



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201840703 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：106145104

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(51)Int. Cl. :	<i>C08L67/00 (2006.01)</i>	<i>C08L75/06 (2006.01)</i>
	<i>C08K3/34 (2006.01)</i>	<i>C08K5/29 (2006.01)</i>
	<i>B32B27/36 (2006.01)</i>	<i>B32B27/20 (2006.01)</i>
	<i>C09D167/00 (2006.01)</i>	<i>C09D175/06 (2006.01)</i>
	<i>C09D7/62 (2018.01)</i>	<i>C09J167/00 (2006.01)</i>
	<i>C09J175/06 (2006.01)</i>	<i>C09J11/04 (2006.01)</i>

(30)優先權：2016/12/26 日本 2016-251867

(71)申請人：日商迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

國立研究開發法人產業技術總合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：宇佐見祐章 USAMI, YUSHO (JP)；原田友昭 HARADA, TOMOAKI (JP)；中嶋道也 NAKASHIMA, MICHIIYA (JP)；蛭名武雄 EBINA, TAKEO (JP)；石井亮 ISHII, RYO (JP)；相澤崇史 AIZAWA, TAKAFUMI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 54 頁

(54)名稱

樹脂組成物、成形體、積層體、阻氣材料、塗覆材料及接著劑

(57)摘要

一種包含聚酯多元醇與鋰部分固定型膨潤石的樹脂組成物。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、成形體、積層體、阻氣材料、塗覆材料及接著劑

【技術領域】

【0001】本發明係關於樹脂組成物、成形體、積層體、阻氣材料、塗覆材料及接著劑。

【先前技術】

【0002】用於包裝食品等的包裝材料，係被要求具有保護內容物、耐蒸煮性(retort resistance)、耐熱性、透明性、加工性等功能。爲了維持內容物的品質，其阻氣性變得特別重要。最近則不僅是包裝材料，針對太陽能電池、半導體等的電子材料中所用的材料，亦變得被要求高阻氣性。

【0003】專利文獻 1 中記載，將具有羥基的樹脂及異氰酸酯化合物與黏土礦物等的板狀無機化合物及遮光劑組合，藉此而阻氣性等的特性會提升。

【0004】專利文獻 2 中揭示一種黏土膜，其包含鋰或鉍交換離子型膨土(bentonite)、與藉由聚乙二醇所修飾的改質木質素(lignin)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]國際公開第 2013/027609 號

[專利文獻 2]日本特開 2009-107907 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】專利文獻 1 記載的板狀無機化合物體積大，又難以得到與樹脂的良好親和性。因此，添加量及分散性有其極限。因此，難以藉由增加添加量而得到更高的阻氣性，即使是能增加填充物的添加量，亦無法得到充分的分散性，而無法得到充分的阻氣性。

【0007】專利文獻 2 中所使用的木質素，係來自天然物的多酚，因為樹種、產地等而構造會有所不同。因此，為要採用來作為被要求均勻的品質之產業用途的材料，係仍有課題。

【0008】於是，本發明的目的，係提供一種樹脂組成物，其係阻氣性，特別是阻水蒸氣性與在高濕度下的阻氧性優良。

[解決課題之手段]

【0009】本案發明人等係發現下述，而達到了完成本發明：預先進行加熱處理所得之鋰部分固定型膨潤石，會發揮提升對於聚酯多元醇樹脂之分散性的效果，而作為結果，包含上述鋰部分固定型膨潤石作為填充物的聚酯多元醇樹脂，係阻氣性(特別是阻水蒸氣性及高濕度下的阻氧性)優良。

【0010】亦即，本發明係於一面向提供一種樹脂組成物，其含有聚酯多元醇與鋰部分固定型膨潤石。

【0011】上述樹脂組成物，因為組合了聚酯多元醇與鋰部分固定型膨潤石，而阻水蒸氣性、阻氧性等的阻氣性優良。特別是，若根據上述樹脂組成物，則可較佳地兼具阻水蒸氣性與高濕度下的阻氧性。

【0012】此外，木質素係具有大體積之構造的多酚，因難以完全改質，而專利文獻 2 揭示的技術中之使用改質木質素的黏土膜，會有無法得到充分耐水性的情況。另一方面，若根據上述樹脂組成物，則可容易得到充分耐水性。

【0013】樹脂組成物亦可進一步含有硬化劑，且硬化劑亦可為聚異氰酸酯。此情況，可兼具優良的接著力與優良的阻隔性。

【0014】聚酯多元醇的羥基價亦可為 20 ~ 300mgKOH/g。此情況中，塗布適性優良，同時，在使用樹脂組成物作為接著劑的情況，其接著性優良。

【0015】聚酯多元醇亦可為多元羧酸與多元醇的聚縮合物，該多元羧酸係包含鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐之中的至少 1 種。此情況，可兼具優良的接著力與優良的阻隔性。

【0016】亦可為具有甘油骨架的聚酯多元醇。藉此，而會成為阻水蒸氣性及阻氧性更為優良者。

【0017】樹脂組成物亦可進一步具有偶合劑。藉此，而鋰部分固定型膨潤石變得容易在樹脂組成物中分散，會成為阻水蒸氣性及阻氧性更為優良者。

【0018】鋰部分固定型膨潤石的陽離子交換容量亦可

為 1~70meq/100g。藉此，而會成為阻水蒸氣性及阻氧性更為優良者。

【0019】鋰部分固定型膨潤石的含量，係相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量亦可為 3~50 質量%。藉此，而會成為阻水蒸氣性及阻氧性優良之同時成形性更為優良者。

【0020】本發明係於一面向提供一種上述樹脂組成物的成形體、及一種在基材上具備該成形體的積層體(具備基材及成形體的積層體)。

【0021】本發明之一面向的樹脂組成物，係由於阻水蒸氣性及阻氧性優良，而可較佳地應用於阻氣材料、塗覆材料、接著劑等的用途。

[發明之效果]

【0022】若根據本發明，則可提供一種阻水蒸氣性與高濕度下的阻氧性優良的樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0023】以下詳細說明有關本發明的較佳實施態樣。但是，本發明並不限於以下的實施態樣。

【0024】

<樹脂組成物>

實施態樣的樹脂組成物係含有聚酯多元醇、與鋰部分固定型膨潤石。

【0025】

(鋰部分固定型膨潤石)

膨潤石係具有層構造的層狀矽酸鹽礦物(層狀黏土礦物)的一種。就膨潤石的具體構造而言，蒙脫石、鋁膨潤石、鎂膨潤石、鋰膨潤石、矽鎂石、鋅膨潤石等的構造係廣為人知。該等之中，就黏土材料的構造而言，較佳為選自包含蒙脫石及矽鎂石之群組中的至少一種。該等的構造，係在八面體片的金屬元素的一部分具有與低原子價金屬元素之同型取代、缺陷等。因此，八面體片帶負電。其結果，該等的構造係於八面體片有空位，而具有該等構造的膨潤石，係如後所述，於鋰離子移動後可穩定存在。

【0026】將所保有的陽離子為鋰離子之膨潤石稱為鋰型膨潤石(但是，本說明書中後述的鋰部分固定型膨潤石除外)。就將膨潤石所具有的陽離子交換成鋰離子的方法而言，可列舉例如：氫氧化鋰、氯化鋰等的鋰鹽添加於天然的鈉型膨潤石的分散液，使其進行陽離子交換的方法。藉由調節添加至分散液中的鋰的量，可適當調節所得之鋰型膨潤石的滲出陽離子量中鋰離子所占的量。又，鋰型膨潤石亦可藉由管柱法、或批次法來得到，管柱法係使用了將陽離子交換樹脂離子交換成了鋰離子之樹脂。

【0027】實施態樣中，鋰部分固定型膨潤石，係指鋰型膨潤石中之鋰離子的一部分係被八面體片的空位所固定的膨潤石。鋰部分固定型膨潤石，係能夠以下述方式

獲得，例如藉由鋰型膨潤石的加熱處理，而層間的鋰離子被八面體片的空位固定。因為鋰離子被固定，而膨潤石會具有防水性。

【0028】將鋰部分固定的加熱處理的溫度條件，只要可將鋰離子固定化，則無特別限制。如後所述，陽離子交換容量(CEC: Cation Exchange Capacity)小的情況，摻合了鋰部分固定型膨潤石的樹脂組成物的阻水蒸氣性及阻氧性會更為提升。於是，從有效率地使鋰離子固定化，且使陽離子交換容量大幅降低的觀點來看，較佳係以 150℃ 以上進行加熱。上述加熱處理的溫度，係更佳為 150～600℃，進一步較佳為 180～600℃，特佳為 200～500℃，最佳為 250～500℃。藉由以上述溫度進行加熱，而於可更有效率地降低陽離子交換容量之同時，可抑制膨潤石中的羥基的脫水反應等。上述加熱處理係較佳為在開放系的電爐中實施。此情況，加熱時的相對濕度係 5% 以下，壓力會成為常壓。上述加熱處理的時間，只要可部分固定鋰則無特別限制，但從生產效率性的觀點來看，較佳設為 0.5～48 小時，更佳設為 1～24 小時。

【0029】是否為鋰部分固定型膨潤石，係可藉由 X 射線光電子光譜(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析來判斷。具體而言，係確認藉由 XPS 分析所測量的 XPS 光譜中之源自 Li 離子之鍵結能量的峰值位置。例如，膨潤石為蒙脫石的情況，將鋰型膨潤石藉由加熱處理等而作成鋰部分固定型膨潤石，藉此而 XPS 光譜中之源自 Li 離子的鍵結能量的峰值位置會從 57.0eV 偏移至

55.4ev。因此，膨潤石為蒙脫石的情況，根據是否具有55.4ev的鍵結能量峰值，可判斷是否為部分固定型。

【0030】鋰部分固定型膨潤石的陽離子交換容量，從阻水蒸氣性及阻氧性(例如高濕度下的阻氧性)更為優良的觀點來看，較佳為70meq/100g以下，更佳為60meq/100g以下。鋰部分固定型膨潤石的陽離子交換容量，從阻水蒸氣性及阻氧性(例如高濕度下的阻氧性)更為優良的觀點來看，為1meq/100g以上，更佳為5meq/100g以上，進一步較佳為10meq/100g以上。從該等的觀點來看，鋰部分固定型膨潤石的陽離子交換容量為1~70meq/100g，更佳為5~70meq/100g，進一步較佳為10~60meq/100g。例如，膨潤石為蒙脫石的情況，離子交換容量通常為80~150meq/100g左右，但可藉由進行部分固定化處理，而使其為5~70meq/100g。鋰部分固定型膨潤石的陽離子交換容量，係可小於60meq/100g，亦可在50meq/100g以下。例如，鋰部分固定型膨潤石的陽離子交換容量，係可小於1meq/100g以上60meq/100g，亦可在5meq/100g以上且小於60meq/100g，亦可在10meq/100g以上且小於60meq/100g。

【0031】膨潤石的陽離子交換容量係能夠以依照Schollenberger法(黏土手冊第三版，日本黏土學會編，2009年5月，p.453-454)的方法來測量。更具體而言，能夠以日本膨土工業會標準試驗方法JBAS-106-77所記載的方法來測量。

【0032】膨潤石的滲出陽離子量係能夠相對於膨潤石 0.5 g 而使用 100mL 的 1M 乙酸鉍水溶液，花費 4 小時以上使膨潤石的層間陽離子滲出，將所得之溶液中的各種陽離子的濃度藉由 ICP 發光分析、原子吸收光譜分析等來測量且算出。

【0033】鋰部分固定型膨潤石的含量，相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量，較佳為 3 質量%以上。鋰部分固定型膨潤石的含量相對於非揮發成分總量為 3 質量%以上的情況，會成為阻水蒸氣性及阻氧性(例如高濕度下的阻氧性)更為優良者。從同樣的觀點來看，鋰部分固定型膨潤石的含量，相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量，更佳為 5 質量%以上，進一步較佳為 7 質量%以上，特佳為 10 質量%以上。鋰部分固定型膨潤石的含量，相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量，較佳為 50 質量%以下。鋰部分固定型膨潤石的含量在 50 質量%以下的情況，會成為樹脂組成物的成形性更為優良者，且對於基材的密合性會提升。又，可在高濕度下得到更高的阻氧性。從同樣的觀點來看，鋰部分固定型膨潤石的含量，相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量，更佳為 45 質量%以下，進一步較佳為 40 質量%以下，進一步更佳為 35 質量%以下，特佳為 20 質量%以下。根據以上所述，鋰部分固定型膨潤石的含量，相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量，較佳為 3~50 質量%，更佳為 5~35 質量%，進一步較佳為 7~20 質量%。此外，非揮發成分係設為從樹脂組成物的總質量，將稀釋溶劑質量、以及聚酯多

元醇、硬化劑、修飾劑及各種添加劑所包含之揮發成分質量除去之質量。

【0034】

<聚酯多元醇>

就聚酯多元醇而言，雖無特別限定，但聚酯多元醇的羥基價較佳為 20mgKOH/g 以上，又，較佳為 300mgKOH/g 以下。亦即，就聚酯多元醇而言，較佳為羥基價在 20～300mgKOH/g 之範圍的聚酯多元醇。若羥基價為 20mgKOH/g 以上，則分子量為適當範圍且成為低黏度，故容易得到良好的塗布適性。若羥基價為 300mgKOH/g 以下，則硬化塗膜的交聯密度變佳，且容易得到良好的接著強度。聚酯多元醇的酸價較佳為 200mgKOH/g 以下。若酸價為 200mgKOH/g 以下，則與聚異氰酸酯的反應不會太快，會有可得到良好塗布性質的傾向。羥基價能夠以 JIS-K0070 所記載的羥基價測量方法測量。酸價能夠以 JIS-K0070 所記載的酸價測量法測量。

【0035】實施態樣的聚酯多元醇亦可為藉由多元羧酸與多元醇的反應(例如聚縮合反應)所得之反應產物(聚縮合物)。換言之，聚酯多元醇亦可具有源自多元羧酸的結構單元及源自多元醇之結構單元。聚酯多元醇為多元羧酸與多元醇之聚縮合物的情況，可藉由變更多元羧酸與多元醇的摻合比例等，而將聚酯多元醇的羥基價調整至預期的範圍。

【0036】就多元羧酸而言，無特別限定，可使用例如

脂肪族多元羧酸，不飽和鍵結合有多元羧酸，脂環族多元羧酸，芳香族多元羧酸等。就脂肪族多元羧酸而言，可列舉例如：琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等。就含不飽和鍵的多元羧酸而言，可列舉：馬來酸酐、馬來酸、富馬酸等。就脂環族多元羧酸而言，可列舉：1,3-環戊烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、4-甲基六氫磷苯二甲酸酐等。就芳香族多元羧酸而言，可列舉：鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、1,4-萘二羧酸、2,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、萘二甲酸、聯苯二羧酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-*p,p'*-二羧酸及該等二羧酸的酸酐或酯形成性衍伸物；對羥基苯甲酸、對(2-羥基乙氧基)苯甲酸以及該等的二羥基羧酸的酯形成性衍伸物等的多元酸(polybasic acid)及該等的酸酐等。可將該等的多元羧酸單獨或是組合二種以上來使用。

【0037】在上述多元羧酸之中，從可更提升阻隔性的觀點及兼具優良的接著力與優良的阻氧性的觀點來看，又較佳使用包含鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐之中的至少一種之多元羧酸。就鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐而言，可列舉例如：鄰苯二甲酸、1,2-伸苯基二乙酸等。鄰位定向性的芳香族的骨架為非對稱構造。因此而推定：於使用鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐之中的至少一種的情況，所得之聚酯多元醇的分子鏈發生旋轉抑制；藉此而推定：可更提升阻氧性。又，因為該非對稱構造，而所得之聚酯多元醇呈現非結晶性。其結果，可

得到在室溫(例如 25℃)附近的柔軟性，且對於基材撓曲的附隨性會提升，因此推定：可賦予充分的基材密合性，且可兼具優良的接著力與優良的阻氧性。再者，鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐，在將樹脂組成物作為乾式積層接著劑使用的情況，必要的溶劑溶解性亦高，因而可賦予所謂操作性優良之特徵。工業上，從容易取得的觀點來看，更佳為鄰苯二甲酸及其酸酐。

【0038】源自鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的結構單元相對於源自多元羧酸之所有結構單元的比例，從可得到更高阻隔性之觀點來看，較佳為 50 質量%以上，更佳為 70 質量%以上。源自鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的結構單元相對於源自多元羧酸之所有結構單元的比例，從可得到更高阻隔性的觀點來看，較佳為 100 質量%以下。從此等觀點來看，源自鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的結構單元相對於源自多元羧酸之所有結構單元的比例，較佳為 50~100 質量%，更佳為 70~100 質量%。亦即，使用鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐之中的至少一種作為多元羧酸以製造聚酯多元醇的情況，多元羧酸的摻合量，從發揮高阻隔性的觀點來看，相對於多元羧酸總成分，較佳為 50~100 質量%，更佳為 70~100 質量%。

【0039】多元醇並無特別限定，可使用習知慣用的材料。就多元醇而言，可例示：脂肪族二元醇、芳香族多元醇等，及該等的氧化乙烯延伸物、加氫脂環族等。多元醇可單獨使用一種，或是組合多種來使用。

【0040】就脂肪族二元醇而言，可列舉：乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、環己烷二甲醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、甲基戊二醇、二甲基丁二醇、丁基乙基丙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙烯甘醇、三伸丙二醇等。

【0041】就芳香族多元酚而言，可列舉：氫醌、間苯二酚、鄰苯二酚、萘二酚、聯苯酚、雙酚 A、雙酚 F、四甲基聯苯酚等。

【0042】從更提升阻隔性的觀點來看，較佳係選自包含乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇及環己烷二甲醇之群組的至少一種。該等之中，從可得到更優良的阻氧性的觀點來看，又更佳為乙二醇。乙二醇係氧原子間的碳原子數少的緣故，而推定：分子鏈並不會太過柔軟，且對於優良的阻隔性有所貢獻。

【0043】實施態樣的聚酯多元醇亦可具有分枝構造。聚酯多元醇具有分枝構造的情況，因會提高樹脂鏈之間的密度，而可減少使氧等的氣體通過的間隙，故會成為阻水蒸氣性及阻氧性更為優良者。

【0044】聚酯多元醇為多元羧酸與多元醇的聚縮合物的情況，藉由使用三元以上的多元羧酸及三元以上的多元醇的至少一者，可得到具有分枝構造的聚酯多元醇。

【0045】就三元以上的多元羧酸而言，可列舉：偏苯三甲酸及其酸酐、均苯四甲酸及其酸酐等。從防止合成時之膠化的觀點來看，較佳係使用三元羧酸。

【0046】就三元以上的多元醇而言，可列舉：甘油、

三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、參(2-羥乙基)異三聚氰酸酯、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、雙季戊四醇等。從防止合成時之膠化的觀點來看，較佳使用三元醇。

【0047】作為實施態樣的聚酯多元醇，更具體而言，可列舉以下的聚酯多元醇。

可列舉：

- ・藉由使多元羧酸酐或多元羧酸對具有 3 個以上之羥基的聚酯多元醇反應所得到的聚酯多元醇(A1)；
- ・具有聚合性碳-碳雙鍵的聚酯多元醇(A2)；
- ・具有甘油骨架的聚酯多元醇(A3)；
- ・將鄰位定向多元羧酸成分與多元醇成分聚縮合而得之聚酯多元醇(A4)；及
- ・具有異三聚氰酸環的聚酯多元醇(A5)。

聚酯多元醇(A1)，亦可改稱為具有 3 個以上之羥基的聚酯多元醇、與多元羧酸酐或多元羧酸的聚縮合物。聚酯多元醇(A4)，亦可改稱為鄰位定向多元羧酸成分、與多元醇成分的聚縮合物。

【0048】上述聚酯多元醇之中，較佳為聚酯多元醇(A3)及聚酯多元醇(A4)，更佳為聚酯多元醇(A4)。特佳為併用聚酯多元醇(A3)與聚酯多元醇(A4)。具體而言，係具有甘油骨架，且將鄰位定向多元羧酸成分與多元醇成分聚縮合而得之聚酯多元醇(具有甘油骨架且為鄰位定向多元羧酸成分與多元醇成分的聚縮合物)。以下針對各聚酯多元醇進行說明。

【0049】

[聚酯多元醇(A1)]

聚酯多元醇(A1)係較佳為具有至少 1 個羧基與 2 個以上的羥基。

【0050】構成聚酯多元醇(A1)的具有 3 個以上之羥基的聚酯多元醇，係可使用上述三元以上的多元羧酸及/或多元醇而得之。具有 3 個以上之羥基的聚酯多元醇，較佳為含有選自包含鄰苯二甲酸及其酸酐的群組中至少 1 種的多元羧酸成分、與含有選自包含乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇及環己烷二甲醇之群組中至少 1 種多元醇成分的聚縮合物(聚酯多元醇(I))。

【0051】較佳的聚酯多元醇(A1)為聚酯多元醇(I)、與多元羧酸酐或多元羧酸的聚縮合物，係具有至少 1 個羧基與 2 個以上的羥基者。

【0052】聚酯多元醇(A1)，係例如可藉由使多元羧酸及其酸酐之中的至少一種與聚酯多元醇(I)的羥基反應而得之。為了使所得之聚酯多元醇(A1)的羥基數量為 2 個以上，較佳係以多元羧酸與聚酯多元醇(I)之羥基的 1/3 以下進行反應的方式，調整聚酯多元醇(I)與多元羧酸的摻合比例。此處所使用的多元羧酸及其酸酐並無限制，但若考量多元羧酸與聚酯多元醇(I)之反應時的膠化，則較佳使用二元或是三元的羧酸酐。就二元的羧酸酐而言，較佳使用琥珀酸酐、馬來酸酐、1,2-環己烷二羧酸酐、4-環己烯-1,2-二羧酸酐、5-降莖烯-2,3-二羧酸酐、鄰苯二甲酸酐、2,3-萘二羧酸酐等。就三元的羧酸酐而言，較佳使用偏苯三甲酸酐等。

【0053】**[聚酯多元醇(A2)]**

聚酯多元醇(A2)係可藉由使多元羧酸與多元醇反應而得之。藉由使用具有聚合性碳-碳雙鍵的成分來作為多元羧酸及多元醇之中至少一者的成分，而可得到於分子內具有聚合性碳-碳雙鍵的聚酯多元醇(A2)。

【0054】就具有聚合性碳-碳雙鍵的多元羧酸而言，可列舉：馬來酸酐、馬來酸、富馬酸、4-環己烯-1,2-二羧酸及其酸酐、3-甲基-4-環己烯-1,2-二羧酸及其酸酐等。該等之中，從阻氧性優良的觀點來看，較佳係選自包含馬來酸酐、馬來酸及富馬酸之群組的至少一種。該等的多元羧酸係碳原子數少的緣故，而推定：分子鏈並不會太過柔軟，且對於優良的阻氧性有所貢獻。

【0055】就具有聚合性碳-碳雙鍵的多元醇而言，可列舉：2-丁烯-1,4-二元醇等。

【0056】聚酯多元醇(A2)亦可為具有羥基的聚酯多元醇、與具有聚合性碳-碳雙鍵的多元羧酸及/或其酸酐的聚縮合物。就此情況的多元羧酸而言，可使用馬來酸、馬來酸酐、富馬酸等的具有聚合性碳-碳雙鍵的羧酸、十八烯酸、山梨酸等的不飽和脂肪酸等。就此情況的聚酯多元醇而言，較佳可使用具有2個以上之羥基的聚酯多元醇。若考量因異氰酸酯化合物的交聯所造成的分子延伸，則更佳為具有3個以上之羥基的聚酯多元醇。聚酯多元醇的羥基為3個以上的情況，藉由使具有聚合性碳-

碳雙鍵的羧酸反應，而所得之聚酯多元醇(A2)的羥基成為2個以上，且因後述硬化劑的反應所造成的分子延伸容易發生，而作為接著劑的積層強度、片強度、耐熱性等的特性會變容易獲得。

【0057】具有聚合性碳-碳雙鍵的單體成分的含量，係相對於構成聚酯多元醇(A2)的所有單體成分100質量份，而較佳為5～60質量份。若在該範圍內，則因為聚合性碳-碳雙鍵間的交聯點充分存在，而容易得到高阻隔性，且因為可維持硬化塗膜的柔軟性，故例如積層強度之類的特性就會變高。

【0058】聚酯多元醇(A2)中，具有聚合性碳-碳雙鍵的單體成分的含量(雙鍵成分比例)，可使用下式(a)計算而藉此求得。下式(a)中，單體係指該多元羧酸及多元醇。

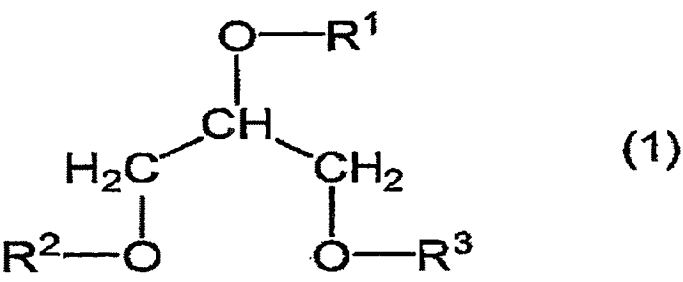
雙鍵成分比例=[雙鍵成分(單體)的質量]/[總成分(單體)的質量]×100 (a)

【0059】作為聚酯多元醇(A2)，可列舉乾性油及半乾性油。

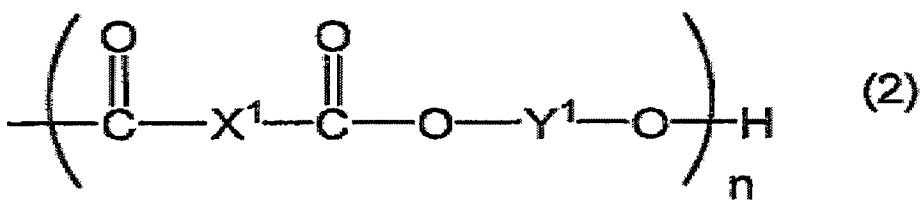
【0060】

[聚酯多元醇(A3)]

作為聚酯多元醇(A3)，具體而言，可列舉具有下述通式(1)表示之甘油骨架的聚酯多元醇。聚酯多元醇具有甘油骨架、特別是下述通式(1)表示的甘油骨架的情況，會成為阻水蒸氣性及阻氧性更為優良者。



(式(1)中， R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子或是下述通式(2)所表示的基團



(式(2)中， n 表示1~5的整數， X^1 表示選自亦可具有取代基的包含1,2-伸苯基、1,2-伸萘基、2,3-伸萘基、2,3-蒽醌二基及2,3-蒽二基之群組的伸芳基， Y^1 表示碳原子數2~6的伸烷基)。其中， R^1 、 R^2 及 R^3 之中至少一者表示通式(2)所示的基團)。

【0061】該通式(1)中，較佳係 R^1 、 R^2 及 R^3 皆為該通式(2)表示的基團。

【0062】亦可為 R^1 、 R^2 及 R^3 的任一者為該通式(2)表示之基團的化合物；與 R^1 、 R^2 及 R^3 的任兩者為該通式(2)表示之基團的化合物；與 R^1 、 R^2 及 R^3 皆為該通式(2)表示之基團的化合物之任兩個以上的化合物成為混合物。

【0063】 X^1 被取代基取代的情況，亦可被1個或是多

個取代基取代。該取代基係鍵結於 X^1 上的與游離基相異之任意的碳原子。就該取代基而言，可列舉：氯基、溴基、甲基、乙基、異丙基、羥基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲硫基、苯硫基、氰基、硝基、胺基、鄰苯二甲醯亞胺基、羧基、胺甲醯基、N-乙基胺甲醯基、苯基、萘基等。

【0064】該通式(2)中， Y^1 表示伸乙基、伸丙基、伸丁基、新伸戊基、1,5-伸戊基、3-甲基-1,5-伸戊基、1,6-伸己基、甲基伸戊基、二甲基伸丁基等的碳原子數 2~6 的伸烷基。該等之中，又較佳為伸丙基及伸乙基，最佳為伸乙基。

【0065】具有該通式(1)表示之甘油骨架的聚酯樹脂化合物(聚酯多元醇(A3))，其係可將甘油、羧酸在鄰位進行取代的芳香族多元羧酸及/或其酸酐、與多元醇成分作為必要成分並使其反應而得之。換言之，具有該通式(1)表示之甘油骨架的聚酯多元醇(A3)，可為甘油、羧酸在鄰位進行取代的芳香族多元羧酸及/或其酸酐、多元醇成分、與其他任意成分的聚縮合物。

【0066】就羧酸在鄰位進行取代的芳香族多元羧酸及其酸酐而言，可列舉：鄰苯二甲酸及其酸酐、萘 2,3-二羧酸及其酸酐、萘 1,2-二羧酸及其酸酐、蒽醌 2,3-二羧酸及其酸酐、2,3-蒽羧酸及其酸酐等。該等的化合物，亦可在芳香環的任何碳原子上具有取代基。就該取代基而言，可列舉：氯基、溴基、甲基、乙基、異丙基、羥基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲硫基、苯硫基、氰基、

硝基、胺基、鄰苯二甲醯亞胺基、羧基、胺甲醯基、N-乙基胺甲醯基、苯基、萘基等。

【0067】就多元醇成分而言，可列舉：碳原子數 2~6 的伸烷基二醇。例如，可例示：乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、甲基戊二醇、二甲基丁二醇等的二元醇。

【0068】甘油骨架的含量，係藉由使用下式(b)計算相對於樹脂組成物總固體成分之質量，包含多少該通式(1)中除了 R^1 、 R^2 及 R^3 以外的殘基($C_3H_5O_3=89.07$)，而可求得。

甘油骨架的含量 = $\{[(P \text{ 1 分子中所包含的甘油骨架莫耳數} \times 89.07) / (P \text{ 的數量平均分子量})] \times (P \text{ 的使用質量}) / (\text{樹脂組成物總固體成分的質量})\} \times 100$ (b)

P：表示聚酯多元醇(A3)。

【0069】使用聚酯多元醇(A3)的情況，從發揮更高阻隔性的觀點來看，樹脂組成物中的甘油骨架的含量，相對於樹脂組成物總固體成分的質量，較佳為 5 質量%以上。

【0070】

[聚酯多元醇(A4)]

構成聚酯多元醇(A4)的鄰位定向多元羧酸成分，較佳為鄰位定向芳香族二羧酸及/或其酸酐，更佳為鄰苯二甲酸及/或其酸酐。亦即，聚酯多元醇(A4)較佳為包含鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐之中的至少 1 種之多元羧酸、與多元醇的聚縮合物，更佳為包含鄰苯二甲酸及其

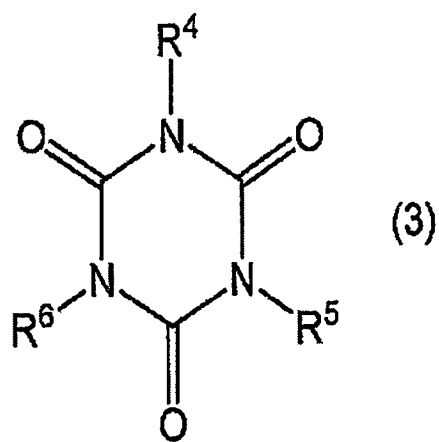
酸酐之中的至少 1 種之多元羧酸、與多元醇的聚縮合物。這種聚酯多元醇(A4)，例如，作為結構單元而包含：至少含有鄰苯二甲酸及其酸酐之 1 種以上的多元羧酸成分、與含有選自包含乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇及環己烷二甲醇之群組中至少 1 種的多元醇成分。特佳為相對於多元羧酸總成分之該鄰苯二甲酸及其酸酐的結構單元比例為 50～100 質量%的聚酯多元醇。

【0071】

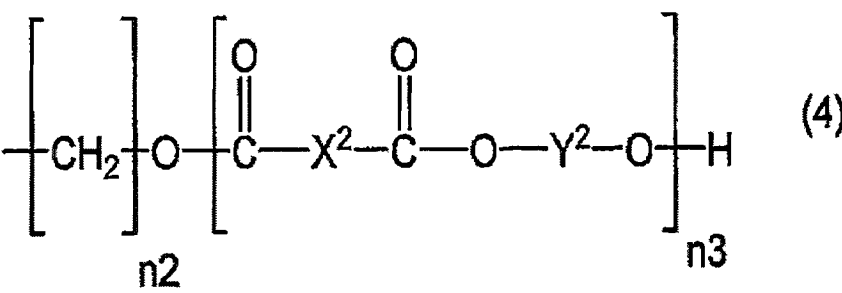
[聚酯多元醇(A5)]

聚酯多元醇(A5)，進一步較佳為包含具有下述通式(3)表示的異三聚氰酸環的聚酯多元醇(A5)。

【0072】



(通式(3)中， R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立，而表示 $-(CH_2)_{n1}-OH$ (其中 $n1$ 表示 2～4 的整數)，或是以下述通式(4)所表示的基團



(通式(4)中，n2 表示 2~4 的整數，n3 表示 1~5 的整數，X² 表示若選自包含 1,2-伸苯基、1,2-伸萘基、2,3-伸萘基、2,3-蒽醌二基、及 2,3-蒽二基之群組則亦可具有取代基的伸芳基、Y² 表示碳原子數 2~6 的伸烷基)。其中，R⁴、R⁵ 及 R⁶ 的至少 1 者為以該通式(4)表示的基團)。

【0073】該通式(3)中，以 -(CH₂)_{n1}-表示的伸烷基可為直鏈狀亦可為分枝狀。n1 較佳為 2 或 3，最佳為 2。

【0074】該通式(4)中，n2 表示 2~4 的整數，n3 表示 1~5 的整數。

【0075】X² 被取代基所取代的情況，亦可被 1 或是多個取代基所取代，該取代基與 X² 上的與游離基相異的任意碳原子鍵結。就該取代基而言，可列舉：氨基、溴基、甲基、乙基、異丙基、羥基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲硫基、苯硫基、氰基、硝基、胺基、鄰苯二甲醯亞胺基、羧基、胺甲醯基、N-乙基胺甲醯基、苯基、萘基等。

【0076】X² 的取代基，在上述之中，又較佳為選自包含羥基、氰基、硝基、胺基、鄰苯二甲醯亞胺基、胺甲醯基、N-乙基胺甲醯基及苯基之群組的至少一種，最佳為選自包含羥基、苯氧基、氰基、硝基、鄰苯二甲醯亞胺基及苯基之群組的至少一種。

【0077】該通式(4)中， Y^2 表示伸乙基、伸丙基、伸丁基、新伸戊基、1,5-伸戊基、3-甲基-1,5-伸戊基、1,6-伸己基、甲基伸戊基、二甲基伸丁基等的碳原子數2~6的伸烷基。該等之中，又較佳為伸丙基及伸乙基，最佳為伸乙基。

【0078】該通式(3)中，較佳係 R^4 、 R^5 及 R^6 皆為以該通式(4)表示的基團。

【0079】亦可為 R^4 、 R^5 及 R^6 的任一者為該通式(4)表示之基團的化合物；與 R^4 、 R^5 及 R^6 的任兩者為該通式(4)表示之基團的化合物；與 R^4 、 R^5 及 R^6 皆為該通式(4)表示之基團的化合物之任兩個以上的化合物成為混合物。

【0080】具有該通式(3)表示的異三聚氰酸環的聚酯多元醇(A5)，係可藉由將具有異三聚氰酸環的三元醇、羧酸在鄰位進行取代的芳香族多元羧酸及/或其酸酐、與多元醇成分作為必要成分並使其反應而得之。換言之，具有該通式(3)表示的異三聚氰酸環的聚酯多元醇(A5)，亦可為具有異三聚氰酸環的三元醇、羧酸在鄰位進行取代的芳香族多元羧酸及/或其酸酐、多元醇成分、與其他任意成分的聚縮合物。

【0081】就具有異三聚氰酸環的三元醇而言，可列舉例如：1,3,5-參(2-羥乙基)異三聚氰酸、1,3,5-參(2-羥丙基)異三聚氰酸等的異三聚氰酸的氧化烯(alkylene oxide)加成物等。

【0082】就羧酸在鄰位進行取代的芳香族多元羧酸及

其酸酐而言，可列舉：鄰苯二甲酸及其酸酐、萘 2,3-二羧酸及其酸酐、萘 1,2-二羧酸及其酸酐、蒽醌 2,3-二羧酸及其酸酐、2,3-蒽羧酸及其酸酐等。該等的化合物亦可在芳香環的任意碳原子上具有取代基。就該取代基而言，可列舉：氯基、溴基、甲基、乙基、異丙基、羥基、甲氧基、乙氧基、苯氧基、甲硫基、苯硫基、氰基、硝基、胺基、鄰苯二甲醯亞胺基、羧基、胺甲醯基、N-乙基胺甲醯基、苯基、萘基等。

【0083】就多元醇成分而言，可列舉：碳原子數 2~6 的伸烷基二醇。可例示例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、甲基戊二醇、二甲基丁二醇等的二元醇。

【0084】其中，從阻氧性及接著性特別優良的觀點來看，又較佳為使用 1,3,5-參(2-羥乙基)異三聚氰酸及/或 1,3,5-參(2-羥丙基)異三聚氰酸作為具有異三聚氰酸環的三元醇化合物，且使用鄰苯二甲酸酐作為羧酸在鄰位進行取代的芳香族多元羧酸及/或其酸酐，且使用乙二醇作為多元醇所得之聚酯多元醇(具有異三聚氰酸環的聚酯多元醇化合物)。

【0085】異三聚氰酸環係高極性且為 3 官能。因此，可藉由使用聚酯多元醇(A5)，而使系統整體高極性化，且可提高交聯密度。從這樣的觀點來看，聚酯多元醇(A5)係較佳為相對於樹脂總固體成分含有 5 質量%以上的異三聚氰酸環。

【0086】藉由包含具有異三聚氰酸環之聚酯多元醇

(A5)的樹脂組成物(例如，包含該樹脂組成物的接著劑)，而可確保阻氧性與乾式積層接著性，就其理由而言，推定如下。

【0087】異三聚氰酸環係高極性，且不形成氫鍵。作為一般提高接著性的手法，摻合羥基、胺基甲酸酯鍵、脲鍵、醯胺鍵等的高極性官能基的方法已廣為人知，但具有該等鍵結的樹脂，容易形成分子間氫鍵，且可能會損及對於乾式積層接著劑所含之溶劑(例如，乙酸乙酯、2-丁酮溶劑等)的溶解性。另一方面，因為具有異三聚氰酸環的聚酯多元醇並不損及該溶解性，故可輕易稀釋。又，因異三聚氰酸環為3官能的緣故，而若是藉由以異三聚氰酸環為樹脂骨架之中心且其支鏈具有特定構造之聚酯骨架的聚酯多元醇，即可得到高交聯密度。推定可藉由提高交聯密度而減少氧等氣體會通過的間隙。如此地，若藉由包含具有異三聚氰酸環之聚酯多元醇(A5)的樹脂組成物，則因異三聚氰酸環不形成分子間氫鍵結而為高極性且可得到高交聯密度，故推定可確保阻氧性與乾式積層接著性。

【0088】異三聚氰酸環的含量，係藉由使用式(c)計算相對於樹脂組成物總固體成分，包含多少該通式(3)中除了 R^4 、 R^5 及 R^6 以外之殘基($C_3N_3O_3=126.05$)的質量，而可求得。

異三聚氰酸環的含量 $=\{[(P-1 \text{ 分子中所包含的異三聚氰酸環莫耳數}) \times 126.05 / (P \text{ 的數量平均分子量})] \times (P \text{ 的使用質量}) / (\text{樹脂組成物全固體成分的質量})\} \times 100 \quad (c)$

P：表示具有異三聚氰酸環的聚酯多元醇(A5)。

【0089】

[樹脂組成物總固體成分的質量的算出方法]

將從樹脂組成物的總質量去除稀釋溶劑質量、硬化劑所包含之揮發成分的質量、無機成分之質量，當作樹脂組成物中的樹脂組成物總固體成分的質量。

【0090】

[聚酯多元醇的製造方法]

實施態樣的聚酯多元醇，係可藉由使多元羧酸及/或其酸酐與多元醇反應的方法等習知的聚酯的製造方法而得之。具體而言，係藉由在觸媒共存下，於反應溫度 200～220℃ 下，一邊將產生的水去除至系統外一邊使其反應的製造方法，而可合成。

【0091】 接著顯示具體的一例。首先，將作為原材料使用的多元羧酸及/或其酸酐、與多元醇成分一起進料之後，一邊攪拌混合一邊升溫，使其進行脫水縮合反應。接著，到以 JIS-K0070 所記載的酸價測量法使所得之酸價為 1mgKOH/g 以下，同樣地以 JIS-K0070 所記載的羥基價測量方法使所得之羥基價 $Z\text{mgKOH/g}$ 進入下式(d)之右邊的數值 (mgKOH/g) 的 $\pm 5\%$ 以內為止持續進行反應，藉此而可得到作為目標的聚酯多元醇。

$$Z=3/[(\text{氫氧化鉀的分子量})\times 1000\times M_n] \quad (\text{d})$$

(式(d)中， M_n 表示既定的聚酯多元醇的設定數量平均分子量。)

【0092】 實施態樣的聚酯多元醇的製造方法中，亦可

將各原料分成多階段使其反應。又，亦可一邊追加於反應溫度下揮發的多元醇成分，一邊以使羥基價在 $\pm 5\%$ 以內的方法進行調製。

【0093】就反應中所用之觸媒而言，可列舉：單丁基氧化錫、二丁基氧化錫等錫系觸媒；四-異丙基-鈦酸酯、四-丁基-鈦酸酯等的鈦系觸媒；四-丁基-鋇酸酯等的氧化鋇系觸媒等的酸觸媒。較佳將對於酯反應之活性高的四-異丙基-鈦酸酯、四-丁基-鈦酸酯等的上述鈦系觸媒、與上述氧化鋇觸媒組合使用。該觸媒量，相對於所使用之反應原料總質量，係使用 $1 \sim 1000\text{ppm}$ ，更佳為 $10 \sim 100\text{ppm}$ 。這是因為觸媒量若在 1ppm 以上，則容易得到作為觸媒的效果，而觸媒量若在 1000ppm 以下，則不易被二次反應所影響。

【0094】由於該聚酯多元醇的數量平均分子量若為 $350 \sim 6000$ ，則可得到使接著能力與阻氧能力之平衡優良的交聯密度，因而較佳。數量平均分子量特佳為 $450 \sim 5000$ 。聚酯多元醇的數量平均分子量係以實施例所記載的方法測量。

【0095】實施態樣的聚酯多元醇的玻璃轉移溫度較佳為 $-30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 的範圍。若玻璃轉移溫度在 80°C 以下，則聚酯多元醇的柔軟性提高的緣故，成形性及密合性優良。另一方面，由於若玻璃轉移溫度在 -30°C 以上，則在常溫(例如 25°C)附近的聚酯多元醇的分子運動不易變得激烈，而可得到充分的阻氧性。玻璃轉移溫度更佳為 $-25^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。

【0096】

(硬化劑)

實施態樣的樹脂組成物亦可進一步包含會與聚酯多元醇反應的硬化劑。硬化劑，係只要是可與聚酯多元醇的羥基及/或部分殘存之羧酸反應的硬化劑，則並無特別限定，可使用聚異氰酸酯、環氧化物等習知的硬化劑。硬化劑可單獨使用 1 種，亦可併用多種。

【0097】就硬化劑而言，從接著性及耐蒸煮性的觀點來看，較佳為使用聚異氰酸酯。可賦予適當的反應時間，接著強度與阻氧性特別優良。就此時的交聯密度而言，較佳為 $0.4 \sim 4.5 \text{ mmol/g}$ 的範圍。就此時的胺基甲酸酯基濃度而言，較佳為 $1.0 \sim 6.0 \text{ mmol/g}$ 的範圍。

【0098】聚異氰酸酯，可為芳香族聚異氰酸酯及脂肪族聚異氰酸酯的任一者，亦可為二異氰酸酯，亦可為 3 元以上的聚異氰酸酯，亦可為低分子化合物及高分子化合物的任一者。例如，聚異氰酸酯可為四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、氫化二甲苯二異氰酸酯、二異氰酸二甲苯酯、氫化二異氰酸二甲苯酯、異佛爾酮二異氰酸酯，亦可為該等的二異氰酸酯的 3 聚物，亦可為使過剩量的該等的聚異氰酸酯、與低分子活性氫化物、高分子活性氫化物等的化合物反應所得的含有末端異氰酸酯基之化合物。就低分子活性氫化物而言，可列舉：乙二醇、丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油、山梨醇、乙二胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。就高分子活性氫化物而言，可

列舉：各種聚酯多元醇類、聚醚多元醇類、聚醯胺類等。

【0099】聚異氰酸酯，亦可為封端化聚異氰酸酯(以封端劑進行封端的聚異氰酸酯)。封端化聚異氰酸酯，可藉由以往習知的適當方法，使上述聚異氰酸酯與異氰酸酯封端劑更進行加成反應而得之。就異氰酸酯封端劑而言，可列舉：例如酚、硫基酚、甲硫基酚、乙硫基酚、甲酚、二甲酚、間苯二酚、硝基酚、氯酚等的酚類；

丙酮肟(acetoxime)、甲乙酮肟類、環己酮肟類等的肟類；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等的醇類；乙烯氯醇、1,3-二氯-2-丙醇等的鹵取代醇類；第三丁醇、第三戊醇等的3級醇類； ϵ -己內醯胺； δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺、 β -丙內醯胺等的內醯胺類等。其他亦可列舉：芳香族胺類、醯亞胺類、乙醯丙酮、乙醯乙酸酯、丙二酸乙酯等的活性亞甲基化合物、硫醇類、亞胺類、尿素類、二芳基化合物類、亞硫酸氫鈉等。

【0100】上述之中，又較佳為二異氰酸二甲苯酯及氫化二異氰酸二甲苯酯，最佳為間二異氰酸二甲苯酯及間位氫化二異氰酸二甲苯酯。

【0101】在聚酯多元醇的末端殘存有羧酸的情況，環氧化物亦可作為硬化劑使用。就環氧化物而言，可列舉：雙酚 A 的二縮水甘油醚及其寡聚物、氫化雙酚 A 的二縮水甘油醚及其寡聚物、鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、間苯二甲酸二縮水甘油酯、對苯二甲酸二縮水甘油酯、對羥苯甲酸二縮水甘油酯、四氫苯二甲酸二縮水甘油酯、六氫苯二甲酸二縮水甘油酯、琥珀酸二縮水甘油酯、己二

酸二縮水甘油酯、癸二酸二縮水甘油酯、乙二醇二縮水甘油醚、丙二醇二縮水甘油醚、1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚及聚伸烷基二醇二縮水甘油醚類；偏苯三甲酸三縮水甘油酯、三縮水甘油異三聚氰酸酯、1,4-二縮水甘油氧基苯、二縮水甘油丙烯脲、甘油三縮水甘油醚、三羥甲乙烷三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、季戊四醇四縮水甘油醚、甘油氧化烯加成物的三縮水甘油醚等。

【0102】該聚酯多元醇與該硬化劑的摻合比例，較佳為使聚酯多元醇的羥基與硬化劑的反應成分的當量比為 $1/0.5 \sim 1/5$ 。當量比更佳為 $1/1 \sim 1/3$ 。若在該範圍內，則因剩餘的硬化劑成分殘留而接著後硬化劑成分從接著層漏出的可能性就變低，且可發揮充分的接著性。

【0103】實施態樣的樹脂組成物亦可進一步含有修飾劑。就修飾劑而言，可列舉：偶合劑、矽烷化合物、酸酐等。樹脂組成物含有該等修飾劑的情況，鋰部分固定型膨潤石的潤濕性提升，且對於樹脂組成物的分散性提升。修飾劑可單獨使用 1 種，亦可組合多種使用。

【0104】作為偶合劑，可列舉習知慣用者，例如矽烷偶合劑、鈦偶合劑、鋅偶合劑、鋁偶合劑等。

【0105】就矽烷偶合劑而言，只要使用習知慣用者即可，可列舉例如：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4 環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等的含有環氧基之矽烷偶合劑；3-胺基丙基三甲氧基矽

烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等的含有胺基之矽烷偶合劑；3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等的含有(甲基)丙烯醯基之矽烷偶合劑；3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等的含有異氰酸酯基之矽烷偶合劑等。

【0106】就鈦偶合劑而言，可列舉例如：異丙基三硬脂醯基鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基二甲基丙烯酸基異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基異硬脂醯基二丙烯酸基鈦酸酯、異丙基參(二辛基焦磷酸酯)鈦酸酯、四辛基雙(二十三基亞磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二丙烯基氧基甲基-1-丁基)雙(二十三基)亞磷酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧基乙酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)乙烯鈦酸酯等。

【0107】就鋇偶合劑而言，可列舉例如：乙酸鋇、碳酸鋇鉍、氟化鋇等。

【0108】就鋁偶合劑而言，可列舉：乙醯烷氧基二異丙酸鋁、二異丙氧基單乙基乙醯乙酸鋁、參乙基乙醯乙酸鋁、參乙醯丙酮鋁等。

【0109】偶合劑的含量(摻合量)，相對於填充物的總質量，較佳為 0.1 質量%以上，更佳為 0.3 質量%以上，進一步較佳為 0.5 質量%以上，特佳為 3.0 質量%以上。若摻合量在 0.1 質量%以上，則容易發揮使填充物對於樹脂之分散性良好的效果。偶合劑的含量(摻合量)，相對

於填充物的總質量，較佳為 50 質量%以下，更佳為 30 質量%以下，進一步較佳為 15 質量%以下。若含量(摻含量)為 50 質量%以下，則可抑制因偶合劑之對於樹脂組成物的機械物性的影響。從該等來看，偶合劑的含量(摻含量)，相對於填充物的總質量，較佳為 0.1~50 質量%，更佳為 0.3~30 質量%，進一步較佳為 0.5~15 質量%，特佳為 3~15 質量%。

【0110】就矽烷化合物而言，可列舉：烷氧基矽烷、矽氮烷、矽氧烷等。作為烷氧基矽烷、可列舉：甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、1,6-雙(三甲氧基矽基)己烷、三氟丙基三甲氧基矽烷等。就矽氮烷而言，可列舉：六甲基二矽氮烷等。就矽氧烷而言，可列舉：含有水解性基的矽氧烷等。

【0111】就酸酐而言，可列舉：鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、氯橋酸酐、腐殖酸(himic acid)酐、馬來酸酐、四氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基六氫苯二甲酸酐、甲基納迪克酸酐、烯基琥珀酸酐、四溴苯二甲酸酐、四氯苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、二苯甲酮四羧基二酸酐、2,3,6,7-萘四羧酸 2 酸酐、5-(2,5-氧基四氫呋喃基)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、苯乙烯馬來酸酐共聚物等。

【0112】就修飾劑的含量而言，相對於鋰部分固定型膨潤石總量，較佳為 0.1～50 質量%。修飾劑的含量，若在 0.1 質量%以上，則會成為鋰部分固定型膨潤石對於樹脂組成物之分散性更為良好者。又，修飾劑的含量若在 50 質量%以下，則可更抑制修飾劑對於樹脂組成物之機械物性的影響。修飾劑的含量，較佳為 0.3～30 質量%，更佳為 0.5～15 質量%。

【0113】

(溶劑)

實施態樣的樹脂組成物，亦可因應使用用途而含有溶劑。就溶劑而言，可列舉有機溶劑，可列舉例如：甲乙酮、丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、二甲基甲醯胺、乙腈、甲基異丁酮、甲醇、乙醇、異丙醇、二丙酮醇、甲氧基丙醇、環己酮、甲賽路蘇、乙二醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等。溶劑的種類及使用量，按照使用之用途適當選擇即可。

【0114】

(各種添加劑)

實施態樣的樹脂組成物，只要在不損及阻氣性的範圍內，亦可含有各種的添加劑(除了相當於聚酯多元醇、鋰部分固定型膨潤石、硬化劑及修飾劑的化合物)。就添加劑而言，可例示例如：有機填充物、無機填充物、穩定劑(抗氧化劑、熱穩定劑、紫外線吸收劑等)、塑化劑、抗靜電劑、潤滑劑、抗結塊劑、著色劑、結晶核劑、氧捕捉劑(具有捕捉氧之功能的化合物)、增黏劑等。該等

的各種添加劑可單獨使用或是組合二種以上使用。

【0115】添加劑之中，就無機填充物而言，可列舉：金屬、金屬氧化物、樹脂、礦物等的無機物及該等的複合物。就無機填充物的具體例而言，可列舉：二氧化矽、氧化鋁、鈦、氧化鋯、銅、鐵、銀、雲母、滑石、鋁薄片、玻璃薄片及黏土礦物。該等之中，以提升阻氣性為目的，較佳為使用黏土礦物，黏土礦物之中，又更佳為使用膨潤性無機層狀化合物。

【0116】就膨潤性無機層狀化合物而言，可列舉例如：含水矽酸鹽(層狀矽酸鹽礦物等)、高嶺土族黏土礦物(多水高嶺土等)、膨潤石族黏土礦物(蒙脫石、鋁膨潤石、鐵膨潤石、鎂膨潤石、鋰膨潤石、鋅膨潤石、矽鎂石等)、蛭石族黏土礦物(蛭石等)等。該等的礦物可為天然黏土礦物，亦可為合成黏土礦物。膨潤性無機層狀化合物可單獨或組合二種以上使用。

【0117】就具有氧捕捉功能的化合物而言，可列舉例如：受阻酚系化合物、維他命 C、維他命 E、有機磷化合物、沒食子酸、焦沒食子酸等的與氧反應的低分子有機化合物、鈷、錳、鎳、鐵、銅等的過渡金屬化合物等。

【0118】就增黏劑而言，可列舉：二甲苯樹脂、萜烯樹脂、松香樹脂等。藉由添加增黏劑，可提升塗布後對於各種膜材料的黏著性。黏著性賦予劑的添加量，相對於樹脂組成物總量 100 質量份，較佳為 0.01~5 質量份。

【0119】

<成形方法>

實施態樣的成形體系將上述樹脂組成物成形所得之成形體。成形體亦可包含上述樹脂組成物的硬化物。成形方法只要使用習知慣用的方法即可，按照用途適當選擇即可。成形體的形狀並無限制，可為板狀，可為片狀，亦可為膜狀。成形體亦可具有立體形狀，亦可為被塗布於基材者，亦可為以存在於基材與基材之間的形狀被成形者。

【0120】製造板狀、片狀成形體的情況，可列舉例如：使用擠製成形法、平面加壓、異形擠製成形法、吹製成形法、壓縮成形法、真空成形法、射出成形法等使樹脂組成物成形的方法。又，製造膜狀成形體的情況，可列舉例如：熔融擠製法、溶液澆鑄法、充氣薄膜成形、澆鑄成形、擠製積層成形、研光成形、片成形、纖維成形、吹製成形、射出成形、旋轉成形、被覆成形。以熱能、活性能量線等硬化的樹脂的情況，可以使用熱能、活性能量線的各種硬化方法製造成形體。

【0121】樹脂組成物為液狀的情況，亦可藉由塗布來成形。就塗布方法而言，可列舉：噴塗法、旋塗法、浸漬法、輥塗法、刮刀塗法、刮刀輥法、刮刀法、簾幕塗法、狹縫塗法、網版印刷法、噴墨法、噴霧法等。

【0122】實施態樣的積層體系在基材上具備上述成形體者。亦即，積層體系具備：基材、與設於該基材上的上述成形體。積層體可為2層構造，亦可為3層構造以上。

【0123】基材的材質並無特別限定，因應用途適當選

擇即可，可列舉例如：木材、金屬、塑膠、紙、聚矽氧或是改質聚矽氧等，亦可為將不同材料接合而得之基材。基材的形狀並無特別限制，可因應在整個平板、片狀或是 3 維形狀中或一部分中具有曲率者等目的，而為任意的形狀。又，基材的硬度、厚度等亦無限制。

【0124】積層體係可藉由在基材上積層上述成形體而得之。積層於基材上的成形體，亦可藉由對於基材的直接塗布或是直接成形來形成。直接塗布的情況，就為塗布方法而言並無特別限定，可列舉：噴霧法、旋塗法、浸漬法、輥塗法、刮刀塗法、刮刀輥法、刮刀法、簾幕塗法、狹縫塗法、網版印刷法、噴墨法等。直接成形的情况，可列舉：模內成形、嵌入成形、真空成形、擠製積層成形、加壓成形等。將樹脂組成物的成形體積層的情況，可將未硬化或是半硬化的樹脂組成物層積層於基材上之後使其硬化，亦可將使樹脂組成物完全硬化的硬化物層積層於基材上。

【0125】又，積層體亦可藉由對於樹脂組成物的硬化物塗布作為基材的前驅物並使其硬化而得之，亦可藉由在基材的前驅物或是樹脂組成物未硬化或半硬化的狀態於使其接著後使其硬化而得之。就基材的前驅物而言，並無特別限定，可列舉各種硬化性樹脂組成物等。又，亦可藉由使用實施態樣的樹脂組成物作為接著劑而製作積層體。

【0126】樹脂組成物，因為阻水蒸氣性及阻氧性優良，故可較佳地使用作為阻氣材料。

【0127】樹脂組成物，可較佳地使用作為塗覆材料。塗覆材料，只要為包含上述樹脂組成物者即可。塗覆材料的塗覆方法並未特別限定。就具體的方法而言，可例示：輥塗布、凹版塗布等的各種塗覆方法。又，關於塗覆裝置亦無特別限定。樹脂組成物，因為具有高阻氣性，故能夠較佳地利用作為阻氣用塗覆材料。

【0128】樹脂組成物，因為接著性優良，而可較佳地使用作為接著劑。接著劑的形態並無特別限定，可作為液狀或是糊狀的接著劑，亦可為固態的接著劑。樹脂組成物，因為具有高阻氣性，故該接著劑能夠較佳地利用作為阻氣用接著劑。

【0129】液狀或是糊狀的接著劑的情況，可作成單液型的接著劑，亦可作成與硬化劑分開的雙液型的接著劑。就液狀或是糊狀的接著劑的使用方法而言，雖無特別限定，但可在將接著劑塗布於接著面後或是注入接著面的界面後進行接著而使其硬化。

【0130】固體形狀的接著劑的情況，可藉由將形成為粉末狀、切屑狀或是片狀的接著劑設置在接著面的界面，使其熱溶解而進行接著，並使其硬化。

[實施例]

【0131】接著，以實施例及比較例來更具體說明本發明，但本發明不限於此。此外，例中若未另外說明，則「份」、「%」為質量基準。

【0132】

<樹脂的數量平均分子量的測量方法>

以過濾器(材質：聚四氟乙烯，孔徑：0.2 μ m)過濾以四氫呋喃(THF)將樹脂稀釋 50 倍所得之稀釋液，藉此調製測量樣品。接著，將該測量樣品供給至凝膠滲透層析儀(GPC 東曹公司製商品名稱「HLC-8220GPC」)，以樣品流量 1 毫升/min、管柱溫度 40℃ 的條件進行測量。將測量樹脂的聚苯乙烯換算分子量所得的值作為樹脂的數量平均分子量。此外，上述 GPC 測量中，使用 HXL-X、G5000HXL、G3000HXL、G2000HXL、G2000HXL(皆為東曹股份有限公司製)作為管柱，使用微差折射儀作為檢測器。

【0133】

<酸價的測量方法>

實施例中的酸價的測量，係以 JIS-K0070 所記載的酸價測量方法進行。

【0134】

<羥基價的測量方法>

實施例中的羥基價的測量，係以 JIS-K0070 所記載的羥基價測量方法進行。

【0135】

(製造例 1)樹脂(A)的製造例

在具備攪拌機、氮氣導入管、精餾管、水分計等的聚酯反應容器中，進料 500 份的 4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐(RIKACID MH，新日本理化(股)製)、269.54 份的乙二醇、及四異丙氧基鈦。四異丙氧基鈦的進料量，係相對於多元羧酸與多元醇的總量成為 100ppm 的量。接著，

以不使精餾管上部溫度超過 100℃ 的方式緩慢加熱，使內溫保持於 220℃。在酸價成為 2mgKOH/g 以下時，結束酯化反應，得到酸價為 0.6mgKOH/g、羥基價為 183mgKOH/g、數量平均分子量為 612 的聚酯多元醇「樹脂(A)」。

該聚酯多元醇中，相對於多元羧酸所有成分，鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的使用率為 0%。

【0136】

(製造例 2)樹脂(B)：包含甘油、乙二醇與鄰苯二甲酸之聚酯多元醇的製造方法

在具備攪拌機、氮氣導入管、斯奈德管(Snyder tube)及冷凝器的聚酯反應容器中，進料 276.27 份的甘油、740.7 份的鄰苯二甲酸酐、715.09 份的乙二醇、及 0.19 份的四異丙氧基鈦，以不使精餾管上部溫度超過 100℃ 的方式緩慢加熱，使內溫保持於 220℃。在酸價成為 1mgKOH/g 以下時，結束酯化反應，得到酸價為 1.0mgKOH/g、羥基價為 213mgKOH/g、數量平均分子量為 2380 的聚酯多元醇「樹脂(B)」。

該聚酯多元醇中，相對於多元羧酸所有成分，鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的使用率為 100%，甘油與乙二醇的莫耳比為 1：0.71。

【0137】

(製造例 3)樹脂(C)：包含甘油、乙二醇與鄰苯二甲酸之聚酯多元醇的製造方法

在具備攪拌機、氮氣導入管、斯奈德管及冷凝器的聚酯反應容器中，進料 234.24 份的甘油、555.01 份的乙

二醇、1280.97 份的鄰苯二甲酸酐、及 0.20 份的四異丙氧基鈦，以不使精餾管上部溫度超過 100℃ 的方式緩慢加熱，使內溫保持於 220℃。在酸價成為 1mgKOH/g 以下時，結束酯化反應，得到酸價為 1.0mgKOH/g、羥基價為 194mgKOH/g、數量平均分子量為 578 的聚酯多元醇「樹脂(C)」。

該聚酯多元醇中，相對於多元羧酸所有成分，鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的使用率為 100%，甘油與乙二醇的莫耳比為 1：3。

【0138】

(製造例 4)樹脂(D)：包含甘油與鄰苯二甲酸的聚酯多元醇的製造方法

在具備攪拌機、氮氣導入管、斯奈德管及冷凝器的聚酯反應容器中，進料 493.7 份的甘油及 756.3 份的鄰苯二甲酸酐，以不使精餾管上部溫度超過 100℃ 的方式緩慢加熱，使內溫保持於 190℃。在酸價成為 40mgKOH/g 以下時，進一步進料 135.3 份的鄰苯二甲酸酐，在酸價成為 75mgKOH/g 以下時，結束酯化反應。藉此，得到酸價為 70.9mgKOH/g、羥基價為 173mgKOH/g、數量平均分子量為 649 的聚酯多元醇「樹脂(D)」。

該聚酯多元醇中，相對於多元羧酸所有成分，鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的使用率為 100%。

【0139】

(製造例 5)樹脂(E)：包含乙二醇、鄰苯二甲酸與己二酸的聚酯多元醇的製造方法

在具備攪拌機、氮氣導入管、斯奈德管及冷凝器的

聚酯反應容器中，進料 702 份的乙二醇、912.2 份的鄰苯二甲酸酐、385.7 份的己二酸、及 0.14 份的四異丙氧基鈦，以不使精餾管上部溫度超過 100℃ 的方式緩慢加熱，使內溫保持於 220℃。在酸價成為 1mgKOH/g 以下時，結束酯化反應，得到酸價為 1.0mgKOH/g、羥基價為 140mgKOH/g、數量平均分子量為 803.4 的聚酯多元醇「樹脂(E)」。該聚酯多元醇中，鄰苯二甲酸酐與己二酸的莫耳比為 7：3，相對於多元羧酸所有成分，鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的使用率為 70%。

【0140】

(製造例 6)樹脂(F)：包含乙二醇、鄰苯二甲酸之聚酯多元醇的製造方法

在具備攪拌機、氮氣導入管、斯奈德管及冷凝器的聚酯反應容器中，進料 714.12 份的乙二醇、1285.88 份的鄰苯二甲酸酐，以不使精餾管上部溫度超過 100℃ 的方式緩慢加熱，使內溫保持於 220℃。在酸價成為 1mgKOH/g 以下時，結束酯化反應，得到酸價為 1.0mgKOH/g、羥基價為 126mgKOH/g、數量平均分子量為 891 的聚酯多元醇「樹脂(F)」。該聚酯多元醇中，相對於多元羧酸所有成分，鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐的使用率為 100%。

【0141】

<填充物的準備>

作為使樹脂組成物包含之填充物，準備以下的鋰部分固定型膨潤石及鋰未部分固定的膨潤石。

(鋰部分固定型膨潤石)

- KUNIMINE 工業股份有限公司製的蒙脫石分散液 A(蒙脫石的陽離子交換容量(CEC)：39.0meq/100g，固體成分量：20 質量%)

- KUNIMINE 工業股份有限公司製的蒙脫石分散液 B(蒙脫石的陽離子交換容量(CEC)：24.5meq/100g，固體成分量：20 質量%)

- KUNIMINE 工業股份有限公司製的蒙脫石分散液 C(蒙脫石的陽離子交換容量(CEC)：59.2meq/100g，固體成分量：20 質量%)

(鋰未部分固定的膨潤石)

- 天然蒙脫石(商品名稱：KUNIPIA F，蒙脫石的陽離子交換容量(CEC)：108meq/100g，KUNIMINE 工業股份有限公司製)

【0142】

(實施例 1)

相對於製造例 1 中所得之樹脂(A)100 份，加入 110 份的蒙脫石分散液 A、300 份的丙酮、93 份的 2-丙醇、以及 79 份的矽烷偶合劑溶液，並保持攪拌 8 小時；該矽烷偶合劑溶液包含 1.5 份的 3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷(商品名稱：KBM-503，信越化學工業股份有限公司製)、0.4 份的水、77 份的 2-丙醇及 0.1 份的 0.1mol/l 之鹽酸，並預先攪拌 2 小時。藉此得到實施例 1 的塗布液。使用棒塗布裝置，以乾燥後塗布厚度成為 2 μ m 的方式，將所得的塗布液塗布於 12 μ m 的 PET 膜(東洋紡(股)

製「E-5100」)的電暈處理面，於塗布後立即在 120℃ 的乾燥機中加熱 1 分鐘。之後，於 130℃ 的乾燥機中加熱處理 2 小時，得到積層膜。該塗布液及積層膜中的填充物含量係相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量為 18 質量%，矽烷偶合劑的含量係相對於填充物的總質量為 5 質量%。

【0143】

(實施例 2)

相對於製造例 1 中所得之樹脂(A)100 份，加入 208 份的蒙脫石分散液 A、300 份的丙酮、64 份的 2-丙醇、以及 150 份的矽烷偶合劑溶液，並攪拌保持 8 小時；該矽烷偶合劑溶液包含 2.9 份的 3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷(商品名稱：KBM-503,信越化學工業股份有限公司製)、0.8 份的水、146.1 份的 2-丙醇及 0.2 份的 0.1mol/l 之鹽酸，並預先攪拌 2 小時。接著，加入 122 份的 TMP-XDI(二異氰酸二甲苯酯-三羥甲基丙烷加成物，商品名稱：TAKENATE D-110N,三井化學製，固體成分量：75 質量%)。藉此得到實施例 2 的塗布液。除了使用所得之塗布液以外，以與實施例 1 相同的方式，得到積層膜。該塗布液及積層膜中的填充物含量係相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量為 18 質量%，矽烷偶合劑的含量係相對於填充物的總質量為 5 質量%。

【0144】

(實施例 3)

相對於以甲乙酮(MEK)將製造例 2 中所得之樹脂(B)

稀釋至固體成分 75 質量%所得的樹脂溶液 100 份，加入 160 份的蒙脫石分散液 A、288 份的乙腈、32 份的水、64 份的 2-丙醇、以及 70.8 份的矽烷偶合劑溶液，並攪拌保持 8 小時；該矽烷偶合劑溶液包含 4.8 份的 3-甲基丙稀醯基丙基三甲氧基矽烷(商品名稱：KBM-503，信越化學工業股份有限公司製)、1.3 份的水、32 份的 2-丙醇及 0.7 份的 0.1mol/l 之鹽酸，並預先攪拌 2 小時。接著，加入 95 份的 TMP-XDI(二異氰酸二甲苯酯-三羥甲基丙烷加成物，商品名稱：TAKENATE D-110N，三井化學製，固體成分量：75 質量%)。藉此得到實施例 3 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，以與實施例 1 相同的方式得到積層膜。該塗布液及積層膜中的填充物含量係相對於樹脂組成物中非揮發成分的總量為 18 質量%，矽烷偶合劑的含量係相對於填充物的總質量為 11 質量%。

【0145】

(實施例 4)

除了未使用矽烷偶合劑溶液及如表 1 所示變更各成分的摻合量以外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 4 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式分別得到實施例 4 的積層膜。

【0146】

(實施例 5～9)

除了如表 1 所示變更矽烷偶合劑溶液的組成及各成分的摻合量以外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 5～9 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，

係以與實施例 1 相同的方式，分別得到實施例 5～9 的積層膜。

【0147】

(實施例 10 及 11)

除了未使用水作為溶劑及如表 1 所示變更矽烷偶合劑溶液的組成及各成分的摻合量以外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 10 及 11 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，分別得到實施例 10 及 11 的積層膜。

【0148】

(實施例 12～15)

作為矽烷偶合劑溶液中的矽烷偶合劑成分，使用 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(商品名稱：KBM-403，信越化學工業股份有限公司製)或是正丙基三甲氧基矽烷(商品名稱：KBM-3033，信越化學工業股份有限公司製)代替 3-甲基丙烯醯基丙基三甲氧基矽烷；以及如表 2 所示變更各成分的摻合量。除此之外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 12～15 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，分別得到實施例 12～15 的積層膜。

【0149】

(實施例 16 及 17)

變更溶劑的種類；作為硬化劑，使用 TMP-TDI(二異氰酸甲苯酯-三羥甲基丙烷加成物，商品名稱：KW-75，DIC(股)製，固體成分量：75 質量%)或是 m-XDI(對二異

氰酸二甲苯酯，商品名稱：TAKENATE 500，三井化學(股)製)代替 TMP-XDI；以及如表 2 所示變更各成分的摻合量。除此之外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 16 及 17 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，分別得到實施例 16 及 17 的積層膜。

【0150】

(實施例 18 及 19)

除了使用 PLENACT 41B(Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司製，商品名稱)或是 LS-7150(信越化學工業股份有限公司製)，商品名稱，六甲基二矽氮烷)代替矽烷偶合劑溶液，以及如表 2 所示變更各成分的摻合量以外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 18 及 19 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，分別得到實施例 18 及 19 的積層膜。

【0151】

(實施例 20 及 21)

除了使用蒙脫石分散液 B 或是蒙脫石分散液 C 代替蒙脫石分散液 A 以外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 20 及 21 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，分別得到實施例 20 及 21 的積層膜。

【0152】

(實施例 22～25)

除了使用製造例 3～6 中所得之樹脂(C)、樹脂(D)、

樹脂(E)或是樹脂(F)代替樹脂(B)，以及如表 3 所示變更樹脂溶液的溶劑種類及各成分的摻合量以外，係以與實施例 3 相同的方式，分別得到實施例 22～25 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，分別得到實施例 22～25 的積層膜。

【0153】

(比較例 1)

相對於製造例 1 中所得之樹脂(A)100 份，加入 213 份的丙酮，攪拌 1 小時。接著，加入 121 份的 TMP-XDI(二異氰酸二甲苯酯-三羥甲基丙烷加成物，商品名稱：TAKENATE D-110N，三井化學製)，得到比較例 1 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，得到積層膜。

【0154】

(比較例 2)

相對於以甲乙酮將製造例 2 中所得之樹脂(B)稀釋至固體成分 25 質量%所得的樹脂溶液 300 份，加入 93 份的 TMP-XDI(二異氰酸二甲苯酯-三羥甲基丙烷加成物，商品名稱：TAKENATE D-110N，三井化學製)，得到比較例 2 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，得到比較例 2 的積層膜。

【0155】

(比較例 3)

在相對於樹脂溶液份加入 TMP-XDI 之前，加入 30.9 份的天然蒙脫石，攪拌保持 8 小時，除此之外，係以與

比較例 2 相同的方式，得到比較例 3 的塗布液。除了使用所得的塗布液以外，係以與實施例 1 相同的方式，得到比較例 3 的積層膜。

【0156】

<阻隔性評價>

使用實施例及比較例的積層膜，以下述方法測量積層膜的氧穿透率及水蒸氣穿透率。將評價結果顯示於表 1～3。

【0157】

氧穿透率：

使用 MOCON 公司製氧穿透率測量裝置 OX-TRAN1/50，依照 JIS-K7126(等壓法)，於 23℃ 0%RH 及 90%RH 的氣體環境下測量積層膜的氧穿透率。此外 RH 係表示濕度。

水蒸氣穿透率：

依照「防濕包裝材料的透濕度試驗法」JIS Z 0208，使用透濕杯，於 40℃、90%RH 的氣體環境下測量積層膜的水蒸氣穿透率。

【0158】表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
樹脂 溶液	樹脂(A)	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(B)	-	-	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	樹脂(C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(D)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(E)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(F)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MEK	-	-	25	25	25	25	25	25	25	25	30.5
	醋酸乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
填充劑	微晶高嶺石分散液 A	110	208	160	160	160	160	38.5	81.5	314	732	1577
	微晶高嶺石分散液 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	微晶高嶺石分散液 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	KUNIPIA F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑	丙酮	300	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-丙醇	93	64	64	64	64	64	64	64	128	35	296
	乙腈	-	-	288	288	288	288	288	288	576	285	1281
	水	-	-	32	32	32	32	32	32	64	-	-
偶合劑 溶液	KBM-503	1.5	2.9	4.8	-	0.45	2.2	0.54	1.14	4.39	10.24	21.9
	KBM-403	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	KBM-3033	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PLENACT 41B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LS-7150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	水	0.4	0.8	1.3	-	0.13	0.6	0.15	0.33	1.27	2.96	5.8
	2-丙醇	77	146.1	32	-	2.1	10.7	2.6	5.43	20.92	48.77	292
	0.1mol/l HCl	0.1	0.2	0.7	-	0.08	0.3	0.07	0.2	0.77	1.80	3.4
硬化劑	TMP-XDI	-	122	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	TMP-TDI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	m-XDI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
填充劑含量 (質量%)		18	18	18	18	18	18	5	10	30	50	70
偶合劑劑量 (質量%/填充劑)		5	5	11	-	1	5	5	5	5	5	5
氧穿透率 0%RH (cc/m ² ・day・atm)		16	8	3	1	1	2	4	2	3	0	2
氧穿透率 90%RH (cc/m ² ・day・atm)		34	22	3	32	15	10	14	11	12	11	12
水蒸氣穿透率 (g/m ² ・day)		24	18	8	8	8	8	12	9	6	11	15

【0159】表 2

		實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21
樹脂 溶液	樹脂(A)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(B)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	樹脂(C)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(D)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(E)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	樹脂(F)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	MEK	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	醋酸乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
填充劑	微晶高嶺石分散液 A	160	160	160	160	98	168	154	154	-	-
	微晶高嶺石分散液 B	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-
	微晶高嶺石分散液 C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160
	KUNIPIA F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
溶劑	丙酮	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2-丙醇	64	64	64	64	-	-	247	247	64	64
	乙腈	288	288	288	288	273	273	278	278	288	288
	水	32	32	32	32	30	30	31	31	32	32
偶合劑 溶液	KBM-503	-	-	-	-	1.4	2.3	-	-	4.8	4.8
	KBM-403	2.2	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	KBM-3033	-	-	2.75	6.01	-	-	-	-	-	-
	PLENACT 41B	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-
	LS-7150	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-
	水	0.6	1.42	0.79	1.74	0.3	0.5	-	-	1.3	1.3
	2-丙醇	10.7	23.6	13.1	29	61	61	-	-	32	32
	0.1mol/l HCl	0.3	0.8	0.4	1	0.1	0.1	-	-	0.7	0.7
硬化劑	TMP-XDI	95	95	95	95	-	-	93	93	95	95
	TMP-TDI	-	-	-	-	24	-	-	-	-	-
	m-XDI	-	-	-	-	-	82	-	-	-	-
填充劑含量 (質量%)		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
偶合劑劑量 (質量%/填充劑)		5	11	5	11	5	5	1	5	11	11
氧穿透率 0%RH (cc/m ² ・day・atm)		2	3	1	2	2	1	4	2	2	2
氧穿透率 90%RH (cc/m ² ・day・atm)		6	3	14	10	10	3	24	19	7	3
水蒸氣穿透率 (g/m ² ・day)		7	6	7	8	8	4	15	16	11	7

【0160】表 3

		實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂 溶液	樹脂(A)	-	-	-	-	100	-	-
	樹脂(B)	-	-	-	-	-	75	75
	樹脂(C)	69.7	-	-	-	-	-	-
	樹脂(D)	-	73.2	-	-	-	-	-
	樹脂(E)	-	-	100	-	-	-	-
	樹脂(F)	-	-	-	80.4	-	-	-
	MEK	-	26.8	-	-	-	225	225
	醋酸乙酯	30.3	-	-	19.6	-	-	-
填充劑	微晶高嶺石分散液 A	183.7	145	221.6	168.4	-	-	-
	微晶高嶺石分散液 B	-	-	-	-	-	-	-
	微晶高嶺石分散液 C	-	-	-	-	-	-	-
	KUNIPIA F	-	-	-	-	-	-	30.9
溶劑	丙酮	-	-	-	-	213	-	-
	2-丙醇	93.6	58	140.3	113.2	-	-	-
	乙腈	267.9	378	384.6	307.2	-	-	-
	水	29.8	29	42.7	34.1	-	-	-
偶合劑 溶液	KBM-503	2.54	8.7	3.07	2.33	-	-	-
	KBM-403	-	-	-	-	-	-	-
	KBM-3033	-	-	-	-	-	-	-
	PLENACT 41B	-	-	-	-	-	-	-
	LS-7150	-	-	-	-	-	-	-
	水	0.55	1.16	0.67	0.51	-	-	-
	2-丙醇	25.4	58.1	30.7	23.3	-	-	-
	0.1mol/l HCl	0.25	0.29	0.31	0.23	-	-	-
硬化劑	TMP-XDI	130.2	82.6	135.8	97.4	121	93	93
	TMP-TDI	-	-	-	-	-	-	-
	m-XDI	-	-	-	-	-	-	-
填充劑含量 (質量%)		18	18	18	18	-	-	18
偶合劑劑量 (質量%/填充劑)		5	5	5	5	-	-	-
氧穿透率 0%RH (cc/m ² · day · atm)		2	1	12	12	130	74	86
氧穿透率 90%RH (cc/m ² · day · atm)		11	21	15	14	118	49	57
水蒸氣穿透率 (g/m ² · day)		10	13	21	18	48	43	43

[產業上之可利用性]

【0161】本發明的樹脂組成物，因為阻氣性、特別是阻水蒸氣性與高濕度下的阻氧性優良，故能夠用於以包裝材料為首的電子材料、建築材料等各種領域。

【符號說明】

無。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物、成形體、積層體、阻氣材料、塗覆材料及
接著劑

【中文】

一種包含聚酯多元醇與鋰部分固定型膨潤石的樹脂
組成物。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

- 1.一種樹脂組成物，其包含聚酯多元醇、與鋰部分固定型膨潤石。
- 2.如請求項 1 之樹脂組成物，其進一步包含硬化劑。
- 3.如請求項 2 之樹脂組成物，其中該硬化劑為聚異氰酸酯。
- 4.如請求項 1 至 3 中任一項之樹脂組成物，其中該聚酯多元醇的羥基價為 $20 \sim 300 \text{mgKOH/g}$ 。
- 5.如請求項 1 至 4 中任一項之樹脂組成物，其中該聚酯多元醇為多元羧酸與多元醇的聚縮合物，該多元羧酸係包含鄰位定向芳香族二羧酸及其酸酐之中的至少 1 種。
- 6.如請求項 1 至 5 中任一項之樹脂組成物，其中該聚酯多元醇具有甘油骨架。
- 7.如請求項 1 至 6 中任一項之樹脂組成物，其進一步包含偶合劑。
- 8.如請求項 1 至 7 中任一項之樹脂組成物，其中該鋰部分固定型膨潤石的陽離子交換容量為 $1 \sim 70 \text{meq/100g}$ 。
- 9.如請求項 1 至 8 中任一項之樹脂組成物，其中相對於該樹脂組成物中非揮發成分的總量，該鋰部分固定型膨潤石的含量為 $3 \sim 50 \text{質量}\%$ 。
- 10.一種成形體，其係如請求項 1 至 9 中任一項之樹脂組成物的成形體。
- 11.一種積層體，其包含基材、與設於該基材上的如請求項 10 之成形體。

- 12.一種阻氣材料，其包含如請求項 1 至 9 中任一項之樹脂組成物。
- 13.一種塗覆材料，其包含如請求項 1 至 9 中任一項之樹脂組成物。
- 14.一種接著劑，其包含如請求項 1 至 9 中任一項之樹脂組成物。