製) (144.8 g)、酢酸エチル (250.4 g) を仕込み、6 時間加熱還流させた。赤外吸収スペクトルにて、フラスコ内の生成物を測定し、 2270 cm^{-1} のイソシアネートの吸収が消失していることを確認し、酢酸エチルにて固形分 60 % に調整した。得られたポリエーテルポリオールは数平均分子量 = 7500 であり、これをポリオール (D - 3) とした。

【0036】

(ポリオール (D) の合成例 4)

窒素導入管、攪拌機、精留塔、コンデンサーを備えたフラスコに、メチルテトラヒドロ無水フタル酸 (HN - 2200 : 日立化成株式会社製) (149.1 g)、コハク酸 (11.8 g)、1, 4 - ブタンジオール (117.0 g) を加え、攪拌しながら内温 180 ~ 200 で脱水縮合させた。樹脂酸価が 15 mg KOH / g になったことを確認し、窒素を吹き込みながら、200 ~ 240 でさらに脱水反応を進め、樹脂酸価が 2 mg KOH / g 以下になったことを確認した後に、内圧を 15 Torr に減圧して引き続き反応を進め、酸価 0.1 mg KOH / g 以下になったことを確認して反応を終了させ、酢酸エチルにて固形分 60 % に調整した。得られたポリエステルポリオールは数平均分子量 = 3400 であり、これをポリオール (D - 4) とした。

【0037】

(ポリオール (D) の合成例 5)

窒素導入管、攪拌機、コンデンサーを備えたフラスコに、Poly ip (出光興産株式会社製 水酸基末端ポリイソブレン、数平均分子量 2500) (100.0 g)、イソホロンジイソシアネート (4.7 g) を加え、攪拌しながら内温 80 ~ 90 で 6 時間反応を行った。赤外吸収スペクトルにて、フラスコ内の生成物を測定し、 2270 cm^{-1} のイソシアネートの吸収が消失していることを確認し、酢酸エチルにて固形分 60 % に調整した。得られたウレタンポリオールは数平均分子量 = 7000 であり、これをポリオール (D - 5) とした。

【0038】

(不飽和脂肪酸変性ポリオール (AD) の合成例 1)

窒素雰囲気下、攪拌機を備えたフラスコに、ひまし油系ポリオール (URIC HF - 2009 : 伊藤製油株式会社製) (300 g)、ポリオール (D - 1) (200 g)、キシレンジイソシアネート (タケネート 500 : 三井化学株式会社製) (16.2 g)、酢酸エチル (516.2 g) を仕込み、6 時間加熱還流させた。赤外吸収スペクトルにて、フラスコ内の生成物を測定し、 2270 cm^{-1} のイソシアネートの吸収が消失していることを確認し、酢酸エチルにて固形分 60 % に調整した。得られた不飽和脂肪酸変性ポリエステルウレタンポリオールは数平均分子量 = 11000 であり、これをポリオール (AD - 1) とした。

【0039】

不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分 (A) として、N / B 亜麻仁油 (日清オイリオ株式会社製 亜麻仁油) (A - 1) を用いた。

10

20

30

40

50

【0040】

不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A)として、URICH-30(伊藤製油株式会社製 ひまし油)(A-2)を用いた。

【0041】

不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A)として、ルナックO-P(花王株式会社製 オレイン酸)(A-3)を用いた。

【0042】

(ラミネート方法)

得られた酸素吸収性接着剤に、酸化促進触媒(B)としてオクトーブAE(ホープ製薬株式会社製 オクチル酸コバルト4%酢酸エチル溶液)、光ラジカル開始剤(C)として、IRGACURE 2959(BASF株式会社製 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン)、硬化剤としてロックボンド JH-1(ロックペイント株式会社製 イソホロンジイソシアネートヌレート体、キシレンジイソシアネートトリメチロールプロパン付加体混合物(固形分56%))、希釈剤として酢酸エチルを用いて固形分25%に配合した。バーコーターにて乾燥塗布量が 5.0 g/m^2 になるように透明蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルム(VMPET:大日本印刷株式会社製 IB-PET $12\text{ }\mu\text{m}$)に塗工し、ドライヤーにて酢酸エチルを揮発させた後、無延伸低密度ポリエチレンフィルム(LLDPE:三井化学東セロ株式会社製 TUX-FCS $50\text{ }\mu\text{m}$)を貼り合せ、60のホットプレート上にてニップを行い、酸素吸収性接着剤を用いたラミネートフィルムを得た。

【0043】

(活性エネルギー線の照射)

得られたラミネートフィルムにUV照射機(アイグランテージ:アイグラフィックス株式会社製)にて 500 mJ/cm^2 の紫外線が無延伸低密度ポリエチレンフィルム面から照射を行った。

【0044】

(常態強度の測定)

得られたラミネートフィルムを、40にて2日間養生し、15mm巾でのラミネート部のT型剥離強度を25で引っ張り試験機を用いてクロスヘッド速度 300 mm/min にて測定し、3N以上を合格判定とし、3N未満を不合格判定とした。結果を表1に示す。

【0045】

(酸素吸収性能の測定)

得られたラミネートフィルムを、40にて2日間養生した後、内寸 $130\text{ mm}\times 70\text{ mm}$ となるよう三方ヒートシール方式にてパッケージを作成し、注射器にて26ccの空気、酸素センサーチップ(Precision Sensing社 非破壊酸素センサーチップ)を封入し、25の恒温槽にて保管14日後の酸素吸収量を、非破壊酸素濃度測定計を用いて測定し、 300 cc/m^2 以上を合格とした。

【0046】

(酸素吸収測定条件)

条件1 UV照射なし 水分なし
条件2 UV照射なし 水分あり(蒸留水5cc)
条件3 UV照射あり 水分なし
条件4 UV照射あり 水分あり(蒸留水5cc)

【0047】

試験に使用した材料および機器は以下の通りである。

ラミネート強度:島津製作所社製オートグラフAG-2000C

非破壊酸素濃度測定計:Presence社製FIBOX3 OXYGEN METER

【0048】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A-1)	30	15								
不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A-2)			30	30	15					
不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A-3)							15			
酸化促進触媒(E)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
光ラジカル開始剤(C)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0
ポリオール(D-1)	70		70							
ポリオール(D-2)		85		70						
ポリオール(D-3)					85					
ポリオール(D-4)									100	
ポリオール(D-5)										100
不飽和脂肪酸変性ポリオール(AD-1)						100		100		
硬化剤(E)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
接着強度	5.5N	7.2N	5.2N	4.8N	5.5N	6.9N	6.5N	6.9N	7.1N	2.5N
条件1酸素吸収量	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	500cc/m2	600cc/m2
条件2酸素吸収量	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	0cc/m2	550cc/m2	0cc/m2
条件3酸素吸収量	580cc/m2	310cc/m2	600cc/m2	600cc/m2	330cc/m2	600cc/m2	380cc/m2	150cc/m2	590cc/m2	600cc/m2
条件4酸素吸収量	600cc/m2	320cc/m2	600cc/m2	600cc/m2	340cc/m2	590cc/m2	390cc/m2	190cc/m2	600cc/m2	0cc/m2

10

20

【0049】

以上のように、上記の各実施例に係る酸素吸収性接着剤によって、接着性、酸素吸収性に優れ、内容物の水分の影響を受け難く、UV照射を行うことでトリガー機能が付与できた。詳しくは、本発明の実施例1～5にあっては、いずれも内容物の水分の影響を受けず、必要な酸素吸収性能が発現することが確認された。また、比較例1において光開始剤(C)の必要性、比較例2、3においてはUV照射を行わなかった場合も酸素吸収が行われたため、不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸由来成分(A)の必要性が確認できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	D
B 3 2 B	15/08	(2006.01)	B 3 2 B	15/08	N

(72)発明者 二瓶 栄太
東京都江東区南砂 2 丁目 3 7 番 2 号 ロックペイント株式会社 東京本社内

審査官 井上 明子

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 0 5 5 7 5 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 9 4 9 4 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 9 4 3 4 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 5 2 3 7 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 1 1 7 8 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 6 8 3 1 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 3 2 B 1 5 / 0 8
B 3 2 B 2 7 / 0 0