(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8月18日(18.08.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/172448 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 5/04 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/005515

(22) 国際出願日： 2021年2月15日(15.02.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：中村　健二 (**NAKAMURA Kenji**)；〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 佐野 厚美 (**SANO Atsumi**)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP). 大久保 智雄(**OKUBO Tomoo**)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号 ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP). 丹羽 雅裕(**NIWA Masahiro**)；〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目７番２０号ＤＩＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：棚井　澄雄，外 (**TANAI Sumio** et al.)；〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (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, IR, IS, IT, 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)）

WO 2022/172448 A1

(54) **Title:** TWO-COMPONENT CURING ADHESIVE, LAMINATED FILM, DEVICE FOR PRODUCING LAMINATED FILM, AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATED FILM

(54) 発明の名称： 二液硬化型接着剤、積層フィルム、積層フィルム製造装置、積層フィルムの製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a two-component curing adhesive using a curing reaction of a polyisocyanate composition (X) and a polyol composition (Y), wherein the polyisocyanate composition (X) contains a polyisocyanate (A) and the polyol composition (Y) contains polyol (B). The extensional viscosity of the polyisocyanate composition (X) and of the polyol composition (Y) is from 0.1 to 10 Pa.s.

(57) 要約：ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤であって、前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）がポリイソシアネート（Ａ）を含み、前記ポリオール組成物（Ｙ）がポリオール（Ｂ）を含み、前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および前記ポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである、二液硬化型接着剤とする。

明　細　書

発明の名称 ：

二液硬化型接着剤、積層フィルム、積層フィルム製造装置、積層フィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二液硬化型接着剤、積層フィルム、積層フィルム製造装置、積層フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、２枚のフィルムを接着剤で貼り合わせてなる積層フィルムには、接着剤として、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤を用いたものがある。

二液硬化型接着剤を用いて積層フィルムを製造する方法として、古くから用いられている二液混合塗布工程を有する方法と、近年注目されている二液分別塗布工程を有する方法とがある。

[0003] 二液混合塗布工程を有する方法では、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物とを混合して混合液とし、これをフィルム上に塗布する二液混合塗布工程と、フィルム上に形成された塗膜上に別のフィルムを貼り合わせて硬化させる接着剤層形成工程とを有する方法が用いられている。

[0004] 二液分別塗布工程を有する方法としては、ポリイソシアネート組成物を第一フィルム上に塗布する第一塗布工程と、ポリオール組成物を第二フィルムに塗布する第二塗布工程とからなる二液分別塗布工程と、第一フィルムと第二フィルムとを積層することにより、第一フィルム上に塗布されたポリイソシアネート組成物と、第二フィルム上に塗布されたポリオール組成物とを接触させて硬化反応させる接着剤層形成工程とを有する方法がある。

[0005] 近年、環境負荷の低減および作業環境の改善の観点から、有機溶剤を使用しない無溶剤型の二液硬化型接着剤の需要が高まっている。

例えば、特許文献１～特許文献３には、一方の被着体に塗布された常温で

液状の無溶剤型Ａ剤と他方の被着体に塗布された常温で液状の無溶剤型Ｂ剤とが接触した時に硬化反応を開始する二液分別塗布型接着剤が記載されている。

[0006] 特許文献１には、上記Ａ剤は、分子両末端にイソシアネート基を有する化合物を主成分としてなり、上記Ｂ剤は、分子両末端にアミノ基を有する化合物、分子内に３級アミンを有する化合物および粘着性付与樹脂を含有してなる二液分別塗布型ウレタン系接着剤が記載されている。

特許文献２には、上記Ａ剤は、分子両末端にイソシアネート基を有する化合物を主成分としてなり、上記Ｂ剤は、分子両末端にアミノ基を有する化合物を主成分としてなる二液分別塗布型ウレタン系接着剤が記載されている。

特許文献３には、上記Ａ剤は、分子両末端にイソシアネート基を有する化合物を主成分としてなり、上記Ｂ剤は、分子内に水酸基を有する化合物を主成分とする二液分別塗布型ウレタン系接着剤が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表２００３－１７１６４１号公報

特許文献2：特表２００３－１７１６４２号公報

特許文献3：特表２００３－１７１６４３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤を用いて積層フィルムを製造する場合、接着直後の凝集力（初期凝集力）が不足する場合があった。その場合、十分な凝集力が得られるまでに時間を要することから、エージング工程の時間が長くなったり、４０～６０℃程度での加温が必要となったりすることがある。このため、積層フィルムの生産効率が低下するおそれがあった。特に、二液分別塗布工程を有する方法の多くでは、ポリイソシアネート組成物とポリオール

組成物とが各々塗布された後に基材の間で初めて接触する。このことから、組成物の混合や組成物中の官能基間の反応が緩やかに起こり、初期凝集力の不足が問題となることが多かった。

[0009] また、二液硬化型接着剤を用いて積層フィルムを製造する場合、ミスティング（糸引き現象）が発生しやすいという不都合があった。ミスティングが発生すると、製造装置や設備に接着剤が飛散・付着することから、定期的な操業停止及び清掃等が必要となる。一方で、ミスティングの発生を低減するために、ロールの回転速度やフィルムの搬送速度を低下させると、生産効率が低下する。特に、二液分別塗布工程を有する方法を用いて、連続的に積層フィルムを製造する場合、フィルムの搬送速度を早くすると、二液硬化型接着剤のミスティングが発生しやすく、問題となっていた。

[0010] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤であって、初期凝集力に優れ、且つ、フィルム上に塗布する工程を行ってもミスティングが発生しにくい二液硬化型接着剤を提供することを目的とする。

本発明は、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤であって、フィルム上に塗布する工程を行ってもミスティングが発生しにくく、初期凝集力に優れる二液硬化型接着剤を使用して、効率よく製造でき、優れた特性を有する積層フィルムを提供することを目的とする。

[0011] 本発明は、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との硬化反応を用いる、ミスティングが発生しにくく初期凝集力に優れる二液硬化型接着剤を使用して、二液分別塗布工程を有する製造方法により積層フィルムを製造する場合に、好適に使用できる積層フィルム製造装置を提供することを目的とする。

本発明は、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との硬化反応を用いる、ミスティングが発生しにくく初期凝集力に優れる二液硬化型接着剤を使用して、効率よく積層フィルムを製造できる積層フィルムの製造方法を

提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決するために、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤を使用する際に、フィルム上に塗布する工程において発生するミスティングの発生を抑制し、且つ、接着剤の初期凝集力を高めるべく、鋭意検討を重ねた。

その結果、ポリイソシアネート組成物およびポリオール組成物として、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるものを用いることにより、初期凝集力が向上し、ミスティングの発生を抑制できることを見出し、本発明を想到した。

すなわち、本発明は以下の事項に関する。

[0013] ［１］ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤であって、

前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）がポリイソシアネート（Ａ）を含み、

前記ポリオール組成物（Ｙ）がポリオール（Ｂ）を含み、

前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および前記ポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである、二液硬化型接着剤。

[0014] ［２］ 第一フィルムと第二フィルムとの間に接着剤層を有し、

前記接着剤層が［１］に記載の二液硬化型接着剤の硬化物からなる、積層フィルム。

[0015] ［３］ ポリイソシアネート（Ａ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムに塗布する第一塗工部と、

ポリオール（Ｂ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムに塗布する第二塗工部と、

前記第一フィルムの前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗工面と、前記第二フィルムの前記ポリオール組成物（Ｙ）の塗工面とを貼り合わせる貼

合装置とを有する、積層フィルムの製造装置。

[0016] ［４］　ポリイソシアネート（Ａ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムに塗布する第一塗布工程と、

ポリオール（Ｂ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムに塗布する第二塗布工程とからなる二液分別塗布工程と、

前記第一フィルムと前記第二フィルムとを積層することにより、前記第一フィルム上に塗布された前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、前記第二フィルム上に塗布された前記ポリオール組成物（Ｙ）とを接触させて硬化反応させる接着剤層形成工程とを有する、積層フィルムの製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明の二液硬化型接着剤は、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤である。本発明の二液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであり、初期凝集力に優れる。また、フィルム上に塗布する工程を行ってもミスティングが発生しにくい。

[0018] このため、本発明の二液硬化型接着剤は、例えば、二液混合塗布工程を有する製造方法、二液分別塗布工程を有する製造方法などの製造方法を用いて、積層フィルムを製造する場合に好適に用いることができる。特に、二液分別塗布工程を有する方法を用いて、連続的に積層フィルムを製造する場合に好適に用いることができる。

[0019] 本発明の積層フィルムは、第一フィルムと第二フィルムとの間に接着剤層を有し、接着剤層が本発明の二液硬化型接着剤の硬化物からなる。本発明の二液硬化型接着剤は、初期凝集力に優れるため、積層フィルムの製造工程におけるエージング時間を短縮したり、工程の選択の幅を広げたりすることが

でき、効率よく製造できる。また、本発明の積層フィルムは、フィルム上に塗布する工程を行ってもミスティングが発生しにくい本発明の二液硬化型接着剤を使用して製造できる。よって、本発明の積層フィルムは、例えば、二液混合塗布工程を有する製造方法、二液分別塗布工程を有する製造方法などの製造方法を用いて、効率よく製造できる。

[0020] 本発明の積層フィルムの製造装置は、第一塗工部が、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムに塗布するものであり、第二塗工部が、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムに塗布するものである。このため、本発明の積層フィルムの製造装置は、本発明の液硬化型接着剤を使用して、二液分別塗布工程を有する製造方法により積層フィルムを製造する場合に、好適に使用できる。

[0021] 本発明の積層フィルムの製造方法は、二液分別塗布工程を有し、第一塗布工程において、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムに塗布し、第二塗布工程において、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムに塗布する。このため、本発明の積層フィルムの製造方法では、本発明の初期凝集力に優れた二液硬化型接着剤を使用して、優れた特性を有する積層フィルムを、高い生産効率で製造できる。加えて、本発明の二液硬化型接着剤を使用することにより、二液硬化型接着剤をフィルム上に塗布することによるミスティングの発生を抑制しつつ、連続的に速いフィルム搬送速度で効率よく積層フィルムを製造できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図１は、本実施形態に係る積層フィルムの一例を示した断面図である。

[図2]図２は、本実施形態に係る積層フィルムの製造装置の正面図である。

[図3]図３は、図２に示す積層フィルムの製造装置におけるポリオール塗工部の要部を示す正面図である。

[図4]図４は、図２に示す積層フィルムの製造装置におけるポリイソシアネー

ト塗工部の要部を示す正面図である。

[図5]図５は、本実施形態の積層フィルムの製造に使用する製造装置の他の例を説明するための正面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の二液硬化型接着剤、積層フィルム、積層フィルム製造装置、積層フィルムの製造方法について、図面を用いて詳細に説明する。なお、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある。このため、各構成要素の寸法比率などは、実際とは異なっている場合がある。

[0024] ［二液硬化型接着剤］

本実施形態の二液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤である。

本実施形態の二液硬化型接着剤におけるポリイソシアネート組成物（Ｘ）は、ポリイソシアネート（Ａ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである。ポリオール組成物（Ｙ）は、ポリオール（Ｂ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである。ポリイソシアネート組成物（Ｘ）は、必要に応じて、二液硬化型接着剤に含まれるポリオール（Ｂ）の一部を含んでいてもよい。

本実施形態の二液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）中のイソシアネート基と、ポリオール組成物（Ｙ）中の水酸基（または水酸基とアミノ基）との化学反応によって硬化する。

[0025] （ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度）

本実施形態の二液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであり、初期凝集力に優れる。また、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであると、本実施形態の二液硬化型接着剤を用いて積層フィルムを製造する場合に、フィルム上にポリ

イソシアネート組成物（Ｘ）および／またはポリオール組成物（Ｙ）を塗布する工程を行っても、ミスティング（糸引き現象）が発生しにくい。このため、本実施形態の二液硬化型接着剤は、特に、ミスティングが発生しやすい二液分別塗布工程を有する方法を用いて積層フィルムを製造する場合に、好適に用いることができる。

[0026] また、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）と伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）とは、反応性が良好である。このため、二液硬化型接着剤のエージング温度を低くしたり、エージング時間を短縮したりでき、優れた特性を有する積層フィルムを高い生産効率で製造することが可能となる。

ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の伸長粘度は、後述するプレポリマーを含む組成物を用いる場合には、３Ｐａ・ｓ以上であることが好ましく、５Ｐａ・ｓ以上であることがより好ましく、７Ｐａ・ｓ以上であることがさらに好ましい。

[0027] ポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度は、ミスティングをより効果的に抑制できるとともに、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）との反応性がより良好となって初期凝集力がより一層向上するため、７Ｐａ・ｓ以下が好ましく、５Ｐａ・ｓ以下がより好ましく、３Ｐａ・ｓ以下がさらに好ましく、２Ｐａ・ｓ以下が特に好ましい。ポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が、１Ｐａ・ｓ以下であることも好ましい。

[0028] ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）は、ロールコーターもしくはグラビアコーターを用いて基材上に塗布されることが好ましい。このことから、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）は、一定の伸長粘度を有することが好ましく、０．１Ｐａ・ｓ超であることが好ましく、０．２Ｐａ・ｓ超であることがより好ましい。

また、二液硬化型接着剤の成形性を特に優先する場合には、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度を１Ｐａ・ｓ超とすることも好ましい。

[0029] ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の伸長粘度は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）に使用する材料（化合物）に含まれる低粘性材料と高粘性材料の比率を調整することにより、制御できる。

なお、当業者であれば、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）に使用する材料（化合物）の粘度を把握できる。また、当業者であれば、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）に使用する材料（化合物）を組み合わせて、配合比を適宜調整することにより、通常の実験の範囲内で、公知の技術に基づいて、所望の範囲内の伸長粘度を有するポリイソシアネート組成物（Ｘ）を得ることができる。

[0030] ポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度は、ポリオール組成物（Ｙ）に使用する材料（化合物）に含まれる低粘性材料と高粘性材料の比率を調整することにより、制御できる。

なお、当業者であれば、ポリオール組成物（Ｙ）に使用する材料（化合物）の粘度を把握できる。また、当業者であれば、ポリオール組成物（Ｙ）に使用する材料（化合物）を組み合わせて、配合比を適宜調整することにより、通常の実験の範囲内で、公知の技術に基づいて、所望の範囲内の伸長粘度を有するポリオール組成物（Ｙ）を得ることができる。

[0031]（ポリイソシアネート（Ａ））

ポリイソシアネート（Ａ）としては、特に限定なく公知のものを使用出来る。

ポリイソシアネート（Ａ）としては、例えば、

トリレンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、ジフェニルメタンジイソシアネートを単に「ＭＤＩ」と記載する場合がある。）、２，２’－ＭＤＩ、４，４’－ＭＤＩ、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；

キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，３－（イソシアナー

トメチル）シクロヘキサン、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；

これらのポリイソシアネートのイソシアネート基（以下、「ＮＣＯ基」と称する場合がある。）の一部をカルボジイミドで変性した化合物；

これらのポリイソシアネートに由来するイソシアヌレート体；これらのポリイソシアネートに由来するアロファネート体；これらのポリイソシアネートに由来するビゥレット体；これらのポリイソシアネートをトリメチロールプロパン変性したアダクト体；

前記した各種のポリイソシアネートとポリオール成分との反応生成物（プレポリマー）であるポリイソシアネート（Ａ１）（以下、このプレポリマーであるポリイソシアネートを「ポリイソシアネート（Ａ１）」ということがある。）などが挙げられる。

[0032] ポリイソシアネート（Ａ１）において、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートと反応させるポリオール成分としては、具体的には、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、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の鎖状脂肪族グリコール；１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール；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等の３官能又は４官能の脂肪族アルコール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、水素添加ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＦ等のビスフェノール；ダイマージオール；前記グリコール、３官能又は４官能の脂肪族アルコール等の重合開始剤の存在下にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド

、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のアルキレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール；プロピオラクトン、ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、σ－バレロラクトン、β－メチル－σ－バレロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルと、前記グリコール又は３官能若しくは４官能の脂肪族アルコールとの反応物であるポリエステルポリオール（１）；

[0033] 前記鎖状脂肪族グリコール、脂環式グリコール、ダイマージオール、ビスフェノール又は前記ポリエーテルポリオール等のポリオールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（２）；

前記３官能又は４官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（３）；

前記鎖状脂肪族グリコール、脂環式グリコール、ダイマージオール、ビスフェノール又は前記ポリエーテルポリオール等のポリオールと、前記３官能又は４官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（４）；

ジメチロールプロピオン酸、ひまし油脂肪酸等のヒドロキシ酸の重合体である、ポリエステルポリオール（５）；

ひまし油、脱水ひまし油、ひまし油の水素添加物であるひまし硬化油、ひまし油のアルキレンオキサイド５～５０モル付加体等のひまし油系ポリオール等、およびこれらの混合物等が挙げられる。

[0034] 前記ポリエステルポリオール（２）、（３）又は（４）の製造に用いられる多価カルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の非環状脂肪族ジカルボン酸；１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニル

ジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸；これら脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－（２－ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体、ダイマー酸等の多塩基酸類が挙げられる。

[0035] これらのポリイソシアネート（Ａ）の中でも、ポリイソシアネート（Ａ１）が好ましく、特に、前記ポリエーテルポリオールと前記ポリイソシアネートとを反応させることにより得られるポリイソシアネートが、濡れ性の点から好ましい。

さらに、粘度が低く、低温での取り扱いの容易なポリイソシアネート（Ａ１）となることから、ポリイソシアネートと反応させるポリオール成分として、ポリプロピレン骨格を有するポリオールを用いることが好ましい。

[0036] ポリイソシアネート（Ａ１）の硬化後の塗膜の柔軟性の観点から、ポリイソシアネートと反応させるポリオール成分として、数平均分子量（Ｍｎ）が３００～５，０００、より好ましくは３５０～３，０００のポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。

ポリオール成分に占める数平均分子量（Ｍｎ）が３００～５，０００のポリエーテルポリオールの割合は、一例として５０質量％以上であることが好ましい。ポリオール成分の全量が、数平均分子量（Ｍｎ）が３００～５，０００であるポリエーテルポリオールであってもよい。

[0037] 本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される値である。

測定装置；東ソー株式会社製ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ

カラム；東ソー株式会社製ＴＳＫｇｅｌ　４０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌ　３０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌ　２０００ＨＸＬ、ＴＳＫｇｅｌ　１０００ＨＸＬ

検出器；ＲＩ（示差屈折計）

データ処理；東ソー株式会社製マルチステーションＧＰＣ－８０２０ｍｏｄｅｌｌｌ

測定条件；カラム温度４０℃

溶媒；テトラヒドロフラン

流速；０．３５ｍｌ／分

標準；単分散ポリスチレン

試料；樹脂固形分換算で０．２質量％のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（１００μｌ）

[0038] ポリイソシアネート（Ａ１）において、ポリオール成分と反応させるポリイソシアネートとしては、後述するポリアミン（Ｃ）との反応性に優れることから、芳香族ポリイソシアネートを含むことが好ましい。芳香族ポリイソシアネートの配合量は、例えば、ポリイソシアネート（Ａ１）の合成時の仕込量合計１００質量部において、３０質量部以上であることが好ましく、４０質量部以上であることがより好ましい。芳香族ポリイソシアネートの配合量の上限については、保存安定性の観点から、６０質量部以下であることが好ましく、５５質量部以下であることがより好ましい。

[0039] ポリオール成分と反応させるポリイソシアネートは、保存安定性の観点から脂肪族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートの誘導体の少なくとも一種を、芳香族ポリイソシアネートと併用することが好ましい。

[0040] ポリイソシアネート（Ａ１）における前記したポリイソシアネートとポリオール成分との反応割合は、ポリイソシアネート中のイソシアネート基とポリオール成分中の水酸基との当量比［イソシアネート基／水酸基］が１．５～５．０の範囲であることが好ましい。このようなポリイソシアネート（Ａ１）を採用したポリイソシアネート（Ａ）は、これを含むポリイソシアネート組成物（Ｘ）の粘度が適正範囲となって、塗工性が良好になるとともに、ポリイソシアネート（Ａ）を含む二液硬化型接着剤からなる塗膜の凝集力が良好となるため、好ましい。

[0041] ポリイソシアネート（Ａ）は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１００～１０，

０００の範囲であることが、エージング時間を短くしつつ、適正な実包性を確保できる点から好ましく、２００～５，０００の範囲であることがより好ましい。

ポリイソシアネート（Ａ）がポリイソシアネート（Ａ１）の場合には、重量平均分子量（Ｍｗ）が３００～１０，０００の範囲であることが好ましい。

[0042] ポリイソシアネート（Ａ）は、イソシアネート含有率が５～２０質量％であることが好ましい。このようなポリイソシアネート（Ａ）を含むポリイソシアネート組成物（Ｘ）は、適正な樹脂粘度となって、塗工性に優れる点から好ましい。

ポリイソシアネート（Ａ）のイソシアネート含有率は、ジ－ｎ－ブチルアミンを使用した滴定法によって求めた値である。

[0043] （ポリオール（Ｂ））

ポリオール（Ｂ）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、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、トリエチレングリコール等のグリコール；

[0044] 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等の３官能又は４官能の脂肪族アルコール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、水素添加ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＦ等のビスフェノール；ダイマージオール；前記グリコール、３官能又は４官能の脂肪族アルコール等の重合開始剤の存在下にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒド

ロフラン、シクロヘキシレン等のアルキレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール；該ポリエーテルポリオールを更に前記芳香族又は脂肪族ポリイソシアネートで高分子量化したポリエーテルウレタンポリオール；プロピオラクトン、ブチロラクトン、ε－カプロラクトン、σ－バレロラクトン、β－メチル－σ－バレロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルと前記グリコール、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等の多価アルコールとの反応物であるポリエステルポリオール（１）；

[0045] 前記グリコール、ダイマージオール、又はビスフェノール等の２官能型ポリオールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（２）；

前記３官能又は４官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（３）；

２官能型ポリオールと、前記３官能又は４官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（４）；

ジメチロールプロピオン酸、ひまし油脂肪酸等のヒドロキシ酸の重合体である、ポリエステルポリオール（５）；

前記ポリエステルポリオール（１）～（５）と前記ポリエーテルポリオールと芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートとを反応させて得られるポリエステルポリエーテルポリオール；

前記ポリエステルポリオール（１）～（５）を芳香族若しくは脂肪族ポリイソシアネートで高分子量化して得られるポリエステルポリウレタンポリオール；

ひまし油、脱水ひまし油、ひまし油の水素添加物であるひまし硬化油、ひまし油のアルキレンオキサイド５～５０モル付加体等のひまし油系ポリオール等、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0046] 前記ポリエステルポリオール（２）、（３）又は（４）の製造に用いられる多価カルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸

、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；及びこれら脂肪族又はジカルボン酸の無水物あるいはエステル形成性誘導体；ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－（２－ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体、ダイマー酸等の多塩基酸類が挙げられる。

[0047] ポリオール（Ｂ）としては、複数の水酸基を有する３級アミン化合物を使用してもよい。複数の水酸基を有する３級アミン化合物は、水酸基がポリイソシアネート（Ａ）と反応して硬化するのみならず、アミン構造が硬化反応を促進することから硬化促進剤としても機能する。

複数の水酸基を有する３級アミン化合物において、水酸基の数は２個以上であり、２～６個であることが好ましい。複数の水酸基を有する３級アミン化合物は、３級アミノ基を１つ以上有していればよく、１～２個有していることが好ましい。

[0048] 複数の水酸基を有する３級アミン化合物としては、具体的には、ポリプロピレングリコールエチレンジアミンエーテル、トリ（１，２－ポリプロピレングリコール）アミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－メチル－Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－ヒドロキシエトキシエチルアミン、ペンタキスヒドロキシプロピルジエチレントリアミン、テトラキスヒドロキシプロピルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミンプロポキシレーティッド等が挙げられる。

[0049] 複数の水酸基を有する３級アミン化合物としては、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、株式会社ＡＤＥＫＡ製のＥＤＰ－３００、国

都化工社製のＥＤ－５００やＴＥ－３６０、ＤＯＷ社製　ＶＯＲＡＮＯＬＴＭ８００Ｐｏｌｙｏｌ等が挙げられる。

[0050] ポリオール（Ｂ）が複数の水酸基を有する３級アミン化合物を含む場合、ポリオール（Ｂ）中における３級アミン化合物以外のポリオールと、３級アミン化合物との配合割合（３級アミン化合物以外のポリオール／３級アミン化合物（質量比））は、１００／５～１００／７０であることが好ましく、１００／１０～１００／７０であることがより好ましい。

[0051] ポリオール（Ｂ）としては、これらの化合物を単独もしくは複数組み合わせて用いることができる。

ポリオール（Ｂ）は、ポリエーテル骨格を有するポリオールを含むことが好ましく、特にポリプロピレン骨格を有するポリオールを含むことが好ましい。このようなポリオール（Ｂ）は、無溶剤型であっても２５℃～６０℃の温度で塗工可能な粘度となる。また、このようなポリオール（Ｂ）を含む二液硬化型接着剤は、シリカおよび／またはアルミナ等の金属酸化物、アルミニウム等の金属、および樹脂フィルムとの接着強度に優れるものとなり、好ましい。

[0052] ポリエーテル骨格を有するポリオールの含有量は、塗工適性の観点からポリオール（Ｂ）全量に対して、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以上であることがより好ましい。ポリエーテル骨格を有するポリオールの含有量の上限については、特に制限されず、ポリオール（Ｂ）の全量がポリエーテル骨格を有するポリオールであってもよいが、二液硬化型接着剤の初期凝集力の観点から９５質量％以下であることが好ましい。

[0053] ポリオール（Ｂ）は、二液硬化型接着剤の初期凝集力および塗工適性の観点から、ひまし油、脱水ひまし油、ひまし油の水素添加物であるひまし硬化油、ひまし油のアルキレンオキサイド５～５０モル付加体等のひまし油系ポリオールからなる群から選ばれる少なくとも１種のひまし油系化合物を含むことが好ましい。これらのひまし油系化合物は、ポリオール（Ｂ）全量に対

して５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、１５質量％以上であることがより好ましく、２０質量％以上であることがより好ましい。また、ひまし油系化合物の上限については、特に制限されず、ポリオール（Ｂ）の全量がひまし油系化合物であってもよいが、塗工適性の観点からは９５質量％以下であることが好ましい。

[0054] ポリオール（Ｂ）は、反応性の高い低分子量のポリオール（常温で液体、分子量が１５０以下程度のもの）を含んでいてもよい。このような低分子量のポリオールを含むことにより、ポリイソシアネート（Ａ）との反応を早くできる。一方で、低分子量のポリオールの配合量が多すぎると、ポリイソシアネート（Ａ）との反応が早くなりすぎるおそれがある。このため、低分子量のポリオールの含有量は、ポリオール（Ｂ）の５質量％以下であることが好ましく、より好ましくは３質量％以下である。

[0055] ポリオール（Ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、４００～５０００であると、適正な粘度範囲となるため塗工性が良好になるとともに、二液硬化型接着剤の凝集力が良好となり、好ましい。

[0056] ポリオール（Ｂ）の水酸基価は、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましい。

ポリオール（Ｂ）の水酸基価は、ＪＩＳ－Ｋ００７０に記載の水酸基価測定方法にて測定できる。

[0057]（ポリアミン（Ｃ））

ポリオール組成物（Ｙ）は、ポリアミン（Ｃ）を含むことが好ましい。ポリアミン（Ｃ）は硬化促進剤として機能する。

ポリアミン（Ｃ）としては、特に限定なく公知のものを使用できる。ポリアミン（Ｃ）は、二液硬化型接着剤からなる塗膜の強靭さを保つために、分子内にアミノ基（NH_2基、ＮＨＲ基（Ｒは、アルキル基を示す。））を２つ以上有する化合物であることが望ましい。

[0058] ポリアミン（Ｃ）としては、例えば、メチレンジアミン、エチレンジアミ

ン、イソホロンジアミン、３，９－ジプロパンアミン－２，４，８，１０－テトラオキサスピロドウンデカン、リシン、フェニレンジアミン、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジシクロヘキシルメタン－４，４－ジアミン、２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ－２－ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、２－ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、又はジ－２－ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ポリ（プロピレングリコール）ジアミン、ポリ（プロピレングリコール）トリアミン、ポリ（プロピレングリコール）テトラアミン、１，２－ジアミノプロパン、１，３－ジアミノプロパン、

[0059] １，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，６－ジアミノヘキサン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン等、ベンジルアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ノナエチレンデカミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等、テトラ（アミノメチル）メタン、テトラキス（２－アミノエチルアミノメチル）メタン、１，３－ビス（２’－アミノエチルアミノ）プロパン、トリエチレン－ビス（トリメチレン）ヘキサミン、ビス（３－アミノエチル）アミン、ビスヘキサメチレントリアミン等、１，４－シクロヘキサンジアミン、４，４’－メチレンビスシクロヘキシルアミン、４，４’－イソプロピリデンビスシクロヘキシルアミン、ノルボルナジアミン、

[0060] ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン等、ビス（アミノアルキル）ベンゼン、ビス（アミノアルキル）ナフタレン、ビス（シアノエチル）ジエチレントリアミン、オルトキシリレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラ

キシリレンジアミン、フェニレンジアミン、ナフチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジエチルフェニルメタン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、２，２’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，４’－ジアミノビフェニル、２，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、ビス（アミノメチル）ナフタレン、ビス（アミノエチル）ナフタレン等、Ｎ－メチルピペラジン、モルホリン、１，４－ビス－（８－アミノプロピル）－ピペラジン、ピペラジン－１，４－ジアザシクロヘプタン、１－（２’－アミノエチルピペラジン）、１－［２’－（２”－アミノエチルアミノ）エチル］ピペラジン、トリシクロデカンジアミン、前記した各種のポリアミンと前記した各種のイソシアネート成分との反応生成物であるポリウレアアミンなどが挙げられる。

[0061] ポリアミン（Ｃ）としては、二液硬化型接着剤からなる塗膜の柔軟性を保つために、主鎖にポリエーテル構造を有するポリエーテルアミンを用いることが好ましい。

これらのポリアミン（Ｃ）は、単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。

[0062] ポリアミン（Ｃ）としては、市販品を使用してもよい。市販品としては、ＢＡＳＦ社製のＥＣ－３１０、ＥＣ－３０３等が挙げられる。

[0063] ポリイソシアネート組成物（Ｘ）中の官能基（ポリイソシアネート（Ａ）の有するイソシアネート基）と、ポリオール組成物（Ｙ）中の官能基（ポリオール（Ｂ）の有する水酸基、ポリアミン（Ｃ）の有するアミノ基）のモル比［イソシアネート基／（水酸基＋アミノ基）］は、０．５～５．０であることが望ましく、二液硬化型接着剤の接着性能の観点から１．０～３．０の範囲であることが更に望ましい。

[0064] ポリオール組成物（Ｙ）中のポリオール（Ｂ）とポリアミン（Ｃ）との割

合は、ポリアミン（Ｃ）由来のアミノ基とポリオール（Ｂ）由来の水酸基とのモル比［アミノ基／水酸基］が０．００１～２．０であることが望ましく、二液硬化型接着剤の接着強度と加工外観と加工性の実用性を両立させる観点で、０．１～１．０の範囲であることがより好ましい。上記モル比が０．００１以上であると、二液硬化型接着剤を用いて製造した積層フィルムの加工性が良好となる。上記モル比が２．０以下であると、二液硬化型接着剤の接着強度が良好となる。

[0065]（溶剤）

本実施形態の二液硬化型接着剤は、無溶剤型の接着剤として使用できるが、本実施形態の二液硬化型接着剤は、必要に応じて、溶剤を含有していてもよい。

本実施形態において「溶剤」とは、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および／またはポリオール組成物（Ｙ）を溶解できる溶解性の高い有機溶剤を指す。また、本実施形態において「無溶剤」であるとは、これらの溶解性の高い有機溶剤を含まないことを指す。

[0066] 溶解性の高い有機溶剤（溶剤）としては、具体的には、トルエン、キシレン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、シクロヘキサノン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、キシレン、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチルは、特に溶解性の高い有機溶剤である。

[0067] 本実施形態の二液硬化型接着剤は、粘度を低くする要求がある場合には、所望の粘度となるように、溶剤を用いて希釈して使用できる。その場合、溶剤を用いて、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）またはポリオール組成物（Ｙ）のうち一方のみを希釈してもよいし、両方を希釈してもよい。

[0068] 本実施形態の二液硬化型接着剤に含有してもよい有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、酢酸

エチル、酢酸ｎ－ブチル、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。これらの中でも、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の溶解性の点から、酢酸エチルおよび／またはメチルエチルケトン（ＭＥＫ）を用いることが好ましく、特に、酢酸エチルを用いることが好ましい。

本実施形態の二液硬化型接着剤における有機溶剤の含有量は、要求される粘度によって適宜決定することができ、例えば、２０～５０質量％とすることができる。

[0069]（触媒）

本実施形態の二液硬化型接着剤は、触媒を含有していてもよい。触媒は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）のいずれか一方にのみ含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよい。触媒は、一般的にポリイソシアネート組成物との反応性が高く、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）とが接触した後に、効果的に触媒を作用させる観点から、ポリオール組成物（Ｙ）のみに含まれていることが好ましい。触媒は、二液硬化型接着剤の塗工時に、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および／またはポリオール組成物（Ｙ）に含有させてもよい。

[0070] 二液硬化型接着剤が触媒を含むことにより、二液硬化型接着剤の硬化が促進され、二液硬化型接着剤を用いて製造した積層フィルムから、芳香族アミンに代表される有害な低分子化学物質が溶出することを抑制できる。すなわち、触媒もポリアミン（Ｃ）等と同様に、硬化促進剤として働く。

[0071] 触媒としては、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）とのウレタン化反応を促進するものであればよく、特に制限はない。触媒としては、例えば、金属系触媒、アミン系触媒、ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）、脂肪族環状アミド化合物、チタンキレート錯体等を用いることができる。

[0072] 金属系触媒としては、金属錯体系触媒、無機金属系触媒、有機金属系触媒

が挙げられる。

金属錯体系触媒としては、Ｆｅ（鉄）、Ｍｎ（マンガン）、Ｃｕ（銅）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｔｈ（トリウム）、Ｔｉ（チタン）、Ａｌ（アルミニウム）及びＣｏ（コバルト）からなる群より選ばれる金属のアセチルアセトナート塩などが挙げられる。具体的には、例えば、鉄アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、銅アセチルアセトネート、ジルコニアアセチルアセトネート等が挙げられる。これらの金属錯体系触媒の中でも、毒性と触媒活性の点から、鉄アセチルアセトネート（$Fe(acac)_3$）および／又はマンガンアセチルアセトネート（$Mn(acac)_2$）が好ましい。

[0073] 有機金属系触媒としては、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ネオデカン酸亜鉛等が挙げられる。これらのうち好ましい有機金属系触媒としては、スタナスジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ネオデカン酸ビスマス、ネオデカン酸亜鉛もしくはこれらの混合物である。

[0074] アミン系触媒としては、例えば、トリエチレンジアミン、２－メチルトリエチレンジアミン、キヌクリジン、２－メチルキヌクリジン等が挙げられる。これらの中でも、触媒活性に優れ、工業的に入手可能なことから、アミン系触媒としては、トリエチレンジアミンおよび／または２－メチルトリエチレンジアミンを用いることが好ましい。

[0075] その他の第３級アミン触媒としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルプロピレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチルジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチル－（３－アミノプロピル）エチレンジア

ミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ”，Ｎ”－ペンタメチルジプロピレントリアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、ジメチルエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’－（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ’－（２－ヒドロキシエチル）プロパンジアミン、ビス（ジメチルアミノプロピル）アミン、ビス（ジメチルアミノプロピル）イソプロパノールアミン、３－キヌクリジノール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルグアニジン、１，３，５－トリス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル）ヘキサヒドロ－Ｓ－トリアジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７、Ｎ－メチル－Ｎ’－（２－ジメチルアミノエチル）ピペラジン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、１－メチルイミダゾール、１，２－ジメチルイミダゾール、１－イソブチル－２－メチルイミダゾール、１－ジメチルアミノプロピルイミダゾール、Ｎ，Ｎ－ジメチルヘキサノールアミン、Ｎ－メチル－Ｎ’－（２－ヒドロキシエチル）ピペラジン、１－（２－ヒドロキシエチル）イミダゾール、１－（２－ヒドロキシプロピル）イミダゾール、１－（２－ヒドロキシエチル）－２－メチルイミダゾール、１－（２－ヒドロキシプロピル）－２－メチルイミダゾール等が挙げられる。

[0076] 触媒として用いられる脂肪族環状アミド化合物としては、例えば、δ－バレロラクタム、ε－カプロラクタム、ω－エナントールラクタム、η－カプリルラクタム、β－プロピオラクタム等が挙げられる。これらの脂肪族環状アミド化合物の中でも、ε－カプロラクタムは、二液硬化型接着剤の硬化をより効果的に促進できる。

[0077] 本実施形態の二液硬化型接着剤における触媒の含有量は、特に制限はなく、公知の使用量とすることができる。触媒の含有量は、例えば、二液硬化型接着剤の全固形分に対し、０．００１～５．０質量％とすることができる。

[0078] （接着促進剤）

本実施形態の二液硬化型接着剤は、接着促進剤を含有していてもよい。接着促進剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）のいずれか一方にのみ含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよい。接着促進剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）との反応性が高いため、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）とが接触した後に、作用させることが好ましい。このため、接着促進剤は、ポリオール組成物（Ｙ）のみに含まれていることが好ましい。接着促進剤は、二液硬化型接着剤の塗工時に、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および／またはポリオール組成物（Ｙ）に含有させてもよい。

接着促進剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップチング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0079] シランカップリング剤としては、例えば、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン；β－（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、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン；ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることが出来る。

[0080] チタネート系カップリング剤としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ－ｎ－ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンラクテート、テトラオクチレングリコールチタネート、チタンラクテート、テトラステアロキシチタン等を挙げることが出来る。

アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げることが出来る。

[0081] エポキシ樹脂としては、一般的に市販されているエピ－ビス型、ノボラック型、β－メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、ポリグリコールエーテル型、グリコールエーテル型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、レゾルシン型等の各種エポキシ樹脂が挙げられる。

[0082] 本実施形態の二液硬化型接着剤における接着促進剤の含有量は、特に制限はなく、公知の使用量とすることができる。接着促進剤の含有量は、例えば、二液硬化型接着剤の全固形分に対し、０～５０質量％とすることができる。

[0083] （顔料）

本実施形態の二液硬化型接着剤は、必要に応じて、顔料を併用してもよい。顔料は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）のいずれか一方にのみ含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよい。顔料は、二液硬化型接着剤の塗工時に、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および／またはポリオール組成物（Ｙ）に含有させてもよい。

[0084] 顔料としては、特に限定されるものではなく、種々のものが掲げられる。顔料としては、例えば、塗料原料便覧１９７０年度版（日本塗料工業会編）に記載されている体質顔料、白顔料、黒顔料、灰色顔料、赤色顔料、茶色顔料、緑色顔料、青顔料、金属粉顔料、発光顔料、真珠色顔料等の有機顔料、無機顔料、プラスチック顔料などが挙げられる。

[0085] 有機顔料としては、例えば、ベンチジンエロー、ハンザエロー、レーキッド４Ｒ等の各種の不溶性アゾ顔料；レーキッドＣ、カーミン６Ｂ、ボルドー１０等の溶性アゾ顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の各種（銅）フタロシアニン系顔料；ローダミンレーキ、メチルバイオレットレーキ等の各種の塩素性染め付けレーキ；キノリンレーキ、ファストスカイブルー等の各種の媒染染料系顔料；アンスラキノン系顔料、チオインジゴ

系顔料、ペリノン系顔料等の各種の建染染料系顔料；シンカシアレッドＢ等の各種のキナクリドン系顔料；ヂオキサジンバイオレット等の各種のヂオキサジン系顔料；クロモフタール等の各種の縮合アゾ顔料；アニリンブラックなどが挙げられる。

[0086] 無機顔料としては、例えば、黄鉛、ジンククロメート、モリブデートオレンジ等の如き、各種のクロム酸塩；紺青等の各種のフェロシアン化合物；酸化チタン、亜鉛華、マピコエロー、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロームグリーン、酸化ジルコニウム等の各種の金属酸化物；カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化水銀等の各種の硫化物ないしはセレン化物；硫酸バリウム、硫酸鉛等の各種の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、群青等の各種のケイ酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の各種の炭酸塩；コバルトバイオレット、マンガン紫等の各種の燐酸塩；アルミニウム粉、金粉、銀粉、銅粉、ブロンズ粉、真鍮粉等の各種の金属粉末顔料；これら金属のフレーク顔料、マイカ・フレーク顔料；金属酸化物を被覆した形のマイカ・フレーク顔料、雲母状酸化鉄顔料等のメタリック顔料やパール顔料；黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。

[0087] 体質顔料としては、例えば、沈降性硫酸バリウム、ご粉、沈降炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、寒水石、アルミナ白、シリカ、含水微粉シリカ（ホワイトカーボン）、超微粉無水シリカ（アエロジル）、珪砂（シリカサンド）、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、ベントナイト、クレー、カオリン、黄土などが挙げられる。

プラスチック顔料としては、例えば、ＤＩＣ株式会社製の「グランドールＰＰ－１０００」、「ＰＰ－２０００Ｓ」等が挙げられる。

[0088] 顔料としては、耐久性、耐候性、意匠性に優れることから、白色顔料としての酸化チタン、亜鉛華等の無機酸化物、黒色顔料としてのカーボンブラックを用いることがより好ましい。

[0089] 本実施形態の二液硬化型接着剤における顔料の含有量は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）の全固形分合計１００質量部に

対して、１～４００質量部とすることが好ましく、１０～３００質量部とすることがより好ましい。顔料の含有量が、１～４００質量部であると、接着性、耐ブロッキング性に優れる二液硬化型接着剤となる。

[0090]（添加剤）

本発明の二液硬化型接着剤は、必要であれば、上述した成分以外にその他の添加剤を含有していてもよい。添加剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）のいずれか一方にのみ含まれていてもよいし、両方に含まれていてもよい。添加剤は、二液硬化型接着剤の塗工時に、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および／またはポリオール組成物（Ｙ）に含有させてもよい。

[0091] 添加剤としては、例えば、レベリング剤；コロイド状シリカ、アルミナゾルなどの無機微粒子；ポリメチルメタクリレート系の有機微粒子；消泡剤；タレ性防止剤；湿潤分散剤；粘性調整剤；紫外線吸収剤；金属不活性化剤；過酸化物分解剤；難燃剤；補強剤；可塑剤；潤滑剤；防錆剤；蛍光性増白剤；無機系熱線吸収剤；防炎剤；帯電防止剤；脱水剤などが挙げられる。

[0092] 本実施形態の二液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤であって、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）がポリイソシアネート（Ａ）を含み、ポリオール組成物（Ｙ）がポリオール（Ｂ）を含み、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである。

[0093] このため、本実施形態の二液硬化型接着剤は、二液分別塗布工程を有する製造方法により積層フィルムを製造する場合に、第一フィルム上に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、第二フィルム上に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）とを接触させる工程においてミスティングが発生しにくく、且つ、初期凝集力にも優れる。

このため、本実施形態の二液硬化型接着剤は、例えば、二液混合塗布工程を有する製造方法、二液分別塗布工程を有する製造方法などの製造方法を用

いて、積層フィルムを製造する場合に好適に用いることができる。

[0094] 特に、従来、二液分別塗布工程を有する方法を用いて積層フィルムを製造する場合には、ミスティングが発生しやすかった。本実施形態の二液硬化型接着剤によれば、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであることにより、ミスティングの発生を抑制できる。また、二液分別塗布工程を有する方法では、初期凝集力が不足する場合があるが、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであることにより、初期凝集力の問題を解決することが可能となる。

このため、本実施形態の二液硬化型接着剤は、二液分別塗布工程を有する方法を用いて積層フィルムを製造する場合に、特に好適に用いることができる。

[0095] 本実施形態の二液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである。本実施形態の二液硬化型接着剤は、ポリオール組成物（Ｙ）とポリイソシアネート組成物（Ｘ）との反応性が良好である。したがって、エージング温度を低くしたり、エージング時間を短縮したりできる。

[0096] ［積層フィルム］

次に、本実施形態の積層フィルムについて、図面を用いて詳細に説明する。

図１は、本実施形態に係る積層フィルムの一例を示した断面図である。図１に示すように、本実施形態の積層フィルム１１ａは、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２との間に接着剤層１０を有する。本実施形態の積層フィルム１１ａにおいては、接着剤層１０が上記実施形態の二液硬化型接着剤の硬化物からなる。

[0097] （フィルム）

本実施形態の積層フィルム１１ａにおいて、第一フィルムＷ１および第二フィルムＷ２として使用するフィルムには、公知の積層フィルムに使用され

るプラスチックフィルムを用いることが好ましい。

第一フィルムＷ１としては、例えば、ポリエチレンテレフタラート（以下「ＰＥＴ」と略記する場合がある。）フィルム、ナイロン（ＯＰＡ）フィルム、２軸延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルム、各種蒸着フィルム等のベースフィルム、アルミ箔等を用いることができる。

第二フィルムＷ２としては、例えば、無延伸ポリプロピレン（ＣＰＰ）フィルム、直鎖低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）フィルム等のシーラントフィルムを用いることができる。

[0098] 第一フィルムＷ１および第二フィルムＷ２としては、天然紙、合成紙、コーティング紙などの紙を使用してもよい。

第一フィルムＷ１および／または第二フィルムＷ２の外表面または内面側には、必要に応じて印刷層を設けてもよい。

[0099] 本実施形態の積層フィルム１１ａは、軟包装フィルム、軟包装（包装の形が内容物を入れることにより形作られるような包装）材料、洗剤、薬剤、食品、飲料等を充填する包装材料などとして工業的に使用できる。洗剤、薬剤としては、具体的には例えば、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹸、液体シャンプー、液体コンディショナー等が挙げられる。食品、飲料としては特に限定されるものではない。

本実施形態の積層フィルム１１ａは、袋状に成形することにより、包装体として使用できる。

[0100] 本実施形態の積層フィルム１１ａは、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２との間に接着剤層１０を有し、接着剤層１０が、上記実施形態の二液硬化型接着剤の硬化物からなる。このため、本実施形態の積層フィルム１１ａは、初期凝集力に優れ、フィルム上に塗布する工程を行ってもミスティングが発生しにくい、上記実施形態の二液硬化型接着剤を用いて製造できる。よって、本実施形態の積層フィルムは、例えば、二液混合塗布工程を有する製造方法、二液分別塗布工程を有する製造方法などの製造方法を用いて、効率よく製造できる。さらに、上記実施形態の二液硬化型接着剤が、短時間および

／または低温で硬化するものであるため、本実施形態の積層フィルム１１ａは、少ないエネルギー量で製造できる。

[0101] ［積層フィルム製造装置］

次に、図面を参照しつつ、本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置について詳細に説明する。

図２は、本実施形態に係る積層フィルムの製造装置の正面図である。図３は、図２に示す積層フィルムの製造装置におけるポリイソシアネート塗工部の要部を示す正面図である。図４は、図２に示す積層フィルムの製造装置におけるポリオール塗工部の要部を示す正面図である。

[0102] 図２に示す積層フィルムの製造装置１は、上述した本実施形態の二液硬化型接着剤を用いて、ロールから巻き出した第一フィルムＷ１とロールから巻き出したの第二フィルムＷ２とを貼り合わせて、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２との間に接着剤層１０を形成し、ロール状に巻き取られた上述した本実施形態の積層フィルム１１ａを製造する装置である。

[0103] 本実施形態の積層フィルムの製造装置１は、図２に示すように、第１巻出部１１と、ポリイソシアネート塗工部１２（第一塗工部）と、第２巻出部１３と、ポリオール塗工部１４（第二塗工部）と、貼合装置１５とを備える。

第１巻出部１１は、第一フィルムＷ１をポリイソシアネート塗工部１２へ送出する。第一フィルムＷ１は、第１巻出部１１のフィルム装着部１１１に回転可能に装着されている。

[0104] ポリイソシアネート塗工部１２は、第１巻出部１１から送出された第一フィルムＷ１に、本実施形態の二液硬化型接着剤のポリイソシアネート組成物（Ｘ）を塗布する。

ポリイソシアネート塗工部１２は、図３に示すように、４本スクイズロール方式のロールコーターである。ポリイソシアネート塗工部１２は、アプリケーションロール１２１と、ドクターロール１２２と、メタリングロール１２３と、コーティングロール１２４と、バッキングロール１２５とを備える。アプリケーションロール１２１とドクターロール１２２との対向部分には

、液溜部１２０が備えられている。

[0105] アプリケーションロール１２１は、ゴム等の弾性素材の外周面を備えるロールである。ドクターロール１２２は、金属（非弾性素材）の外周面を備えるロールである。図３に示すように、アプリケーションロール１２１及びドクターロール１２２は、回転軸が互いに平行となるように、ポリイソシアネート塗工部１２に回転可能に支持されている。アプリケーションロール１２１の外周面とドクターロール１２２の外周面とは、微小間隔をもって対向している。

[0106] アプリケーションロール１２１とドクターロール１２２との対向部分の上部には、アプリケーションロール１２１およびドクターロール１２２の回転軸方向に、所定の間隔で一対の堰板１２６が設置されている。一対の堰板１２６と、アプリケーションロール１２１の外周面と、ドクターロール１２２の外周面とによって、液溜部１２０が形成されている。

液溜部１２０は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）を一時的に貯留する。ポリイソシアネート組成物（Ｘ）は、図示しないポリイソシアネート供給部から液溜部１２０へ供給される。これにより、液溜部１２０に貯留されているポリイソシアネート組成物（Ｘ）は、一定量に保持されている。

[0107] ドクターロール１２２は、図示しない温度調節部を備えることが好ましい。温度調節部は、液溜部１２０に貯留されているポリイソシアネート組成物（Ｘ）を一定の温度に保ち、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の粘度を安定化する。これにより、ドクターロール１２２の外周面は、一定の温度に保たれている。

図３に示すように、アプリケーションロール１２１、ドクターロール１２２は、液溜部１２０で下向きに回転する。このことにより、ドクターロール１２２の外周面に、微小隙間を通過したポリイソシアネート組成物（Ｘ）が塗布される。

[0108] 図３に示すように、ポリイソシアネート塗工部１２は、メタリングロール１２３、コーティングロール１２４、バッキングロール１２５を回転可能に

支持している。

メタリングロール１２３には、ドクターロール１２２の外周面に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）が転写される。メタリングロール１２３の回転軸は、ドクターロール１２２の回転軸と平行に配置されている。メタリングロール１２３の外周面は、ゴム等の弾性素材で形成されている。メタリングロール１２３の外周面は、ドクターロール１２２の外周面に圧接されている。

[0109] コーティングロール１２４には、メタリングロール１２３の外周面に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）が転写される。コーティングロール１２４の回転軸は、メタリングロール１２３の回転軸と平行に配置されている。また、コーティングロール１２４の外周面は、金属素材で形成されている。コーティングロール１２４の外周面は、メタリングロール１２３の外周面に圧接されている。

[0110] バッキングロール１２５は、コーティングロール１２４と回転軸同士が平行となるように、配置されている。バッキングロール１２５は、コーティングロール１２４との間で第二フィルムＷ２を挟持し、第二フィルムＷ２を搬送する。バッキングロール１２５は、コーティングロール１２４の外周面に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）の第一フィルムＷ１への転写を補助する。バッキングロール１２５の外周面は、ゴム等の弾性素材で形成されている。

コーティングロール１２４は、ドクターロール１２２と同様に、図示しない温度調節部によって外周面の温度が一定に保たれていることが好ましい。これにより、第一フィルムＷ１に塗布されるポリイソシアネート組成物（Ｘ）の粘度が安定化される。

[0111] 一般的にミスティングは、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）がロール間を転写により移動する際に発生する。通常、ミスティングが発生しうる箇所としては、例えば、ドクターロール１２２とメタリングロール１２３とが圧接された付近、メタリングロール１２３とコーティングロール１２４とが圧接

された付近、コーティングロール１２４とバッキングロール１２５とが圧接された付近が挙げられる。ミスティングが発生する場合には、ミスティングの発生を抑えるために、各ロールの回転速度および第一フィルムＷ１の搬送速度を下げる必要がある。しかし、第一フィルムＷ１の搬送速度を下げると、積層フィルム１１ａの生産効率が低下する。

[0112] 本実施形態では、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）として、特定の伸長粘度を有する組成物を用いることにより、ミスティングの発生を抑制できる。その結果、優れた特性を有する積層フィルム１１ａを効率よく製造できる。本実施態様の様に、ロールコーターを用いてポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗布を行う場合には、ミスティングが発生しうる箇所が多くなる。したがって、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の伸長粘度を厳密に制御することによる効果が、より顕著となる。

[0113] 第２巻出部１３は、第二フィルムＷ２をポリオール塗工部１４へ送出する。第二フィルムＷ２は、第２巻出部１３のフィルム装着部１３１に回転可能に装着されている。

ポリオール塗工部１４は、第２巻出部１３から送出された第二フィルムＷ２に、本実施形態の二液硬化型接着剤のポリオール組成物（Ｙ）を塗布する。

ポリオール塗工部１４は、図４に示すように、ポリオール組成物（Ｙ）をグラビア印刷で塗布するグラビア塗工機（グラビアコーター）である。ポリオール塗工部１４は、グラビアロール１４１、チャンバー１４２、圧胴１４３、塗工液タンク１４４、ポンプ１４５、温度調節機１４６を備える。

[0114] グラビアロール１４１は、ポリオール塗工部１４に回転可能に支持された金属製のロールである。グラビアロール１４１の表面には、例えば、レーザー彫刻により、複数の凹部（グラビアパターン）が形成されている。凹部の容積、開口比、深さ等を変化させることにより、グラビアロール１４１の表面に塗布される塗工液の量を調整できる。グラビアロール１４１の表面に施されるグラビアパターンは、特に限定されるものではなく、例えば、ハニカ

ムパターンとすることができる。

[0115] 図４に示すように、チャンバー１４２は、ポリオール組成物（Ｙ）を貯留する容器である。チャンバー１４２は、グラビアロール１４１の径方向の一側方に配置されている。

チャンバー１４２は、ポリオール組成物（Ｙ）を貯留する貯留部１４２ａを備える。貯留部１４２ａは、グラビアロール１４１側に開口している。グラビアロール１４１の外周面の一部は、貯留部１４２ａ内に貯留されたポリオール組成物（Ｙ）に浸されている。

貯留部１４２ａは、ドクターブレード１４２ｂ、シールプレート１４２ｃ、１対のサイドプレート１４２ｄによって密閉されている。

[0116] チャンバー１４２は、板状のドクターブレード１４２ｂを備える。ドクターブレード１４２ｂは、貯留部１４２ａの開口上端部からグラビアロール１４１に向けて突設されている。ドクターブレード１４２ｂの材質は、特に限定されず、金属でもよいし、樹脂でもよく、例えば、ステンレスからなるものとすることができる。

ドクターブレード１４２ｂの先端部は、グラビアロール１４１の外周面に圧接されている。ドクターブレード１４２ｂの先端部は、貯留部１４２ａのロール回転方向下流側をシールする。ドクターブレード１４２ｂは、グラビアロール１４１の外周面に付着する余分なポリオール組成物（Ｙ）を、グラビアロール１４１の回転動作により掻き取って計量する。

[0117] チャンバー１４２は、板状のシールプレート１４２ｃを備える。シールプレート１４２ｃは、樹脂製である。シールプレート１４２ｃは、貯留部１４２ａの開口下端部からグラビアロール１４１に向けて突設されている。

シールプレート１４２ｃの先端部は、グラビアロール１４１の外周面に圧接されている。シールプレート１４２ｃの先端部は、貯留部１４２ａのロール回転方向上流側をシールする。

[0118] チャンバー１４２は、樹脂製のサイドプレート１４２ｄを備える。サイドプレート１４２ｄは、チャンバー１４２の両側面、すなわちグラビアロール

１４１の回転軸方向両端部にそれぞれ取り付けられている。

図４に示すように、サイドプレート１４２ｄのグラビアロール１４１側の側面は、グラビアロール１４１の形状に沿った円弧形状となっており、グラビアロール１４１に圧接されている。

[0119] 圧胴１４３は、図４に示すように、グラビアロール１４１との間で第二フィルムＷ２を挟持し、第二フィルムＷ２を搬送する。圧胴１４３は、第二フィルムＷ２をグラビアロール１４１に圧接させて、グラビアロール１４１の外周面に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムＷ２に転写する。

一般的にミスティングは、ポリオール組成物（Ｙ）がロール間を転写により移動する際に発生する。本実施態様であれば、ポリオール組成物（Ｙ）のミスティングは、グラビアロール１４１と圧胴１４３とが圧接された付近で発生する。ミスティングが発生する場合には、ミスティングの発生を抑えるために、各ロールの回転速度および第二フィルムＷ２の搬送速度を下げる必要がある。しかし、第二フィルムＷ２の搬送速度を下げると、積層フィルム１１ａの生産効率が低下する。

本実施形態では、ポリオール組成物（Ｙ）として、特定の伸長粘度を有する組成物を用いることにより、ミスティングの発生を抑制できる。その結果、優れた特性を有する積層フィルム１１ａを効率よく製造できる。

[0120] 塗工液タンク１４４は、ポリオール組成物（Ｙ）を貯留する容器である。図４に示すように、塗工液タンク１４４は、配管を介して、チャンバー１４２にポリオール組成物（Ｙ）を流入させるポンプ１４５に接続されている。また、塗工液タンク１４４は、配管を介して、チャンバー１４２と接続されている。これにより、チャンバー１４２の貯留部１４２ａからオーバーフローしたポリオール組成物（Ｙ）は、塗工液タンク１４４に回収されるようになっている。

[0121] ポンプ１４５は、配管を介して、塗工液タンク１４４及びチャンバー１４２に接続されている。ポンプ１４５は、塗工液タンク１４４に貯留されてい

るポリオール組成物（Ｙ）をチャンバー１４２の貯留部１４２ａに供給する。ポンプ１４５としては、例えばサインポンプを用いることができる。

[0122] 温度調節機１４６は、塗工液タンク１４４に貯留されているポリオール組成物（Ｙ）の温度を調整する。これにより、ポリオール組成物（Ｙ）の温度を一定に保ち、ポリオール組成物（Ｙ）の粘度を安定化する。温度調節機１４６は、例えば、熱媒体である水をヒーターで加熱して、塗工液タンク１４４に貯留されたポリオール組成物（Ｙ）の周囲を循環させる水用調温機である。

[0123] 貼合装置１５は、図２に示すように、貼合部１５１と、巻取部１５２とを備える。

貼合部１５１は、ポリイソシアネート塗工部１２から送出された第一フィルムＷ１におけるポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗工面と、ポリオール塗工部１４から送出された第二フィルムＷ２におけるポリオール組成物（Ｙ）の塗工面とを貼り合わせる。巻取部１５２は、貼合部１５１によって貼り合わされた積層フィルム１１ａを巻き取る。

[0124] 貼合部１５１は、図２に示すように、一対のラミネートロールＲ１、Ｒ２を有している。ラミネートロールＲ１、Ｒ２は、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とを挟み込んで接合し、搬送する。２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２は、図示しない温度調節部によって、外周面の温度が一定に保たれている。これにより、二液硬化型接着剤の硬化が安定化される。

[0125] 貼合部１５１は、図２に示すように、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とを、対向配置された２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２間に通過させて、ポリイソシアネート塗工部１２から送出された第一フィルムＷ１の塗工面と、ポリオール塗工部１４から送出された第二フィルムＷ２の塗工面とを接触させて貼り合わせる。貼合部１５１において、第一フィルムＷ１に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、第二フィルムＷ２に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）とが混合されることにより、二液硬化型接着剤の硬化が開始され、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とが貼り合わされ、固定

される。

[0126] 巻取部１５２は、貼合部１５１において第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とが貼り合わされて形成された積層フィルム１１ａを巻き取る。

[0127] ［積層フィルムの製造方法］

次に、本実施形態の積層フィルムの製造方法として、図２～図４に示す積層フィルムの製造装置１を用い、上述した本実施形態の二液硬化型接着剤を使用して図１に示す積層フィルム１１ａを製造する場合を例に挙げて説明する。

本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法は、二液分別塗布工程と、接着剤層形成工程とを有する。本実施形態では、二液分別塗布工程と接着剤層形成工程とを連続的に行う。

[0128] （二液分別塗布工程）

二液分別塗布工程は、ポリイソシアネート（Ａ）を含み、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムＷ１に塗布する第一塗布工程と、ポリオール（Ｂ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムＷ２に塗布する第二塗布工程とからなる。本実施形態では、第１塗布工程と第２塗布工程とを同時に行う。

[0129] 「第１塗布工程」

図２～図４に示す積層フィルムの製造装置１を用いて第１塗布工程を行う方法について説明する。

まず、第１巻出部１１からポリイソシアネート塗工部１２に、第一フィルムＷ１を送出する。ポリイソシアネート塗工部１２において、各ロールを、図３において矢印で示す方向に回転させる。このことにより、液溜部１２０に貯留されているポリイソシアネート組成物（Ｘ）が、ドクターロール１２２の表面に塗布される。

[0130] 本実施形態においては、図示しない温度調節部によって、液溜部１２０に貯留されているポリイソシアネート組成物（Ｘ）の温度を、２５℃～８０℃

とすることが好ましく、２５℃～４０℃とすることがより好ましい。

本実施形態において、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）のせん断粘度は、４０℃において、３０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、２０００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましい。

[0131] ドクターロール１２２に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）は、メタリングロール１２３、コーティングロール１２４へと順次転写される。ポリイソシアネート塗工部１２の各ロールは、順次回転速度が大きくなるように設定されている。これにより、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗膜厚は徐々に小さくなり、コーティングロール１２４で所定の塗膜厚（塗布量）となるように調整される。

[0132] コーティングロール１２４に転写されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）は、コーティングロール１２４とバッキングロール１２５との間を搬送される第一フィルムＷ１に転写される。これにより、第一フィルムＷ１にポリイソシアネート組成物（Ｘ）が塗布される。

本実施形態においては、第一フィルムＷ１に塗布されるポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗布量は、０．５～３．０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、より好ましくは０．５～２．０ｇ／ｍ^{2}である。

ポリイソシアネート塗工部１２において、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗布された第一フィルムＷ１は、貼合装置１５に送出される。

[0133] 「第２塗布工程」

次に、図２～図４に示す積層フィルムの製造装置１を用いて第２塗布工程を行う方法について説明する。

まず、第２巻出部１３からポリオール塗工部１４に、第二フィルムＷ２を送出する。ポリオール塗工部１４において、グラビアロール１４１および圧胴１４３を、図４において矢印で示す方向に回転させる。グラビアロール１４１の回転動作により、グラビアロール１４１の表面に、チャンバー１４２内のポリオール組成物（Ｙ）が第二フィルムＷ２に塗布される。

[0134] 本実施形態において、第二フィルムＷ２に塗布されるポリオール組成物（

Ｙ）の塗布量は、０．５～３．０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、より好ましくは０．５～２．０ｇ／ｍ^{2}である。

[0135] 本実施形態においては、温度調節機１４６によって、塗工液タンク１４４に貯留されているポリオール組成物（Ｙ）の温度を、２５℃～８０℃とすることが好ましく、２５℃～４０℃とすることがより好ましい。

本実施形態においては、ポリオール組成物（Ｙ）の粘度は、グラビア塗工機に適した粘度とされている。

[0136] グラビアロール１４１の回転方向は、第二フィルムＷ２の搬送方向と同方向である正回転であってもよいし、第二フィルムＷ２の搬送方向と逆方向であるリバース回転であってもよい。本実施形態では、図４に示すように、グラビアロール１４１が、第二フィルムＷ２の搬送方向と逆方向に回転しながら、第二フィルムＷ２にポリオール組成物（Ｙ）を転写する。これにより、第二フィルムＷ２に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）の外観を、縦筋、ロールの版目等のない良好なものとすることができる。

ポリオール塗工部１４において、ポリオール組成物（Ｙ）の塗布された第二フィルムＷ２は、貼合装置１５に送出される。

[0137]（接着剤層形成工程）

接着剤層形成工程では、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とを積層することにより、第一フィルムＷ１上に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、第二フィルム上に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）とを接触させて硬化反応させる。

[0138] 貼合装置１５の貼合部１５１では、図２に示すように、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とが接触した状態で、対向配置された２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２に挟持され、２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２間を通過する。そして、２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２からの圧力により、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とが貼り合わされる。

[0139] 本実施形態においては、２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２の外周面の温度を、４０℃～８０℃とすることが好ましく、４０℃～６０℃とすることが

より好ましい。

２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２から第一フィルムＷ１および第二フィルムＷ２への圧力は、例えば、３～３００ｋｇ／ｃｍ^{2}とすることができる。

本実施形態では、２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２に挟持されることにより、ポリイソシアネート塗工部１２から送出された第一フィルムＷ１の塗工面と、ポリオール塗工部１４から送出された第二フィルムＷ２の塗工面とが接触する。その結果、第一フィルムＷ１に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、第二フィルムＷ２に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）とが混合され、二液硬化型接着剤の硬化が開始される。

[0140] 二液硬化型接着剤が硬化することにより、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２との間に接着剤層１０を有する積層フィルム１１ａが得られる。

貼合部１５１で第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とが貼り合わされることにより作製された積層フィルム１１ａは、巻取部１５２に搬送される。巻取部１５２に搬送された積層フィルム１１ａは、巻取部１５２に巻き取られる。

[0141] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法では、積層フィルム１１ａを製造する際のフィルム搬送速度（巻取部１５２における積層フィルム１１ａの巻き取り速度）を、例えば、３０～３００ｍ／ｍｉｎとすることができ、１００～２５０ｍ／ｍｉｎとすることが好ましい。本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法では、本実施形態の二液硬化型接着剤を用いて積層フィルム１１ａを製造するので、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）によるミスティングの発生を抑制できる。このため、フィルム搬送速度を３０ｍ／ｍｉｎ以上にしても、二液硬化型接着剤のミスティングによって作業性が低下することがない。したがって、連続的に３０ｍ／ｍｉｎ以上の速いフィルム搬送速度で積層フィルムを効率よく製造できる。フィルム搬送速度が３００ｍ／ｍｉｎを超えると、ミスティング以外の塗工不具合、搬送自体の不具合、張り合わせ時の不具合等も起こり得る。このため、フィルム搬送速度は３００ｍ／ｍｉｎ以下とすることが好ましい。

[0142] 本実施形態の製造方法により得られた積層フィルム１１ａは、貼合部１５１において第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とを貼り合わせ、巻取部１５２に巻き取られた後、必要に応じて常温または加温下で３～４８時間保管し、エージングを行う。エージングを行うことによって、二液硬化型接着剤が十分に硬化し、接着剤層１０としての実用物性が発現する場合がある。

本実施形態では、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）が特定の伸長粘度を有する初期凝集力に優れる二液硬化型接着剤を用いるため、エージングの時間を短縮できる。また、二液硬化型接着剤の初期凝集力が高いことから、巻取部１５２に巻き取られた積層フィルム１１ａを、エージング前に簡易加工することが可能である。したがって、本実施形態の製造方法は、製造工程の選択の幅が広く、作業効率を向上させうる。

[0143] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１は、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムＷ１に塗布するポリイソシアネート塗工部１２と、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムＷ２に塗布するポリオール塗工部１４と、第一フィルムＷ１のポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗工面と、第二フィルムＷ２のポリオール組成物（Ｙ）の塗工面とを貼り合わせる貼合装置１５とを有する。したがって、本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１は、本実施形態の液硬化型接着剤を使用して、二液分別塗布工程を有する本実施形態の製造方法により積層フィルム１１ａを製造する場合に、好適に使用できる。

[0144] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１においては、ポリイソシアネート塗工部１２が、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムＷ１に塗布するものであり、ポリオール塗工部１４が、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムＷ２に塗布するものである。このため、本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１では、第一フィルムＷ１のポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗工面と、第二フィルムＷ２のポリオール組成物（Ｙ）の

塗工面とを貼り合わせる貼合装置において、二液硬化型接着剤のミスティングが発生しにくい。よって、本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１を用いることにより、連続的に速いフィルム搬送速度で、効率よく積層フィルム１１ａを製造できる。

[0145] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１においては、積層フィルム１１ａを製造する際におけるポリオール組成物（Ｙ）によるミスティングの発生を抑制できる。このため、ポリオール塗工部１４として、ポリオール組成物（Ｙ）の粘度等の選択の幅が広がるグラビアコーターを備えていてもよいし、ポリオール組成物（Ｙ）のミスティングが発生しやすいロールコーターを備えていてもよく、ポリオール塗工部１４におけるポリオール組成物（Ｙ）の塗布装置の選択肢を増やすことができる。ポリオール塗工部１４におけるポリオール組成物（Ｙ）の塗布装置として、グラビアコーターを選択する場合には、ポリオール組成物（Ｙ）の粘度が低く、ロールコーターでは液ダレ等の不具合を生じる場合であっても、液ダレを生じることがなく、塗布品質を向上させて高品質の積層フィルム１１ａを製造できる。また、グラビアコーターを用いることで、ポリオール塗工部１４の構成を簡素化でき、積層フィルム１１ａの製造装置を小型化できる。

[0146] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１においては、比較的粘度の高いポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムＷ１に塗布するポリイソシアネート塗工部１２において、ロールコーターを用いている。ロールコーターを用いることにより、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の粘度が比較的高い場合にも塗布を行うことが可能となり、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の材料の選択の幅が広がる。

[0147] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法は、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムＷ１に塗布する第一塗布工程と、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムＷ２に塗布する第二塗布工程とからなる二液分別塗布工程と、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とを積層することにより

、第一フィルムＷ１上に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、第二フィルムＷ２上に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）とを接触させて硬化反応させる接着剤層形成工程とを有する。本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法は、二液分別塗布工程を有するため、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）とを混合する工程が不要である。このため、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）とを混合する工程を有する場合と比較して、作業性に優れる。また、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）とを混合しないため、二液硬化型接着剤のポットライフによる制限を受けることなく、硬化の速い本実施形態の二液硬化型接着剤を使用できる。

[0148] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法では、第一塗布工程において、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムに塗布し、第二塗布工程において、伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムＷ２に塗布する。このため、本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法では、第一フィルム上に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、第二フィルム上に塗布されたポリオール組成物（Ｙ）とを接触させる接着剤層形成工程において、二液硬化型接着剤のミスティングが発生しにくく、連続的に速いフィルム搬送速度で効率よく積層フィルムを製造できる。

[0149] 上記実施形態では、ポリイソシアネート塗工部１２としてロールコーターを用いているが、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の粘度が低い場合等には、ポリイソシアネート塗工部１２としてグラビアコーターを用いてもよい。

また、上記実施形態では、ポリオール塗工部１４としてグラビアコーターを用いているが、ポリオール組成物（Ｙ）の塗布が可能である場合には、ポリオール塗工部１４としてロールコーターを用いてもよい。

[0150] また、上記実施形態の積層フィルム１１ａの製造装置１におけるポリオール塗工部１４では、温度調節機１４６によって塗工液タンク１４４に貯留されたポリオール組成物（Ｙ）の温度を調節することとしたが、さらに、チャ

ンバー１４２の貯留部１４２ａに貯留されているポリオール組成物（Ｙ）の温度、および／またはグラビアロール１４１の温度を調節してもよい。これにより、塗工時のポリオール組成物（Ｙ）の粘度をさらに安定させることができ、塗布品質および積層フィルム１１ａの品質をより一層向上させることができる。

[0151] 本実施形態では、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムＷ１に塗布するポリイソシアネート塗工部１２と、ポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムＷ２に塗布するポリオール塗工部１４と、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とを貼り合わせる貼合装置１５とを有する積層フィルム１１ａの製造装置１を用いて、二液分別塗布工程を有する製造方法により、積層フィルム１１ａを製造する場合を例に挙げて説明したが、積層フィルム１１ａは、例えば、以下に示す製造装置を用いて二液混合塗布工程を有する製造方法により製造してもよい。

[0152] 図５は、本実施形態の積層フィルムの製造に使用する製造装置の他の例を説明するための正面図である。

図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａは、上述した本実施形態の二液硬化型接着剤を用いて、ロールから巻き出した第一フィルムＷ１とロールから巻き出した第二フィルムＷ２とを貼り合わせて、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２との間に接着剤層１０を形成し、ロール状に巻き取られた上述した本実施形態の積層フィルム１１ａを製造する装置である。

[0153] 図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａは、図５に示すように、第１巻出部１１と、混合液塗工部１２Ａと、第２巻出部１３と、貼合装置１５とを備える。

図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａが、図２に示す積層フィルムの製造装置１と異なるところは、ポリイソシアネート塗工部１２に代えて混合液塗工部１２Ａが設けられているところと、図２に示す積層フィルムの製造装置１におけるポリオール塗工部１４がないところのみである。

図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａにおいて、図２に示す積層フィル

ムの製造装置１と同じ部材については、同じ符号を付し、説明を省略する。

[0154] 図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａにおける混合液塗工部１２Ａが、図２に示す積層フィルムの製造装置１のポリイソシアネート塗工部１２とは異なるところは、第１巻出部１１から送出された第一フィルムＷ１に、本実施形態の二液硬化型接着剤のポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）との混合液を塗布するところである。

図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａには、二液硬化型接着剤のポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）とを混合する図示しない混合装置が設けられている。また、図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａには、図２に示す積層フィルムの製造装置１のポリイソシアネート供給部に代えて、配管を介して混合装置に接続された図示しない混合液供給部が備えられている。

[0155] 図５に示す積層フィルムの製造装置１Ａを用いて本実施形態の積層フィルム１１ａを製造する方法としては、例えば、以下に示す製造方法を用いることができる。

まず、第１巻出部１１から混合液塗工部１２Ａに、第一フィルムＷ１を送出する。混合液塗工部１２Ａにおいて、各ロールを、図３において矢印で示す方向に回転させる。このことにより、液溜部１２０に貯留されているポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）との混合液が、ドクターロール１２２の表面に塗布される。

[0156] 本実施形態においては、図示しない温度調節部によって、液溜部１２０に貯留されている混合液の温度を、２５℃～８０℃とすることが好ましく、２５℃～４０℃とすることがより好ましい。

本実施形態において、混合液のせん断粘度は、４０℃において、２０００ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、１８００ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましい。

本実施形態では、混合装置において、ポリオール組成物（Ｙ）とポリイソシアネート組成物（Ｘ）とが混合されることにより、二液硬化型接着剤の硬

化が開始される。

[0157] ドクターロール１２２に塗布された混合液は、メタリングロール１２３、コーティングロール１２４へと順次転写される。コーティングロール１２４に転写された混合液は、コーティングロール１２４とバッキングロール１２５との間を搬送される第一フィルムＷ１に転写される。これにより、第一フィルムＷ１に混合液が塗布される。

本実施形態においては、第一フィルムＷ１に塗布される混合液の塗布量は、０．５～３．０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、より好ましくは０．５～２．０ｇ／ｍ^{2}である。

混合液塗工部１２Ａにおいて、混合液の塗布された第一フィルムＷ１は、図５に示すように、貼合装置１５に送出される。

[0158] また、図５に示すように、第２巻出部１３からは、第二フィルムＷ２が送出され、貼合装置１５に送出される。

貼合装置１５の貼合部１５１では、図５に示すように、第一フィルムＷ１の混合液が塗布された面と、第二フィルムＷ２とが接触した状態で、対向配置された２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２に挟持され、２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２間を通過する。そして、２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２からの圧力により、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とが貼り合わされる。

[0159] 本実施形態においては、２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２の外周面の温度を、４０℃～８０℃とすることが好ましく、４０℃～６０℃とすることがより好ましい。

２つのラミネートロールＲ１、Ｒ２から第一フィルムＷ１および第二フィルムＷ２への圧力は、例えば、３～３００ｋｇ／ｃｍ^{2}とすることができる。

[0160] 二液硬化型接着剤が硬化することにより、第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２との間に接着剤層１０を有する積層フィルム１１ａが得られる。

貼合部１５１で第一フィルムＷ１と第二フィルムＷ２とが貼り合わされることにより作製された積層フィルム１１ａは、巻取部１５２に搬送される。

巻取部１５２に搬送された積層フィルム１１ａは、巻取部１５２に巻き取られる。

[0161] 本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法では、積層フィルム１１ａを製造する際のフィルム搬送速度（巻取部１５２における積層フィルム１１ａの巻き取り速度）を、例えば、３０～３００ｍ／ｍｉｎとすることができ、１００～２５０ｍ／ｍｉｎとすることが好ましい。本実施形態の積層フィルム１１ａの製造方法では、本実施形態の二液硬化型接着剤を用いて積層フィルム１１ａを製造するので、ポリオール組成物（Ｙ）を含有する成分である混合液によるミスティングを抑制できる。このため、フィルム搬送速度を３０ｍ／ｍｉｎ以上にしても、混合液のミスティングによって作業性が低下することがない。したがって、連続的に３０ｍ／ｍｉｎ以上の速いフィルム搬送速度で効率よく積層フィルムを製造できる。フィルム搬送速度が３００ｍ／ｍｉｎを超えると、ミスティング以外の塗工不具合、搬送自体の不具合、張り合わせ時の不具合等も起こり得る。このため、フィルム搬送速度は３００ｍ／ｍｉｎ以下とすることが好ましい。

[0162] 本実施形態の積層フィルム１１ａは、本実施形態の二液硬化型接着剤を使用して製造するため、第二フィルムＷ２上にポリオール組成物（Ｙ）を含有する成分である混合液を塗布しても、ポリオール組成物（Ｙ）によるミスティングが発生しにくい。このため、本実施形態の積層フィルム１１ａは、二液混合塗布工程を有する製造方法を用いて、効率よく製造できる。

[0163] 上述した実施形態では、二液分別塗布工程を有する製造方法として、フィルム上にポリオール組成物（Ｙ）のみを塗布する工程を含む二液分別塗布工程を有する製造方法を用いて、積層フィルム１１ａを製造する場合を例に挙げて説明したが、二液分別塗布工程を有する製造方法として、例えば、以下に示す（１）の方法または（２）の方法を用いてもよい。

[0164] （１）第一塗布工程において、ポリイソシアネート組成物とポリオール組成物との混合液を第一フィルム上に塗布し、第二塗布工程において、硬化促進剤を含む溶液を第二フィルムに塗布する。

（２）第一塗布工程において、ポリオール組成物の一部とポリイソシアネート組成物との混合液を第一フィルム上に塗布し、第二塗布工程において、ポリオール組成物の残部と硬化促進剤とを含む溶液を第二フィルムに塗布する。

実施例

[0165] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されない。以下の実施例において、断りのない限り、「部」「％」は質量基準である。

[0166] （ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１））

［ポリイソシアネート（Ａ）の製造］

撹拌機、温度計、窒素ガス導入管を備えたフラスコに、４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート（以下、「ＭＤＩ」と略記する）；４１．９部と、２，４’－ＭＤＩ；１３．０部と、キシリレンジイソシアネート；０．１部とを反応容器内に仕込み、窒素ガス下で攪拌し、６０℃まで加熱した。このフラスコに、さらに数平均分子量４００の２官能のポリプロピレングリコール（以下、「ＰＰＧ」と略記する。）；２０．０部と、数平均分子量２０００の２官能ＰＰＧ；２５．０部とを、数回に分けて滴下し、８０℃で５～６時間攪拌してウレタン化反応させることにより、ポリイソシアネート（Ａ）からなるポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）を得た。

[0167] ポリイソシアネート（Ａ）について、ジ－ｎ－ブチルアミンを使用した滴定法により、イソシアネート含有率を測定した。その結果、１４質量％であった。

また、ポリイソシアネート（Ａ）について、４０℃における溶融せん断粘度を測定した。その結果、１５００ｍＰａ・ｓであった。

[0168] （ポリイソシアネート組成物（Ｘ－２、Ｘ－３））

ポリイソシアネート組成物Ｘ－２、Ｘ－３として、以下に示すものを用意した。

Ｘ－２：２Ｋ－ＳＦ－２２０Ａ（ＤＩＣ株式会社製）、イソシアネート含

有率（１４質量％）

Ｘ－３：２Ｋ－ＳＦ－７００Ａ（ＤＩＣ株式会社製）、イソシアネート含有率（２１質量％）

[0169] （ポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－６））

表１に記載されたポリオール（Ｂ）とポリアミン（Ｃ）と添加剤とを、表１に示す割合で混合し、ポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－６）を得た。

[0170] [表1]

		水酸基価 アミン価 (mgKOH/g)	Y−1	Y−2	Y−3	Y−4	Y−5	Y−6
ポリオール (B) (質量部)	ひまし油	160	73.3		70.0	70.0	70.0	70.0
	D−1000	112	18.3	76.8	15.8	20.7	16.75	15.5
	TE−360	520		18.2				
	EXCENOL430	400			6.6		6.6	7.5
	EDP300	750	6.6			4.4		
ポリアミン (C) (質量部)	EC310	350			6.6	4.4	6.6	6.8
添加剤 (質量部)	ε−カプロラクタム	0	0.9		1.0	0.5		
	δ−バレロラクタム	0		5.0				
	DBTDL	0					0.05	
	Bi−Zn	0						0.2
	OFS−6040	0	0.6					
	KBM−903	0	0.3					
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水酸基価＋アミン価値合計(mgKOH/g)			187.3	180.7	179.2	183.6	180.3	183.2

[0171] 表１中の略号は以下の通りである。

「ポリオール（Ｂ）」

ひまし油：精製ひまし油（伊藤製油株式会社製、水酸基価１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ、４０℃溶融せん断粘度２５０ｍＰａ・ｓ）

Ｄ－１０００：ポリプロピレングリコール（三井化学ポリウレタン株式会

社製、数平均分子量約１，０００、水酸基価１１２ｍｇＫＯＨ／ｇ、４０℃溶融せん断粘度１５０ｍＰａ・ｓ）アクトコールＤ－１０００

ＴＥ－３６０：トリエタノールアミンプロポキシレーティッド

ＥＸＣＥＮＯＬ４３０：ポリプロピレングリコール（ＡＧＣ株式会社製；官能基３、数平均分子量約４３０、水酸基価４００ｍｇＫＯＨ／ｇ、２５℃溶融せん断粘度３５０ｍＰａ・ｓ）

ＥＤＰ－３００：Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン(株式会社ＡＤＥＫＡ社製)

[0172] 「ポリアミン（Ｃ）」

ＥＣ３１０：ポリオキシプロピレンポリアミン（ＢＡＳＦ社製）Ｂａｘｘｄｕｒ ＥＣ３１０

「触媒」

ε－カプロラクタム：２－オキソヘキサメチレンイミン（関東化学株式会社製）

δ－バレロラクタム：テトラヒドロ－２Ｈ－ピラン－２－オン（関東化学株式会社製）

ＤＢＴＤＬ：ジブチル錫ジラウレート（日東化成株式会社製）ネオスタンＵ－１００

Ｂｉ－Ｚｎ：ネオデカン酸ビスマスとネオデカン酸亜鉛の混合触媒（Ｔｈｅ Ｓｈｅｐｈｅｒｄ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏｍｐａｎｙ製）Ｂｉｃａｔ８１０８／Ｚ混合

「接着促進剤」

ＯＦＳ－６０４０：３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン（東レダウコーニング株式会社製）

ＫＢＭ９０３：３－アミノプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製）

[0173] （ポリオール組成物（Ｙ－７）～（Ｙ－８）

ポリオール成分Ｙ－８、Ｙ－９として、以下に示すものを用意した。

Ｙ－７：ＨＡ－２３４Ｂ（ＤＩＣ株式会社製）、水酸基価：９０ｍｇＫＯＨ／ｇ

Ｙ－８：ＨＡ－７００Ｂ（ＤＩＣ株式会社製）、水酸基価：１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ

[0174] ポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）に使用した材料について、以下に示す方法により、水酸基価またはアミン価を求めた。

水酸基価は、ＪＩＳ－Ｋ００７０の水酸基価測定方法に準拠して求めた。

アミン価は、ＡＳＴＭ　Ｄ２０７３のアミン価標準試験方法に準拠して求めた。

そして、ポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）に含まれる水酸基価とアミン価との合計を求めた。その結果を表１および表２に示す。

[0175] ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）及びポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）について、以下に示す方法により、伸長速度が４００ｓ$^{-1}$における伸長粘度を測定した。その結果を表２に示す。

伸長粘度は、ＪＩＳ－７１９９（ＩＳＯ　１１４４３、ＡＳＴＭ　Ｄ　３８３５）に記載されたキャピラリレオメータ評価方法に準拠して測定した。

具体的には、ツインキャピラリ型の装置（Ｇｏｔｔｆｅｒｔ社製；ＲＨＥＯＧＲＡＰＨ２０）を用い、長さ１０ｍｍ、直径０．５ｍｍのキャピラリダイと、長さ０．２５ｍｍ、直径０．５ｍｍのキャピラリダイとを用いて、温度４０℃、せん断速度１０００～３００００ｓ$^{-1}$で測定した見かけのせん断粘度（圧力）から、バーグレー補正を使用して圧力損失を除去し、真のせん断粘度を得た。そして、真のせん断粘度と圧力損失から、コグスウェル式を用いて伸長速度と対応した伸長粘度を求めた。

[0176] 「実施例１～実施例７、比較例１～比較例３」

ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）と、ポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）とを、表２に示す割合で使用し、以下に示す方法により、図２～図４に示す製造装置を用いて、実施例１～実施例７、比較例１～比較例３の積層フィルムを、１００、１５０、２００、２５０ｍ／ｍｉｎ

のフィルム搬送速度でそれぞれ作製した。

[0177] [表2]

		官能基量	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
ポリイソシアネート組成物（質量部）	X-1	14.0	100	100	100	100	100	100			100	
	X-2	14.0							100			
	X-3	21.0								100		100
ポリオール組成物（質量部）	Y-1	187.3	70									
	Y-2	180.7		70								
	Y-3	179.2			70							
	Y-4	183.6				70						
	Y-5	180.3					70					
	Y-6	183.2						70				
	Y-7	90.0							140	200		
	Y-8	120.0									100	150
NCO過剰率			1.43	1.48	1.49	1.45	1.48	1.46	1.48	1.56	1.56	1.56
X-1～X-3: 40℃・4000/S伸長粘度 (Pa・s)			8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	8.53	29.2	8.75	29.2
Y-1～Y-8: 40℃・4000/S伸長粘度 (Pa・s)			0.67	0.52	0.47	0.74	0.88	0.52	3.55	3.55	14.0	14.0
ミスティング性評価（塗工速度：m/min）	100		4	4	4	4	4	4	4	3	2	2
	150		4	4	4	4	4	4	4	2	2	1
	200		4	4	4	4	4	4	4	1	1	1
	250		4	4	4	4	4	4	4	1	1	1
初期凝集力評価	3時間		4	4	4	4	4	4	4	1	1	1
	6時間		4	4	4	4	4	4	4	1	1	1
	12時間		4	4	4	4	4	4	4	1	1	1
	24時間		4	4	4	4	4	4	4	1	2	2

[0178] 表２中、ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）と、ポリオー

ル組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）との割合は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）の有するイソシアネート基と、ポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）の有する水酸基価とアミン価との合計とのモル比［イソシアネート基／（水酸基価＋アミン価）］が、１．４～１．６の範囲となるようにした。表２中に、上記モル比をＮＣＯ過剰率として記載する。

[0179] また、表２に記載したポリイソシアネート組成物の官能基量は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）の有するイソシアネート含有率（％）である。表２に記載したポリオール組成物の官能基量は、ポリオール組成物の水酸基価とアミン価との合計（ｍｇＫＯＨ/ｇ）である。

[0180] 厚さ１２μｍの片面コロナ処理ＰＥＴフィルム（第一フィルム）におけるコロナ処理を行った面に、ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）のいずれかをロールコーターで塗布した（第一塗布工程）。第一塗布工程は、塗工液タンクに貯留されたポリイソシアネート組成物（Ｘ）の温度を４０℃として行った。

第一塗布工程と同時に、厚さ２５μｍのアルミ蒸着ポリプロピレン（ＶＭＣＰＰ）フィルム（第二フィルム）のアルミ蒸着面に、ポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）のいずれかをグラビアコーターで塗布した（第二塗布工程）。

[0181] 第一塗布工程および第二塗布工程は、ポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）とポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）との塗布量の合計が、２．０ｇ／ｍ^{2}となるように行った。

第一塗布工程および第二塗布工程において、塗布中の第一塗工部および第二塗工部を目視で確認し、後述する基準によりミスティング性を評価した。

[0182] そして、第一塗布工程および第二塗布工程から連続して、接着剤層形成工程を行った。接着剤層形成工程は、第一フィルムと第二フィルムとを積層することにより、第一フィルム上に塗布されたポリイソシアネート組成物（Ｘ－１）～（Ｘ－３）のいずれかと、第二フィルム上に塗布されたポリオール組成物（Ｙ－１）～（Ｙ－８）のいずれかとを接触させて硬化反応させるこ

とにより行った。

[0183] １００、１５０、２００、２５０ｍ／ｍｉｎのフィルム搬送速度で製造した実施例１～実施例７、比較例１～比較例３の積層フィルムについて、それぞれ下記の基準により、第一塗布工程および第二塗布工程におけるミスティング性を評価し、３以上を合格とした。その結果を表２に示す。

（ミスティング性評価）

４：第一塗工部と第二塗工部の両方においてミスティングが発生しない

３：第一塗工部と第二塗工部の両方においてミスティングが若干発生する

２：第一塗工部と第二塗工部の両方においてミスティングが発生する

１：第一塗工部と第二塗工部の両方においてミスティングが激しく発生する

[0184] ２００ｍ／ｍｉｎのフィルム搬送速度で製造した実施例１～実施例７、比較例１～比較例３の積層フィルムについて、それぞれ以下に示す方法により、初期凝集力の評価としてズリ強度を測定し、評価した。ズリ強度は、接着剤層形成工程の終了後、雰囲気温度２５℃で、３時間、６時間、１２時間又は２４時間経過させた後に、それぞれ測定した。その結果を表２に示す。

[0185] （ズリ強度の測定方法）

積層フィルムを幅１０ｍｍ、長さ２００ｍｍの短冊状に切り出し、第一フィルム側の面から幅方向に第一フィルムのみ切断した。次いで、第一フィルムの切断位置から平面視で長さ方向に１０ｍｍの間隔をあけた位置で、積層フィルムを第二フィルム側の面から幅方向に第二フィルムのみ切断した。このことにより、第一フィルムの切断位置と第二フィルムの切断位置との間に、平面積１０ｍｍ^{2}の接着剤層を有する試験片を得た。

得られた試験片の長さ方向一端をクランプで保持し、他端を長さ方向に引張り速度５ｍｍ／分で、引張り試験機（オートグラフＡＧＳ－Ｊ、島津製作所社製）を用いて引っ張り、ズリ強度を測定した。

[0186] （初期凝集力評価）

ズリ強度の評価は、下記の基準により行い、エージング時間の短縮になる５Ｎ／１０ｍｍ以上（３以上）を合格とした。

１：１Ｎ／１０ｍｍ未満

２：１Ｎ／１０ｍｍ以上、５Ｎ／１０ｍｍ未満

３：５Ｎ／１０ｍｍ以上、１０Ｎ／１０ｍｍ未満

４：１０Ｎ／１０ｍｍ以上

[0187] 表２に示すように、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである実施例１～実施例７については、フィルム搬送速度が２５０ｍ／ｍｉｎという高速であっても、ミスティングが発生せず、良好な作業性が維持された。

[0188] 一方、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の伸長粘度が１０Ｐａ・ｓ超である比較例１、ポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が１０Ｐａ・ｓ超である比較例２では、フィルム搬送速度が１００ｍ／ｍｉｎであっても、ミスティングが若干発生した。また、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）伸長粘度が１０Ｐａ・ｓ超である比較例３では、フィルム搬送速度が１００ｍ／ｍｉｎであっても、ミスティングが発生した。

[0189] これらの結果から、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであることにより、ミスティングの発生を抑制でき、良好な作業性が得られることが確認できた。このことから、ポリイソシアネート組成物（Ｘ）およびポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであることにより、生産効率を向上させることが可能であることが分かった。

[0190] また、表２から明らかなように、実施例１～実施例７では、接着剤層形成工程の終了後、３時間経過した後であっても１０Ｎ／１０ｍｍ以上の高いズリ強度が得られた。このことから、実施例１～実施例７では、接着剤層形成工程の終了後、早期にズリ強度が立ち上がり、高い初期凝集力が認められる。

[0191] 一方、比較例１では、接着剤層形成工程の終了後、２４時間経過した後であってもズリ強度が１Ｎ／１０ｍｍ未満であった。また、比較例２では、接着剤層形成工程の終了後、１２時間経過した後であってもズリ強度が１０Ｎ

／１０ｍｍ未満であった。また、比較例３では、接着剤層形成工程の終了後、２４時間経過した後であってもズリ強度が５Ｎ／１０ｍｍ未満であった。このことから、比較例１～比較例３では、早期にズリ強度が上がらず、実施例１～実施例７と比較して、初期凝集力に劣ることが確認できた。

[0192] 上記のことから、本発明の二液硬化型接着剤を用いて得られた積層フィルムは、初期凝集力に優れ、その製造時にミスティングが発生し難いものであって、優れた特性を有すると共に効率よく製造できる。

符号の説明

[0193] １：積層フィルムの製造装置、１０：接着剤層、１１：第１巻出部、１１ａ：積層フィルム、１２：ポリイソシアネート塗工部（第一塗工部）、１３：第２巻出部、１４：ポリオール塗工部（第二塗工部）、１５：貼合装置、１１１：フィルム装着部、１２０：液溜部、１２１：アプリケーションロール、１２２：ドクターロール、１２３：メタリングロール、１２４：コーティングロール、１２５：バッキングロール、１２６：堰板、１３１：フィルム装着部、１４１：グラビアロール、１４２：チャンバー、１４２ａ：貯留部、１４２ｂ：ドクターブレード、１４２ｃ：シールプレート、１４２ｄ：サイドプレート、１４３：圧胴、１４４：塗工液タンク、１４５：ポンプ、１４６：温度調節機、１５１：貼合部、１５２：巻取部、Ｒ１、Ｒ２：ラミネートロール、Ｗ１：第一フィルム、Ｗ２：第二フィルム。

請求の範囲

[請求項1] ポリイソシアネート組成物（Ｘ）とポリオール組成物（Ｙ）との硬化反応を用いる二液硬化型接着剤であって、

前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）がポリイソシアネート（Ａ）を含み、

前記ポリオール組成物（Ｙ）がポリオール（Ｂ）を含み、

前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）および前記ポリオール組成物（Ｙ）の伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓである、二液硬化型接着剤。

[請求項2] 第一フィルムと第二フィルムとの間に接着剤層を有し、

前記接着剤層が請求項１に記載の二液硬化型接着剤の硬化物からなる、積層フィルム。

[請求項3] ポリイソシアネート（Ａ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムに塗布する第一塗工部と、

ポリオール（Ｂ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムに塗布する第二塗工部と、

前記第一フィルムの前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）の塗工面と、前記第二フィルムの前記ポリオール組成物（Ｙ）の塗工面とを貼り合わせる貼合装置とを有する、積層フィルムの製造装置。

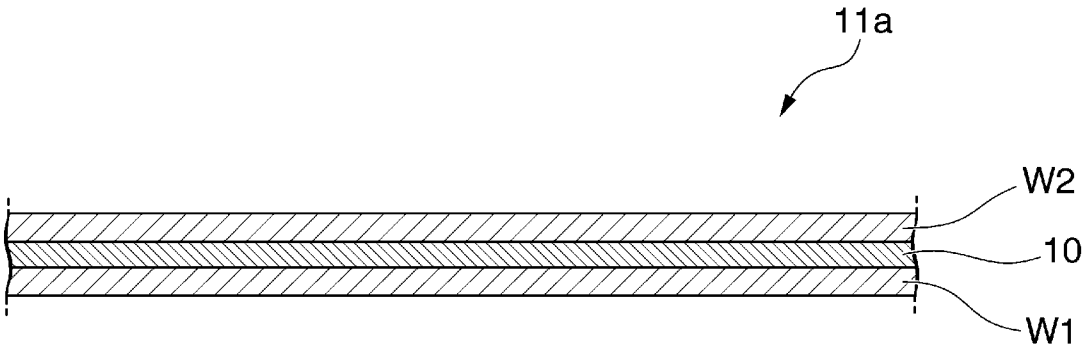
[請求項4] ポリイソシアネート（Ａ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリイソシアネート組成物（Ｘ）を第一フィルムに塗布する第一塗布工程と、

ポリオール（Ｂ）を含み、かつ伸長粘度が０．１～１０Ｐａ・ｓであるポリオール組成物（Ｙ）を第二フィルムに塗布する第二塗布工程とからなる二液分別塗布工程と、

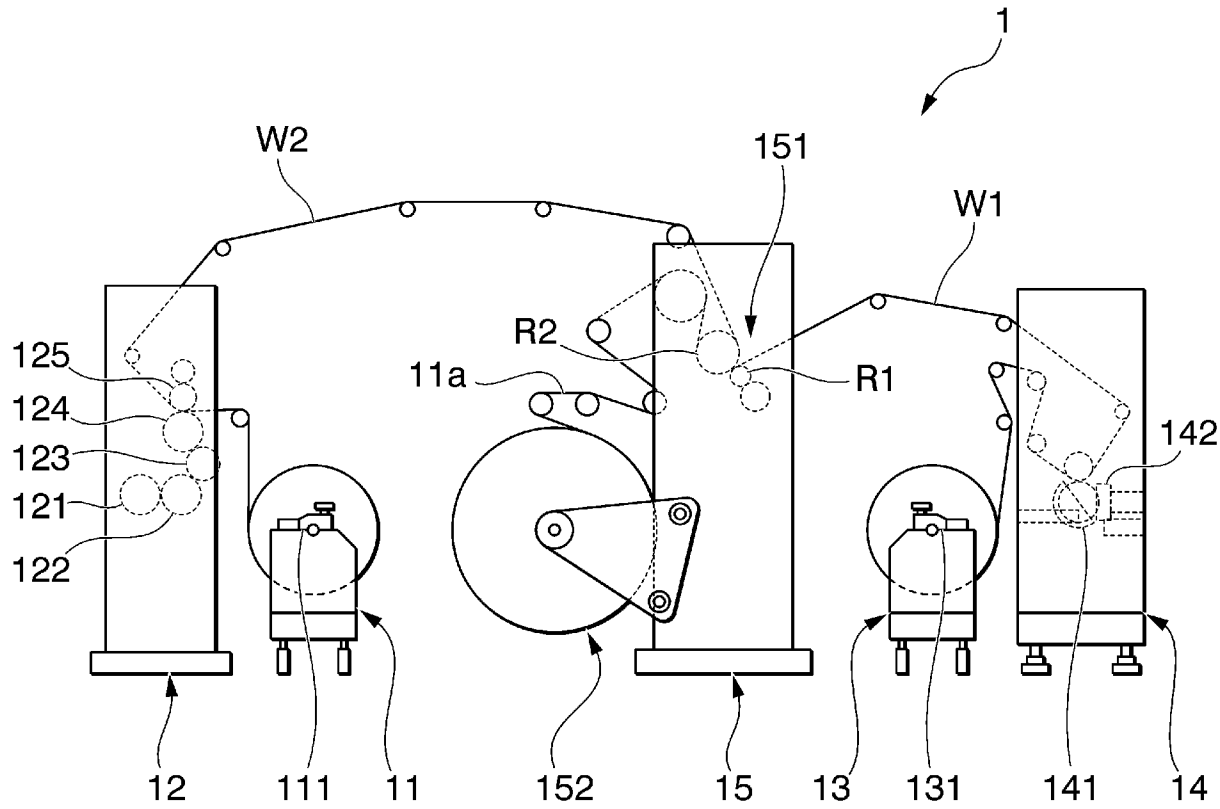
前記第一フィルムと前記第二フィルムとを積層することにより、前

記第一フィルム上に塗布された前記ポリイソシアネート組成物（Ｘ）と、前記第二フィルム上に塗布された前記ポリオール組成物（Ｙ）とを接触させて硬化反応させる接着剤層形成工程とを有する、積層フィルムの製造方法。

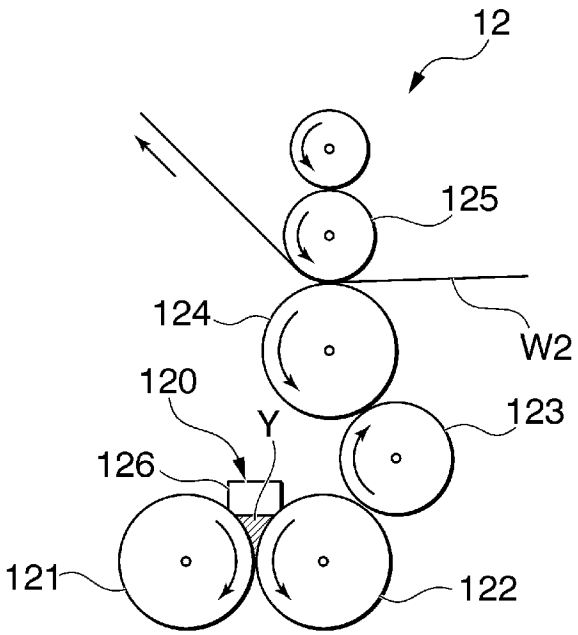
[図1]


11a
W2
10
W1

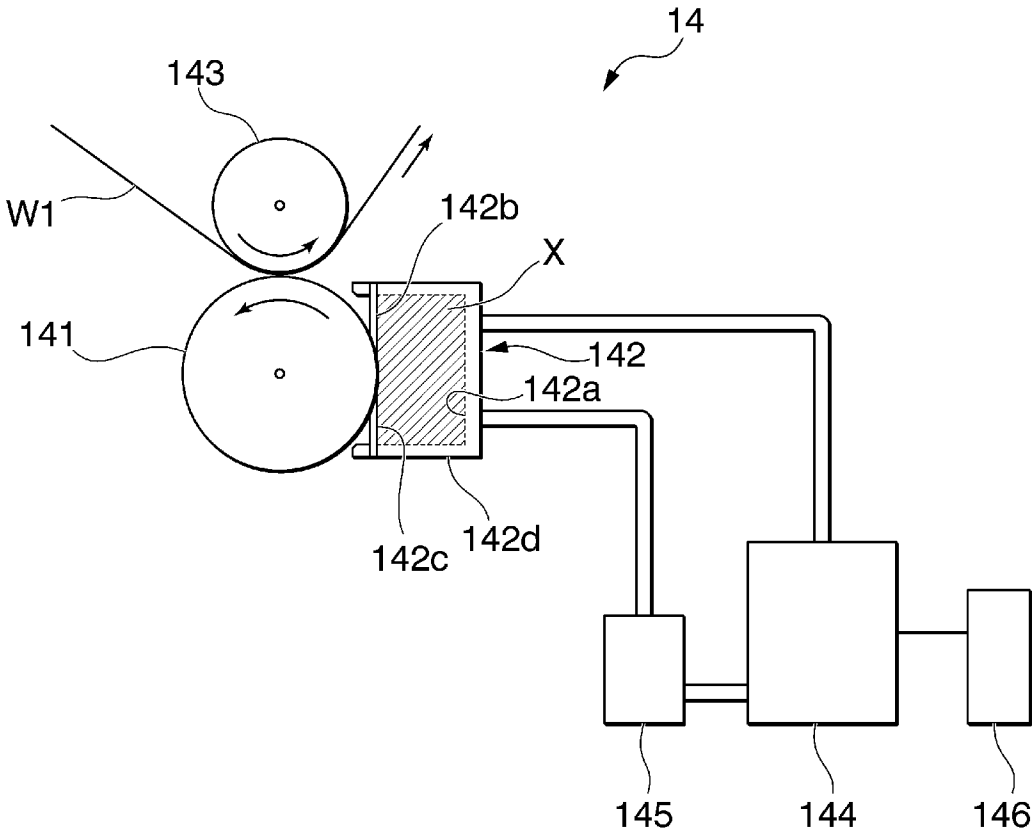
[図2]


1
W2
151
W1
R2
11a
R1
125
124
123
121
122
142
12
111
11
152
15
13
131
141
14

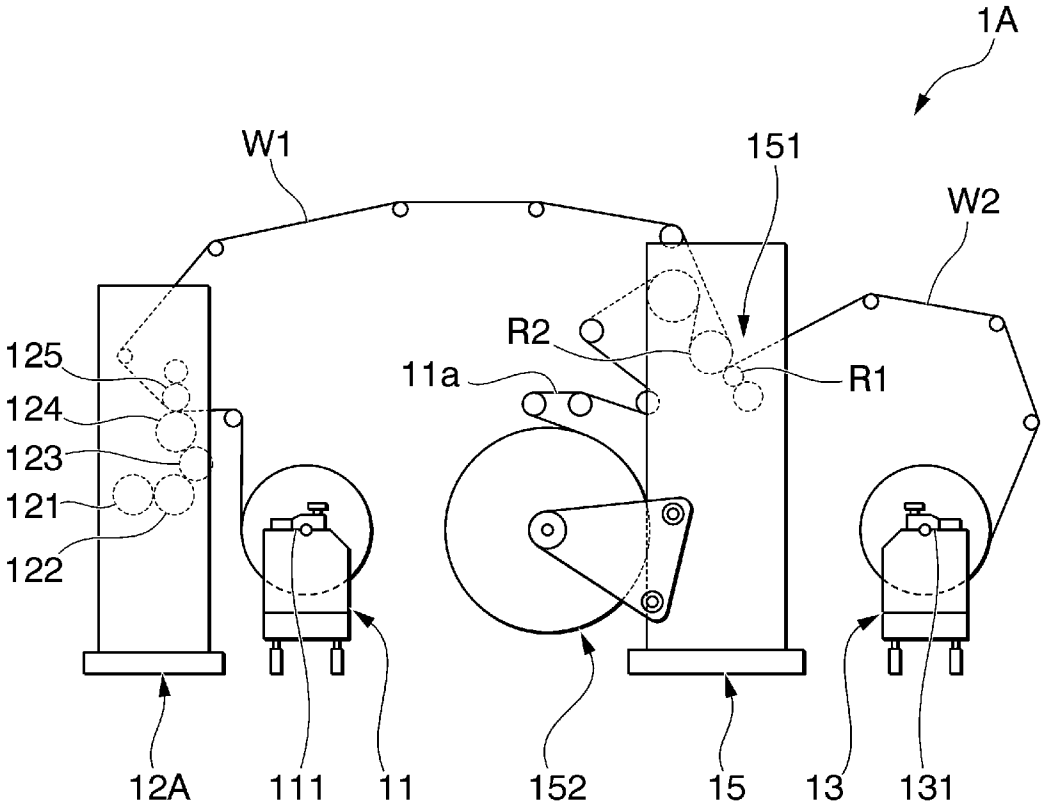
[図3]


12
125
124
W2
120
Y
123
126
121
122

[図4]


14
143
W1
142b
X
141
142
142a
142c
142d
145
144
146

[図5]


1A
W1
151
W2
R2
125
11a
R1
124
123
121
122
12A
111
11
152
15
13
131

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/005515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J 5/04(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i
FI: C09J175/04; C09J5/04

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)
C09J5/04; C09J175/04

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/043469 A1 (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 08 March 2018 (2018-03-08) claims, examples	1-4
A	WO 2018/043470 A1 (DIC CORPORATION) 08 March 2018 (2018-03-08) claims, examples	1-4
A	JP 2019-533034 A (DIC CORPORATION) 14 November 2019 (2019-11-14) claims, examples	1-4
A	JP 2000-509425 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 25 July 2000 (2000-07-25) claims, examples	1-4
A	JP 2018-520218 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 26 July 2018 (2018-07-26) claims, examples	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
08 March 2021 (08.03.2021)	06 April 2021 (06.04.2021)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/005515

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/043469 A1	08 Mar. 2018	(Family: none)	
WO 2018/043470 A1	08 Mar. 2018	EP 3508437 A claims, examples CN 109476409 A	
JP 2019-533034 A	14 Nov. 2019	US 2019/0284457 A1 claims, examples WO 2018/059544 A1 WO 2018/058479 A1 EP 3519475 A CN 108138022 A CN 108463478 A	
JP 2000-509425 A	25 Jul. 2000	US 2003/0236362 A1 claims, examples US 2001/0028953 A1 WO 1997/043352 A1 WO 1997/003143 A1 EP 898603 A	
JP 2018-520218 A	26 Jul. 2018	US 2018/0118982 A1 claims, examples WO 2016/178871 A1 KR 10-2018-0002769 A CN 107592878 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/005515

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J 5/04(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i
FI: C09J175/04; C09J5/04

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））

C09J5/04; C09J175/04

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

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
A	WO 2018/043469 A1（ＤＩＣ株式会社）08.03.2018（2018-03-08） 特許請求の範囲、実施例	1-4
A	WO 2018/043470 A1（ＤＩＣ株式会社）08.03.2018（2018-03-08） 特許請求の範囲、実施例	1-4
A	JP 2019-533034 A（ＤＩＣ株式会社）14.11.2019（2019-11-14） 特許請求の範囲、実施例	1-4
A	JP 2000-509425 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー）25.07.2000（2000-07-25） 特許請求の範囲、実施例	1-4
A	JP 2018-520218 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）26.07.2018（2018-07-26） 特許請求の範囲、実施例	1-4

☐ 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。

＊ 引用文献のカテゴリー
“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
“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
“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）
“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
“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
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
08.03.2021	06.04.2021

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）
小出　輝　4Z 3643

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2021/005515

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/043469 A1	08.03.2018	（ファミリーなし）	
WO 2018/043470 A1	08.03.2018	EP 3508437 A 特許請求の範囲、実施例 CN 109476409 A	
JP 2019-533034 A	14.11.2019	US 2019/0284457 A1 特許請求の範囲、実施例 WO 2018/059544 A1 WO 2018/058479 A1 EP 3519475 A CN 108138022 A CN 108463478 A	
JP 2000-509425 A	25.07.2000	US 2003/0236362 A1 特許請求の範囲、実施例 US 2001/0028953 A1 WO 1997/043352 A1 WO 1997/003143 A1 EP 898603 A	
JP 2018-520218 A	26.07.2018	US 2018/0118982 A1 特許請求の範囲、実施例 WO 2016/178871 A1 KR 10-2018-0002769 A CN 107592878 A	