



(10) 申请公布号 CN 117897462 A

(43) 申请公布日 2024.04.16

(21) 申请号 202280059363.5

(22) 申请日 2022.09.08

(30) 优先权数据

2021-150991 2021.09.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/033640 2022.09.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/042735 JA 2023.03.23

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番
58号

(72) 发明人 手岛常行 广田安信 宇野诚一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 吴磊

(51) Int.Cl.

C09J 175/04 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

C09J 7/35 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

粘接剂、层叠体、包装材料

(57) 摘要

本发明提供一种PAA的减少速度快、贮藏稳定性优异的2液固化型粘接剂。本发明是如下的2液固化型粘接剂,其包含异氰酸酯组合物(X)和包含多元醇化合物的多元醇组合物(Y),所述异氰酸酯组合物(X)包含作为异氰酸酯组合物(i)与多元醇组合物(ii)的反应产物的氨基甲酸酯预聚物、4,4'-MDI的缩二脲衍生物和4,4'-MDI的脲衍生物,所述异氰酸酯组合物(i)中,4,4'-MDI的含量为75.0质量%以上,2,2'-MDI的含量为0.5质量%以下,2,4'-MDI的含量为5.0质量%以下,所述异氰酸酯组合物(X)中,缩二脲衍生物的含量为0.4质量%以上且20.0质量%以下,缩二脲衍生物的含量为所述脲衍生物的含量的1.0倍以上。

1. 一种2液固化型粘接剂,其包含异氰酸酯组合物X和包含多元醇化合物的多元醇组合物Y,

所述异氰酸酯组合物X包含作为异氰酸酯组合物i与多元醇组合物ii的反应产物的氨基甲酸酯预聚物、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的缩二脲衍生物和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的脲衍生物,所述异氰酸酯组合物i中,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为75.0质量%以上,2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为0.5质量%以下,2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为5.0质量%以下,

所述异氰酸酯组合物X中,所述缩二脲衍生物的含量为0.4质量%以上且20.0质量%以下,所述缩二脲衍生物的含量为所述脲衍生物的含量1.0倍以上。

2. 根据权利要求1所述的2液固化型粘接剂,其中,

所述多元醇组合物ii包含聚醚多元醇或聚酯多元醇的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的2液固化型粘接剂,其中,

所述多元醇化合物包含聚醚多元醇或聚酯多元醇的至少一种。

4. 一种层叠体,其具有第一基材、第二基材和将所述第一基材与所述第二基材贴合的粘接层,

所述粘接层为权利要求1~3中任一项所述的2液固化型粘接剂的固化涂膜。

5. 一种包装材料,其包含权利要求4所述的层叠体。

粘接剂、层叠体、包装材料

技术领域

[0001] 本发明涉及2液固化型粘接剂、层叠体、包装材料。

背景技术

[0002] 各种包装材料、标签等中使用的层叠体通过各种的多种多样的塑料膜、金属箔、纸等基材的层压而被赋予设计性、功能性、保存性、便利性、耐运输性等。将该层叠体成形为袋状而成的包装材料被作为食品、医药品、洗涤剂等的包装材料使用。

[0003] 以往,包装材料中使用的层叠体主要是通过干式层压方式得到,干式层压方式中,将溶解于挥发性的有机溶剂中的粘接剂(有时被称作溶剂型层压粘接剂)涂布于基材,在穿过烘箱的过程中使有机溶剂挥发,并贴合另外的基材,然而近年来,从减轻环境负担及改善作业环境的观点出发,不含有挥发性的有机溶剂的、反应型2液型的层压粘接剂(以下称作无溶剂型粘接剂)的需求也在逐渐提高(专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2014-159548号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在使用此种2液型的氨基甲酸酯系粘接剂制造食品包装用的层叠体的情况下,有时残存于粘接层的异氰酸酯单体成为问题。在粘接层残存芳香族异氰酸酯单体的情况下,与存在于周围的水反应而变为芳香族伯胺(PAA)。所产生的PAA有可能在膜中迁移而向内容物(食品)溶出。因担心PAA对人体的有害性,欧洲委员会在关于食品接触用的塑料材料及制品的规则中规定了其检测极限等,设置有各种限制。

[0009] 因芳香族异氰酸酯与水的反应而产生的PAA会进一步与水反应,因此即使在粘接层残存芳香族异氰酸酯的情况下,PAA的浓度也会慢慢地降低,最终小于检测极限。在制造食品包装用的层叠体时,优选PAA浓度的降低速度快。从此种观点出发,优选作为粘接剂的异氰酸酯成分以反应性相对优异的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯为原料。然而,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的结晶性高,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量高的氨基甲酸酯预聚物即使在室温下也会在贮藏中发生结晶化、产生浑浊等,贮藏稳定性差。

[0010] 本发明是鉴于此种情况而完成的,其目的在于,提供PAA的减少速度快、贮藏稳定性优异的2液固化型粘接剂。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明涉及一种2液固化型粘接剂,其包含异氰酸酯组合物(X)和包含多元醇化合物的多元醇组合物(Y),上述异氰酸酯组合物(X)包含作为异氰酸酯组合物(i)与多元醇组合物(ii)的反应产物的氨基甲酸酯预聚物、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的缩二脲衍生物和4,4',二苯基甲烷二异氰酸酯的脲衍生物,上述异氰酸酯组合物(i)中,4,4'-二苯基甲烷

二异氰酸酯的含量为75.0质量%以上,2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为0.5质量%以下,2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为5.0质量%以下,上述缩二脲衍生物的含量为0.4质量%以上且20.0质量%以下,缩二脲衍生物的含量为脲衍生物的含量的1.0倍以上。

[0013] 发明效果

[0014] 根据本发明的粘接剂,能够提供PAA的减少速度快、贮藏稳定性优异的2液固化型粘接剂。

具体实施方式

[0015] <粘接剂>

[0016] 本发明的粘接剂是包含多异氰酸酯组合物(X)和多元醇组合物(Y)的2液固化型粘接剂。以下,对本发明的粘接剂进行详述。

[0017] (多异氰酸酯组合物(X))

[0018] 本发明的粘接剂中使用的多异氰酸酯组合物(X)包含作为异氰酸酯组合物(i)与多元醇组合物(ii)的反应产物的氨基甲酸酯预聚物、4,4'-MDI的缩二脲衍生物(以下称作缩二脲衍生物)和4,4'-MDI的脲衍生物(以下称作脲衍生物),上述异氰酸酯组合物(i)中,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下称作4,4'-MDI)的含量为75.0质量%以上,2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下称作2,2'-MDI)的含量为0.5质量%以下,2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(以下称作2,4'-MDI)的含量为5.0质量%以下,缩二脲衍生物的含量为多异氰酸酯组合物(X)总量的0.4质量%以上且20.0质量%以下,缩二脲衍生物的含量(质量%)为脲衍生物的含量(质量%)的1.0倍以上。

[0019] 此种氨基甲酸酯预聚物由于以反应性优异的4,4'-MDI作为主成分合成,因此PAA的减少速度快,特别适于食品包装用的层叠体的制造。4,4'-MDI在异氰酸酯组合物(i)中所占的配合量更优选为80质量%以上。需要说明的是,2,2'-MDI、2,4'-MDI与4,4'-MDI相比反应性低,PAA的减少速度相对慢,因此优选其含量少,然而在合成、分离4,4'-MDI时可能以杂质的形式混入。若为上述程度的含量,则对PAA的减少速度不会造成大的影响。

[0020] 另外,通过在上述范围中包含缩二脲衍生物及脲衍生物,成为抑制了结晶化、白浊的产生的、保存稳定性优异的氨基甲酸酯预聚物。若缩二脲衍生物的含量小于0.4质量%,则抑制氨基甲酸酯预聚物的结晶化、白浊的效果弱,若大于20.0质量%,则氨基甲酸酯预聚物的粘度变高,涂布适应性差。另外若缩二脲衍生物的含量小于脲衍生物的含量1.0倍,则抑制白浊的效果变弱。缩二脲衍生物与脲衍生物的配合量的比的上限没有特别限定,然而作为一例为脲衍生物的10倍以下。

[0021] 作为向异氰酸酯组合物(X)中导入脲衍生物及缩二脲衍生物的方法,可以举出:使用包含脲衍生物、缩二脲衍生物的组合物作为异氰酸酯组合物(i)的方法;使用包含水、胺化合物的组合物作为多元醇组合物(ii)、控制反应温度而与氨基甲酸酯化同时地合成的方法;向作为异氰酸酯组合物(i)与多元醇组合物(ii)的反应产物的氨基甲酸酯预聚物中添加脲衍生物、缩二脲衍生物的方法等,然而并不限定于此。

[0022] 脲衍生物例如可以通过使4,4'-MDI与水和/或胺化合物在65~85℃左右反应而合成。缩二脲衍生物例如可以通过使脲衍生物与4,4'-MDI在95~110℃左右反应而合成。作为合适地用于脲衍生物、缩二脲衍生物的合成的胺化合物,可以举出后述的单伯胺化合

物或单仲胺化合物。

[0023] 氨基甲酸酯预聚物的合成中使用的异氰酸酯组合物(i)可以包含4,4'-MDT、2,2'-MDI、2,4'-MDT以外的异氰酸酯化合物。与这些异氰酸酯并用的异氰酸酯化合物优选为芳香脂肪族二异氰酸酯、脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、其衍生物(缩二脲体、脲酸酯(nurate)体、加合物、脲基甲酸酯体)等非芳香族异氰酸酯化合物。

[0024] 所谓芳香脂肪族二异氰酸酯,意指在分子中具有1个以上的芳香环的脂肪族异氰酸酯,可以举出间或对苯二亚甲基二异氰酸酯(别名:XDT)、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(别名:TMXDT)等,然而并不限于它们。

[0025] 作为脂肪族二异氰酸酯,可以举出三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(别名:HDI)、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、2,3-亚丁基二异氰酸酯、1,3-亚丁基二异氰酸酯、十二亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等,然而并不限于它们。

[0026] 作为脂环族二异氰酸酯,可以举出3-异氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(别名:TPDI)、1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、1,4-双(异氰酸酯甲基)环己烷等,然而并不限于它们。

[0027] 在异氰酸酯组合物(i)包含非芳香族异氰酸酯的情况下,从粘接剂的反应速度等观点出发,配合量优选为异氰酸酯组合物(i)总量的20质量%以下。

[0028] 氨基甲酸酯预聚物的合成中使用的多元醇组合物(ii)包含多元醇化合物。作为多元醇化合物没有特别限定,可以恰当地使用氨基甲酸酯预聚物的合成中通常可以使用的化合物。例如可以举出:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甲基丁二醇、丁基乙基丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、双(羟基乙氧基)苯、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇等二醇;

[0029] 甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等3官能或4官能的脂肪族醇;

[0030] 双酚A、双酚F、氢化双酚A、氢化双酚F等双酚;二聚体二醇(dimer diol);

[0031] 上述二醇、3官能或4官能的脂肪族醇等在聚合引发剂的存在下加成聚合环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、苯基环氧乙烷、表氯醇、四氢呋喃、环己烯等环氧烷烃而得的聚醚多元醇;

[0032] 将聚醚多元醇进一步用异氰酸酯化合物高分子量化而得的聚醚氨基甲酸酯多元醇;

[0033] 作为利用丙内酯、丁内酯、 ϵ -己内酯、 σ -戊内酯、 β -甲基- σ -戊内酯等环状酯化合物的开环聚合反应得到的聚酯与上述二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等多元醇的反应物的聚酯多元醇(1);

[0034] 使上述二醇、二聚体二醇、或上述双酚等2官能型多元醇与多元羧酸反应而得的聚酯多元醇(2);

[0035] 使3官能或4官能的脂肪族醇与多元羧酸反应而得的聚酯多元醇(3);

[0036] 使2官能型多元醇与上述3官能或4官能的脂肪族醇与多元羧酸反应而得的聚酯多元醇(4);

- [0037] 作为二羟甲基丙酸、蓖麻油脂肪酸等羟基酸的聚合物的聚酯多元醇(5)；
- [0038] 使聚酯多元醇(1)~(5)的至少一种与聚醚多元醇与异氰酸酯化合物反应而得的聚酯聚醚聚氨酯多元醇；
- [0039] 将聚酯多元醇(1)~(5)用异氰酸酯化合物高分子量化而得的聚酯聚氨酯多元醇；
- [0040] 蓖麻油、脱水蓖麻油、作为蓖麻油的氢化物的氢化蓖麻油、蓖麻油的环氧烷烃5~50摩尔加成物等蓖麻油系多元醇等以及它们的混合物等。
- [0041] 作为聚酯多元醇(2)~(4)的合成中使用的多元羧酸,可以举出:邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、1,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸酐、萘二甲酸、偏苯三甲酸、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸、均苯四甲酸酐、联苯二甲酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-p,p'-二甲酸、二苯甲酮四甲酸、二苯甲酮四甲酸二酐、间苯二甲酸-5-磺酸钠、四氯邻苯二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酐等芳香族多元酸；
- [0042] 对苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二甲酸二甲酯等芳香族多元酸的甲酯化物；
- [0043] 丙二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸等脂肪族多元酸；
- [0044] 丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二乙酯、癸二酸二乙酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯等脂肪族多元酸的烷基酯化物；
- [0045] 1,1-环戊烷二甲酸、1,2-环戊烷二甲酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、4-甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、环己烷-1,2,4-三甲酸-1,2-酐、纳迪克酸酐(日文:無水ハイミツク酸)、氯桥酸酐等脂环族多元酸;等,可以使用1种或组合使用2种以上。
- [0046] 作为聚氨酯多元醇的合成中使用的异氰酸酯化合物当中的非芳香族异氰酸酯,可以使用与能够在异氰酸酯组合物(i)中使用的化合物同样的化合物。作为芳香族异氰酸酯,例如可以举出2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(也称作聚合MDI、或粗MDI)、1,3-苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、2,4,6-三异氰酸酯甲苯、1,3,5-三异氰酸酯苯、联茴香胺二异氰酸酯、4,4'-二苯基醚二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、这些二异氰酸酯的衍生物(缩二脲体、脲酸酯体、加合物、脲基甲酸酯体)等,然而并不限定于它们。
- [0047] 多元醇化合物优选包含聚醚多元醇或聚酯多元醇的至少一种。
- [0048] 多元醇化合物的数均分子量没有特别限定,作为一例优选为300以上且4000以下。需要说明的是,本说明书中的数均分子量是利用下述条件的凝胶渗透色谱(GPC)测定的值。
- [0049] 测定装置:TOSOH株式会社制 HLC-8320GPC
- [0050] 色谱柱:TOSOH株式会社制 TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL
- [0051] 检测器:RI(差示折射仪)
- [0052] 数据处理:TOSOH株式会社制Multi Station GPC-8020modelIII
- [0053] 测定条件:色谱柱温度 40℃
- [0054] 溶剂 四氢呋喃

[0055] 流速 0.35ml/分钟

[0056] 标准:单分散聚苯乙烯

[0057] 试样:将以树脂固体成分换算计为0.2质量%的四氢呋喃溶液用微量过滤器过滤了的试样(100 μ l)。

[0058] 在通过使多元醇组合物(ii)中含有水而向氨基甲酸酯预聚物中导入脲衍生物、缩二脲衍生物的情况下,多元醇组合物(ii)的含水量优选为0.01质量%以上且0.5质量%以下。由此,即使在使用4,4'-MDI作为主成分进行合成的情况下,也能够获得没有结晶化、白浊的保存稳定性优异的氨基甲酸酯预聚物。在多元醇组合物的含水量少的情况下,只要添加水即可。在多元醇的含水量多的情况下,加热到80~100 $^{\circ}$ C,进行减压脱水即可。

[0059] 在通过在多元醇组合物(ii)中使用胺化合物而向氨基甲酸酯预聚物中导入脲衍生物、缩二脲衍生物的情况下使用的胺化合物也优选包含单伯胺化合物或单仲胺化合物。由此,即使在使用4,4'-MDI作为主成分进行合成的情况下,也可以制成没有结晶化、白浊、保存稳定性优异、并且是适于膜层压的粘度的氨基甲酸酯预聚物。

[0060] 作为单伯胺化合物,可以举出甲胺、乙胺、丙胺、异丙胺、丁胺、戊胺、己胺、环己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺(月桂胺)、三(十二烷基)胺、十四烷基胺(肉豆蔻胺)、十五烷基胺、十六烷基胺、硬脂胺、油胺、椰油烷基胺、牛油烷基胺、氢化牛油烷基胺、烯丙胺等脂肪族饱和伯胺、苯胺、苄胺等。

[0061] 作为单仲胺化合物,可以举出二甲胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、二丁胺、二戊胺、二烯丙胺等脂肪族饱和仲胺、甲基苯胺、乙基苯胺、二苄胺、二苯胺、二椰油烷基胺、二氢化牛油烷基胺、二硬脂胺等。

[0062] 从氨基甲酸酯预聚物的结晶化、白浊抑制与粘接剂的反应性的平衡的观点出发,单胺化合物的配合量优选为多元醇组合物(ii)总量的40质量%以下。

[0063] 使异氰酸酯组合物(i)与多元醇组合物(ii)在相对于多元醇组合物(ii)中含有的活性氢基团而言异氰酸酯基(i)中含有的异氰酸酯基过量的条件下反应而得到氨基甲酸酯预聚物。相对于多元醇组合物(ii)中含有的活性氢基团而言的异氰酸酯基的当量比 $[NCO]/[活性氢基团]$ 可以根据目的恰当地调整,作为一例为2.0以上且20.0以下。

[0064] 所合成的氨基甲酸酯预聚物可以直接使用,也可以进一步加入异氰酸酯化合物而调整粘度等。此处作为异氰酸酯化合物,可以举出非芳香族异氰酸酯、其衍生物、由非芳香族异氰酸酯和多元醇得到的氨基甲酸酯预聚物、碳二亚胺修饰二苯基甲烷二异氰酸酯、脲基甲酸酯修饰二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯等。

[0065] 作为非芳香族异氰酸酯、其衍生物,可以使用与作为能够在异氰酸酯组合物(i)中并用的化合物例示的物质同样的化合物。作为由非芳香族异氰酸酯和多元醇得到的氨基甲酸酯预聚物的合成中使用的多元醇,可以使用与作为多元醇组合物(ii)中使用的多元醇化合物例示的物质同样的多元醇。

[0066] 碳二亚胺修饰二苯基甲烷二异氰酸酯、脲基甲酸酯修饰二苯基甲烷二异氰酸酯、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯通常包含作为单体的二苯基甲烷二异氰酸酯。本发明中,使用2,2'-MDI的含量为2.0质量%以下、2,4'-MDI的含量为5.0质量%以下的物质。

[0067] 在本发明的粘接剂以无溶剂型的形式使用的情况下,多异氰酸酯组合物(X)的粘度被调整为适于无溶剂层压法的范围。作为一例,对25 $^{\circ}$ C时的粘度进行调整,使之成为1000~

10000mPas、更优选为1000~5000mPas的范围。关于多异氰酸酯组合物(X)的粘度,作为一例可以利用氨基甲酸酯预聚物、异氰酸酯单体的配合量来进行调整。

[0068] (多元醇组合物(Y))

[0069] 多元醇组合物(Y)包含具有多个羟基的多元醇化合物。作为多元醇化合物,可以使用与作为多元醇组合物(ii)中能够使用的多元醇化合物例示的物质同样的多元醇化合物。优选包含聚酯多元醇、聚醚多元醇、蓖麻油系多元醇的至少一种。

[0070] 在本发明的粘接剂以无溶剂型的形式使用的情况下,多元醇组合物(Y)的粘度被调整为适于无溶剂层压法的范围。作为一例,对40℃时的粘度进行调整,使之为100~5000mPas、更优选为100~3000mPas的范围。多元醇组合物(Y)的粘度可以利用多元醇化合物的骨架、后述的增塑剂等来进行调整。在利用多元醇化合物的骨架进行调整的情况下,例如可以通过使用聚丙二醇、利用脂肪族羧酸与多元醇的反应得到的聚酯多元醇来降低粘度。或者,可以通过使用利用芳香族羧酸与多元醇的反应得到的聚酯多元醇来提高粘度。

[0071] (粘接剂的其他成分)

[0072] 本发明的粘接剂可以包含上述的成分以外的成分。其他成分可以包含于多异氰酸酯组合物(X)、多元醇组合物(Y)的任一者或两者中,也可以在它们以外地制备,并在即将涂布粘接剂前与多异氰酸酯组合物(X)、多元醇组合物(Y)一起混合后使用。以下,对各成分进行说明。

[0073] (催化剂)

[0074] 作为催化剂,可以例示出金属系催化剂、胺系催化剂、脂肪族环状酰胺化合物等。

[0075] 作为金属系催化剂,可以举出金属络合物系、无机金属系、有机金属系的催化剂。作为金属络合物系的催化剂,可以例示出选自Fe(铁)、Mn(锰)、Cu(铜)、Zr(锆)、Th(钍)、Ti(钛)、Al(铝)、Co(钴)中的金属的乙酰丙酮盐、例如乙酰丙酮铁、乙酰丙酮锰、乙酰丙酮铜、乙酰丙酮钴等。

[0076] 作为无机金属系的催化剂,可以举出选自Sn、Fe、Mn、Cu、Zr、Th、Ti、Al、Co等中的催化剂。

[0077] 作为有机金属系催化剂,可以举出辛酸锌、新癸酸锌、环烷酸锌等有机锌化合物、二乙酸亚锡、二辛酸亚锡、二油酸亚锡、二月桂酸亚锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二丁基氧化锡、二丁基二氯化锡等有机锡化合物、辛酸镍、环烷酸镍等有机镍化合物、辛酸钴、环烷酸钴等有机钴化合物、辛酸铋、新癸酸铋、环烷酸铋等有机铋化合物、四异丙氧基钛酸酯、二丁基二氯化钛、钛酸四丁酯、丁氧基三氯化钛、以脂肪族二酮、芳香族二酮、碳原子数2~10的醇的至少1种作为配体的钛螯合物络合物等钛系化合物等。

[0078] 作为胺系催化剂,可以举出三亚乙基二胺、2-甲基三亚乙基二胺、奎宁环、2-甲基奎宁环、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丙二胺、N,N,N',N",N"-五甲基二亚乙基三胺、N,N,N',N",N"-五甲基-(3-氨基丙基)乙二胺、N,N,N',N",N"-五甲基二亚丙基三胺、N,N,N',N'-四甲基六亚甲基二胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚、二甲基乙醇胺、二甲基异丙醇胺、二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N-二甲基-N'- (2-羟基乙基)乙二胺、N,N-二甲基-N'- (2-羟基乙基)丙二胺、双(二甲基氨基丙基)胺、双(二甲基氨基丙基)异丙醇胺、3-奎宁醇、N,N,N',N'-四甲基胍、1,3,5,三(N,N-二甲基氨基丙基)六氢-均三嗪、1,8-二氮杂双环

[5.4.0] 十一碳烯-7、N-甲基-N'-(2-二甲基氨基乙基)哌嗪、N,N'-二甲基哌嗪、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、1-二甲基氨基丙基咪唑、N,N-二甲基己醇胺、N-甲基-N'-(2-羟基乙基)哌嗪、1-(2-羟基乙基)咪唑、1-(2-羟基丙基)咪唑、1-(2-羟基乙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羟基丙基)-2-甲基咪唑等。

[0079] 作为脂肪族环状酰胺化合物,可以举出 δ -戊内酰胺、 ϵ -己内酰胺、 ω -庚内酰胺、 η -辛内酰胺、 β -丙内酰胺等。它们当中 ϵ -己内酰胺在促进固化方面更加有效。

[0080] (酸酐)

[0081] 作为酸酐,可以举出环状脂肪族酸酐、芳香族酸酐、不饱和羧酸酐等,可以使用1种或组合使用2种以上。更具体而言,例如可以举出邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四甲酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、聚(乙基十八烷二酸)酐、聚(苯基十六烷二酸)酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯二甲酸酐、甲基环己烯四甲酸酐、乙二醇双偏苯三甲酸酯二酐、氯桥酸酐、纳迪克酸酐(日文:ナジツク酸無水物)、甲基纳迪克酸酐、5-(2,5-二氧化四氢-3-咪喃基)-3-甲基-3-环己烷-1,2-二甲酸酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐、1-甲基-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐等。

[0082] 另外,也可以使用将上述的化合物用二醇改性而得的化合物作为酸酐。作为改性中能够使用的二醇,可以举出乙二醇、丙二醇、新戊二醇等烷撑二醇类:聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇等聚醚二醇类等。此外,也可以使用它们当中的2种以上的二醇和/或聚醚二醇的共聚聚醚二醇。

[0083] (偶联剂)

[0084] 作为偶联剂,可以举出硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂、铝系偶联剂等。

[0085] 作为硅烷偶联剂,可以举出 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲基二甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷: β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧硅烷:乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷:六甲基二硅氮烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷等。

[0086] 作为钛酸酯系偶联剂,例如可以举出四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、钛酸丁酯二聚物、钛酸四硬脂酯、乙酰丙酮钛、乳酸钛、四辛二醇钛酸酯、乳酸钛、四硬脂氧基钛等。

[0087] 作为铝系偶联剂,例如可以举出乙酰烷氧基二异丙醇铝等。

[0088] (颜料)

[0089] 作为颜料没有特别限制,可以举出涂料原料便览1970年版(日本涂料工业会编)中记载的体质颜料、白颜料、黑颜料、灰色颜料、红色颜料、茶色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、金属粉颜料、发光颜料、珍珠色颜料等有机颜料、无机颜料、以及塑料颜料等。

[0090] 作为体质颜料,例如可以举出沉降性硫酸钡、胡粉、沉降碳酸钙、碳酸氢钙、寒水石、氧化铝白、二氧化硅、含水微粉二氧化硅(白炭黑)、超微粉无水二氧化硅(AEROSIL)、硅砂(二氧化硅砂)、滑石、沉降性碳酸镁、膨润土、粘土、高岭土、黄土等。

[0091] 作为有机颜料的具体例,可以举出联苯胺黄、汉萨黄、色淀红4R等各种不溶性偶氮颜料;色淀红C、胭脂红6B、枣红10等可溶性偶氮颜料;酞菁蓝、酞菁绿等各种(铜)酞菁系颜料;罗丹明色淀、甲基紫色淀等各种碱性染色色淀;喹啉色淀、坚牢天蓝等各种媒染染料系颜料;蒽醌系颜料、硫靛系颜料、紫环酮系颜料等各种还原染料系颜料;鲜贵色宝红B(Cinquasia Red B)等各种喹吡啶酮系颜料;二噁嗪紫等各种二噁嗪系颜料;固美透等各种缩合偶氮颜料;苯胺黑等。

[0092] 作为无机颜料,可以举出铬黄、铬酸锌、钼橙等之类的各种铬酸盐;普鲁士蓝等各种亚铁氰化合物;氧化钛、锌白、棕黄、氧化铁、氧化铁红、氧化铬绿、氧化锆等各种金属氧化物;镉黄、镉红、硫化汞等各种硫化物或硒化物;硫酸钡、硫酸铅等各种硫酸盐;硅酸钙、群青等各种硅酸盐;碳酸钙、碳酸镁等各种碳酸盐;钴紫、锰紫等各种磷酸盐;铝粉、金粉、银粉、铜粉、青铜粉、黄铜粉等各种金属粉末颜料;这些金属的薄片颜料、云母-薄片颜料;被覆有金属氧化物的形态的云母-薄片颜料、云母状氧化铁颜料等金属颜料、珍珠颜料;石墨、炭黑等。

[0093] 作为塑料颜料,例如可以举出DIC(株)制“GRANDOLL PP-1000”、“PP-2000S”等。

[0094] 对于所用的颜料只要根据目的恰当地选择即可,例如从耐久性、耐候性、设计性优异的方面出发,优选使用氧化钛、锌白等无机氧化物作为白色颜料,使用炭黑作为黑色颜料。

[0095] 关于颜料的配合量,作为一例相对于多元醇组合物(X)与多异氰酸酯组合物(Y)的不挥发成分总量100质量份为1~400质量份,为了使粘接性、耐粘连性更加良好,更优选设为10~300质量份。

[0096] (增塑剂)

[0097] 作为增塑剂,例如可以举出邻苯二甲酸系增塑剂、脂肪酸系增塑剂、芳香族聚羧酸系增塑剂、磷酸系增塑剂、多元醇系增塑剂、环氧系增塑剂、聚酯系增塑剂、碳酸酯系增塑剂等。

[0098] 作为邻苯二甲酸系增塑剂,例如可以举出邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二己酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二壬酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二癸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二(十三烷基)酯、邻苯二甲酸二(十一烷基)酯、邻苯二甲酸二月桂酯、邻苯二甲酸二硬脂酯、邻苯二甲酸二苯酯、邻苯二甲酸二苜酯、邻苯二甲酸丁苜酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸辛癸酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯、间苯二甲酸二异辛酯等苯二甲酸酯系增塑剂;例如四氢邻苯二甲酸二-(2-乙基己基)酯、四氢邻苯二甲酸二正辛酯、四氢邻苯二甲酸二异癸酯等四氢邻苯二甲酸酯系增塑剂。

[0099] 作为脂肪酸系增塑剂,例如可以举出己二酸二正丁酯、己二酸二-(2-乙基己基)酯、己二酸二异癸酯、己二酸二异壬酯、己二酸二(C6-C10烷基)酯、己二酸二(丁基二乙二醇酯)(日文原文:ジブチルジグリコールアジペート)等己二酸系增塑剂;例如壬二酸二正己酯、壬二酸二-(2-乙基己基)酯、壬二酸二异辛酯等壬二酸系增塑剂;例如癸二酸二正丁酯、癸二酸二-(2-乙基己基)酯、癸二酸二异壬酯等癸二酸系增塑剂;例如马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二正丁酯、马来酸二-(2-乙基己基)酯等马来酸系增塑剂;例如富马酸二

正丁酯、富马酸二-(2-乙基己基)酯等富马酸系增塑剂;例如衣康酸单甲酯、衣康酸单丁酯、衣康酸二甲酯、衣康酸二乙酯、衣康酸二丁酯、衣康酸二-(2-乙基己基)酯等衣康酸系增塑剂;例如硬脂酸正丁酯、甘油单硬脂酸酯、二乙二醇二硬脂酸酯等硬脂酸系增塑剂;例如油酸丁酯、甘油单油酸酯、二乙二醇单油酸酯等油酸系增塑剂;例如柠檬酸三乙酯、柠檬酸三正丁酯、乙酰柠檬酸三乙酯、乙酰柠檬酸三丁酯、乙酰柠檬酸三-(2-乙基己基)酯等柠檬酸系增塑剂;例如乙酰蓖麻油酸甲酯、乙酰蓖麻油酸丁酯、甘油单蓖麻油酸酯、二乙二醇单蓖麻油酸酯等蓖麻油酸系增塑剂;以及二乙二醇单月桂酸酯、二乙二醇二壬酸酯、季戊四醇脂肪酯等其他脂肪酸系增塑剂等。

[0100] 作为芳香族聚羧酸系增塑剂,例如可以举出偏苯三酸三正己酯、偏苯三酸三-(2-乙基己基)酯、偏苯三酸三正辛酯、偏苯三酸三异辛酯、偏苯三酸三异壬酯、偏苯三酸三癸酯、偏苯三酸三异癸酯等偏苯三酸系增塑剂;例如均苯四酸四-(2-乙基己基)酯、均苯四酸四正辛酯等均苯四酸系增塑剂等。

[0101] 作为磷酸系增塑剂,例如可以举出磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三-(2-乙基己基)酯、磷酸三(丁氧基乙酯)、磷酸三苯酯、磷酸辛二苯酯、磷酸甲苯二苯酯、磷酸甲苯苯酯、磷酸三(甲苯酯)、磷酸三(二甲苯酯)、磷酸三(氯乙基)酯、磷酸三(氯丙基)酯、磷酸三(二氯丙基)酯、磷酸三(异丙基苯基)酯等。

[0102] 作为多元醇系增塑剂,例如可以举出二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二-(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二-(2-乙基己酸酯)、业甲基双(硫代乙醇酸)二丁酯等二醇系增塑剂;例如甘油单乙酸酯、甘油三乙酸酯、甘油三丁酸酯等甘油系增塑剂等。

[0103] 作为环氧系增塑剂,例如可以举出环氧化大豆油、环氧硬脂酸丁酯、环氧六氢邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)、环氧六氢邻苯二甲酸二异癸酯、环氧甘油三酯、环氧化油酸辛酯、环氧化油酸癸酯等。

[0104] 作为聚酯系增塑剂,例如可以举出己二酸系聚酯、癸二酸系聚酯、邻苯二甲酸系聚酯等。

[0105] 作为碳酸酯系增塑剂,可以举出碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯等。

[0106] 另外,作为增塑剂,除此以外,还可举出部分氢化三联苯、粘接性增塑剂、以及邻苯二甲酸二烯丙酯、丙烯酸系单体、低聚物等聚合性增塑剂等。这些增塑剂可以单独使用或并用2种以上。

[0107] (磷酸化合物)

[0108] 作为磷酸化合物(C6),可以举出磷酸、焦磷酸、三磷酸、酸式磷酸甲酯、酸式磷酸乙酯、酸式磷酸丁酯、磷酸二丁酯、酸式磷酸2-乙基己酯、磷酸双(2-乙基己基)酯、酸式磷酸异十二烷基酯、酸式磷酸丁氧基乙酯、酸式磷酸油酯、酸式磷酸二十四烷基酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯酸式磷酸酯、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯等。

[0109] (粘接剂的形态)

[0110] 本发明的粘接剂可以为溶剂型或无溶剂型中的任意形态,特别是由于不包含有机溶剂,因此适合于以4,4'-MDI作为主成分合成的氨基甲酸酯预聚物的贮藏稳定性容易变得不充分的无溶剂型的情况。需要说明的是,在本说明书中,“溶剂型”的粘接剂是指干式层压法中所使用的形态,所谓干式层压法是在将粘接剂涂布于基材后在烘箱等中进行加热而使

涂膜中的有机溶剂挥发后与其他基材贴合的方法。多异氰酸酯组合物(X)、多元醇组合物(Y)中的任一者或两者包含能够溶解(稀释)本发明中使用的多异氰酸酯组合物(X)、多元醇组合物(Y)的构成成分的有机溶剂。

[0111] 作为有机溶剂,例如可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纤剂乙酸酯等酯类、丙酮、甲乙酮、异丁酮、环己酮等酮类、四氢呋喃、二噁烷等醚类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、二氯甲烷、二氯乙烷等卤代烃类、二甲亚砜、二甲基磺酰胺等。制造多异氰酸酯组合物(X)、多元醇组合物(Y)的构成成分时作为反应介质使用的有机溶剂有时也进一步在涂装时作为稀释剂使用。

[0112] 在本说明书中,“无溶剂型”的粘接剂是指以下的方法中、也就是所谓的无溶剂层压法中使用的粘接剂的形态:多异氰酸酯组合物(X)及多元醇组合物(Y)实质上不包含乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纤剂乙酸酯等酯类、丙酮、甲乙酮、异丁酮、环己酮等酮类、四氢呋喃、二噁烷等醚类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、二氯甲烷、二氯乙烷等卤代烃类、二甲亚砜、二甲基磺酰胺等溶解性高的有机溶剂、特别是乙酸乙酯或甲乙酮,且在将粘接剂涂布于基材后,不经过用烘箱等进行加热而使溶剂挥发的工序便与其他基材贴合。在多异氰酸酯组合物(X)或多元醇组合物(Y)的构成成分、其原料的制造时被用作反应介质的有机溶剂未完全去除而在多异氰酸酯组合物(X)、多元醇组合物(Y)中残留微量的有机溶剂的情况下,可以理解为实质上不包含有机溶剂。另外,在多元醇组合物(Y)包含低分子量醇的情况下,低分子量醇与多异氰酸酯组合物(X)进行反应而成为涂膜的一部分,因此不需要在涂布后使其挥发。因而,这样的形态也作为无溶剂型粘接剂来处理,低分子量醇不被视为有机溶剂。

[0113] 本发明的粘接剂优选以使多异氰酸酯组合物(X)中含有的异氰酸酯基的摩尔数[NCO]与多元醇组合物(Y)中含有的羟基的摩尔数[OH]之比[NCO]/[OH]为1.0~3.0的方式配合而使用。由此,能够不依赖于涂布时的环境湿度而得到适当的固化性。

[0114] <层叠体>

[0115] 本发明的粘接剂可以合适地用于层叠体、特别是食品包装用的层叠体的制造。此种层叠体通过将多个基材(膜或纸)使用上述的粘接剂利用干式层压法或无溶剂层压法贴合而得到。对于所用的膜没有特别限制,可以恰当地选择与用途对应的膜。例如,作为食品包装用,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、聚苯乙烯膜、聚酰胺膜、聚丙烯腈膜、聚乙烯膜(LLDPE:低密度聚乙烯膜、HDPE:高密度聚乙烯膜)、聚丙烯膜(CPP:未拉伸聚丙烯膜、OPP:双轴拉伸聚丙烯膜)等聚烯烃膜、聚乙烯醇膜、乙烯-乙醇共聚物膜等。

[0116] 另外,也优选使用由含有生物质来源成分的材料形成的生物质膜。生物质膜除了由各公司销售以外,例如还可以使用一般财团法人日本有机资源协会中记载的生物质认定商品一览中举出的片。

[0117] 具体而言,作为熟知的生物质膜,可以举出以生物质来源的乙二醇作为原料的生物质膜。生物质来源的乙二醇以乙醇(生物质乙醇)为原料而得,上述乙醇以生物质作为原料制造。例如,将生物质乙醇通过以往公知的方法经由环氧乙烷生成乙二醇,通过该方法等可以获得生物质来源的乙二醇。另外,也可以使用市售的生物质乙醇,例如可以合适地使用India Glycols公司所售的生物质乙醇。

[0118] 例如,作为以往的使用了石油系原料的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的替代,已知含有以生物质来源的乙二醇作为二醇单元、以化石燃料来源的二羧酸作为二羧酸单元的生物

质聚酯、生物质聚对苯二甲酸乙二醇酯等的膜。

[0119] 生物质聚酯的二羧酸单元使用化石燃料来源的二羧酸。作为二羧酸,可以没有限制地使用芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸以及它们的衍生物。

[0120] 另外,也可以是在上述的二醇成分和二羧酸成分的基础上、还作为选自2官能的羟基羧酸、为了形成交联结构而使用的3官能以上的多元醇、3官能以上的多元羧酸和/或其酸酐以及3官能以上的羟基羧酸中的至少1种多官能化合物等第3成分加入共聚成分而得的共聚聚酯。

[0121] 另外,例如,作为以往的使用了石油系原料的聚烯烃系膜的替代,已知含有以生物质来源的乙二醇作为原料的聚乙烯系树脂的生物质聚乙烯系膜、生物质聚乙烯-聚丙烯系膜等生物质聚烯烃系膜。

[0122] 聚乙烯系树脂除了在原料的一部分使用上述生物质来源的乙二醇以外没有特别限定,可以举出乙烯的均聚物、以乙烯作为主成分的乙烯与 α -烯烃的共聚物(含有90质量%以上的乙烯单元的乙烯- α -烯烃共聚物)等,可以使用它们的单独1种,或者组合使用2种以上。

[0123] 需要说明的是,构成乙烯与 α -烯烃的共聚物的 α -烯烃没有特别限定,可以举出1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯及1-辛烯等碳原子数4至8的 α -烯烃。可以使用低密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂及直链状低密度聚乙烯树脂等公知的聚乙烯树脂。其中,从即使膜之间发生摩擦、也更加不易产生开孔、破裂等损伤的观点出发,优选直链状低密度聚乙烯树脂(LLDPE)(乙烯与1-己烯的共聚物、或乙烯与1-辛烯的共聚物),更优选密度为0.910至0.925g/cm³的直链状低密度聚乙烯树脂。

[0124] 作为生物质膜,使用了以ISO16620或ASTMD6866中规定的生物质塑料度区分的生物质原料的生物质膜也在流通。在大气中以在1012个中为1个的比例存在放射性碳14C,该比例在大气中的二氧化碳中也不变,因此在将该二氧化碳利用光合成进行了固定化的植物中,该比例也不变。由此,在植物来源树脂的碳中包含放射性碳14C。与之相对,在化石燃料来源树脂的碳中基本上不包含放射性碳14C。因而,通过利用加速器质谱仪来测定树脂中的放射性碳14C的浓度,可以求出树脂中的植物来源树脂的含有比例、即生物质塑料度。

[0125] 作为属于ISO16620或ASTM D6866中规定的生物质塑料度为80%以上、优选为90%以上的生物质塑料的植物来源的低密度聚乙烯,例如可以举出Braskem公司制的商品名“SBC818”“SPB608”“SBF0323HC”“STN7006”“SEB853”“SPB681”等,可以合适地使用将它们用作原料的膜。

[0126] 另外,还已知配合有作为生物质原料的淀粉、聚乳酸的膜、片。它们可以根据用途恰当地选择使用。

[0127] 生物质膜可以是层叠有多个生物质膜的层叠体,也可以是以以往的石油系膜与生物质膜的层叠体。另外,这些生物质膜可以是未拉伸膜,也可以是拉伸膜,其制法也不受限定。

[0128] 膜可以是实施了拉伸处理的膜。作为拉伸处理方法,通常在利用挤出制膜法等将树脂熔融挤出而制成片状后,进行同时双轴拉伸或逐次双轴拉伸。另外,在逐次双轴拉伸的情况下,通常先进行纵向拉伸处理,然后进行横向拉伸。具体而言,常用将利用了辊间的速度差的纵向拉伸与使用了拉幅机的横向拉伸组合的方法。

[0129] 可以根据需要对膜表面实施火焰处理、电晕放电处理等各种表面处理,以形成没

有膜断裂、缩孔等缺陷的粘接层。

[0130] 或者也可以使用层叠有铝等金属、二氧化硅、氧化铝等金属氧化物的蒸镀层的膜、含有聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、偏二氯乙烯等阻气层的阻挡性膜。通过使用此种膜,可以制成具备对水蒸气、氧、醇、非活性气体、挥发性有机物(香味)等的阻挡性的层叠体。

[0131] 作为纸,可以没有特别限定地使用公知的纸基材。具体而言,使用木材纸浆等制纸用天然纤维并利用公知的抄纸机进行制造,其抄纸条件没有特别规定。作为制纸用天然纤维,可以举出针叶树纸浆、阔叶树纸浆等木材纸浆、马尼拉麻纸浆、剑麻纸浆、亚麻纸浆等非木材纸浆、以及对这些纸浆实施了化学改性的纸浆等。作为纸浆的种类,可以使用基于硫酸盐蒸解法、酸性/中性/碱性亚硫酸盐蒸解法、钠盐蒸解法等化学纸浆、研磨纸浆、化学研磨纸浆、热机械纸浆等。另外,也可以使用市售的各种优质纸、铜版纸、衬里纸、浸渍纸、草板纸、纸板等。

[0132] 作为发挥本发明的特性的层叠体的更具体的优选构成,例如可以举出PET膜/粘接层'/铝箔/粘接层/OPP膜、PET膜/粘接层'/Ny膜/粘接层''/铝箔/粘接层/OPP膜、PET膜/粘接层'/铝箔/粘接层/Ny膜/粘接层/OPP膜等。这些层叠体被用于经常需要煮沸处理、蒸煮处理的包装材料。由于在煮沸处理、蒸煮处理时PAA容易从粘接层转移到内容物,因此对于进行此种处理的层叠体中使用的粘接剂要求PAA的减少速度快,本发明的粘接剂是响应此种要求的粘接剂。优选在配置于铝箔与密封膜之间的粘接层中使用本发明的粘接剂。粘接层'、粘接层''可以使用本发明的粘接剂形成,也可以并非如此。

[0133] 作为其他优选的构成例,可以举出OPP膜/粘接层/OPP膜、OPP膜/粘接层/LLDPE膜、OPP/粘接层/铝蒸镀OPP膜、PET膜/粘接层/LLDPE膜、PET膜/粘接层/铝蒸镀OPP膜、Ny膜/粘接层/LLDPE膜、OPP膜/粘接层'/铝蒸镀PET膜/粘接层/LLDPE膜、PET膜/粘接层'/铝蒸镀PET膜/粘接层/LLDPE膜、Ny膜/粘接层'/铝蒸镀PET膜/粘接层/LLDPE膜等,然而并不限于此。需要说明的是,在上述的构成中所谓粘接层是本发明的粘接剂的固化涂膜。粘接层'可以是本发明的粘接剂的固化涂膜,也可以是其他的粘接剂的固化涂膜。

[0134] 层叠体可以在粘接层与基材(通常是相对于内容物为最外层的基材)之间设有印刷层。印刷层是利用凹版墨液、柔版墨液、胶版墨液、孔版墨液、喷墨墨液等各种印刷墨液并利用以往用于对膜的印刷的一般印刷方法形成的。

[0135] 在粘接剂为溶剂型的情况下,使用凹版辊等辊在一个基材上涂布本发明的粘接剂,通过利用烘箱等的加热而使有机溶剂挥发后,贴合另一个基材,得到本发明的层叠体。优选在层压后进行熟化处理。熟化温度优选为室温~80℃,熟化时间优选为12~240小时。

[0136] 在粘接剂为无溶剂型的情况下,使用涂布辊等辊在一个基材上涂布预先加热至40℃~100℃左右的本发明的粘接剂后,立即贴合另一个基材,得到本发明的层叠体。优选在层压后进行熟化处理。熟化温度优选为室温~70℃,熟化时间优选为6~240小时。

[0137] 对于粘接剂的涂布量恰当地进行调整。在溶剂型粘接剂的情况下,作为一例,将固体分量调整为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,优选调整为 $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。在无溶剂型粘接剂的情况下,作为一例,粘接剂的涂布量为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下,优选为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $3\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0138] 层叠体可以是将2个基材用本发明的粘接剂进行贴合而成的,也可以根据需要包含其他基材。作为层叠其他基材的方法,利用公知的方法、例如干式层压法、无溶剂层压法、

热层压法、热封法、挤出层压法等进行层叠即可。此时所使用的粘接剂可以是上述的粘接剂,也可以不是。作为其他基材,可以使用与上述基材同样的基材。

[0139] <包装材料>

[0140] 上述的层叠体可以作为包装材料、特别是食品包装用的包装材料合适地使用。关于包装材料,通过将上述层叠体成形为袋状并进行热封而制成包装材料的形态。作为包装材料的方式,有三侧密封袋、四侧密封袋、角撑包装袋、枕形包装袋、屋顶型的有底容器、利乐包、砖型(日文:ブリュックタイプ)、软管容器、纸杯、盖材等各种方式。另外,可以对包装材料适当地设计易开封处理、再密封性手段。

[0141] 本发明的包装材料当然主要作为食品用途合适地使用,也可以作为填充洗涤剂、药剂的包装材料合适地使用。作为具体的用途,就洗涤剂、药剂而言,可以举出洗涤用液体洗涤剂、厨房用液体洗涤剂、洗浴用液体洗涤剂、洗浴用液体皂、液体洗发水、液体护发素、医药用片剂等。另外,也可以用于包装上述容器的2次包装材料。

[0142] 实施例

[0143] 以下,通过举出具体的合成例、实施例而更详细地说明本发明,然而本发明并不限定于这些实施例。需要说明的是,在以下的例子中,只要没有特别指出,则“份”及“%”分别表示“质量份”及“质量%”。

[0144] <多异氰酸酯组合物(X)的制备>

[0145] (合成例1)

[0146] [聚酯多元醇A的合成]

[0147] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、斯奈德管、冷凝器的聚酯反应容器中加入乙二醇122份、新戊二醇267份、三羟甲基丙烷6份,在氮气气流下一边搅拌一边加热到80℃。继而一边搅拌一边将己二酸516份和间苯二甲酸90份加入反应容器,一边以不使斯奈德管上部温度高于100℃的方式慢慢地升温一边加热至240℃而进行酯化反应。在酸值达到5mgKOH/g以下的时候将反应容器慢慢地减压,在1mmHg以下、240℃反应2小时,得到酸值0.8mgKOH/g、分子量约1650、羟值约68mgKOH/g、含水量0.016质量%的聚酯多元醇A。

[0148] [多异氰酸酯组合物(X-1)的制备]

[0149] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、冷凝器的反应容器中加入2,2-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为0.1质量%、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为0.8质量%、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯含量为80.8质量%、Sumidur N3300(Sumika Covestro Urethane公司制)的含量为18.3质量%的异氰酸酯组合物(i-1)48.6份,在氮气气流下一边搅拌一边加热至60℃。向其中分为数次地滴加包含26.4份的聚酯多元醇A、11.9份的数均分子量2000的聚丙二醇(以下设为PPG2000)、0.00264份的磷酸、含水率0.042质量%的多元醇组合物(ii-1),继而进行加热而在内温80℃保持3小时,进行氨基甲酸酯化反应。继而用1小时加热至100℃后,保持3小时而进行反应,得到氨基甲酸酯预聚物。

[0150] 将反应容器中的氨基甲酸酯预聚物冷却到50℃,向其中加入碳二亚胺修饰二苯基甲烷二异氰酸酯(产品名Lupranate MM103、BASF公司制)13.1份并搅拌至均匀,得到NCO%为16.7%、脲衍生物的含量为0.3质量%、缩二脲衍生物的含量为0.6质量%、25℃时的粘度为2380mPa.s的合成例1的多异氰酸酯组合物(X-1)。

[0151] (合成例2)-(合成例5)

[0152] 除了将所用的异氰酸酯组合物(i)、多元醇组合物(ii)、加入氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物的添加量如表1所示地变更以外,与合成例1同样地得到合成例2-合成例5的多异氰酸酯组合物(X-2)-(X-5)。

[0153] (合成例6)

[0154] 除了将所用的异氰酸酯组合物(i)、多元醇组合物(ii)、加入氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物的添加量如表2所示地变更、并且将氨基甲酸酯预聚物的100℃保持时间变更为8小时以外,与合成例1同样地合成出合成例6的多异氰酸酯组合物(X-6)。

[0155] (合成例7)

[0156] 除了将所用的异氰酸酯组合物(i)、多元醇组合物(ii)、加入氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物的添加量如表2所示地变更以外,与合成例1同样地制备出合成例7的多异氰酸酯组合物(X-7)。需要说明的是,异氰酸酯组合物(i)中使用的脲体是由4,4'-MDI和水合成的4,4'-MDI的脲体,缩二脲体是由4,4'-MDI和水合成的4,4'-MDI的缩二脲体。

[0157] (合成例8)

[0158] 除了将所用的异氰酸酯组合物(i)、多元醇组合物(ii)、加入氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物的添加量如表2所示地变更以外,与合成例1同样地制备出合成例8的多异氰酸酯组合物(X-8)。需要说明的是,所合成的添加到氨基甲酸酯预聚物中的脲体是由4,4'-MDI和水合成的4,4'-MDI的脲体,缩二脲体是由4,4'-MDI和水合成的4,4'-MDI的缩二脲体。

[0159] (合成例9)

[0160] 除了未加入碳二亚胺修饰二苯基甲烷二异氰酸酯以外,与合成例1同样地制备出合成例9的多异氰酸酯组合物(X-9)。

[0161] (合成例10)

[0162] [聚酯多元醇B的合成]

[0163] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、斯奈德管、冷凝器的聚酯反应容器中加入乙二醇503份,在氮气气流下一边搅拌一边加热到80℃。继而一边搅拌一边将己二酸595份和二月桂酸二丁基锡0.1份加入反应容器,一边以不使斯奈德管上部温度高于100℃的方式慢慢地升温一边加热至240℃而进行酯化反应。在酸值达到5mgKOH/g以下的时候将反应容器慢慢地减压,在1mmHg以下、240℃反应2小时,得到酸值0.8mgKOH/g、分子量约1520、羟值约74mgKOH/g、含水量0.018质量%的聚酯多元醇B。

[0164] [多异氰酸酯组合物(X-10)的制备]

[0165] 除了将所用的异氰酸酯组合物(i)、多元醇组合物(ii)、加入氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物的添加量如表3所示地变更、并且将氨基甲酸酯预聚物的100℃保持时间变更为8小时以外,与合成例1同样地合成出合成例10的多异氰酸酯组合物(X-10)。需要说明的是,表中的PPG1000是数均分子量为1000的聚丙二醇。

[0166] (合成例11)

[0167] 除了将所用的异氰酸酯组合物(i)、多元醇组合物(ii)、加入氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物的添加量如表3所示地变更以外,与合成例1同样地合成出合成例11的多异氰酸酯组合物(X-11)。需要说明的是,表中的PPG400是数均分子量为400的聚丙二醇。

[0168] (合成例12)

[0169] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、冷凝器的反应容器中加入2,2-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为0.1质量%、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为0.8质量%、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯含量为80.8质量%、Sumidur N3300 (Sumika Covestro Urethane公司制)的含量为18.3质量%的异氰酸酯组合物(i-12) 48.6份,在氮气气流下一边搅拌一边加热至60℃。向其中分为数次地滴加包含26.4份的聚酯多元醇A、11.9份的PPG2000、0.00264份的磷酸、含水率0.042质量%的多元醇组合物(ii-9),继而进行加热而在内温80℃保持3小时,进行氨基甲酸酯化反应,得到脲衍生物的含量为0.6质量%、缩二脲衍生物的含量为0.1质量%的氨基甲酸酯预聚物。

[0170] 将反应容器中的氨基甲酸酯预聚物冷却到50℃,向其中加入碳二亚胺修饰二苯基甲烷二异氰酸酯(产品名Lupranate MM103、BASF公司制) 13.1份并搅拌至均匀,得到NCO%为16.7%的合成例9的多异氰酸酯组合物(X-12)。

[0171] (合成例13)

[0172] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、冷凝器的反应容器中加入2,2-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为1.0质量%、2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯的含量为35.7质量%、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯含量为45.0质量%、Sumidur N3300 (Sumika Covestro Urethane公司制)的含量为18.3质量%的异氰酸酯组合物(i-13) 48.6份,在氮气气流下一边搅拌一边加热至60℃。向其中分为数次地滴加包含26.4份的聚酯多元醇A、11.9份的PPG2000、0.00264份的磷酸、含水率0.042质量%的多元醇组合物(ii-13),继而进行加热而在内温80℃保持3小时,进行氨基甲酸酯化反应,得到脲衍生物的含量为0.6质量%、缩二脲衍生物的含量为0.1质量%的氨基甲酸酯预聚物。

[0173] 将反应容器中的氨基甲酸酯预聚物冷却到50℃,向其中加入碳二亚胺修饰二苯基甲烷二异氰酸酯(产品名Lupranate MM103、BASF公司制) 13.1份并搅拌至均匀,得到NCO%为16.7%的合成例13的多异氰酸酯组合物(X-13)。

[0174] 需要说明的是,多异氰酸酯组合物(X)的脲衍生物、缩二脲衍生物的含量利用下述条件的液相色谱四极杆飞行时间型质谱仪(LC-QTOF-MS)测定。

[0175] 测定装置:Waters制ACQUITY UPLC H-Class、Synapt G2-S MS

[0176] 色谱柱:Waters制ACQUITY UPLC HSS-T3 C18 Column

[0177] 流速:0.3mL/min

[0178] 流动相A:乙腈/THF(80/20重量比)

[0179] 流动相B:10mM乙酸铵水溶液

[0180] 质量测定范围(m/z):50-1800

[0181] [表1]

| | 合成例 1 | 合成例 2 | 合成例 3 | 合成例 4 | 合成例 5 |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | X-1 | X-2 | X-3 | X-4 | X-5 |
| 氨基甲酸酯预聚物 | | | | | |
| 多异氰酸酯组合物 (i) | | | | | |
| 2,2'-MDI | 0.1 % | 0.1 % | 0.1 % | 0.1 % | 0.1 % |
| 2,4'-MDI | 0.8 % | 0.8 % | 1.0 % | 1.0 % | 1.0 % |
| 4,4'-MDI | 80.8 % | 80.8 % | 98.9 % | 98.9 % | 98.9 % |
| N3300 | 18.3 % | 18.3 % | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % |
| MDI-脲体 | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % |
| MDI-缩二脲体 | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % |
| 配合量 | 48.6 | 48.6 | 46.1 | 45.8 | 46.7 |
| 多元醇组合物 (ii) | | | | | |
| 聚酯多元醇 A | 26.4 | 26.4 | 29.1 | 28.9 | 28.0 |
| 聚酯多元醇 B | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PPG400 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PPG1000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PPG2000 | 11.9 | 11.9 | 12.3 | 12.3 | 11.9 |
| 二乙胺 | 0 | 0 | 0 | 0.66 | 1.28 |
| 二丁胺 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 磷酸 | 0.00264 | 0.00264 | 0.00291 | 0.00289 | 0.0028 |
| 含水率 (%) | 0.042 | 0.100 | 0.425 | 0.042 | 0.042 |
| 添加到氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物 | | | | | |
| MM103 | 13.1 | 13.1 | 12.5 | 13.0 | 13.4 |
| MDI-脲体 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MDI-缩二脲体 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NCO% | 16.7 % | 16.4 % | 16.2 % | 16.3 % | 16.2 % |
| 脲衍生物 | 0.3 % | 0.4 % | 1.7 % | 2.7 % | 3.9 % |
| 缩二脲衍生物 | 0.6 % | 0.9 % | 2.6 % | 3.5 % | 4.3 % |
| 粘度 (mPa.s) | 2380 | 2700 | 4125 | 2270 | 2310 |

[0182]

[0183] [表2]

[0184]

| | 合成例 6 | 合成例 7 | 合成例 8 | 合成例 9 |
|----------------------|--------|--------|--------|---------|
| | X-6 | X-7 | X-8 | X-9 |
| 氨基甲酸酯预聚物 | | | | |
| 多异氰酸酯组合物 (i) | | | | |
| 2,2'-MDI | 0.1 % | 0.1 % | 0.1 % | 0.1 % |
| 2,4'-MDI | 1.0 % | 0.8 % | 1.0 % | 0.8 % |
| 4,4'-MDI | 98.9 % | 84.1 % | 98.9 % | 80.8 % |
| N3300 | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % | 18.3 % |
| MDI-脲体 | 0.0 % | 7.1 % | 0.0 % | 0.0 % |
| MDI-缩二脲体 | 0.0 % | 7.9 % | 0.0 % | 0.0 % |
| 配合量 | 56.6 | 54.9 | 46.7 | 48.6 |
| 多元醇组合物 (ii) | | | | |
| 聚酯多元醇 A | 25.0 | 28.0 | 28.0 | 26.4 |
| 聚酯多元醇 B | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PPG400 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PPG1000 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PPG2000 | 0 | 11.9 | 11.9 | 11.9 |
| 二乙胺 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 二丁胺 | 8.78 | 0 | 0 | 0 |
| 磷酸 | 0.0025 | 0.0028 | 0.0028 | 0.00264 |
| 含水率 (%) | 0.026 | 0.100 | 0.425 | 0.042 |
| 添加到氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物 | | | | |
| MM103 | 18.4 | 13.4 | 13.4 | 0 |
| MDI-脲体 | 0 | 0 | 3.9 | 0 |
| MDI-缩二脲体 | 0 | 0 | 4.3 | 0 |
| NCO% | 16.7 % | 16.2 % | 16.2 % | 14.7% |
| 脲衍生物 | 15.2 % | 3.9 % | 3.9 % | 0.3 % |
| 缩二脲衍生物 | 16.9 % | 4.3 % | 4.3 % | 0.6 % |
| 粘度 (mPa.s) | 5970 | 2210 | 2210 | 4377 |

[0185] [表3]

| | 合成例 10 | 合成例 11 | 合成例 12 | 合成例 13 |
|----------------------|--------|--------|---------|---------|
| | X-10 | X-11 | X-12 | X-13 |
| 氨基甲酸酯预聚物 | | | | |
| 多异氰酸酯组合物 (i) | | | | |
| 2,2'-MDI | 0.1 % | 0.1 % | 0.1 % | 1.0 % |
| 2,4'-MDI | 1.0 % | 1.0 % | 0.8 % | 35.7 % |
| 4,4'-MDI | 98.9 % | 98.9 % | 80.8 % | 45.0 % |
| N3300 | 0.0 % | 0.0 % | 18.3 % | 18.3 % |
| MDI-脲体 | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % |
| MDI-缩二脲体 | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % | 0.0 % |
| 配合量 | 50.4 | 55.6 | 48.6 | 48.6 |
| 多元醇组合物 (ii) | | | | |
| 聚酯多元醇 A | 0 | 0 | 26.4 | 26.4 |
| 聚酯多元醇 B | 35.2 | 0 | 0 | 0 |
| PPG400 | 0 | 12.4 | 0 | 0 |
| PPG1000 | 3.9 | 24.8 | 0 | 0 |
| PPG2000 | 0 | 7.2 | 11.9 | 11.9 |
| 二乙胺 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 二丁胺 | 1.99 | 0 | 0 | 0 |
| 磷酸 | 0.0264 | 0 | 0.00264 | 0.00264 |
| 含水率 (%) | 0.037 | 0.098 | 0.042 | 0.042 |
| 添加到氨基甲酸酯预聚物中的异氰酸酯化合物 | | | | |
| MM103 | 10.5 | 0 | 13.1 | 13.1 |
| MDI-脲体 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| MDI-缩二脲体 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| NCO% | 16.3 % | 13.4 % | 16.7 % | 16.7 % |
| 脲衍生物 | 2.4 % | 0.5 % | 0.6 % | 0.6 % |
| 缩二脲衍生物 | 3.7 % | 0.5 % | 0.1 % | 0.1 % |
| 粘度 (mPa.s) | 2085 | 4504 | 2220 | 2100 |

[0187] <多元醇组合物(Y)的制备>

[0188] [聚酯多元醇的合成]

[0189] 向具备搅拌机、温度计、氮气导入管、精馏管、水分分离器等烧瓶中,加入二乙二醇36.7份、2-甲基-1,3丙二醇12.2份、三羟甲基丙烷5.5份,在氮气气流下一边搅拌一边加热至80℃。继而一边搅拌一边将己二酸50.4份加入反应容器,以使精馏管上部温度不高于100℃的方式慢慢地加热而将内温保持为220℃,进行了酯化反应。在酸值达到5.0mgKOH/g以下的时候将反应容器内部慢慢地减压,在40Torr以下使之反应,得到酸值1.0mgKOH/g、羟值200mgKOH/g的在两个末端具有羟基的聚酯多元醇。将其作为多元醇组合物(Y)使用。

[0190] <粘接剂的制备>

[0191] 将加热到40℃的多异氰酸酯组合物(X)、多元醇组合物(Y)依照表6~8配合,制备出实施例1~11、比较例1、2的无溶剂型的粘接剂。

[0192] <评价>

[0193] (多异氰酸酯组合物(X)的贮藏稳定性)

[0194] 将15mL容量的玻璃瓶用多异氰酸酯组合物(X)充满,在常温下保管一定期间后,通过目视对外观的浑浊依照以下的基准以3个等级进行了评价,汇总于表4、5中。

[0195] ◎:2个月以上没有浑浊

[0196] ○:在1~2个月发生浑浊

[0197] ×:1个月以内发生浑浊

[0198] (PAA溶出量)

[0199] 将以实施例或比较例的组合配合的2液型粘接剂涂布于PET膜,使得涂布量以固体成分计为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$,利用层压机将该膜的涂布面与CPP膜贴合,制作出层叠膜。将该层叠膜在 40°C 的恒温槽中保存3天。将该层叠膜以 $120\text{mm}\times 220\text{mm}$ 切出,以使CPP膜为内侧的方式折弯,将3个方向以 10mm 宽度在 1atm 、 190°C 、1秒的条件下进行热封,制作出内容物接触 2dm^2 的袋。将作为内容物填充有3%乙酸溶液的袋在 121°C 、 0.5hr 的条件下进行蒸煮杀菌后,利用LC/MS/MS测定PAA。评价设为如下所示。

[0200] ○:小于 10ppb

[0201] ×: 10ppb 以上

[0202] (层压强度)

[0203] 在利用印刷墨液UNIVURE NT(日文:ユニビアNT)(DIC制)凹版印刷了图案的Ny膜涂布以实施例或比较例的组合配合了的2液型粘接剂,使得涂布量以固体成分计为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 。其后利用层压机将该膜的涂布面与LLDPE膜贴合,制作出层叠膜。将该层叠膜在 40°C 的恒温槽中保存3天,制成层压强度试验用的层叠膜。从该层叠膜中以 15mm 宽度切出试验片,使用拉伸试验机利用 180° 剥离以 $300\text{mm}/\text{min}$ 的剥离速度测定出粘接强度(N/ 15mm)。评价设为如下所示。

[0204] ○: $5\text{N}/15\text{mm}$ 以上

[0205] ×:小于 $5\text{N}/15\text{mm}$

[0206] [表4]

| | | | | | | | |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | X-1 | X-2 | X-3 | X-4 | X-5 | X-6 | X-7 |
| 贮藏稳定性 | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ |

[0208] [表5]

| | | | | | | |
|-------|-----|-----|------|------|------|------|
| | X-8 | X-9 | X-10 | X-11 | X-12 | X-13 |
| 贮藏稳定性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × | ◎ |

[0210] [表6]

| | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|
| | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 |
| 多异氰酸酯组合物(X-1) | 100 | | | | |
| 多异氰酸酯组合物(X-2) | | 100 | | | |
| 多异氰酸酯组合物(X-3) | | | 100 | | |
| 多异氰酸酯组合物(X-4) | | | | 100 | |
| 多异氰酸酯组合物(X-5) | | | | | 100 |
| 多元醇组合物(Y) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| PAA溶出量 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 层压强度 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0212] [表7]

[0213]

| | 实施例6 | 实施例7 | 实施例8 | 实施例9 |
|----------------|------|------|------|------|
| 多异氰酸酯组合物 (X-6) | 100 | | | |
| 多异氰酸酯组合物 (X-7) | | 100 | | |
| 多异氰酸酯组合物 (X-8) | | | 100 | |
| 多异氰酸酯组合物 (X-9) | | | | 100 |
| 多元醇组合物 (Y) | 70 | 70 | 70 | 70 |
| PAA溶出量 | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 层压强度 | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0214]

[表8]

[0215]

| | 实施例10 | 实施例11 | 比较例1 | 比较例2 |
|-----------------|-------|-------|------|------|
| 多异氰酸酯组合物 (X-10) | 100 | | | |
| 多异氰酸酯组合物 (X-11) | | 100 | | |
| 多异氰酸酯组合物 (X-12) | | | 100 | |
| 多异氰酸酯组合物 (X-13) | | | | 100 |
| 多元醇组合物 (Y) | 70 | 50 | 70 | 70 |
| PAA溶出量 | ○ | ○ | ○ | × |
| 层压强度 | ○ | ○ | ○ | ○ |