



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0060613
(43) 공개일자 2024년05월08일

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 123/30 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) C09J 175/00 (2006.01)
C09J 7/22 (2018.01) C09J 7/28 (2018.01)
C09J 7/29 (2018.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C09J 123/30 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7009280</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년08월23일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년03월20일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/031773</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/047872
국제공개일자 2023년03월30일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-153001 2021년09월21일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시끼가이샤 레조낙
일본국 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1초메 9방
1고</p> <p>(72) 발명자
카와모토 타케시
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반
9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이
야마모토 류노스케
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반
9고 쇼와 덴코 가부시끼가이샤 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
하영욱</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

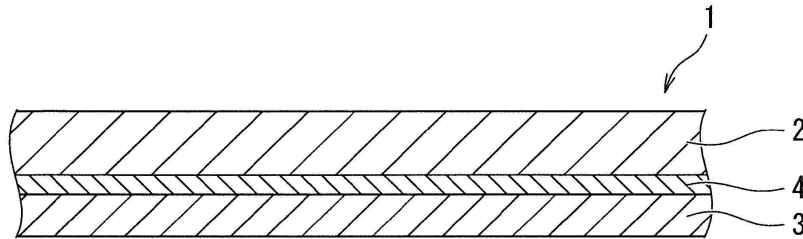
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **접착제용 조성물 및 적층체**

(57) 요약

고온하에 있어서도 금속박과 수지제 필름을 강고하게 접착하는 것이 가능한 접착제가 얻어지는 접착제용 조성물을 제공한다. 접착제용 조성물은 (성분 1) 산 변성 폴리올레핀, (성분 2) 모핵에 p개(p는 2 이상의 정수이다)의 이소시아나토기가 결합한 화합물인 폴리이소시아네이트 화합물, (성분 3) 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물과 동일 구조의 모핵에, q개(q는 1 이상의 정수이다)의 이소시아나토기와, r개(r은 1 이상의 정수이고, q+r=p를 충족시킨다)의 변성기가 결합한 화합물인 변성 이소시아네이트 화합물, (성분 4) 반응 촉매, (성분 5) 용제를 함유한다. 성분 2가 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ia, 성분 3이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ib, 성분 3이 갖는 변성기의 총 몰 수를 H라고 한 경우에, Ia와 Ib와 H의 합계 몰 수에 대한 H의 비 H/(Ia+Ib+H)가 0 초과 0.5 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09J 11/06 (2013.01)
C09J 175/00 (2013.01)
C09J 7/22 (2021.08)
C09J 7/28 (2021.08)
C09J 7/29 (2021.08)

(72) 발명자

나카가와 카야코

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9
고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 나이

나이츠 마코토

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1초메 13반 9
고 쇼와 덴코 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

금속박과 수지제 필름을 접착하는 접착제를 얻기 위한 접착제용 조성물로서,

(성분 1) 카르복시기를 갖는 산 변성 폴리올레핀과,

(성분 2) 모핵에 p개(p는 2 이상의 정수이다)의 이소시아나토기가 결합한 화합물인 폴리이소시아네이트 화합물과,

(성분 3) 상기 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물과 동일 구조의 모핵에, q개(q는 1 이상의 정수이다)의 이소시아나토기와, r개(r은 1 이상의 정수이고, $q+r=p$ 를 충족시킨다)의 변성기가 결합한 화합물인 변성 이소시아네이트 화합물과,

(성분 4) 상기 성분 1이 갖는 카르복시기와 상기 성분 2 및 상기 성분 3이 갖는 이소시아나토기의 반응을 촉진하는 반응 촉매와,

(성분 5) 용제를 함유하고,

상기 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 상기 변성기는 상기 모핵에 결합한 이소시아나토기와, 활성 수소를 갖는 관능기를 구비하는 활성 수소 화합물의 상기 활성 수소를 갖는 관능기의 반응에 의해 생성되는 것이며,

상기 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 I_a 라고 하고, 상기 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 I_b 라고 하고, 상기 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 상기 변성기의 총 몰 수를 H 라고 한 경우에, I_a 와 I_b 와 H 의 합계 몰 수에 대한 H 의 비 $H/(I_a+I_b+H)$ 가 0 초과 0.5 이하인 접착제용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 활성 수소를 갖는 관능기가 히드록시기 및 카르복시기 중 적어도 일방인 접착제용 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 활성 수소 화합물이 1가의 알코올 및 1가의 카르복실산으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 접착제용 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물이 포화 지방족 폴리이소시아네이트인 접착제용 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리이소시아네이트 화합물이, 포화 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체 및 포화 지방족 폴리이소시아네이트의 알로파네이트체로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 접착제용 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산 변성 폴리올레핀이 프로필렌, 에틸렌, 및 부텐 중 1종 이상을 단량체로서 사용한 폴리올레핀의 산 변성물을 함유하는 접착제용 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산 변성 폴리올레핀이, 에틸렌성 불포화카르복실산 및 그 산 무수물로부터 선택되는 적어도 1종으로 폴리올레핀을 변성한 산 변성물을 함유하는 접착제용 조성물.

청구항 8

금속박과, 수지제 필름과, 상기 금속박과 상기 수지제 필름 사이에 개재하여 상기 금속박과 상기 수지제 필름을 접착하는 접착제층을 구비하고, 상기 접착제층이 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 접착제용 조성물의 반응 생성물을 함유하는 접착제로 형성되어 있는 적층체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 금속박이 알루미늄박이고, 상기 수지제 필름이 열융착성 수지제 필름인 적층체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 접착제용 조성물, 및 상기 접착제용 조성물을 사용해서 얻어지는 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속박과 수지제 필름이 접착제에 의해 접착되어 적층된 적층 구조를 갖는 적층체는 물, 기름, 식품, 의약품, 화학 약품 등을 수용하는 포장재로서 사용할 수 있다. 이와 같은 포장재는 고온에 노출되는 경우가 있으므로, 접착제에는 고온하에 있어서의 우수한 접착성이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2018/116555호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 예를 들면 특허문헌 1에는, 금속박과 수지제 필름의 라미네이트용 접착제가 개시되어 있고, 고온하에 있어서도 양호한 접착성을 발현하는 것이 기재되어 있지만, 접착제에는 고온하에 있어서의 접착성의 추가적인 향상이 요구되고 있다.

[0005] 본 발명은 고온하에 있어서도 금속박과 수지제 필름을 강고하게 접착하는 것이 가능한 접착제가 얻어지는 접착제용 조성물, 및 고온하에 있어서도 금속박과 수지제 필름이 박리되기 어려운 적층체를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 일 양태는 이하의 [1]~[9]와 같다.

[0007] [1] 금속박과 수지제 필름을 접착하는 접착제를 얻기 위한 접착제용 조성물로서,

[0008] (성분 1) 카르복시기를 갖는 산 변성 폴리올레핀과,

- [0009] (성분 2) 모핵에 p개(p는 2 이상의 정수이다)의 이소시아나토기가 결합한 화합물인 폴리이소시아네이트 화합물과,
- [0010] (성분 3) 상기 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물과 동일 구조의 모핵에, q개(q는 1 이상의 정수이다)의 이소시아나토기와, r개(r은 1 이상의 정수이고, $q+r=p$ 를 충족시킨다)의 변성기가 결합한 화합물인 변성 이소시아네이트 화합물과,
- [0011] (성분 4) 상기 성분 1이 갖는 카르복시기와 상기 성분 2 및 상기 성분 3이 갖는 이소시아나토기의 반응을 촉진하는 반응 촉매와,
- [0012] (성분 5) 용제를 함유하고,
- [0013] 상기 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 상기 변성기는 상기 모핵에 결합한 이소시아나토기와, 활성 수소를 갖는 관능기를 구비하는 활성 수소 화합물의 상기 활성 수소를 갖는 관능기의 반응에 의해 생성되는 것이며,
- [0014] 상기 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 I_a 라고 하고, 상기 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 I_b 라고 하고, 상기 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 상기 변성기의 총 몰 수를 H 라고 한 경우에, I_a 와 I_b 와 H 의 합계 몰 수에 대한 H 의 비 $H/(I_a+I_b+H)$ 가 0 초과 0.5 이하인 접착제용 조성물.
- [0015] [2] 상기 활성 수소를 갖는 관능기가 히드록시기 및 카르복시기 중 적어도 일방인 [1]에 기재된 접착제용 조성물.
- [0016] [3] 상기 활성 수소 화합물이 1가의 알코올 및 1가의 카르복실산으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 [1]에 기재된 접착제용 조성물.
- [0017] [4] 상기 폴리이소시아네이트 화합물이 포화 지방족 폴리이소시아네이트인 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 접착제용 조성물.
- [0018] [5] 상기 폴리이소시아네이트 화합물이, 포화 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체 및 포화 지방족 폴리이소시아네이트의 알로파네이트체로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 [1]~[3] 중 어느 한 항에 기재된 접착제용 조성물.
- [0019] [6] 상기 산 변성 폴리올레핀이 프로필렌, 에틸렌, 및 부텐 중 1종 이상을 단량체로서 사용한 폴리올레핀의 산 변성물을 함유하는 [1]~[5] 중 어느 한 항에 기재된 접착제용 조성물.
- [0020] [7] 상기 산 변성 폴리올레핀이, 에틸렌성 불포화카르복실산 및 그 산 무수물로부터 선택되는 적어도 1종으로 폴리올레핀을 변성한 산 변성물을 함유하는 [1]~[6] 중 어느 한 항에 기재된 접착제용 조성물.
- [0021] [8] 금속박과, 수지제 필름과, 상기 금속박과 상기 수지제 필름 사이에 개재하여 상기 금속박과 상기 수지제 필름을 접착하는 접착제층을 구비하고, 상기 접착제층이 [1]~[7] 중 어느 한 항에 기재된 접착제용 조성물의 반응 생성물을 함유하는 접착제로 형성되어 있는 적층체.
- [0022] [9] 상기 금속박이 알루미늄박이고, 상기 수지제 필름이 열융착성 수지제 필름인 [8]에 기재된 적층체.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 고온하에 있어서도 금속박과 수지제 필름을 강고하게 접착하는 것이 가능하여, 고온하에 있어서도 금속박과 수지제 필름이 박리되기 어려운 적층체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명에 의한 적층체의 일 실시형태를 설명하는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 일 실시형태에 대해서 이하에 설명한다. 또한, 본 실시형태는 본 발명의 일례를 나타낸 것으로, 본 발명은 본 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시형태에는 다양한 변경 또는 개량을 더하는 것이 가능하며, 그와 같은 변경 또는 개량을 더한 형태도 본 발명에 포함될 수 있다.

- [0026] 본 실시형태에 의한 적층체(1)에 대해서, 도 1을 참조하면서 설명한다. 도 1에 나타내는 적층체(1)는 금속박(2)과, 수지제 필름(3)과, 금속박(2)과 수지제 필름(3) 사이에 개재하여 금속박(2)과 수지제 필름(3)을 접착하는 접착제층(4)을 구비하고 있다. 이 접착제층(4)은 뒤에 상세히 서술하는 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물의 반응 생성물을 함유하는 접착제로 형성되어 있다.
- [0027] 이 적층체(1)는 다양한 물품을 수용하는 포장재로서 사용할 수 있지만, 고온하에 있어서도 금속박(2)과 수지제 필름(3)이 접착제층(4)에 의해 강고하게 접착되어 있어 박리되기 어려우므로, 고온(예를 들면, 80℃ 이상의 온도나 100℃ 이상의 온도)에 노출되는 경우가 있는 포장재로서 바람직하게 사용 가능하다. 예를 들면, 물, 기름, 식품, 의약품, 화학 약품 등을 수용하는 포장재로서 사용할 수 있다. 식품의 예로서는, 식초나 유리 지방산의 함유량이 많은 고산성 식품을 들 수 있다. 화학 약품의 예로서는, 산, 알칼리, 유기 용제를 들 수 있다.
- [0028] [금속박]
- [0029] 금속박(2)을 형성하는 금속의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 알루미늄, 알루미늄 합금, 스테인리스강, 알루미늄-철 합금을 들 수 있다. 식품, 의약품, 화학 약품 등을 수용하는 포장재로서 적층체를 사용하는 경우에는, 포장재의 내부에 산소나 수분이 침입하는 것을 억제하는 가스 배리어성을 금속박(2)에 의해 부여할 수 있다. 금속박(2)의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 5 μm 이상 50 μm 이하로 해도 좋다.
- [0030] [수지제 필름]
- [0031] 수지제 필름(3)을 형성하는 수지의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리염화비닐, 폴리아미드를 들 수 있다. 폴리올레핀의 구체예로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌이나, 이것들의 공중합체나, 이것들의 산 변성물 및 아이오노머를 들 수 있다. 폴리에스테르의 구체예로서는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)를 들 수 있다. 폴리염화비닐의 구체예로서는, 가소제를 함유하지 않는 경질 폴리염화비닐, 연질 폴리염화비닐을 들 수 있다. 폴리아미드의 구체예로서는, 폴리헥사메틸렌아디파미드(66 나일론), 폴리카프로락탐(6 나일론)을 들 수 있다. 식품, 의약품, 화학 약품 등을 수용하는 포장재로서 적층체를 사용하는 경우에는, 우수한 내산성, 내약품성을 수지제 필름(3)에 의해 부여할 수 있다.
- [0032] 또한, 수지제 필름(3)을 열융착성 수지제 필름으로 하면, 적층체(1)에 히트 시일성을 부여할 수 있다. 열융착성 수지제 필름을 형성하는 열융착성 수지의 종류는 열융착성, 열가소성을 갖는 수지이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 폴리프로필렌이나 폴리프로필렌 공중합체를 들 수 있다. 본 발명에 있어서 열융착성이란 열융착성 수지를 소정 온도 이상으로 가열했을 때에 연화하고, 상기 열융착성 수지와 밀접하게 접촉하고 있는, 동일 소재 또는 상이한 소재로 이루어지는 수지와 융착하는 것이 가능한 것을 의미한다.
- [0033] 수지제 필름(3)의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 20 μm 이상 150 μm 이하로 설정해도 좋고, 30 μm 이상 100 μm 이하로 설정해도 좋다. 20 μm 이상으로 함으로써, 핀홀의 발생을 충분히 방지할 수 있다. 또한, 150 μm 이하로 설정함으로써, 수지의 사용량을 저감할 수 있어 비용 저감을 도모할 수 있다.
- [0034] [접착제층]
- [0035] 금속박(2)과 수지제 필름(3)을 접착하는 접착제층(4)은 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물의 반응 생성물을 함유하는 접착제로 형성되어 있다. 이하에, 접착제층(4)을 형성하는 접착제를 얻기 위해서 사용되는 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물에 대해서 설명한다.
- [0036] 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물은 하기의 (성분 1), (성분 2), (성분 3), (성분 4), 및 (성분 5)를 함유한다.
- [0037] (성분 1) 카르복시기를 갖는 산 변성 폴리올레핀
- [0038] (성분 2) 모핵에 p개(p는 2 이상의 정수이다)의 이소시아나토기가 결합한 화합물인 폴리이소시아네이트 화합물
- [0039] (성분 3) 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물과 동일 구조의 모핵에, q개(q는 1 이상의 정수이다)의 이소시아나토기와, r개(r은 1 이상의 정수이고, q+r=p를 충족시킨다)의 변성기가 결합한 화합물인 변성 이소시아네이트 화합물
- [0040] (성분 4) 성분 1이 갖는 카르복시기와 성분 2 및 성분 3이 갖는 이소시아나토기의 반응을 촉진하는 반응 촉매
- [0041] (성분 5) 용제
- [0042] 이하에, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물의 각 성분에 대해서 설명한다.

- [0043] (1) 산 변성 폴리올레핀(성분 1)
- [0044] 산 변성 폴리올레핀은 폴리올레핀에 산 변성을 실시해서 카르복시기를 도입한 것이다.
- [0045] 산 변성 폴리올레핀으로서는, 예를 들면 에틸렌성 불포화카르복실산 및 그 산 무수물로부터 선택되는 적어도 1종을 그래프트시킨 변성 폴리올레핀 수지나, 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 단량체와 에틸렌성 불포화카르복실산 및 그 산 무수물로부터 선택되는 적어도 1종을 공중합시킨 공중합 수지를 이용할 수 있다.
- [0046] 산 변성 폴리올레핀의 폴리올레핀 성분으로서는, 예를 들면 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 단량체의 단독 중합체나, 이들 단량체 중 1종 이상을 공중합시킨 공중합체를 들 수 있다. 산 변성 폴리올레핀의 산 성분(폴리올레핀을 변성하는 산)으로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 푸마르산 무수물, 이타콘산, 이타콘산 무수물 등을 이용할 수 있다. 이들 에틸렌성 불포화카르복실산은 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0047] 상기 폴리올레핀 성분 중에서도, 프로필렌과 프로필렌 이외의 올레핀의 공중합체가 바람직하고, 프로필렌과 부텐을 포함하는 올레핀의 공중합체가 보다 바람직하다. 프로필렌과 부텐의 공중합체의 경우에는, 그 공중합 비율은 프로필렌:부텐이 90:10~70:30(몰비)인 것이 바람직하고, 87:13~72:28인 것이 보다 바람직하며, 82:18~75:25인 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] 또한, 산 변성 폴리올레핀으로서는 에틸렌성 불포화카르복실산 및 그 산 무수물로부터 선택되는 적어도 1종을 폴리올레핀에 그래프트시킨 변성 폴리올레핀 수지를 이용하는 것이 바람직하고, 무수 말레산 및 그 산 무수물로부터 선택되는 적어도 1종을 폴리올레핀에 그래프트시킨 변성 폴리올레핀 수지를 이용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0049] 산 변성 폴리올레핀으로서, 폴리올레핀에 무수 말레산을 그래프트시킨 변성 폴리올레핀 수지(무수 말레산 변성 폴리올레핀 수지)를 이용하는 경우에는, 그 산 변성 폴리올레핀 총량에 대한 무수 말레산의 비율은 0.6질량% 이상 3.0질량% 이하의 범위인 것이 바람직하고, 0.7질량% 이상 2.5질량% 이하의 범위인 것이 보다 바람직하며, 0.8질량% 이상 2.0질량% 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0050] 산 변성 폴리올레핀의 산가는 1mgKOH/g 이상 40mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 3mgKOH/g 이상 30mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 5mgKOH/g 이상 20mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서의 산가란 1g의 폴리올레핀 수지를 중화하는 데에 필요한 수산화칼륨(KOH)의 질량을 말하며, JIS K0070에 기재된 방법에 따라서 구할 수 있다.
- [0051] 또한, 산 변성 폴리올레핀의 용점은 70℃ 이상 110℃ 이하인 것이 바람직하고, 70℃ 이상 100℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 75℃ 이상 95℃ 이하인 것이 더욱 바람직하며, 75℃ 이상 90℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 여기서의 용점은 시차 주사 열량 측정에 있어서, 실시예의 항에서 후술하는 조건으로, 승온 속도 10℃/min로 측정된 것이다.
- [0052] 산 변성 폴리올레핀의 용해 열량은 5J/g 이상 60J/g 이하의 범위인 것이 바람직하고, 10J/g 이상 50J/g 이하의 범위인 것이 보다 바람직하며, 15J/g 이상 40J/g 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 산 변성 폴리올레핀의 용해 열량이 5J/g 이상 60J/g 이하의 범위이면, 결정 유래의 응집력을 유지할 수 있으므로, 접착성이나 내열성을 유지할 수 있고, 또한 후술하는 용제에의 산 변성 폴리올레핀의 용해 안정성이나 유동성을 유지할 수 있다. 그 결과, 접착제용 조성물을 취급할 때의 조작성이 양호해진다. 여기서의 용해 열량의 측정은 상기 용점 측정과 마찬가지로의 조건으로 행해지고, 베이스라인의 연장선과 용해 피크로 둘러싸이는 면적으로부터 용해 열량을 산출한다.
- [0053] 산 변성 폴리올레핀의 중량 평균 분자량(Mw)은 60000 이상 150000 이하의 범위인 것이 바람직하고, 70000 이상 140000 이하의 범위인 것이 보다 바람직하며, 80000 이상 130000 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 산 변성 폴리올레핀의 수 평균 분자량(Mn)은 30000 이상 90000 이하의 범위인 것이 바람직하고, 35000 이상 80000 이하의 범위인 것이 보다 바람직하며, 40000 이상 70000 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 여기서의 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량이다.
- [0054] 산 변성 폴리올레핀의 멜트 매스 플로우 레이트는 2g/10분 이상 60g/10분 이하의 범위인 것이 바람직하고, 10g/10분 이상 50g/10분 이하의 범위인 것이 보다 바람직하며, 25g/10분 이상 45g/10분 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 여기서의 멜트 매스 플로우 레이트는 JIS K7210-1:2014에 준거해서 온도 130℃, 하중 2.16kg의

조건으로 측정된 것이다.

- [0055] 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물 중의 산 변성 폴리올레핀의 함유율은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물 중의 불휘발분, 즉 접착제용 조성물의 총량으로부터 성분 5의 용제의 양을 뺀 양을 100질량%로 한 경우에, 산 변성 폴리올레핀의 함유율은 55질량% 이상 96질량% 이하인 것이 바람직하고, 60질량% 이상 90질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 65질량% 이상 85질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0056] (2) 폴리이소시아네이트 화합물(성분 2)
- [0057] 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물은 복수의 이소시아나토기(-NCO)를 갖고 있고, 상세히 서술하면 모핵에 p개 (p는 2 이상의 정수이다)의 이소시아나토기가 결합한 화합물이다. 본 발명에 있어서, 모핵이란 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물로부터 이소시아나토기를 제외한 부분을 말한다. 모핵을 구성하는 화학 구조, 즉 이소시아나토기가 결합하기 전의 화학 구조체의 예로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 나프탈렌, 안트라센 등의 방향족 화합물이나, 메탄, 부탄, n-헥산, 시클로헥산 등의 채상 또는 환상의 포화 또는 불포화의 지방족 화합물이나, 복소환 화합물을 들 수 있다. p가 2인 경우의 모핵의 예로서는, 페닐렌기, 알킬렌기, 시클로알킬렌기를 들 수 있다.
- [0058] 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물로서, 포화 지방족 폴리이소시아네이트를 이용할 수 있다. 또한, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물로서, 포화 지방족 폴리이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 및 포화 지방족 폴리이소시아네이트의 알로파네이트체로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 이용할 수 있다.
- [0059] 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물의 구체예로서는, 부틸렌다이소시아네이트, 펜타다이소시아네이트(PDI), 헥사메틸렌다이소시아네이트(HDI), 이소포론다이소시아네이트(IPDI), 시클로펜틸렌다이소시아네이트, 시클로헥실렌다이소시아네이트, 노보넨다이소시아네이트, 수소 첨가 크실릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 수소 첨가 디페닐메탄다이소시아네이트, 수소 첨가 톨릴렌다이소시아네이트, 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산, 1,4-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0060] 또한, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물의 구체예로서, 상기 각 다이소시아네이트의 변성체를 들 수 있다. 예를 들면, 다이소시아네이트의 3량체인 이소시아누레이트체나, 다이소시아네이트와 알코올의 반응에 의해 형성된 우레탄기와 다이소시아네이트의 부가체인 알로파네이트체나, 다이소시아네이트의 카르보디이미드 변성물이나, 다이소시아네이트의 글리콜 변성물을 들 수 있다.
- [0061] 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물은 2개의 이소시아나토기를 갖는 상기한 바와 같은 다이소시아네이트여도 좋고, 3개의 이소시아나토기를 갖는 트리소시아네이트여도 좋고, 4개 이상의 이소시아나토기를 갖는 이소시아네이트 화합물이어도 좋다. 이들 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0062] (3) 변성 이소시아네이트 화합물(성분 3)
- [0063] 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물은 1개 이상의 이소시아나토기와 1개 이상의 변성기를 갖는 이소시아네이트 화합물이며, 상세히 서술하면 모핵에 q개의 이소시아나토기와 r개의 변성기가 결합한 화합물이다. q 및 r은 모두 1 이상의 정수이고, $q+r=p$ 를 충족시킨다. 이 p는 전술한 바와 같이, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물의 모핵에 결합하고 있는 이소시아나토기의 개수이다. 또한, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물의 모핵과, 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물의 모핵은 동일 구조이다.
- [0064] 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 변성기는 모핵에 결합한 이소시아나토기와, 활성 수소를 갖는 관능기를 구비하는 활성 수소 화합물의 상기 활성 수소를 갖는 관능기의 반응에 의해 생성되는 기이다. 활성 수소를 갖는 관능기의 예로서는, 히드록시기, 카르복시기, 메르캡토기, 아미노기를 들 수 있지만, 히드록시기 및 카르복시기 중 적어도 일방인 것이 바람직하다. 활성 수소를 갖는 관능기가 히드록시기이면 변성기는 우레탄 결합을 갖는 기가 되고, 활성 수소를 갖는 관능기가 카르복시기이면 변성기는 아마이드 결합을 갖는 기가 된다.
- [0065] 이 변성 이소시아네이트 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물과 동일 화학 구조를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물에 활성 수소 화합물을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0066] 예를 들면, 1개의 히드록시기를 구비하는 활성 수소 화합물과 다이소시아네이트를 반응시키고, 이 반응에 있어서 1개의 히드록시기를 구비하는 활성 수소 화합물의 사용량을 적절히 제어하면, 변성 이소시아네이트 화합물을 얻을 수 있다. 이 예에서 얻어지는 변성 이소시아네이트 화합물은 다이소시아네이트가 갖는 2개의 이소시아나토

기 중 일방만이 활성 수소 화합물의 히드록시기와 반응하여 우레탄 결합이 된 화합물이며, 1개의 이소시아나토기와 1개의 변성기를 갖는 화합물이다.

- [0067] 따라서, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물과 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물은 각각 따로따로 준비하여, 접착제용 조성물의 원료로서 사용해도 좋지만, 이하와 같이 해서 준비해도 좋다. 즉, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물에 활성 수소 화합물을 첨가하고, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물의 일부에 활성 수소 화합물을 반응시켜 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물을 생성시킴으로써, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물과 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물의 혼합물을 제조하고, 이 혼합물을 접착제용 조성물의 원료로서 사용해도 좋다.
- [0068] 활성 수소 화합물의 예로서는, 1가의 알코올, 1가의 카르복실산, 1가의 티올, 1가의 아민을 들 수 있지만, 1가의 알코올 및 1가의 카르복실산으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다. 그리고, 1가의 알코올 및 1가의 카르복실산의 탄소수는 1 이상 20 이하인 것이 바람직하고, 2 이상 15 이하인 것이 보다 바람직하며, 3 이상 12 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0069] 1가의 알코올의 구체예로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올, 2-에틸헥산올, n-데칸올, n-도데칸올, n-옥탄올을 들 수 있다. 1가의 카르복실산의 구체예로서는, 아세트산, 프로피온산, 부티르산을 들 수 있다. 활성 수소 화합물은 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0070] 여기서, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물에 있어서는, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ia라고 하고, 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ib라고 하고, 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 상기 변성기의 총 몰 수를 H라고 한 경우에, Ia와 Ib와 H의 합계 몰 수에 대한 H의 비 $H/(Ia+Ib+H)$ 는 0 초과 0.5 이하이다.
- [0071] 이 비 $H/(Ia+Ib+H)$ 가 상기 범위 내인 접착제용 조성물로부터는, 고온하에 있어서도 금속박과 수지제 필름을 강고하게 접착하는 것이 가능한 접착제를 얻을 수 있다. 이 비 $H/(Ia+Ib+H)$ 는 0 초과 0.5 이하인 것이 바람직하고, 0.01 이상 0.4 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.015 이상 0.34 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] 또한, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물에 있어서는, 산 변성 폴리올레핀이 갖는 카르복시기의 총 몰 수를 C라고 하고, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ia라고 하고, 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ib라고 한 경우에, C에 대한 Ia와 Ib의 합계 몰 수의 비 $(Ia+Ib)/C$ 는 0.3 이상 30 이하인 것이 바람직하다.
- [0073] 이 비 $(Ia+Ib)/C$ 가 상기 범위 내인 접착제용 조성물로부터는, 고온하에 있어서도 금속박과 수지제 필름을 보다 강고하게 접착하는 것이 가능한 접착제를 얻을 수 있다. 이 비 $(Ia+Ib)/C$ 는 1.0 이상 20 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.0 이상 15 이하인 것이 더욱 바람직하며, 3.0 이상 12 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0074] 또한, 본 발명에 있어서는 카르복시기 2개의 탈수 축합 생성물인 카르복실산 무수물기(-C(=O)-O-C(=O)-)는 카르복실산 무수물기 1개에서 2개의 카르복시기를 갖는 것으로 한다.
- [0075] 또한, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물에 있어서는, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물 및 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물의 합계량은 이하와 같은 것이 바람직하다. 즉, 접착제용 조성물의 총량으로부터 성분 5의 양을 뺀 양을 100질량%로 한 경우에, 성분 2 및 성분 3의 합계량은 0질량% 초과 40질량% 미만인 것이 바람직하고, 2질량% 이상 35질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0076] (4) 반응 촉매(성분 4)
- [0077] 성분 4의 반응 촉매는 성분 1의 산 변성 폴리올레핀이 갖는 카르복시기와, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물 및 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 반응을 촉진하는 촉매이다. 성분 4의 반응 촉매의 종류는 카르복시기와 이소시아나토기의 반응을 촉진하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 유기 주석 화합물, 제3급 아민 등을 이용할 수 있다.
- [0078] 유기 주석 화합물의 구체예로서는, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디말레이트, 디옥틸주석디라우레이트, 및 디옥틸주석디말레이트 등을 들 수 있다.
- [0079] 또한, 제3급 아민의 구체예로서는, 테트라메틸에틸렌디아민 등의 테트라알킬에틸렌디아민, 디메틸벤질아민 등의 N,N'-디알킬벤질아민, 트리에틸렌디아민, 펜타메틸렌디에틸렌트리아민, N-에틸모르폴린, N-메틸모르폴린, 1-메

틸-4-디메틸아민에틸피페라진 및 디아자비시클로운데센 등을 들 수 있다.

- [0080] 이 반응 촉매는 1종만을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0081] 이 반응 촉매를 사용하는 경우에는, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물의 총량으로부터 성분 5의 용제의 양 및 성분 4의 반응 촉매의 양을 뺀 양을 100질량부로 한 경우에, 반응 촉매의 양의 비율은 0.01질량부 이상 3질량부 이하인 것이 바람직하고, 0.05질량부 이상 2.5질량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.2질량부 이상 2질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 반응 촉매의 양의 비율이 이 범위 내이면, 혼합 후의 가사 시간과, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물의 반응 생성물을 통해서 금속박과 수지계 필름을 접합한 후의 접착력이 발현될 때까지의 시간의 밸런스를 취하기 쉽다.
- [0082] (5) 용제(성분 5)
- [0083] 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물에 사용되는 용제의 종류는 산 변성 폴리올레핀을 용해시키거나 또는 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 산 변성 폴리올레핀을 용해시킬 수 있는 유기 용제가 바람직하다. 또한, 유기 용제로서는, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물로부터 상기 유기 용제를 가열 등에 의해 휘발시켜 제거하는 것이 용이한 유기 용제가 바람직하다.
- [0084] 산 변성 폴리올레핀을 용해시킬 수 있고 또한 가열 등에 의해 휘발시켜 제거하는 것이 용이한 유기 용제로서는, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등의 방향족계 유기 용제, n-헥산 등의 지방족계 유기 용제, 시클로헥산, 메틸시클로헥산(MCH) 등의 지환족계 유기 용제, 메틸에틸케톤(MEK) 등의 케톤계 유기 용제 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는 1종만을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0085] 또한, 상기 산 변성 폴리올레핀을 용해시킬 수 있고 또한 가열 등에 의해 휘발시켜 제거하는 것이 용이한 유기 용제와 병용해서, 타종의 유기 용제를 사용하는 것이 가능하다. 이 타종의 유기 용제로서는, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산n-부틸 등의 아세트산에스테르계 유기 용제가 바람직하게 사용된다.
- [0086] 성분 5의 용제의 양의 비율은 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물의 총량을 100질량%로 한 경우에, 60질량% 이상 97질량% 이하인 것이 바람직하고, 70질량% 이상 96질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 80질량% 이상 95질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 용제의 양의 비율이 이 범위 내이면, 접착제용 조성물의 점도를 적정하게 유지할 수 있고, 또한 접착제용 조성물을 도포하여 용제를 제거해서 얻어지는 접착제층의 두께를 적정한 것으로 하는 것이 용이하다. 또한, 접착제용 조성물의 도포시의 점도는 25℃에 있어서 200mPa·s 이하인 것이 바람직하다.
- [0087] 또한, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내이면 점착 부여제나, 가소제나, 산성 관능기를 갖지 않는 폴리올레핀을 함유시켜도 좋고, 폴리올레핀 이외의 열가소성 수지를 함유시켜도 좋다.
- [0088] 점착 부여제의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 천연계의 점착 부여제로서는, 폴리테르펜계 수지, 로진계 수지 등을 들 수 있고, 석유계의 점착 부여제로서는, 나프타의 분해유 유분으로부터 얻어지는 지방족(C5)계 수지, 방향족(C9)계 수지, 공중합(C5/C9)계 수지, 지환족계 수지 등을 들 수 있다. 또한, 이들 수지의 이중 결합 부분을 수소화한 수소 첨가 수지도 들 수 있다. 이들 점착 부여제는 1종만을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0089] 산성 관능기를 갖지 않는 폴리올레핀, 및 폴리올레핀 이외의 열가소성 수지의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 에틸렌-아세트산비닐 공중합 수지, 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합 수지, 왁스 등을 들 수 있다. 카르복시기를 갖지 않는 올레핀계 열가소성 엘라스토머의 예로서는, SEBS(스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌), SEPS(스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌)를 들 수 있다.
- [0090] 이어서, 본 실시형태에 의한 적층체(1)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 실시형태에 의한 적층체(1)의 제조 방법은 접착제용 조성물의 막을 형성하는 성막 공정과, 금속박(2)과 수지계 필름(3)을 접합하는 적층 공정과, 접착제용 조성물의 막을 가열해서 접착제용 조성물을 반응시켜 접착제층(4)을 형성하는 반응 공정을 구비하고 있다. 성막 공정, 적층 공정, 및 반응 공정에 대해서 이하에 설명한다.
- [0091] 성막 공정은 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물을 금속박(2)의 표면 및 수지계 필름(3)의 표면의 일방 또는 양방에 도포하여, 본 실시형태에 의한 접착제용 조성물의 막을 형성하는 공정이다.
- [0092] 접착제용 조성물의 도포 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 스크

린 인쇄, 바 코트 인쇄 등의 인쇄 방법을 들 수 있다. 단, 접착제용 조성물의 막의 두께를 고려하면, 그라비아 인쇄에 의한 도포 방법이 가장 바람직하다.

[0093] 접착제용 조성물의 막으로부터는, 성분 5의 용제의 일부 또는 전부를 제거해도 좋다. 접착제용 조성물의 막으로부터 성분 5의 용제를 제거하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면 가열, 감압 등의 방법이 채용 가능하지만, 가열에 의해 성분 5의 용제를 제거하는 방법이 바람직하다.

[0094] 가열에 의해 성분 5의 용제를 제거하는 경우에는, 접착제용 조성물의 막을 실온 이상의 소정 온도에 노출하면 된다. 상기 소정 온도는 성분 5의 용제의 비점 미만의 온도로 하는 것이 바람직하다. 복수종의 용제를 혼합해서 성분 5로 하는 경우에는, 상기 소정 온도는 성분 5로서 사용하는 복수종의 용제의 각 비점 중 가장 낮은 비점보다 낮은 온도로 하는 것이 바람직하다.

[0095] 이와 같은 성막 공정에 의해, 금속박(2)의 표면 및 수지제 필름(3)의 표면의 일방 또는 양방에 접착제용 조성물의 막을 형성하면, 금속박(2)과 수지제 필름(3) 사이에 접착제용 조성물의 막이 배치되도록 금속박(2)과 수지제 필름(3)을 중합하여 접합한다(적층 공정). 이와 같은 적층 공정에 의해, 금속박(2)과 수지제 필름(3)과 접착제용 조성물의 막이 적층된다.

[0096] 이어서, 적층 공정에 의해 얻어진 것을 가열하여, 접착제용 조성물을 반응시켜 접착제층(4)을 형성한다(반응 공정). 상세히 서술하면, 접착제용 조성물 중의 성분 1, 성분 2, 및 성분 3이 가열에 의해 반응하고, 가교해서 고분자량화한다. 이것에 의해, 접착제용 조성물의 막이, 접착제용 조성물의 반응 생성물을 함유하는 접착제로 형성되어 있는 접착제층(4)이 되고, 상기 접착제층(4)에 의해 금속박(2)과 수지제 필름(3)이 접착되어 적층체(1)가 된다.

[0097] 반응 공정에 있어서의 가열에 의해, 성분 1의 산 변성 폴리올레핀이 갖는 카르복시기와, 성분 2의 폴리이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기 및 성분 3의 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 반응이 촉진되어, 반응이 진행된다.

[0098] 반응 공정에 있어서의 가열 온도는 반응이 충분히 진행되는 온도이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 반응을 충분히 진행시키기 위해서는 30℃ 이상인 것이 바람직하고, 40℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 반응 공정에 있어서의 가열에 의해 수지제 필름(3)의 물성이 변화하는 것을 억제하기 위해서는, 반응 공정에 있어서의 가열 온도는 70℃ 이하인 것이 바람직하고, 60℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0099] 또한, 반응 공정에 있어서의 가열 시간은 반응이 충분히 진행되는 시간이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1시간 이상인 것이 바람직하고, 3시간 이상인 것이 보다 바람직하며, 6시간 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0100] **실시예**

[0101] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[0102] [제조예 1]

[0103] 냉각관 및 교반기를 구비한 용량 1000mL의 플라스크에, 프로필렌-부텐 공중합체의 무수 말레산 그래프트 변성물 75.0질량부와, 용제인 메틸시클로헥산 290질량부 및 아세트산에틸 120질량부를 투입하고, 60℃에서 10분간 교반해서 액상의 수지 조성물을 얻었다. 그 후, 상기 수지 조성물을 실온으로 냉각했다. 상기 수지 조성물의 고형분 농도는 15.0질량%였다. 여기서, 고형분 농도란 수지 조성물의 총 질량에 대한, 용제를 제외한 다른 성분의 질량 백분율이다. 고형분 농도는 105℃에 있어서 1시간의 진공 건조를 행한 후의 질량 감소율로부터 계산된다.

[0104] 성분 1의 산 변성 폴리올레핀인 상기 그래프트 변성물의 산가는 12.6mg-KOH/g이고, 용점은 80℃이다. 또한, 상기 그래프트 변성물에 있어서의 프로필렌과 부텐의 공중합 비율(몰비)은 프로필렌:부텐=78:22이다. 또한, 상기 그래프트 변성물의 중량 평균 분자량(Mw)은 110000이고, 수 평균 분자량(Mn)은 58000이다. 또한, 상기 그래프트 변성물의 멜트 매스 플로우 레이트는 29g/10분이고, 용해열은 35J/g이다.

[0105] 상기 그래프트 변성물의 상기 각종 특성의 측정 방법은 이하와 같다.

[0106] (산가의 측정 방법)

[0107] JIS K0070:1992에 규정된 방법에 준거해서 측정했다.

[0108] (용점의 측정 방법)

[0109] 용점은 JIS K7121(1987년 제정) 「플라스틱의 전이 온도 측정 방법」에 규정된 방법에 준거해서 측정했다. 측정

에는 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 DSC(시차 주사 열량계)(형식 DSC-60A)를 이용해서, 승온 속도 10℃/분로 시차 주사 열량 측정을 행한 결과 얻어진 용해 피크 온도를 「용점」으로 했다.

[0110] 또한 상세한 측정 조건은 이하와 같다. 즉, 산 변성 폴리올레핀의 가루 형상 샘플을 실온으로부터 180℃까지 승온 속도 10℃/분로 승온하고, 180℃로 5분간 유지해서 용해시키고, 그 후 -30℃까지 강온하고, -30℃에서 5분간 유지했다. 그 후, 승온 속도 10℃/분로 다시 승온하고, 이 재승온시에 검출된 용해 피크 온도를 용점으로 했다.

[0111] (프로필렌과 부텐의 공중합 비율의 측정 방법)

[0112] 용매로서 중클로로포름(CDCI₃)을 이용해서, 산 변성 폴리올레핀의 탄소 13 핵자기 공명 측정(¹³C NMR 측정)을 행하고, 이하의 방법에 의해 해석했다. ¹³C NMR 스펙트럼의 34.0ppm의 피크는 폴리부텐의 메틴의 탄소 유래이고, 27.0ppm~28.0ppm의 피크는 폴리부텐의 측쇄의 메틸렌의 탄소와 폴리프로필렌의 메틴의 탄소 유래이다.

[0113] 따라서, 34.0ppm의 피크의 적분비를 27.0ppm~28.0ppm의 피크의 적분비로 나누어 100을 곱한 값에 의해, 부텐의 공중합 비율(몰%)을 산출했다. 또한, 상기한 바와 같이 해서 산출된 부텐의 공중합 비율을 100으로부터 뺀으로써, 프로필렌의 공중합 비율(몰%)을 산출했다.

[0114] (중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량의 측정 방법)

[0115] 산 변성 폴리올레핀의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피로 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량 및 수 평균 분자량이다. 겔 퍼미에이션 크로마토그래피의 측정 조건은 이하와 같다.

[0116] 장치명: 니혼 분코 가부시키가이샤제 HPLC 유닛 HSS-2000

[0117] 칼럼: 쇼와 덴코 가부시키가이샤제 Shodex 칼럼 LF-805L×3개(직렬)

[0118] 이동상: 테트라히드로푸란

[0119] 유속: 1.0mL/min

[0120] 검출기: 니혼 분코 가부시키가이샤제 RI-2031PIus

[0121] 온도: 40.0℃

[0122] 시료량: 샘플 루프 100 μL

[0123] 시료 농도: 약 0.1질량%

[0124] 폴리스티렌 표준 물질: 쇼와 덴코 가부시키가이샤제 STANDARD SM-105

[0125] (멜트 매스 플로우 레이트의 측정 방법)

[0126] JIS K7210-1:2014에 준거해서, 온도 130℃, 하중 2.16kg의 조건으로 측정했다.

[0127] [제조예 2]

[0128] 냉각관, 질소 도입관, 온도계, 및 교반기를 구비한 반응 용기에, 아세트산에틸 470질량부, 부틸아크릴레이트 172질량부, 2-에틸헥실아크릴레이트 172질량부, 아크릴산 5.6질량부, 2,2'-아조비스(이소부틸로니트릴) 0.6질량부를 투입했다. 그리고, 질소 기류 중에서 반응 용기의 내온을 90℃로 승온하여 8시간 유지하여, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 및 아크릴산을 중합한 후, 30℃까지 냉각해서 아크릴 공중합체를 얻었다. 중합 종료 후에 반응 용기 내의 아크릴 공중합체 용액 중의 고형분 농도를 측정된 결과, 43.1질량%였다.

[0129] [제조예 3]

[0130] 염화칼슘습관을 상부에 부착한 냉각관, 온도계, 적하 깔대기, 및 교반 날개가 부착된 교반기를 구비한 3구 플라스크에, 아사히 카세이 가부시키가이샤제의 듀라네이트(등록상표) TKA-100(헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 이소시아나토기 농도: 21.7질량%) 83.0질량부와, 주식 촉매인 디옥틸주석디라우레이트 0.003질량부를 투입했다.

[0131] 또한, 아세트산에틸 16.5질량부에 n-부탄올 0.53질량부를 용해시킨 아세트산에틸 용액을 적하 깔대기에 투입하여, 적하 준비를 했다.

- [0132] 그 후, 교반기에 의해 3구 플라스크의 내용물의 교반을 개시하고, 오일배스를 이용해서 3구 플라스크의 내온을 70℃로 승온했다. 교반기에 의한 교반을 계속하면서, 적하 깔대기로부터 상기 아세트산에틸 용액을 3구 플라스크 내에 60분간에 걸쳐 적하하여, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체와 n-부탄올의 반응을 행했다. 이 때에는, 3구 플라스크의 내온이 70℃ 이상 75℃ 이하가 되도록 제어하면서 적하를 행했다.
- [0133] 아세트산에틸 용액의 적하가 종료되면, 반응을 1시간 계속해서 가스 크로마토그래피로 3구 플라스크 내의 반응액의 분석을 행했다. 그리고, n-부탄올의 피크가 관측되지 않게 된 것을 확인하면, 반응을 종료했다.
- [0134] 이와 같은 반응에 의해, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체(폴리이소시아네이트 화합물)와, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체가 갖는 이소시아나토기에 n-부탄올의 히드록시기가 부가 반응해서 생성된 부가 반응물(우레탄 결합을 갖는 변성 이소시아네이트 화합물)의 혼합물이 얻어졌다. 3구 플라스크 내의 반응액의 고형분 농도는 83.5질량%였다.
- [0135] 이 혼합물에 있어서는, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체(폴리이소시아네이트 화합물)가 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ia라고 하고, 상기 부가 반응물(변성 이소시아네이트 화합물)이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ib라고 하고, 상기 부가 반응물(변성 이소시아네이트 화합물)이 갖는 변성기(우레탄 결합)의 총 몰 수를 H라고 한 경우에, Ia와 Ib와 H의 합계 몰 수에 대한 H의 비 $H/(Ia+Ib+H)$ 는 0.017이다.
- [0136] [제조예 4~제조예 16]
- [0137] 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체(폴리이소시아네이트 화합물)의 사용량과, 1가의 알코올의 종류 및 사용량을 표 1에 기재된 바와 같이 변경한 점 이외에는, 제조예 3과 마찬가지로의 조작을 행했다. 이것에 의해, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체(폴리이소시아네이트 화합물)와, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체가 갖는 이소시아나토기에 1가의 알코올의 히드록시기가 부가 반응해서 생성된 부가 반응물(변성 이소시아네이트 화합물)의 혼합물을 함유하는 반응액을 얻었다. 또한, 3구 플라스크 내의 반응액의 고형분 농도는 어느 제조예에 있어서도 83.5질량%였다.

표 1

	단위	제조예 3	제조예 4	제조예 5	제조예 6	제조예 7	제조예 8	제조예 9	제조예 10	제조예 11	제조예 12	제조예 13	제조예 14	제조예 15	제조예 16
두리나이트(등록상표) TGA-100	질량부	83.0	80.9	78.5	76.2	74.0	70.0	66.5	60.3	76.0	71.4	68.1	73.4	69.3	65.5
n-부탄올	질량부	0.53	2.6	5.0	7.3	9.5	13.5	17.0	23.2	—	—	—	—	—	—
2-에틸헥산올	질량부	—	—	—	—	—	—	—	—	8.5	12.1	15.4	—	—	—
메탄올	질량부	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10.1	14.2	18.0
아세트산에틸	질량부	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
다부틸주석디라우레이트	질량부	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
H/(Ia+Ib+H)	—	0.017	0.083	0.167	0.251	0.334	0.501	0.669	1.003	0.167	0.251	0.334	0.167	0.251	0.334

[0138]

[0139] [실시예 1~실시예 11 및 비교예 1~비교예 10]

[0140] 제조예 1의 수지 조성물 또는 제조예 2의 아크릴 공중합체 용액과, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체 또는 제조예 3~제조예 16의 반응액과, 반응 촉매인 디부틸주석디라우레이트와, 용제인 메틸시클로hex산 및 아세트산에틸을 혼합하여 실시예 1~실시예 11 및 비교예 1~비교예 10의 접착제용 조성물을 얻었다. 혼합한 이들 각 성분의 질량은 표 2에 기재된 바와 같다.

[0141] 이들 접착제용 조성물에 있어서는, Ia와 Ib와 H의 합계 몰 수에 대한 H의 비 $H/(Ia+Ib+H)$ 는 표 2에 기재된 바와 같다. 또한, 이들 접착제용 조성물에 있어서는, 제조예 1의 산 변성 폴리올레핀 또는 제조예 2의 아크릴 공중합체가 갖는 카르복시기의 총 몰 수를 C라고 하고, 폴리이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ia라고 하고, 변성 이소시아네이트 화합물이 갖는 이소시아나토기의 총 몰 수를 Ib라고 한 경우에, C에 대한 Ia와 Ib의 합계 몰 수의 비 $(Ia+Ib)/C$ 는 표 2에 기재된 바와 같다.

- [0147] 이어서, 얻어진 시트 형상의 적층 필름을 온도 40℃의 열풍 순환식 오븐에 넣고, 1주일간 유지했다. 이 열처리
에 의해, 접착제용 조성물의 반응이 진행되어, 접착제용 조성물의 막이, 접착제용 조성물의 반응 생성물을 함유
하는 접착제로 형성되어 있는 접착제층이 되고, 상기 접착제층에 의해 무연신 폴리프로필렌 필름과 알루미늄박
이 접착된 적층체가 얻어졌다. 얻어진 적층체를 열풍 순환식 오븐으로부터 취출하여 재단하여, 폭 15mm의 직사
각형상의 시험편을 제작했다.
- [0148] 얻어진 시험편에 대해서, 무연신 폴리프로필렌 필름과 알루미늄박 사이의 박리 강도를 85℃의 온도하에서 측정
하여, 고온하에 있어서의 접착제의 접착성을 평가했다. 박리 강도는 JIS K6854-3:1999에 규정된 방법에 준거한
T자 박리 시험에 의해 측정했다. 인장 속도는 100mm/min로 했다.
- [0149] 표 2에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~실시예 11의 시험편은 비 $H/(Ia+Ib+H)$ 가 0 초과 0.5 이하의 범위 내이기
때문에, 85℃라고 하는 고온하에 있어서도 우수한 박리 강도를 갖고 있어, 고온하에 있어서의 접착제의 접착성
이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0150] 이것에 대하여, 비교예 1~비교예 4의 시험편은 비 $H/(Ia+Ib+H)$ 가 0 초과 0.5 이하의 범위 밖이기 때문에, 실시
예 1~실시예 11과 비교해서 고온하에 있어서의 박리 강도가 낮아, 고온하에 있어서의 접착제의 접착성이 불충
분한 것을 알 수 있다.
- [0151] 또한, 비교예 5~비교예 7은 폴리이소시아네이트 화합물(헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체)의
사용량을 적게 함으로써, 접착제용 조성물에 포함되는 이소시아나토기의 수를 비교예 1보다 적게 한 예이다. 실
시예 1~실시예 11에 대해서도, 폴리이소시아네이트 화합물(헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트
체)의 일부를 변성 이소시아네이트 화합물로 치환함으로써, 비교예 5~비교예 7과 마찬가지로 접착제용 조성물
에 포함되는 이소시아나토기의 수가 비교예 1보다 적어져 있다.
- [0152] 그러나, 실시예 1~실시예 11의 시험편은 비교예 5~비교예 7의 시험편보다 고온하에 있어서의 박리 강도가 높
아, 고온하에 있어서의 접착제의 접착성이 우수하다. 이 결과로부터, 고온하에 있어서의 접착제의 접착성을 높
이기 위해서는, 접착제용 조성물에 포함되는 이소시아나토기의 수를 제어할뿐만 아니라, 접착제용 조성물이 변
성 이소시아네이트 화합물을 함유할 필요가 있는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

- [0153] 1: 적층체
- 2: 금속박
- 3: 수지제 필름
- 4: 접착제층

도면

도면1

