

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5577013号
(P5577013)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int. Cl.		F I	
C09J 175/04	(2006.01)	C09J 175/04	
C09J 175/06	(2006.01)	C09J 175/06	
B05D 7/04	(2006.01)	B05D 7/04	
B05D 7/24	(2006.01)	B05D 7/24	301P

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2007-150671 (P2007-150671)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成19年6月6日(2007.6.6)	(74) 代理人	100103517 弁理士 岡本 寛之
(65) 公開番号	特開2008-303274 (P2008-303274A)	(72) 発明者	笹野 茂年 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井 化学ポリウレタン株式会社 研究所内
(43) 公開日	平成20年12月18日(2008.12.18)	(72) 発明者	上村 節 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井 化学ポリウレタン株式会社 研究所内
審査請求日	平成21年10月8日(2009.10.8)	(72) 発明者	片岡 康彦 千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井 化学ポリウレタン株式会社 研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶剤型ラミネート接着剤および複合フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネート成分(A)とポリオール成分(B)とを含み、

前記ポリイソシアネート成分(A)が、ポリイソシアネート単量体(a)とポリオール成分(b)との反応により得られ、数平均分子量450~2000のイソシアネート基を分子末端に有するウレタンプレポリマーを含み、

前記ポリイソシアネート単量体(a)は、芳香族ジイソシアネートおよび芳香脂肪族ジイソシアネートからなる群からなる少なくとも1種であって、

前記ポリオール成分(b)は、ポリエステルジオールおよび/またはポリウレタンジオールであって、

前記ポリオール成分(B)が、数平均分子量100~2000のポリエステルポリオール、または、ポリイソシアネート単量体および数平均分子量100~2000のポリエステルポリオールの反応により得られるポリウレタンポリオールを含んでおり、

前記ポリイソシアネート成分(A)の原料である前記ポリオール成分(b)、および、前記ポリオール成分(B)は、常温で結晶性を示さず、

前記ポリイソシアネート成分(A)と前記ポリオール成分(B)とを混合してから、3分後の初期粘度(60)が500~1000 mPa・sであり、20分後の前記初期粘度に対する粘度上昇率(60)が100%~350%であり、

互いに対向する1対のロールを備え、各前記ロールが対向部分において逆方向に回転する塗工装置において、それらロール間を通過するフィルムに塗工されることを特徴とする

10

20

、無溶剤型ラミネート接着剤。

【請求項 2】

前記フィルムに、40～80 で塗工されることを特徴とする、請求項 1 に記載の無溶剤型ラミネート接着剤。

【請求項 3】

前記フィルムに対する塗工速度が、150 m / 分以上であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の無溶剤型ラミネート接着剤。

【請求項 4】

互いに対向する 1 対のロールを備え、各前記ロールが対向部分において逆方向に回転する塗工装置において、

ポリイソシアネート成分 (A) とポリオール成分 (B) とを含み、前記ポリイソシアネート成分 (A) が、ポリイソシアネート単量体 (a) とポリオール成分 (b) との反応により得られ、数平均分子量 450～2000 のイソシアネート基を分子末端に有するウレタンプレポリマーを含み、前記ポリイソシアネート単量体 (a) は、芳香族ジイソシアネートおよび芳香脂族ジイソシアネートからなる群からなる少なくとも 1 種であって、前記ポリオール成分 (b) は、ポリエステルジオールおよび/またはポリウレタンジオールであって、前記ポリオール成分 (B) が、数平均分子量 100～2000 のポリエステルポリオール、または、ポリイソシアネート単量体および数平均分子量 100～2000 のポリエステルポリオールの反応により得られるポリウレタンポリオールを含んでおり、前記ポリイソシアネート成分 (A) の原料である前記ポリオール成分 (b)、および、前記ポリオール成分 (B) は、常温で結晶性を示さず、前記ポリイソシアネート成分 (A) と前記ポリオール成分 (B) とを混合してから、3 分後の初期粘度 (60) が 500～1000 mPa・s であり、20 分後の前記初期粘度に対する粘度上昇率 (60) が 100%～350% である無溶剤型ラミネート接着剤を、

それらロール間を通過するフィルムに塗工することを特徴とする、複合フィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記フィルムに、40～80 で塗工することを特徴とする、請求項 4 に記載の複合フィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記フィルムに対する塗工速度が、150 m / 分以上であることを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載の複合フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無溶剤型ラミネート接着剤および複合フィルムの製造方法、詳しくは、複合フィルムを製造するために好適に用いられる無溶剤型ラミネート接着剤、および、その複合フィルムの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

複数のフィルムをラミネート接着剤で貼着した複合フィルムは、包装材料の分野において広く用いられている。

ラミネート接着剤は、ポリオールを含む主剤と、ポリイソシアネートを含む硬化剤とからなる 2 液タイプが、現在まで広く知られている。

近年、環境負荷の低減および作業環境の改善の観点から、有機溶剤を含有しない 2 液タイプの無溶剤型ラミネート接着剤の開発が検討されている。

【0003】

例えば、ポリオール成分 (A) とポリイソシアネート成分 (B) とを含み、成分 (A) 及び成分 (B) を混合した直後の 80 での粘度が 900 mPa・s 以上である無溶剤 2 液硬化型接着剤組成物が提案されている (例えば、特許文献 1 参照。)。

10

20

30

40

50

また、ポリオール成分(A)とポリイソシアネート成分(B)とを含む組成物であって、前記(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一方の成分が、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及びポリウレタンポリオールからなる群より選択され、かつ常温で結晶性を示す少なくとも一種のポリオール成分を含み、かつ前記結晶性ポリオール成分を、前記(A)成分及び(B)成分の総量中3~50重量%の割合で含有する2液硬化型無溶剤系接着剤組成物が提案されている(例えば、特許文献2参照。)。この2液硬化型無溶剤系接着剤組成物は、(A)成分と(B)成分とを混合した直後の70℃での粘度が100~1500 mPa・sであり、70℃で10分間保持した後の粘度の増加率が、混合直後の粘度に対して120%以下である。

【0004】

さらに、主剤が、酸基を含むポリオールを含有し、そのポリオールの全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基であり、硬化剤が、芳香脂肪族ポリイソシアネートとポリオールとの反応により得られ、平均官能基数が1.5~2.5であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、脂肪族ポリイソシアネートおよび/またはその変性体とを含有する2液硬化型無溶剤系接着剤が提案されている(例えば、特許文献3参照。)

【0005】

そして、上記した2液タイプの無溶剤型ラミネート接着剤は、無溶剤型ラミネート装置において、主剤および硬化剤が混合され、その混合物が、対向位置において互いに同一方向に回転する1対のロールの間を通過する一方のフィルムに塗工される。その後、一方のフィルムは、ニップローラにおいて、他のフィルムと貼着され、これによって、複合フィルムが製造される。

【特許文献1】特開2001-172602号公報

【特許文献2】特開2002-249745号公報

【特許文献3】特開2006-213801号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、無溶剤型ラミネート装置において、主剤および硬化剤の混合物を、対向位置において互いに同一方向に回転する1対のロールによって、フィルムに塗工すると、塗工時に空気同伴により空気を巻き込んで、複合フィルムの接着剤層に微細な気泡を生じる場合がある。また、1対のロールに対するフィルムの搬送方向下流側において、互いに離間する各ロールの表面間に、水掻き状の糸引き現象が発生することが知られている。糸引き現象が発生すると、フィルムにおける接着剤の塗工面が荒らされて、複合フィルムの接着剤層に微細な空隙を生じる。

【0007】

一方、2液タイプの無溶剤型ラミネート接着剤は、有機溶剤がなくても塗工できる程度に低粘度にしないでならず、そのため、主剤および硬化剤の平均分子量を、有機溶剤が配合される場合に比べて、はるかに小さくする必要がある。主剤および硬化剤の平均分子量を小さくすると、初期凝集力が小さくなり、接着強度を発現させるために数日の養生が必要となる。そして、養生時には、接着剤層中に存在する気泡や微細な空隙が、移動、集中および成長して、その結果、複合フィルムにおいて斑点状(梨肌状、ゆず肌状)の外観を形成するという不具合を生じる。とりわけ、ガスバリア性の高いフィルムでは、気泡が抜けにくいことから、その不具合が顕著である。

【0008】

一方、2液タイプの無溶剤型ラミネート接着剤において、主剤および硬化剤の平均分子量をある程度大きくして、高温で塗工する方法もあるが、高温で塗工すると、フィルムのダメージが不可避となる。

また、生産性を向上させるべく、塗工速度を上昇させると、塗工時において上記した糸引き現象で発生した糸状接着剤がちぎれて、大気中に気散して多量のミストを生じ、作業

10

20

30

40

50

環境を著しく低下させるという不具合もある。

【0009】

本発明の目的は、無溶剤型ラミネート接着剤でありながら、それによって接着される複合フィルムの外観不良を解消し、また、フィルムに対するダメージを低減しつつ塗工することができ、しかも、生産性を向上させることができながら作業環境の低下を防止することができる、無溶剤型ラミネート接着剤、および、その無溶剤型ラミネート接着剤が用いられる複合フィルムの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の無溶剤型ラミネート接着剤は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、前記ポリイソシアネート成分および前記ポリオール成分は、常温で結晶性を示すポリオール成分を含まず、前記ポリイソシアネート成分と前記ポリオール成分とを混合してから、3分後の初期粘度が500～1000 mPa・sであり、20分後の前記初期粘度に対する粘度上昇率が100%～350%であり、互いに対向する1対のロールを備え、各前記ロールが対向部分において逆方向に回転する塗工装置において、それらロール間を通過するフィルムに塗工されることを特徴としている。

10

【0011】

また、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤は、前記フィルムに、40～80 で塗工されることが好適である。

また、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤は、前記フィルムに対する塗工速度が、150 m/分以上で塗工されることが好適である。

20

また、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤では、前記ポリイソシアネート成分が、数平均分子量450～2000のイソシアネート基を分子末端に有するウレタンプレポリマーを含み、前記ポリオール成分が、数平均分子量100～2000のポリエステルポリオールを含んでいることが好適である。

【0012】

本発明の複合フィルムの製造方法は、互いに対向する1対のロールを備え、各前記ロールが対向部分において逆方向に回転する塗工装置において、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、前記ポリイソシアネート成分および前記ポリオール成分は、常温で結晶性を示すポリオール成分を含まず、前記ポリイソシアネート成分と前記ポリオール成分とを混合してから、3分後の初期粘度が500～1000 mPa・sであり、20分後の前記初期粘度に対する粘度上昇率が100%～350%である無溶剤型ラミネート接着剤を、それらロール間を通過するフィルムに塗工することを特徴としている。

30

【0013】

また、本発明の複合フィルムの製造方法では、前記フィルムに、40～80 で塗工されることが好適である。

また、本発明の複合フィルムの製造方法では、前記フィルムに対する塗工速度が、150 m/分以上であることが好適である。

【発明の効果】

【0014】

40

本発明の複合フィルムの製造方法では、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤が、互いに逆方向に回転する1対のロールによって、フィルムに塗工される。そのため、塗工時には、1対のロールの剪断力により気泡の発生を低減することができ、かつ、糸引き現象の発生を防止することができる。

そして、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤では、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合してから、3分後の初期粘度が500～1000 mPa・sであり、20分後の初期粘度に対する粘度上昇率が100%～350%である。そのため、互いに逆方向に回転する1対のロールによって、低温かつ高速で塗工することができる。

【0015】

そのため、無溶剤型ラミネート接着剤でありながら、それによって接着される複合フィ

50

ルムの外観不良を解消することができる。また、低温で塗工することができるので、フィルムに対するダメージを低減しつつ塗工することができる。しかも、高速で塗工することができるので、生産性を向上させることができながら、ミストに起因する作業環境の低下を防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明の無溶剤型ラミネート接着剤は、2液タイプであって、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含有している。

ポリイソシアネート成分は、例えば、ポリイソシアネート単量体、ポリイソシアネート誘導体、ウレタンプレポリマーなどが挙げられる。

ポリイソシアネート単量体としては、例えば、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

【0017】

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、m-またはp-フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TDI)、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(MDI)、4,4'-トルイジンジイソシアネート(TODI)、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)などが挙げられる。

【0018】

芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(XDI)、1,3-または1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TM-XDI)、 α -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼンなどが挙げられる。

脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート;IPDI)、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(水添MDI)、メチル-2,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-または1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添XDI)などが挙げられる。

【0019】

脂肪族ジ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、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2'-、2,3'-または1,3'-ブチレンジイソシアネート、2,4,4'-または2,2,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0020】

ポリイソシアネート誘導体としては、例えば、ポリイソシアネート単量体の多量体(2量体、3量体、5量体、7量体など)、ビウレット変性体(例えば、ポリイソシアネート単量体と水との反応により生成するビウレット変性体など)、アロファネート変性体(例えば、ポリイソシアネート単量体と、モノオールまたはポリオール成分(後述)との反応より生成するアロファネート変性体など)、ウレア変性体(例えば、ポリイソシアネート単量体とジアミンとの反応により生成するウレア変性体など)、オキサジアジントリオン(例えば、ポリイソシアネート単量体と炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオンなど)、カルボジイミド変性体(ポリイソシアネート単量体の脱炭酸縮合反応により生成するカルボジイミド変性体など)などが挙げられる。ポリイソシアネート誘導体において、ポリイソシアネート単量体として、好ましくは、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートが挙げられ、さらに好ましくは、HDIが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0021】

ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基を分子末端に有するウレタンプレポリマーであって、ポリイソシアネート単量体とポリオール成分（後述）とを、ポリオール成分の水酸基に対するポリイソシアネート単量体のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、1より大きくなる割合、好ましくは、2～100の割合でウレタン化反応させることにより、得ることができる。ウレタン化反応は、公知の方法に準拠でき、好ましくは、未反応のポリイソシアネート単量体を、薄膜蒸留法など公知の除去方法によって除去する。

【0022】

ウレタンプレポリマーにおいて、ポリイソシアネート単量体として、好ましくは、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネートが挙げられ、さらに好ましくは、MDI、XDIが挙げられる。また、ポリオール成分として、好ましくは、常温で結晶性を示さない、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールが挙げられる。また、ウレタンプレポリマーの数平均分子量は、例えば、450～2000、好ましくは、500～1500である。なお、ポリイソシアネート成分において、数平均分子量は、イソシアネート基当量および官能基数から算出することができる。

10

【0023】

ポリイソシアネート成分は、これらポリイソシアネート単量体、ポリイソシアネート誘導体およびウレタンプレポリマーから、1種または2種以上が選択される。ポリイソシアネート成分には、好ましくは、ポリイソシアネート誘導体および/またはウレタンプレポリマーが含まれ、さらに好ましくは、少なくとも、ウレタンプレポリマーが含まれる。具体的には、3量体（トリマー）、ビウレット変性体、アロファネート変性体およびウレア変性体から選択される少なくとも1種の変性体と、ウレタンプレポリマーとの併用が挙げられる。さらに具体的には、3量体（トリマー）およびアロファネート変性体から選択される少なくとも1種の変性体と、ウレタンプレポリマーとの併用が挙げられる。この場合において、変性体とウレタンプレポリマーとの配合割合は、例えば、ウレタンプレポリマー100重量部に対して、変性体が、5～300重量部、好ましくは、10～100重量部である。

20

【0024】

なお、ポリイソシアネート成分のイソシアネート基当量は、例えば、150～750、好ましくは、200～500である。イソシアネート基当量は、アミン滴定法から求めることができる。

30

ポリオール成分としては、常温で結晶性を示す成分でなければ、特に制限されないが、好ましくは、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオールなどが挙げられる。

【0025】

なお、常温で結晶性を示す成分としては、例えば、数平均分子量が1000以上のポリエチレンアジペートまたはポリブチレンアジペート、数平均分子量が1000以上のポリオキシテトラメチレンエーテルグリコール、数平均分子量が1000以上のポリエチレングリコール、数平均分子量が3000以上のポリエチレンポリプロピレングリコール（エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体：エチレンオキシド含有量80重量%以上）などが挙げられる。

40

【0026】

ポリエステルポリオールは、多塩基酸と多価アルコールとの縮合反応や、多塩基酸のアルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応により得ることができる。

多塩基酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸などの脂肪族多価カルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸などの脂環族多価カルボン酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸などが挙げられる。

【0027】

50

また、多塩基酸のアルキルエステルとしては、例えば、上記した多塩基酸のC 1 ~ 4 アルキルエステルが挙げられる。

多価アルコールとしては、例えば、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、芳香族ジオール、多官能性ポリオールなどが挙げられる。

脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 4 - ブタジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチルペンタン - 1, 3 - ジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ヘプタンジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、3, 3 - ジメチロールヘプタン、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ウンデカンジオール、12 - ヒドロキシステアリルアルコール、水添ダイマージオールなどが挙げられる。

【0028】

脂環族ジオールとしては、例えば、水添ビスフェノールA、水添キシリレンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。

芳香族ジオールとしては、例えば、ビスフェノールA、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノ、1, 3 - または1, 4 - キシリレンジオールなどが挙げられる。

【0029】

多官能性ポリオールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど3つ以上の水酸基を有するポリオールが挙げられる。

縮合反応やエステル交換反応は、特に制限されず、公知の方法に準拠することができ、例えば、各成分を仕込んで、150 ~ 240 で7 ~ 50時間反応させる。また、この反応には、公知の触媒（例えば、チタン系触媒、亜鉛系触媒など）を用いることもできる。

【0030】

ポリエステルポリオールの数平均分子量は、例えば、100 ~ 2000、好ましくは、200 ~ 1500である。なお、ポリオール成分において、数平均分子量は、滴定法により求められる水酸基当量および官能基数から算出することができる。

また、ポリエステルポリオールは、酸基を有していることが好適である。酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、または、これらの金属塩などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、カルボン酸基が挙げられる。

【0031】

酸基の割合は、ポリエステルポリオール中の全末端水酸基および酸基の合計に対して、0.3%（モル%、以下同じ。）以上20%未満、好ましくは、0.4%以上、より好ましくは、0.5%以上15%未満である。酸基の割合を0.3%以上にすれば、接着強度を向上させることができる。一方、酸基の割合を20%未満にすれば、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との配合時に急激な粘度上昇を抑制することができる。

【0032】

酸基を有するポリエステルポリオールは、例えば、ポリエステルポリオールの末端水酸基に無水酸を反応させて酸変性するか、あるいは、酸基を有する多価アルコール（例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸など）を原料成分の1つとして用いて、ポリエステルポリオールを合成することにより、得ることができる。酸基の導入により、接着強度の向上を図ることができる。好ましくは、ポリエステルポリオールの末端水酸基に無水酸を反応させて酸変性することにより得る。

【0033】

変性に用いる無水酸としては、例えば、無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸などが挙げられる。好ましくは、無水トリメリット酸が挙げられる。

10

20

30

40

50

無水酸による酸変性率は、上記した酸基の割合が基準となるが、より具体的には、酸変性されるポリエステルポリオール100重量部に対して、無水酸が、1.5重量部以上10重量部未満、好ましくは、2重量部以上5重量部未満、さらに好ましくは、2.2重量部以上5重量部未満である。

【0034】

そして、無水酸で末端水酸基を変性するには、例えば、ポリエステルポリオールに無水酸を、上記した割合となるように配合して、例えば、100～200 で反応させる。これによって、ポリエステルポリオールの分子末端に酸基が導入される。なお、この反応においては、必要により、上記した多価アルコールを無水酸とともに反応させることもできる。

10

【0035】

常温で結晶性を示さないポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリプロピレングリコール、数平均分子量が200以下のポリエチレングリコール、数平均分子量が300以下のポリエチレンポリプロピレングリコール(エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体：エチレンオキシド含有量50重量%以下)が挙げられる。好ましくは、ポリプロピレングリコールが挙げられる。

【0036】

ポリウレタンポリオールは、上記したポリエステルポリオールおよび/または常温で結晶性を示さないポリエーテルポリオールを、上記したポリイソシアネート単量体と、ポリエステルポリオールおよび/またはポリエーテルポリオールの水酸基に対するポリイソシアネート単量体のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、1より小さくなる割合でウレタン化反応させることにより、得ることができる。ポリウレタンポリオールにおいて、ポリイソシアネート単量体として、好ましくは、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。また、ポリウレタンポリオールの数平均分子量は、例えば、400～5000、好ましくは、600～3000である。

20

【0037】

ポリオール成分では、これら常温で結晶性を示さない、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよびポリウレタンポリオールから、1種または2種以上が選択される。

また、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分には、必要に応じて、そのいずれか一方またはその両方に、例えば、シランカップリング剤や、リンの酸素酸またはその誘導体を配合することができる。

30

【0038】

シランカップリング剤は、例えば、構造式 $R-Si(X)_3$ または $R-Si(R')(X)_2$ (式中、Rはビニル基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、イソシアネート基またはメルカプト基を有する有機基を示し、R'は低級アルキル基を示し、Xはメトキシ基、エトキシ基またはクロル原子を示す。で示される。

シランカップリング剤として、具体的には、例えば、ビニルトリクロルシランなどのクロロシラン、例えば、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-プロピルメチルジメトキシシラン、n-(ジメトキシメチルシリルプロピル)エチレンジアミン、n-(トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン、例えば、-グリシド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トリエトキシシラン、-(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、ジ(-グリシドキシプロピル)ジメトキシシランなどのエポキシシラン、例えば、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン、例えば、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートシランなどが挙げられる。

40

【0039】

これらシランカップリング剤は、単独使用または2種以上併用することができる。シラ

50

ンカップリング剤の配合量は、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分 100 重量部に対して、0.001 ~ 10 重量部、好ましくは、0.01 ~ 5 重量部である。

また、リンの酸素酸またはその誘導体において、リンの酸素酸としては、例えば、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸などのリン酸類、例えば、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸などの縮合リン酸類などが挙げられる。

【0040】

また、リンの酸素酸の誘導体としては、例えば、ナトリウム、カリウムなどのリン酸塩または縮合リン酸塩、例えば、オルトリン酸モノメチル、オルトリン酸モノエチル、オルトリン酸モノプロピル、オルトリン酸モノブチル、オルトリン酸モノ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸モノフェニル、亜リン酸モノメチル、亜リン酸モノエチル、亜リン酸モノプロピル、亜リン酸モノブチル、亜リン酸モノ-2-エチルヘキシル、亜リン酸モノフェニルなどのモノエステル類、例えば、オルトリン酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸ジフェニル、オルトリン酸トリメチル、オルトリン酸トリエチル、オルトリン酸トリプロピル、オルトリン酸トリブチル、オルトリン酸トリ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸トリフェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジ-2-エチルヘキシル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリ-2-エチルヘキシル、亜リン酸トリフェニルなどのジ、トリエステル類、または、縮合リン酸とアルコール類とから得られるモノ、ジ、トリエステル類などが挙げられる。

【0041】

これらリン酸の酸素酸またはその誘導体は、単独使用または2種以上併用することができる。好ましくは、遊離の酸素酸を少なくとも1つ以上有しているものが挙げられ、例えば、オルトリン酸、ポリリン酸などが挙げられる。リン酸の酸素酸またはその誘導体の配合量は、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分100重量部に対して、0.001 ~ 3重量部、好ましくは、0.01 ~ 2.5重量部である。

【0042】

さらに、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分には、必要に応じて、そのいずれか一方またはその両方に、例えば、エポキシ樹脂、触媒、塗工性改良剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、顔料、充填剤、有機または無機微粒子、防黴剤などの添加剤を配合することができる。これらの添加剤の配合量は、その目的および用途により適宜決定される。

【0043】

本発明の無溶剤型ラミネート接着剤は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを混合してから、3分後の初期粘度が500 ~ 1000 mPa・sであり、20分後の初期粘度に対する粘度上昇率が100 ~ 350%となるように、処方されている。

なお、上記粘度は、後述する塗工温度(40 ~ 80)での粘度であるが、具体的には、60における粘度を基準とすることができる。

【0044】

3分後の初期粘度が500 mPa・s未満であると、低粘度に起因する接着剤の転写不良(塗布量過少)を生じるという不具合があり、また、1000 mPa・sを超過すると、高粘度に起因する接着剤の転写不良(かすれ状・すじ状の外観不良)を生じるという不具合がある。3分後の初期粘度が500 ~ 1000 mPa・sの範囲であれば、上記の不具合がなく、接着剤の均一な塗布による良好な外観を得ることができる。

【0045】

また、20分後の初期粘度に対する粘度上昇率が100%未満であると、接着剤の硬化性に不具合を生じ、また、350%を超過すると、接着剤が増粘して塗工性に不具合を生じる。20分後の初期粘度に対する粘度上昇率が100 ~ 350%の範囲であれば、接着剤の硬化性と塗工性とを同時に満足することができる。

10

20

30

40

50

ポリイソシアネート成分とポリオール成分とは、その混合割合において、ポリオール成分の水酸基に対するポリイソシアネート成分のイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、例えば、0.5~5.0、好ましくは、0.8~4.0となる割合で処方する。

【0046】

そして、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤は、ポリイソシアネート成分を硬化剤とし、ポリオール成分を主剤とする2液タイプの無溶剤型ラミネート接着剤として、リバース方式の無溶剤型ラミネーターにより、フィルムに塗工される。

図1は、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤を塗工するために用いられる、塗工装置としてのリバース方式の無溶剤型ラミネーターを示す概略説明図である。

【0047】

この無溶剤型ラミネーター1は、第1送出口ロール2、第2送出口ロール3、巻取ロール4、供給部5、塗工部6、ラミネート部7および冷却部8を備えている。

第1送出口ロール2には、その一方の表面に、本発明の無溶剤型ラミネート接着剤(以下、接着剤23とする。)が塗工される長尺の第1フィルム9が巻回されている。

第2送出口ロール3には、その一方の表面が、接着剤23が塗工された第1フィルム9の一方の表面に積層される第2フィルム10が巻回されている。

【0048】

巻取ロール4は、第2フィルム10に第1フィルム9が積層された複合フィルム11を巻き取る。

供給部5は、硬化剤タンク12、主剤タンク13およびミキサ14を備えている。硬化剤タンク12には、硬化剤、すなわち、ポリイソシアネート成分が貯蔵されている。主剤タンク13には、主剤、すなわち、ポリオール成分が貯蔵されている。硬化剤タンク12および主剤タンク13は、それぞれミキサ14に連結されている。ミキサ14では、硬化剤タンク12および主剤タンク13から、それぞれ供給される硬化剤および主剤を混合する。

【0049】

塗工部6は、第1フィルム9の搬送方向において、第1送出口ロール2とラミネート部7との間に配置されている。塗工部6は、ドクターロール16、メタリングロール17、コーティングロール18および加圧ロール19を備えている。

ドクターロール16は、塗工部6において、最上流側(塗工部6における「上流側」および「下流側」は、接着剤23の流れ方向を基準とする。)に配置されている。

【0050】

メタリングロール17は、ドクターロール16の下流側において、ドクターロール16と接触するように対向配置されている。メタリングロール17は、ドクターロール16との接触部分において、ドクターロール16と同一方向に回転する。

コーティングロール18は、メタリングロール17の下流側において、メタリングロール17と接触するように対向配置されている。コーティングロール18は、メタリングロール17との接触部分において、メタリングロール17と同一方向に回転する。

【0051】

加圧ロール19は、コーティングロール18と接触するように対向配置されている。加圧ロール19は、コーティングロール18との接触部分において、コーティングロール18と逆方向(第1フィルム9の搬送方向と同一方向)に回転する。

ラミネート部7は、塗工部6に対して第1フィルム9の搬送方向下流側、かつ、第2送出口ロール3に対して第2フィルム10の搬送方向下流側に配置されている。ラミネート部7は、ラミネートロール24とニップロール25とを備えている。

【0052】

ラミネートロール24とニップロール25とは、互いに接触するように対向配置されている。また、ラミネートロール24とニップロール25とは、それらの接触部分において、互いに同一方向に回転する。

なお、第1フィルム9の搬送方向において、塗工部6とラミネート部7の間には、テ

10

20

30

40

50

ンションローラ 20 が配置されている。

【0053】

冷却部 8 は、複合フィルム 11 の搬送方向において、ラミネート部 7 と巻取ロール 4 との間に配置されている。冷却部 8 は、クーリングローラ 21 と従動ローラ 22 とを備えている。クーリングローラ 21 と従動ローラ 22 とは、互いに接触するように対向配置されている。また、クーリングローラ 21 と従動ローラ 22 とは、それらの接触部分において、互いに同一方向に回転する。

【0054】

そして、無溶剤型ラミネーター 1 では、まず、硬化剤タンク 12 に貯蔵されている硬化剤、および、主剤タンク 13 に貯蔵されている主剤が、それぞれミキサ 14 へ供給される。ミキサ 14 では、硬化剤および主剤が混合されて、接着剤 23 が調製される。

10

次いで、接着剤 23 は、塗工部 6 において、互いに同一方向に回転するドクターロール 16 とメタリングロール 17 との間に供給される。供給された接着剤 23 は、メタリングロール 17 に転移される。その後、接着剤 23 は、互いに同一方向に回転するメタリングロール 17 とコーティングロール 18 との間を通過して、コーティングロール 18 に転移される。

【0055】

一方、第 1 送出口ロール 2 から送出される第 1 フィルム 9 は、塗工部 6 において、コーティングロール 18 と加圧ロール 19 との間に搬送される。

そのため、コーティングロール 18 に転移した接着剤 23 は、それらの接触部分（対向部分）において互いに逆方向に回転する 1 対のコーティングロール 18 と加圧ロール 19 との間において、第 1 フィルム 9 の搬送方向と逆方向に回転するコーティングロール 18 から、それらの間を通過する第 1 フィルム 9 へ塗工される。

20

【0056】

そして、接着剤 23 が塗工された第 1 フィルム 9 は、テンションローラ 20 を通過して、ラミネート部 7 において、ラミネートロール 24 とニップロール 25 との間に搬送される。一方、第 2 送出口ロール 3 から送出される第 2 フィルム 10 は、ラミネート部 7 において、ラミネートロール 24 とニップロール 25 との間に搬送される。そのため、互いに同一方向に回転するラミネートロール 24 とニップロール 25 との間では、第 1 フィルム 9 と第 2 フィルム 10 とが接着剤 23 を介して接着されて、複合フィルム 11 となって、それらの間から送出される。

30

【0057】

その後、複合フィルム 11 は、冷却部 8 において、クーリングローラ 21 と従動ローラ 22 との間を通過して、通過している間に冷却された後、巻取ロール 4 に搬送されて、巻き取られる。

この無溶剤型ラミネーター 1 において、ミキサ 4 によって接着剤 23 が調製されてから、第 1 フィルム 9 に塗工されるまでの時間は、例えば、0.5 ~ 20 分であり、好ましくは、1 ~ 10 分である。

【0058】

また、無溶剤型ラミネーター 1 において、第 1 フィルム 9 に対する接着剤 23 の塗工温度は、例えば、40 ~ 80、好ましくは、50 ~ 70 である。塗工温度は、コーティングロール 18 の設定温度により決定される。より具体的には、供給部 5 では、硬化剤タンク 12、主剤タンク 13 およびミキサ 14 が塗工温度となるように温度調節されている。また、塗工部 6 でも、ドクターロール 16、メタリングロール 17、コーティングロール 18 および加圧ロール 19 が塗工温度となるように温度調節されている。これによって、接着剤 23 は、コーティングロール 18 の設定温度で、第 1 フィルム 9 に塗工される。塗工温度が上記の範囲であれば、第 1 フィルム 9 への熱によるダメージを最小限に留めることができる。

40

【0059】

なお、コーティングロール 18 から第 1 フィルム 9 へ接着剤 23 が塗工されるときに、

50

摩擦によりコーティングロール 18 の表面温度が上昇することがある。この温度上昇を防ぐために、コーティングロール 18 には、冷却手段（例えば、コーティングロール 18 に温水を流通させる溝）が設けられている。

また、第 1 フィルム 9 に対する塗工速度は、例えば、150 m / 分以上である。塗工速度が上記の範囲であれば、複合フィルム 11 の外観向上と生産性とを両立させることができる。

【0060】

また、この無溶剤型ラミネーター 1 において、接着剤 23 の第 1 フィルム 9 に対する塗工量は、例えば、 $0.5 \sim 5.0 \text{ g / m}^2$ 、好ましくは、 $0.8 \sim 4.0 \text{ g / m}^2$ である。塗工量が 0.5 g / m^2 未満の場合には、接着性が十分に発現せず、外観不良となるおそれがあり、また、塗工量が 5.0 g / m^2 を超過すると、複合フィルム 11 の端部から接着剤 23 が漏出し、品質不良を生じるおそれがある。

10

【0061】

無溶剤型ラミネーター 1 において、その他の塗工条件は、通常の場合でよく、適宜設定することができる。

なお、無溶剤型ラミネーター 1 は、コーティングロール 18 および加圧ロール 19 が、互いに逆方向に回転するものであれば、上記のタイプに限定されることはなく、ロールの本数や配置などに限定されず種々のタイプのものを用いることができる。

【0062】

例えば、図 1 に示す無溶剤型ラミネーター 1 は、塗工部 6 において、接着剤 23 が、ドクターロール 16、メタリングロール 17、コーティングロール 18 および加圧ロール 19 によって、第 1 フィルム 9 へ塗工されるタイプであるが、例えば、図 2 に示すように、接着剤 23 が、ドクターロール 16、メタリングロール 17、カットロール 26、コーティングロール 18 および加圧ロール 19 によって、第 1 フィルム 9 へ塗工されるタイプのものも、用いることができる。なお、図 2 において、図 1 と同様の部材には、同一の符号を付し、その説明を省略する。

20

【0063】

図 2 において、塗工部 6 は、ドクターロール 16、メタリングロール 17、カットロール 26、コーティングロール 18 および加圧ロール 19 を備えている。

メタリングロール 17 は、ドクターロール 16 の下流側において、ドクターロール 16 と接触するように対向配置されている。メタリングロール 17 は、ドクターロール 16 との接触部分において、ドクターロール 16 と同一方向に回転する。

30

【0064】

カットロール 26 は、メタリングロール 17 の下流側において、メタリングロール 17 と接触するように対向配置されている。カットロール 26 は、メタリングロール 17 との接触部分において、メタリングロール 17 と同一方向に回転する。

コーティングロール 18 は、カットロール 26 の下流側において、カットロール 26 と接触するように対向配置されている。コーティングロール 18 は、カットロール 26 との接触部分において、カットロール 26 と同一方向に回転する。

【0065】

40

本発明の無溶剤型ラミネート接着剤によって接着されるフィルムは、複合フィルムとしてラミネートされるフィルムであれば、特に制限されないが、例えば、バリア層として用いられる金属箔や、バリア層の内側層として用いられるプラスチックフィルムなどが挙げられる。

金属箔の金属としては、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、鉛などが挙げられる。金属箔の厚みは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0066】

プラスチックフィルムのプラスチックとしては、例えば、オレフィン系重合体（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル系重合体（例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタ

50

レート、ポリアルキレンナフタレートや、これらのポリアルキレンアリレート単位を主成分とするコポリエステルなど）、ポリアミド系重合体（例えば、ナイロン6、ナイロン66など）、ビニル系重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）などが挙げられる。

【0067】

また、プラスチックフィルムとして、少なくとも一方の表面に無機質層が形成されるフィルムも挙げられる。無機質層は、蒸着、スパッタリング、ゾル-ゲル法などで形成することができる。無機質層を形成する無機物としては、例えば、チタン、アルミニウム、ケイ素などの単体またはこれらの元素を含む無機化合物（酸化物など）などが挙げられる。具体的には、アルミナやシリカの蒸着フィルムが挙げられる。

10

【0068】

さらに、プラスチックフィルムとして、共押出フィルムや、上記プラスチックフィルム同士を貼り合わせたラミネート複合フィルム（1次ラミネートフィルム）も挙げられる。

また、プラスチックフィルムは、未延伸フィルム（未延伸ポリエチレン、未延伸ポリプロピレン（CPP）など）や、一軸または二軸延伸フィルム（二軸延伸ポリプロピレン、二軸延伸ポリアルキレンテレフタレート、ナイロンなど）などから、特に制限されることなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0069】

プラスチックフィルムの厚みは、通常、5～200μmである。

なお、金属箔およびプラスチックフィルムの表面には、コロナ放電処理やプライマー処理などの表面処理を施すこともできる。また、金属箔およびプラスチックフィルムには適宜印刷を施すこともできる。

20

これら金属箔およびプラスチックフィルムは、上記の無溶剤型ラミネーター1において、適宜、第1フィルム9および第2フィルム10のいずれかとして用いられる。

【0070】

そして、上記の無溶剤型ラミネーター1によって得られた複合フィルム11は、巻取ロール4によって巻き取った後、そのまま、常温または加温下において養生して硬化させる。

なお、この無溶剤型ラミネーター1は、1次ラミネート、2次ラミネートなど、特に制限されることなく、用いることができる。例えば、無溶剤型ラミネーター1によって、接着剤23をバリア層の表面またはプラスチックフィルムの表面に塗工して、それらを貼着して1次複合フィルムを作製する（1次ラミネート）。その後、それを常温下または加温下において養生（例えば、25～60度の養生）して硬化させる。次いで、無溶剤型ラミネーター1によって、接着剤23を1次複合フィルムの表面またはプラスチックフィルムの表面に塗工して、それらを貼着して2次複合フィルムを作製する（2次ラミネート）。その後、それを常温下または加温下において養生（例えば、25～60度の養生）して硬化させる。

30

【0071】

そして、上記した方法によって、複合フィルム11を製造すれば、接着剤23が、互いに逆方向に回転する1対のコーティングロール18および加圧ロール19によって、第1フィルム9に塗工される。そのため、塗工時には、コーティングロール18および加圧ロール19の切断力により、気泡の発生を低減することができ、かつ、糸引き現象の発生を防止することができる。

40

【0072】

そして、塗工される接着剤23では、硬化剤および主剤を混合してから、3分後の初期粘度が500～1000mPa・sであり、20分後の初期粘度に対する粘度上昇率が100%～350%である。そのため、互いに逆方向に回転するコーティングロール18および加圧ロール19によって、低温かつ高速で塗工することができる。

そのため、接着剤23が無溶剤型ラミネート接着剤でありながら、それによって接着される複合フィルム11の外観不良を解消することができる。また、低温で塗工することが

50

できるので、第1フィルム9に対するダメージを低減しつつ塗工することができる。しかも、高速で塗工することができるので、生産性を向上させることができながら、ミストに起因する作業環境の低下を防止することができる。

【0073】

そして、上記の方法により得られる複合フィルム11は、100以上の熱水処理である、例えば、熱水スプレー式、熱水回転式または蒸気式などの高温殺菌処理がなされても、長期にわたって優れた外観および接着強度を保持し、各層間での剥離の発生が低減され、かつ、内容を損なわせることもなく、層間接着性、耐湿熱性、高温殺菌適性に優れる。そのため、食品、飲料、医薬品および医薬部外品などの各種の産業分野における包装材料を製造するために、有効に用いられる。

10

【実施例】

【0074】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

製造例1（ポリエステルポリオールAの製造）

イソフタル酸286.70g、ネオペンチルグリコール193.14g、1,3-ブタンジオール356.98gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220でエステル化反応した。所定量の水を留出後、セバシン酸174.51g、アジピン酸126.10g、チタントトラブトキシド0.04gを加え、180~220でエステル化反応して、数平均分子量500のポリエステルポリオールAを得た。

20

【0075】

製造例2（ポリエステルポリオールBの製造）

ポリエステルポリオールA1000gに、1,3-ブタンジオール50gを均一混合し、さらに無水トリメリット酸31.5gを加えて110で酸変性することにより、ポリエステルポリオールBを得た。

製造例3（ポリエステルポリオールCの製造）

ポリエステルポリオールA1000gに、無水トリメリット酸30gを加えて110で酸変性することにより、ポリエステルポリオールCを得た。

【0076】

製造例4（ポリエステルポリオールDの製造）

アジピン酸544.81g、ジエチレングリコール604.13gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220でエステル化反応した。所定量の水を留出後、数平均分子量1000のポリエステルポリオールDを得た。

30

製造例5（ポリエステルポリオールEの製造）

ジメチルテレフタレート146.02g、イソフタル酸374.76g、エチレングリコール232.54g、ネオペンチルグリコール60.97g、1,6-ヘキサジオール199.63g、酢酸亜鉛0.10gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220でエステル化反応した。所定量の水およびメタノールを留出後、アジピン酸164.84gを加え、180~220でエステル化反応した。反応終了後、リン酸0.49g、シランカップリング剤A（エポキシシラン、信越シリコン社製、KBE-403、以下同様）14.68g、シランカップリング剤B（アミノシラン、信越シリコン社製、KBE-603、以下同様）4.89gを均一混合し、数平均分子量680のポリエステルポリオールEを得た。

40

【0077】

製造例6（ポリエステルポリオールFの製造）

イソフタル酸323.87g、1,3-ブタンジオール621.98gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下180~220でエステル化反応した。所定量の水を留出後、アジピン酸284.90g、チタントトラブトキシド0.10gを加え、180~220でエステル化反応し、数平均分子量500のポリエステルポリオールFを得た。

【0078】

50

製造例 7 (ポリエステルポリオール G の製造)

ジメチルテレフタレート 199.32 g、イソフタル酸 511.57 g、エチレングリコール 237.5 g、ネオペンチルグリコール 64.5 g、1,6-ヘキサンジオール 219.57 g、酢酸亜鉛 0.12 g をそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応した。所定量の水およびメタノールを留出後、アゼライン酸 193.2 g を加え、180 ~ 220 でエステル化反応した。反応終了後、リン酸 0.49 g、シランカップリング剤 A 14.68 g、シランカップリング剤 B 4.89 g を均一混合し、数平均分子量 1200 のポリエステルポリオール G を得た。

【0079】

製造例 8 (ポリウレタンポリオール H の製造)

ポリエステルポリオール D 859.53 g、トリレンジイソシアネート (三井化学ポリウレタン社製、コスモネート TDI 80) 32.93 g をそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下 90 ~ 95 でウレタン化反応した。反応終了後、数平均分子量が約 500 の 3 官能のポリプロピレングリコール (三井化学ポリウレタン社製、アクトコール P-530) 89.24 g、シランカップリング剤 A 17.85 g を混合して、ポリウレタンポリオール H を得た。

【0080】

製造例 9 (ポリウレタンポリオール I の製造)

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 138.41 g、数平均分子量が約 400 である 2 官能のポリプロピレングリコール (三井化学ポリウレタン社製、アクトコール P-400) 353.14 g、数平均分子量が約 1000 である 3 官能のポリプロピレングリコール (三井化学ポリウレタン社製、アクトコール 32-160) 272.34 g、数平均分子量が約 1000 であり常温で結晶性を示すポリオキシテトラメチレングリコール (保土ヶ谷化学社製、PTG-1000) 224.45 g をそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下 70 ~ 80 でウレタン化反応した。反応終了後、リン酸 1.48 g、シランカップリング剤 A 7.91 g を混合して、ポリウレタンポリオール I を得た。

【0081】

製造例 10 (ポリイソシアネート A の製造)

ポリエステルポリオール A 645.94 g、キシリレンジイソシアネート 2461.47 g を反応器に仕込み、窒素気流下 70 ~ 80 でウレタン化反応した。その後、未反応キシリレンジイソシアネートを薄膜蒸留にて除去することにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー a を得た。このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー a 600 g とヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート/トリマー (三井化学ポリウレタン社製、タケネート D-177N) 400 g とを、窒素気流下 70 で均一に混合することにより、ポリイソシアネート A を得た。

【0082】

製造例 11 (ポリイソシアネート B の製造)

ポリエステルポリオール A 1432.1 g、キシリレンジイソシアネート 2728.7 g を反応器に仕込み、窒素気流下 70 ~ 80 でウレタン化反応した。その後、未反応キシリレンジイソシアネートを薄膜蒸留にて除去することにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー b を得た。このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー b 500 g とヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー (三井化学ポリウレタン社製、タケネート D-170N) 500 g とを、窒素気流下 70 で均一に混合することにより、ポリイソシアネート B を得た。

【0083】

製造例 12 (ポリイソシアネート C の製造)

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 289.60 g、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと 2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物 (BAS F 社製、ルプラネート MI) 289.60 g、オルトトルエンスルホンアミド 0.05 g、ポリエステルポリオール D 420.80 g をそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下

10

20

30

40

50

70～75 でウレタン化反応して、ポリイソシアネートCを得た。

【0084】

製造例13（ポリイソシアネートDの製造）

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート389.78g、数平均分子量が約2000である2官能のエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体（三井化学ポリウレタン社製、タケラックP-24）144.03g、数平均分子量が約1000である2官能のポリプロピレングリコール（三井化学ポリウレタン社製、アクトコール22-110）133.50g、数平均分子量が約1000である3官能のポリプロピレングリコール（三井化学ポリウレタン社製、アクトコール32-160）105.13g、数平均分子量が約1000であり常温で結晶性を示すポリオキシテトラメチレングリコール（保土ヶ谷化学社製、PTG-1000）205.82g、オルトトルエンスルホンアミド0.03gをそれぞれ反応器に仕込み、窒素気流下70～80 でウレタン化反応した。反応終了後、シランカップリング剤C（イソシアネートシラン、信越シリコン製、KBE-9007、以下同様）21.52gを混合して、ポリイソシアネートDを得た。

10

【0085】

製造例14（ポリイソシアネートEの製造）

ポリエステルポリオールF645.94g、キシリレンジイソシアネート2461.47gを反応器に仕込み、窒素気流下70～80 でウレタン化反応した。その後、未反応キシリレンジイソシアネートを薄膜蒸留にて除去することにより、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーeを得た。このイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーe600gとヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー（三井化学ポリウレタン社製、タケネートD-170N）330gとを、窒素気流下70 で均一に混合することにより、ポリイソシアネートEを得た。

20

【0086】

製造例15（ポリイソシアネートFの製造）

タケネートA-14（キシリレンジイソシアネートのピウレット変性体/酢酸エチル溶液、三井化学ポリウレタン社製）を脱溶媒して生成させたキシリレンジイソシアネートのピウレット変性体750gと、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート/トリマー（三井化学ポリウレタン社製、タケネートD-177N）250gとを、窒素気流下50 で均一に混合することにより、ポリイソシアネートFを得た。

30

【0087】

実施例および比較例の調製

上記の製造例で得られたポリオール成分B, C, E, G, H, Iとポリイソシアネート成分A, B, C, D, E, Fとを、表1に示すように配合して、無溶剤型ラミネート用接着剤を調製した。得られた無溶剤型ラミネート用接着剤に関し、下記の方法により粘度を測定した。また、得られた無溶剤型ラミネート用接着剤を用いて、下記の方法で複合フィルムを作製し、それぞれの複合フィルムについて下記の方法で評価した。

【0088】

なお、表1には、各ポリオール成分の数平均分子量と、各ポリイソシアネート成分のイソシアネート基当量および数平均分子量とを併記する。

40

1) 混合後の粘度測定

実施例および比較例において、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを、表1に示す塗工温度で混合し、コーンプレート粘度計で3分後の粘度（初期粘度）および20分後の粘度を測定した。20分後の初期粘度に対する粘度上昇率を算出した。その結果を表1に示す。

2) 複合フィルムの作製

実施例および比較例の無溶剤型ラミネート用接着剤を、無溶剤ラミネーター（岡崎機械工業社製、ノンソルラミネーターTNS-400-200）を用いて、リバース塗工モードで、白色印刷PETフィルム（厚み12μ、印刷インキ：東洋インキ製造社製、NEW LPスーパー R630 白 一液）に、塗布量1.8～2.2g/m²となるように

50

、表 1 に示す塗工温度および塗工速度 200 m / 分で塗工し、アルミニウム蒸着 CPP (厚み 25 μ、トーセロ社製 MLC P - WA) を 300 m ほど貼り合わせて、PET フィルム / アルミニウム蒸着 CPP フィルムの 2 層からなる複合フィルムを作製した。

3) 複合フィルムの外観評価

得られた複合フィルムのラミネート直後の外観を観察した後、複合フィルムの巻物を、40 で 3 日間養生した。養生終了後、巻物を 30 m ほど巻き戻し、その部分の外観を観察し、養生後の外観を観察した。なお、ラミネート直後の外観とは、ラミネート終了後 5 分以内の外観である。その結果を表 1 に示す。

【 0089 】

なお、評価基準を下記に示す。

10

(ラミネート直後の評価基準)

：均一に濡れていて良好な外観

：濡れていないような細かいドットが存在するか、塗工面が部分的に変色しているような外観

×：濡れていないような大きいドットが存在する外観

(養生後の評価基準)

：均一に濡れていて良好な外観

：均一に濡れているが、濡れていないようなドットが存在するか、塗工面が部分的に変色しているような外観

×：濡れていないような大きいドットが存在する外観

20

【 0090 】

【表 1】

表1

配合例	1	2	3	4	5	6	7			
ポリオール成分	B	H	H	E	G	C	I			
数平均分子量	420	880	880	680	1200	548	1060			
重量部	50	50	100	100	100	80	50			
ポリイソシアネート成分	A	C	C	E	F	B	D			
イソシアネート基量	323	298	298	264	268	298	487			
数平均分子量	710	745	745	528	570	745	1042			
重量部	100	100	100	80	30	100	100			
実施例・比較例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
塗工温度(°C)	60	50	50	80	85	50	60	65	70	80
混合初期粘度(mPa・s)	890	960	500	800	2000	1260	750	1040	840	700
混合20分後の粘度(mPa・s)	3280	2202	2200	2570	4300	6170	4800	1930	1460	3500
混合20分後の粘度上昇率(%)	269	129	340	221	115	390	540	86	74	400
評価	○	○	○	△	×	△	×	△	△	×
	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

【図面の簡単な説明】

【0091】

【図1】本発明の無溶剤型ラミネート接着剤を塗工するために用いられる、塗工装置としてのリバース方式の無溶剤型ラミネーターを示す概略説明図である。

【図2】リバース方式の無溶剤型ラミネーターの他の実施形態を示す概略説明図である。

【符号の説明】

【0092】

18 コーティングロール

19 加圧ロール

10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 福山 則明

(56)参考文献 特開2003-082324(JP,A)
特開2001-152066(JP,A)
米国特許第03915935(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J	1/00 - 201/10
B05C	1/00 - 3/20
B05D	1/00 - 7/26
B32B	1/00 - 35/00