I869656

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I869656 B**

(45)公告日： 中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：111104784　(22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 02 月 09 日

(51)Int. Cl.：　*C09J175/04　(2006.01)*　*C09J5/04　(2006.01)*

B32B7/12　(2006.01)　*B32B37/12　(2006.01)*

(30)優先權：2021/02/15　世界智慧財產權組織　PCT/JP2021/005468

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

日本

(72)發明人：中村健二 NAKAMURA, KENJI (JP) ；佐野厚美 SANO, ATSUMI (JP) ；大久保智雄 OKUBO, TOMOO (JP) ；丹羽雅裕 NIWA, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

JP　2018-30905A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：3 項　圖式數：5　共 52 頁

(54)名稱

積層膜、積層膜製造裝置、積層膜之製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種二液硬化型接著劑，其係利用聚異氰酸酯組成物(X)與多元醇組成物(Y)之硬化反應者，且上述聚異氰酸酯組成物(X)含有聚異氰酸酯(A)，上述多元醇組成物(Y)含有多元醇(B)，上述聚異氰酸酯組成物(X)及上述多元醇組成物(Y)之特如吞比為 4.0~8.0 之範圍內。

公告本

112 年 7 月 18 日 修正頁

I869656

【發明摘要】

【中文發明名稱】　積層膜、積層膜製造裝置、積層膜之製造方法

【英文發明名稱】　無

【中文】

本發明係關於一種二液硬化型接著劑，其係利用聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之硬化反應者，且上述聚異氰酸酯組成物（X）含有聚異氰酸酯（A），上述多元醇組成物（Y）含有多元醇（B），上述聚異氰酸酯組成物（X）及上述多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內。

【英文】

無

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　積層膜、積層膜製造裝置、積層膜之製造方法

【英文發明名稱】　無

【技術領域】

【0001】　本發明係關於一種二液硬化型接著劑、積層膜、積層膜製造裝置、積層膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】　以往，於利用接著劑將2片膜貼合而成之積層膜中，作為接著劑使用利用聚異氰酸酯組成物與多元醇組成物之硬化反應之二液硬化型接著劑。

作為使用二液硬化型接著劑來製造積層膜之方法，有先前所使用之具有二液混合塗佈步驟之方法及近年來備受矚目之具有二液分別塗佈步驟之方法。

【0003】　具有二液混合塗佈步驟之方法可使用具有下述步驟之方法：二液混合塗佈步驟，將聚異氰酸酯組成物與多元醇組成物加以混合而製成混合液，將其塗佈於膜上；及接著劑層形成步驟，於膜上所形成之塗膜上貼合另一膜並使其硬化。

【0004】　作為具有二液分別塗佈步驟之方法，有具有下述步驟之方法：二液分別塗佈步驟，其由第一塗佈步驟及第二塗佈步驟構成，該第一塗佈步驟將聚異氰酸酯組成物塗佈於第一膜上，該第二塗佈步驟將多元醇組成物塗佈於第二膜；及接著劑層形成步驟，其藉由將第一膜與第二膜積層，而使第一膜上所塗佈之聚異氰酸酯組成物與第二膜上所塗佈之多元醇組成物接觸，進行硬化反應。

【0005】　近年來，就降低環境負荷及改善作業環境之觀點而言，不使用有機溶劑之無溶劑型之二液硬化型接著劑之需求不斷提高。

例如，於專利文獻1～專利文獻3中揭示了一種二液分別塗佈型接著劑，其係在塗佈於一被黏著體之於常溫為液態之無溶劑型A劑與塗佈於另一被黏著體之於常溫下為液態之無溶劑型B劑接觸時開始硬化反應。

【0006】 於專利文獻1中揭示了一種二液分別塗佈型胺酯（urethane）系接著劑，其中上述A劑係以於分子兩末端具有異氰酸酯基之化合物作為主成分而成，且上述B劑係含有於分子兩末端具有胺基之化合物、於分子內具有三級胺之化合物及黏著性賦予樹脂而成。

於專利文獻2中揭示了一種二液分別塗佈型胺酯系接著劑，其中上述A劑係以於分子兩末端具有異氰酸酯基之化合物作為主成分而成，且上述B劑係以於分子兩末端具有胺基之化合物作為主成分而成。

於專利文獻3中揭示了一種二液分別塗佈型胺酯系接著劑，其中上述A劑係以於分子兩末端具有異氰酸酯基之化合物作為主成分而成，且上述B劑係以於分子內具有羥基之化合物作為主成分。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特開2003-171641號公報

[專利文獻2]日本特開2003-171642號公報

[專利文獻3]日本特開2003-171643號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 使用利用聚異氰酸酯組成物與多元醇組成物之硬化反應之二液硬化型接著劑，於第一膜與第二膜之間形成有接著劑層之積層膜大多將該積層

膜彼此或該積層膜與其他膜加以熱密封（熔融接著）而使用。例如，藉由對該積層膜之端部進行熱密封而將其成形為袋狀，可用作食品用或日用品（洗劑、藥劑等）用包裝材料。對於此種包裝材料，要求藉由熱密封表現出較強之接合強度，以便可維持優異之製袋性。然而，於使用以往之二液硬化型接著劑所形成之積層膜中，熱密封強度仍有改善餘地。

【0009】 又，積層膜之熱密封性在使用層壓裝置對積層膜進行熱密封後評價。因此，積層膜之熱密封性之評價需要時間及工夫。因此，要求可根據用作積層膜之接著劑層材料之二液硬化型接著劑本身之物性值推測積層膜之熱密封強度的簡便參數。

【0010】 本發明係鑒於上述情況而成者，其目的在於提供一種二液硬化型接著劑，該二液硬化型接著劑係利用聚異氰酸酯組成物與多元醇組成物之硬化反應者，且藉由使用該接著劑於第一膜與第二膜之間形成接著劑層，可獲得熱密封性良好之積層膜。

本發明之目的在於提供一種於第一膜與第二膜之間具有接著劑層，且可藉由熱密封而獲得優異之接合強度之熱密封性良好之積層膜。

【0011】 本發明之目的在於提供一種在下述情況可適宜地使用之積層膜製造裝置，即，在使用利用聚異氰酸酯組成物與多元醇組成物之硬化反應之二液硬化型接著劑，製造於第一膜與第二膜之間具有接著劑層，且可藉由熱密封而獲得優異之接合強度之積層膜之情況。

本發明之目的在於提供一種積層膜之製造方法，其可使用利用聚異氰酸酯組成物與多元醇組成物之硬化反應之二液硬化型接著劑，製造於第一膜與第二膜之間具有接著劑層，且可藉由熱密封而獲得優異之接合強度之積層膜。

[解決課題之技術手段]

【0012】 本發明人為了解決上述問題，對於使用利用聚異氰酸酯組成物與

多元醇組成物之硬化反應之二液硬化型接著劑，於第一膜與第二膜之間形成有接著劑層之積層膜，為了提昇利用熱密封所得之接合強度，反覆進行了潛心研究。

【0013】 結果發現，藉由使用作為拉伸黏度與剪切黏度之比（拉伸黏度/剪切黏度）之特如吞比（Trouton's ratio）為4.0～8.0之範圍內者作為聚異氰酸酯組成物及多元醇組成物之二液硬化型接著劑，來製作形成有接著劑層之積層膜即可。進而，本發明人反覆進行潛心研究，確認藉由二液硬化型接著劑之聚異氰酸酯組成物及多元醇組成物之特如吞比，可以高精度推測使用二液硬化型接著劑作為接著劑層材料而成之積層膜之利用熱密封而獲得之接合強度，從而想出本發明。

即，本發明係關於以下事項。

【0014】 [1]一種二液硬化型接著劑，其係利用聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之硬化反應者，且

上述聚異氰酸酯組成物（X）含有聚異氰酸酯（A），

上述多元醇組成物（Y）含有多元醇（B），

上述聚異氰酸酯組成物（X）及上述多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內。

【0015】 [2]一種積層膜，其於第一膜與第二膜之間具有接著劑層，且

上述接著劑層由[1]中所記載之二液硬化型接著劑之硬化物構成。

【0016】 [3]一種積層膜之製造裝置，其具有：第一塗敷部，其將含有聚異氰酸酯（A）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜；

第二塗敷部，其將含有多元醇（B）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜；及

貼合裝置，其將上述第一膜之上述聚異氰酸酯組成物（X）之塗敷面與上述第二膜之上述多元醇組成物（Y）之塗敷面貼合。

【0017】 [4]一種積層膜之製造方法，其具有：二液分別塗佈步驟，其由第一塗佈步驟及第二塗佈步驟構成，該第一塗佈步驟將含有聚異氰酸酯（A）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜，

該第二塗佈步驟將含有多元醇（B）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜；及

接著劑層形成步驟，其藉由將上述第一膜與上述第二膜積層，而使上述第一膜上所塗佈之上述聚異氰酸酯組成物（X）與上述第二膜上所塗佈之上述多元醇組成物（Y）接觸，進行硬化反應。

[發明之效果]

【0018】 本發明之二液硬化型接著劑之聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內。因此，使用本發明之二液硬化型接著劑，於第一膜與第二膜之間形成有接著劑層之積層膜可藉由熱密封而獲得優異之接合強度。因此，本發明之二液硬化型接著劑可適宜地用於製造積層膜之情況。

【0019】 本發明之積層膜於第一膜與第二膜之間具有接著劑層，接著劑層由本發明之二液硬化型接著劑之硬化物構成。因此，本發明之積層膜之熱密封性良好，即可藉由熱密封而獲得優異之接合強度。

【0020】 關於本發明之積層膜之製造裝置，第一塗敷部將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜，第二塗敷部將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜。因此，本發明之積層膜之製造裝置可適宜地用於使用本發明之二液硬化型接著劑，藉由具有二液分別塗佈步驟之製造方法，製造本發明之積層膜之情況。

【0021】 本發明之積層膜之製造方法具有二液分別塗佈步驟，於第一塗佈步驟中，將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜，於第二塗佈步驟中，將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜。因此，根據本發明之積層膜之製造方法，可使用本發明之二液硬化型接著劑，製造本發明之積層膜。

【圖式簡單說明】

【0022】

[圖1]係表示本實施方式之積層膜之一例之剖面圖。

[圖2]係本實施方式之積層膜之製造裝置之前視圖。

[圖3]係表示圖2所示之積層膜之製造裝置中之聚異氰酸酯塗敷部之主要部分的前視圖。

[圖4]係表示圖2所示之積層膜之製造裝置中之多元醇塗敷部之主要部分的前視圖。

[圖5]係用於說明本實施方式之積層膜之製造所使用之製造裝置之其他例的前視圖。

【實施方式】

【0023】 以下，使用圖式對本發明之二液硬化型接著劑、積層膜、積層膜製造裝置、積層膜之製造方法進行詳細說明。再者，為了容易理解本發明之特徵，以下說明中所使用之圖式有時為了方便將作為特徵之部分放大顯示。因此，各構成要素之尺寸比率等有時與實際不同。

【0024】 [二液硬化型接著劑]

本實施方式之二液硬化型接著劑係利用聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組

成物（Y）之硬化反應者。

本實施方式之二液硬化型接著劑中之聚異氰酸酯組成物（X）含有聚異氰酸酯（A），且特如吞比為4.0～8.0之範圍內。多元醇組成物（Y）含有多元醇（B），且特如吞比為4.0～8.0之範圍內。聚異氰酸酯組成物（X）視需要亦可含有二液硬化型接著劑中所含之多元醇（B）之一部分。

本實施方式之二液硬化型接著劑藉由聚異氰酸酯組成物（X）中之異氰酸酯基與多元醇組成物（Y）中之羥基（或羥基與胺基）之化學反應而硬化。

【0025】 （聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比）

於本實施方式中，所謂「特如吞比」係於40℃之拉伸黏度與於40℃之剪切黏度之比（拉伸黏度/剪切黏度）。

本實施方式之二液硬化型接著劑之聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內。本實施方式之二液硬化型接著劑由於聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0以上，故而使用其於第一膜與第二膜之間形成有接著劑層之積層膜可藉由熱密封而獲得優異之接合強度。為了使積層膜之熱密封性更加良好，聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比較佳為4.2以上，更佳為4.5以上，進而較佳為5.0以上。

【0026】 本實施方式之二液硬化型接著劑由於聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為8.0以下，故而可獲得優異之熱密封性，並且可維持聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之流動性。為了具有容易塗佈至輥式塗佈機或凹版塗佈機之黏度，聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比較佳為7.0以下，更佳為6.5以下。

【0027】 聚異氰酸酯組成物（X）之特如吞比可藉由下述方式控制：調整聚異氰酸酯組成物（X）所使用之材料（化合物）中所含之低黏性材料與高黏性材料之比率，從而調整拉伸黏度及/或剪切黏度。

多元醇組成物（Y）之特如吞比可藉由下述方式控制：調整多元醇組成物（Y）所使用之材料（化合物）中所含之低黏性材料與高黏性材料之比率，從而調整拉伸黏度及/或剪切黏度。

【0028】 再者，所屬技術領域中具有通常知識者可掌握聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）所使用之材料（化合物）之黏度。又，所屬技術領域中具有通常知識者可藉由組合聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）所使用之材料（化合物），適宜地調整摻合比，而於通常之實驗範圍內，基於公知之技術，獲得具有所需範圍內之特如吞比之聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）。

【0029】 （聚異氰酸酯（A））

聚異氰酸酯（A）並無特別限定，可使用公知者。

作為聚異氰酸酯（A），例如可列舉：

甲苯二異氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯（以下，有時將二苯基甲烷二異氰酸酯僅記載為「MDI」）、2,2'-MDI、4,4'-MDI、1,5-萘二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯；

苯二甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、1,3-(異氰酸酯基甲基)環己烷、1,6-六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族聚異氰酸酯；

將該等聚異氰酸酯之異氰酸酯基（以下，有時稱為「NCO基」）之一部分利用碳二醯亞胺改質而成之化合物；

源自該等聚異氰酸酯之三聚異氰酸酯體；源自該等聚異氰酸酯之脲基甲酸酯體；源自該等聚異氰酸酯之縮二脲體；將該等聚異氰酸酯進行三羥甲基丙烷改質而成之加成物體；

作為上述各種聚異氰酸酯與多元醇成分之反應產物（預聚物）之聚異氰酸酯

（A1）（以下，有時將作為該預聚物之聚異氰酸酯稱為「聚異氰酸酯（A1）」）等。

【0030】 作為與聚異氰酸酯（A1）中之芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯進行反應之多元醇成分，具體而言，可列舉：乙二醇、1,2-丙二醇、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、甲基戊二醇、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、雙羥基乙氧基苯等鏈狀脂肪族二醇；1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇等脂環式二醇；甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇等三官能或四官能之脂肪族醇；雙酚A、雙酚F、氫化雙酚A、氫化雙酚F等雙酚；二聚醇；於上述二醇、三官能或四官能之脂肪族醇等聚合起始劑之存在下將環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、氧化苯乙烯、表氯醇、四氫呋喃、伸環己基等環氧烷進行加成聚合而成之聚醚多元醇；藉由丙內酯、丁內酯、ε-己內酯、σ-戊內酯、β-甲基-σ-戊內酯等環狀酯化合物之開環聚合反應而獲得之聚酯與上述二醇或三官能或者四官能之脂肪族醇之反應物即聚酯多元醇（1）；

【0031】 使上述鏈狀脂肪族二醇、脂環式二醇、二聚醇、雙酚或上述聚醚多元醇等多元醇與多元羧酸進行反應而獲得之聚酯多元醇（2）；

使用上述三官能或四官能之脂肪族醇與多元羧酸進行反應而獲得之聚酯多元醇（3）；

使用上述鏈狀脂肪族二醇、脂環式二醇、二聚醇、雙酚或上述聚醚多元醇等多元醇、上述三官能或四官能之脂肪族醇及多元羧酸進行反應而獲得之聚酯多元醇（4）；

作為二羥甲基丙酸、蓖麻油脂肪酸等羥酸之聚合物之聚酯多元醇（5）；

蓖麻油、脫水蓖麻油、作為蓖麻油之氫化物之氫化蓖麻油、蓖麻油之環氧烷5～50莫耳加成體等蓖麻油系多元醇等、及該等之混合物等。

【0032】 作為用於製造上述聚酯多元醇（2）、（3）或（4）之多元羧酸，

例如可列舉：琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸等非環狀脂肪族二羧酸；1,3-環戊烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸等脂環式二羧酸；對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、萘二甲酸、聯苯二羧酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-p,p'-二羧酸等芳香族系二羧酸；該等脂肪族或芳香族二羧酸之酐或酯形成性衍生物；對羥基苯甲酸、對(2-羥基乙氧基)苯甲酸及該等二羥基羧酸之酯形成性衍生物、二聚酸等多元酸類。

【0033】 該等聚異氰酸酯（A）中，較佳為聚異氰酸酯（A1），特別是，就潤濕性之方面而言，較佳為使上述聚醚多元醇與上述聚異氰酸酯進行反應而獲得之聚異氰酸酯。

進而，要想成為黏度較低且於低溫容易使用之聚異氰酸酯（A1），較佳為使用具有聚丙烯骨架之多元醇作為與聚異氰酸酯反應之多元醇成分。

【0034】 就聚異氰酸酯（A1）硬化後之塗膜之柔軟性之觀點而言，較佳為使用數量平均分子量（Mn）為300～5,000、更佳為350～3,000之聚醚多元醇作為與聚異氰酸酯反應之多元醇成分。

關於數量平均分子量（Mn）為300～5,000之聚醚多元醇在多元醇成分中所占之比率，作為一例，較佳為50質量%以上。多元醇成分可全部為數量平均分子量（Mn）為300～5,000之聚醚多元醇。

【0035】 於本說明書中，重量平均分子量（Mw）、數量平均分子量（Mn）係藉由下述條件之凝膠滲透層析法（GPC）而測得之值。

測定裝置：東曹股份有限公司製造之HLC-8320GPC

管柱：東曹股份有限公司製造之TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

檢測器：RI（示差折射計）

資料處理：東曹股份有限公司製造之Multi station GPC-8020model II

測定條件：管柱溫度40℃

溶劑：四氫呋喃

流速：0.35 ml/分鐘

標準：單分散聚苯乙烯

試樣：利用微型過濾器過濾以樹脂固形物成分換算為0.2質量%之四氫呋喃溶液而得者（100 μl）

【0036】 關於聚異氰酸酯（A1）中與多元醇成分反應之聚異氰酸酯，就與下述多元胺（C）之反應性優異之方面而言，較佳為含有芳香族聚異氰酸酯。芳香族聚異氰酸酯之摻合量例如於聚異氰酸酯（A1）合成時之加入量合計100質量份中，較佳為30質量份以上，更佳為40質量份以上。就保存穩定性之觀點而言，芳香族聚異氰酸酯之摻合量之上限較佳為60質量份以下，更佳為55質量份以下。

【0037】 就保存穩定性之觀點而言，與多元醇成分反應之聚異氰酸酯較佳為將脂肪族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯之衍生物之至少一種與芳香族聚異氰酸酯併用。

【0038】 聚異氰酸酯（A1）中之上述聚異氰酸酯與多元醇成分之反應比率較佳為聚異氰酸酯中之異氰酸酯基與多元醇成分中之羥基之當量比[異氰酸酯基/羥基]為1.5～5.0之範圍。採用此種聚異氰酸酯（A1）之聚異氰酸酯（A）由於含有其之聚異氰酸酯組成物（X）之黏度為適當範圍，塗敷性良好，並且由含有聚異氰酸酯（A）之二液硬化型接著劑所構成之塗膜之凝聚力良好，故而較佳。

【0039】 就可縮短老化時間，並且確保適當之實際包裝性之方面而言，聚異氰酸酯（A）之重量平均分子量（Mw）較佳為100～10,000之範圍，更佳為200～5,000之範圍。

於聚異氰酸酯（A）為聚異氰酸酯（A1）之情形時，重量平均分子量（Mw）

較佳為300～10,000之範圍。

【0040】 聚異氰酸酯（A）之異氰酸酯含有率較佳為5～20質量%。就成為適當之樹脂黏度，且塗敷性優異之方面而言，含有此種聚異氰酸酯（A）之聚異氰酸酯組成物（X）較佳。

聚異氰酸酯(A)之異氰酸酯含有率係藉由使用二正丁胺之滴定法求出之值。

【0041】 （多元醇（B））

作為多元醇（B），例如可列舉：乙二醇、1,2-丙二醇、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、甲基戊二醇、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、雙羥基乙氧基苯、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、三乙二醇等二醇；

【0042】 甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇等三官能或四官能之脂肪族醇；雙酚A、雙酚F、氫化雙酚A、氫化雙酚F等雙酚；二聚醇；於上述二醇、三官能或四官能之脂肪族醇等聚合起始劑之存在下將環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、氧化苯乙烯、表氯醇、四氫呋喃、伸環己基等環氧烷進行加成聚合而成之聚醚多元醇；進而利用上述芳香族或脂肪族聚異氰酸酯使該聚醚多元醇高分子量化而成之聚醚胺酯多元醇；藉由丙內酯、丁內酯、ε-己內酯、σ-戊內酯、β-甲基-σ-戊內酯等環狀酯化合物之開環聚合反應而獲得之聚酯與上述二醇、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇等多元醇之反應物即聚酯多元醇（1）；

【0043】 使上述二醇、二聚醇或雙酚等二官能型多元醇與多元羧酸進行反應而獲得之聚酯多元醇（2）；

使上述三官能或四官能之脂肪族醇與多元羧酸進行反應而獲得之聚酯多元醇（3）；

使二官能型多元醇、上述三官能或四官能之脂肪族醇及多元羧酸進行反應而獲得之聚酯多元醇（4）；

作為二羥甲基丙酸、蓖麻油脂肪酸等羥酸之聚合物之聚酯多元醇（5）；

使上述聚酯多元醇（1）～（5）、上述聚醚多元醇及芳香族或脂肪族聚異氰酸酯進行反應而獲得之聚酯聚醚多元醇；

利用芳香族或脂肪族聚異氰酸酯使上述聚酯多元醇（1）～（5）高分子量化而獲得之聚酯多元胺胺酯多元醇；

蓖麻油、脫水蓖麻油、作為蓖麻油之氫化物之氫化蓖麻油、蓖麻油之環氧烷5～50莫耳加成體等蓖麻油系多元醇等、及該等之混合物等。

【0044】 作為用於製造上述聚酯多元醇（2）、（3）或（4）之多元羧酸，例如可列舉：琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸等脂肪族二羧酸；對苯二甲酸、間苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、萘二甲酸、聯苯二羧酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-p,p'-二羧酸等芳香族二羧酸；及該等脂肪族或芳香族二羧酸之酐或酯形成性衍生物；對羥基苯甲酸、對(2-羥基乙氧基)苯甲酸及該等二羥基羧酸之酯形成性衍生物、二聚酸等多元酸類。

【0045】 多元醇（B）可使用具有複數個羥基之三級胺化合物。具有複數個羥基之三級胺化合物由於不僅羥基與聚異氰酸酯（A）進行反應而硬化，並且胺結構會促進硬化反應，故而亦作為硬化促進劑而發揮功能。

於具有複數個羥基之三級胺化合物中，羥基之數量為2個以上，較佳為2～6個。具有複數個羥基之三級胺化合物具有1個以上之三級胺基即可，較佳為具有1～2個。

【0046】 作為具有複數個羥基之三級胺化合物，具體而言，可列舉：聚丙二醇乙二胺醚、三(1,2-聚丙二醇)胺、N-乙基二乙醇胺、N-甲基-N-羥基乙基-N-羥基乙氧基乙基胺、五羥基丙基二伸乙基三胺、四羥基丙基乙二胺、N,N,N',N'-四(2-羥基丙基)乙二胺、三乙醇胺、丙氧基化三乙醇胺等。

【0047】 具有複數個羥基之三級胺化合物可使用市售品。作為市售品，例如可列舉：ADEKA股份有限公司製造之EDP-300、國都化工公司製造之ED-500或TE-360、DOW公司製造之VORANOL TM800Polyol等。

【0048】 於多元醇（B）含有具有複數個羥基之三級胺化合物之情形時，多元醇（B）中之除三級胺化合物以外之多元醇與三級胺化合物之摻合比率（除三級胺化合物以外之多元醇/三級胺化合物（質量比））較佳為100/5～100/70，更佳為100/10～100/70。

【0049】 多元醇（B）可單獨使用該等化合物或組合複數種使用。

多元醇（B）較佳為含有具有聚醚骨架之多元醇，特佳為含有具有聚丙烯骨架之多元醇。此種多元醇（B）即便為無溶劑型亦會成為於25℃～60℃之溫度下可塗敷之黏度。又，含有此種多元醇（B）之二液硬化型接著劑為與氧化矽及/或氧化鋁等金屬氧化物、鋁等金屬及樹脂膜之接著強度優異者，故而較佳。

【0050】 就塗敷適應性之觀點而言，具有聚醚骨架之多元醇之含量相對於多元醇（B）總量較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為15質量%以上。具有聚醚骨架之多元醇含量之上限並無特別限制，多元醇（B）可全部為具有聚醚骨架之多元醇，但就二液硬化型接著劑之初始凝聚力之觀點而言，較佳為95質量%以下。

【0051】 就二液硬化型接著劑之初始凝聚力及塗敷適應性之觀點而言，多元醇（B）較佳為含有選自由蓖麻油、脫水蓖麻油、作為蓖麻油之氫化物之氫化蓖麻油、蓖麻油之環氧烷5～50莫耳加成體等蓖麻油系多元醇所組成之群中之至少1種蓖麻油系化合物。相對於多元醇（B）總量，該等蓖麻油系化合物較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為15質量%以上，尤佳為20質量%以上。又，蓖麻油系化合物之上限並無特別限制，多元醇（B）可全部為蓖麻油系化合物，但就塗敷適應性之觀點而言，較佳為95質量%以下。

【0052】 多元醇（B）可含有反應性較高之低分子量多元醇（於常溫下為液體，分子量約為150以下）。藉由含有此種低分子量多元醇，可加快與聚異氰酸酯（A）之反應。另一方面，若低分子量多元醇之摻合量過多，則有與聚異氰酸酯（A）之反應過快之虞。因此，低分子量多元醇之含量較佳為多元醇（B）之5質量%以下，更佳為3質量%以下。

【0053】 若多元醇（B）之重量平均分子量（Mw）為400～5000，則成為適當之黏度範圍，故而塗敷性良好，並且二液硬化型接著劑之凝聚力良好，從而較佳。

【0054】 多元醇（B）之羥值較佳為50 mgKOH/g以上且300 mgKOH/g以下，更佳為100 mgKOH/g以上且250 mgKOH/g以下。

多元醇（B）之羥值可利用JIS-K0070中所記載之羥值測定方法來測定。

【0055】 （多元胺（C））

多元醇組成物（Y）較佳為含有多元胺（C）。多元胺（C）作為硬化促進劑而發揮功能。

多元胺（C）並無特別限定，可使用公知者。為了保持由二液硬化型接著劑所構成之塗膜之強韌性，多元胺（C）宜為於分子內具有2個以上之胺基（NH_2基、NHR基（R表示烷基））之化合物。

【0056】 作為多元胺（C），例如可列舉：亞甲基二胺、乙二胺、異佛爾酮二胺、3,9-二丙胺-2,4,8,10-四氧雜螺十一烷、離胺酸、苯二胺、2,2,4-三甲基六亞甲基二胺、甲苯二胺、肼、哌啉、六亞甲基二胺、丙二胺、二環己基甲烷-4,4-二胺、2-羥基乙基乙二胺、二-2-羥基乙基乙二胺、二-2-羥基乙基丙二胺、2-羥基丙基乙二胺、或二-2-羥基丙基乙二胺、聚(丙二醇)二胺、聚(丙二醇)三胺、聚(丙二醇)四胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺；

【0057】 1,4-丁二胺、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,7-二胺基庚烷、

1,8-二胺基辛烷、1,9-二胺基壬烷、1,10-二胺基癸烷等、苄胺、二伸乙基三胺、二伸丙基三胺、三乙四胺、三伸丙基四胺、四乙五胺、四伸丙基五胺、五伸乙基六胺、九伸乙基十胺、三甲基六亞甲基二胺等、四(胺基甲基)甲烷、四(2-胺基乙基胺基甲基)甲烷、1,3-雙(2'-胺基乙基胺基)丙烷、三伸乙基-雙(三亞甲基)六胺、雙(3-胺基乙基)胺、雙六亞甲基三胺等、1,4-環己烷二胺、4,4'-亞甲基雙環己胺、4,4'-亞異丙基環己胺、降莰烷二胺；

【0058】 雙(胺基甲基)環己烷、二胺基二環己基甲烷、異佛爾酮二胺、薄荷烷二胺等、雙(胺基烷基)苯、雙(胺基烷基)萘、雙(氰乙基)二伸乙基三胺、鄰苯二甲胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、苯二胺、萘二胺、二胺基二苯甲烷、二胺基二乙基苯基甲烷、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯基碸、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、2,4'-二胺基聯苯、2,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二胺基聯苯、雙(胺基甲基)萘、雙(胺基乙基)萘等、N-甲基哌啡、嗎福林、1,4-雙-(8-胺基丙基)-哌啡、哌啡-1,4-二氮環庚烷、1-(2'-胺基乙基哌啡)、1-[2'-(2"-胺基乙基胺基)乙基]哌啡、三環癸烷二胺、作為上述各種多元胺與上述各種異氰酸酯成分之反應產物之聚脲胺等。

【0059】 為了保持由二液硬化型接著劑所構成之塗膜之柔軟性，多元胺（C）較佳為使用於主鏈具有聚醚結構之聚醚胺。

該等多元胺（C）可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0060】 多元胺（C）可使用市售品。市售品可使用BASF公司製造之EC-310、EC-303等。

【0061】 聚異氰酸酯組成物（X）中之官能基（聚異氰酸酯（A）所具有之異氰酸酯基）與多元醇組成物（Y）中之官能基（多元醇（B）所具有之羥基、多元胺（C）所具有之胺基）之莫耳比[異氰酸酯基/（羥基＋胺基）]較佳為0.5～

5.0，就二液硬化型接著劑之接著性能之觀點而言，進而較佳為1.0～3.0之範圍。

【0062】 關於多元醇組成物（Y）中之多元醇（B）與多元胺（C）之比率，源自多元胺（C）之胺基與源自多元醇（B）之羥基之莫耳比[胺基/羥基]較佳為0.001～2.0，就兼顧二液硬化型接著劑之接著強度與加工外觀及加工性之實用性之觀點而言，更佳為0.1～1.0之範圍。若上述莫耳比為0.001以上，則使用二液硬化型接著劑所製造之積層膜之加工性良好。若上述莫耳比為2.0以下，則二液硬化型接著劑之接著強度良好。

【0063】 （溶劑）

本實施方式之二液硬化型接著劑可以無溶劑型接著劑之方式使用，但本實施方式之二液硬化型接著劑視需要亦可含有溶劑。

於本實施方式中，所謂「溶劑」係指可使聚異氰酸酯組成物（X）及/或多元醇組成物（Y）溶解之溶解性較高之有機溶劑。又，於本實施方式中，所謂「無溶劑」係指不含該等溶解性較高之有機溶劑。

【0064】 作為溶解性較高之有機溶劑（溶劑），具體而言，可列舉：甲苯、二甲苯、二氯甲烷、四氫呋喃、甲醇、乙醇、異丙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙酮、甲基乙基酮（MEK）、環己酮、正己烷、環己烷等。該等中，甲苯、二甲苯、二氯甲烷、四氫呋喃、乙酸甲酯、乙酸乙酯為溶解性特高之有機溶劑。

【0065】 於要求降低黏度之情形時，本實施方式之二液硬化型接著劑可使用溶劑進行稀釋來使用以便成為所需黏度。於該情形時，可使用溶劑，僅將聚異氰酸酯組成物（X）或多元醇組成物（Y）中之一者稀釋，亦可將兩者稀釋。

【0066】 作為本實施方式之二液硬化型接著劑中可含有之有機溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、丙酮、甲基乙基酮（MEK）、環己酮、甲苯、二甲苯、正己烷、環己烷等。該等中，就聚異

氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之溶解性之方面而言，較佳為使用乙酸乙酯及/或甲基乙基酮（MEK），特佳為使用乙酸乙酯。

本實施方式之二液硬化型接著劑中之有機溶劑之含量可根據所要求之黏度適宜地決定，例如可設為20～50質量%。

【0067】 （觸媒）

本實施方式之二液硬化型接著劑可含有觸媒。觸媒可僅含有於聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之任一者中，亦可含有於兩者中。一般而言，就與聚異氰酸酯組成物之反應性較高，且聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）接觸後，有效地使觸媒發揮作用之觀點而言，觸媒較佳為僅含有於多元醇組成物（Y）中。觸媒可在塗敷二液硬化型接著劑時含有於聚異氰酸酯組成物（X）及/或多元醇組成物（Y）中。

【0068】 藉由使二液硬化型接著劑含有觸媒，可促進二液硬化型接著劑之硬化，抑制以芳香族胺為代表之有害低分子化學物質自使用二液硬化型接著劑所製造之積層膜中溶出。即，觸媒亦與多元胺（C）等相同地作為硬化促進劑發揮作用。

【0069】 觸媒為促進聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之胺酯化反應者即可，並無特別限制。觸媒例如可使用金屬系觸媒、胺系觸媒、二氮雜雙環十一烯（DBU）、脂肪族環狀醯胺化合物、鈦螯合錯合物等。

【0070】 作為金屬系觸媒，可列舉：金屬錯合物系觸媒、無機金屬系觸媒、有機金屬系觸媒。

作為金屬錯合物系觸媒，可列舉選自由Fe（鐵）、Mn（錳）、Cu（銅）、Zr（鋯）、Th（釷）、Ti（鈦）、Al（鋁）及Co（鈷）所組成之群中之金屬之乙醯丙酮酸鹽等。具體而言，例如可列舉：乙醯丙酮酸鐵、乙醯丙酮酸錳、乙醯丙酮酸銅、乙醯丙酮酸鋯等。該等金屬錯合物系觸媒中，就毒性及觸媒活性之方面而言，較佳為乙

醯丙酮酸鐵（$Fe(acac)_3$）及/或乙醯丙酮酸錳（$Mn(acac)_2$）。

【0071】 作為有機金屬系觸媒，可列舉：二乙酸亞錫、二辛酸亞錫、二油酸亞錫、二月桂酸亞錫、二丁基氧化錫、二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二氯化二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、辛酸鎳、環烷酸鎳、辛酸鈷、環烷酸鈷、辛酸鉍、環烷酸鉍、新癸酸鉍、新癸酸鋅等。該等中，較佳之有機金屬系觸媒為二辛酸亞錫、二月桂酸二丁基錫、新癸酸鉍、新癸酸鋅或該等之混合物。

【0072】 作為胺系觸媒，例如可列舉：三伸乙基二胺、2-甲基三伸乙基二胺、□哢啶、2-甲基□哢啶等。該等中，就觸媒活性優異，且工業上可獲得之方面而言，胺系觸媒較佳為使用三伸乙基二胺及/或2-甲基三伸乙基二胺。

【0073】 作為其他第三級胺觸媒，可列舉：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''-五甲基二伸乙基三胺、N,N,N',N'',N''-五甲基-(3-胺基丙基)乙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二伸丙基三胺、N,N,N',N'-四甲基六亞甲基二胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、二甲基乙醇胺、二甲基異丙醇胺、二甲基胺基乙氧基乙醇、N,N-二甲基-N'-(2-羥基乙基)乙二胺、N,N-二甲基-N'-(2-羥基乙基)丙二胺、雙(二甲基胺基丙基)胺、雙(二甲基胺基丙基)異丙醇胺、3-奎寧醇（3-quinuclidinol）、N,N,N',N'-四甲基胍、1,3,5-三(N,N-二甲基胺基丙基)六氫對稱三吖、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7、N-甲基-N'-(2-二甲基胺基乙基)哌吖、N,N'-二甲基哌吖、二甲基環己胺、N-甲基嗎福林、N-乙基嗎福林、1-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-異丁基-2-甲基咪唑、1-二甲基胺基丙基咪唑、N,N-二甲基己醇胺、N-甲基-N'-(2-羥基乙基)哌吖、1-(2-羥基乙基)咪唑、1-(2-羥基丙基)咪唑、1-(2-羥基乙基)-2-甲基咪唑、1-(2-羥基丙基)-2-甲基咪唑等。

【0074】 作為用作觸媒之脂肪族環狀醯胺化合物，例如可列舉：δ-戊內醯胺、ε-己內醯胺、ω-庚內醯胺、η-辛內醯胺、β-丙內醯胺等。該等脂肪族環狀醯胺化合物中，ε-己內醯胺可更有效地促進二液硬化型接著劑之硬化。

【0075】 本實施方式之二液硬化型接著劑中之觸媒之含量並無特別限制，可設為公知之使用量。例如，相對於二液硬化型接著劑之總固形物成分，觸媒之含量可設為0.001～5.0質量%。

【0076】 （接著促進劑）

本實施方式之二液硬化型接著劑可含有接著促進劑。接著促進劑可僅含有於聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之任一者中，亦可含有於兩者中。為了使與聚異氰酸酯組成物（X）之反應性較高，接著促進劑較佳為在聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）接觸之後發揮作用。因此，接著促進劑較佳為僅含有於多元醇組成物（Y）中。接著促進劑可在塗敷二液硬化型接著劑時含有於聚異氰酸酯組成物（X）及/或多元醇組成物（Y）中。

作為接著促進劑，可列舉：矽烷偶合劑、鈦酸酯系偶合劑、鋁系偶合劑、環氧樹脂等。

【0077】 作為矽烷偶合劑，例如可列舉：γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β(胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β(胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲基二甲氧基矽烷、N-苯基-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷；β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷（γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane）、γ-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等環氧基矽烷；乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷；六甲基二矽氮烷、γ-巰基丙基三甲氧基矽烷等。

【0078】 作為鈦酸酯系偶合劑，例如可列舉：四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、鈦酸丁酯二聚物、鈦酸四硬脂酯、乙醯丙酮酸鈦、乳酸鈦、四辛二醇鈦酸酯、四硬脂氧基鈦等。

作為鋁系偶合劑，例如可列舉：乙醯烷氧基二異丙氧基鋁等。

【0079】 作為環氧樹脂，可列舉：一般市售之表-雙型、酚醛清漆型、β-甲基表氯型、環狀環氧乙烷型、環氧丙基醚型、環氧丙酯型、聚二醇醚型、二醇醚型、環氧化脂肪酸酯型、多元羧酸酯型、胺基環氧丙基型、間苯二酚型等各種環氧樹脂。

【0080】 本實施方式之二液硬化型接著劑中之接著促進劑之含量並無特別限制，可設為公知之使用量。例如，相對於二液硬化型接著劑之總固形物成分，接著促進劑之含量可設為0～50質量%。

【0081】 （顏料）

本實施方式之二液硬化型接著劑視需要可併用顏料。顏料可僅含有於聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之任一者中，亦可含有於兩者中。顏料可在塗敷二液硬化型接著劑時含有於聚異氰酸酯組成物（X）及/或多元醇組成物（Y）中。

【0082】 顏料並無特別限定，可列舉各種顏料。作為顏料，例如可列舉：塗料原料便覽1970年版（日本塗料工業會編）中所記載之體質顏料、白色顏料、黑色顏料、灰色顏料、紅色顏料、棕色顏料、綠色顏料、藍色顏料、金屬粉末顏料、發光顏料、珍珠色顏料等有機顏料、無機顏料、塑膠顏料等。

【0083】 作為有機顏料，例如可列舉：聯苯胺黃、漢薩黃、色澱紅4R等各種不溶性偶氮顏料；色澱紅C、胭脂紅6B、棗紅10等可溶性偶氮顏料；酞菁藍、酞菁綠等各種酞菁（銅）系顏料；玫瑰紅色澱、甲基紫色澱等各種鹼性塗染色澱；喹啉色澱、耐曬天藍等各種媒染染料系顏料；蒽醌系顏料、硫靛藍系顏料、苝酮系顏料等各種甕染料系顏料；鮮貴紅（cinquasia rad）B等各種喹吖啶酮系顏料；二噁咔紫等各種二噁咔系顏料；色酞（chromophthal）等各種縮合偶氮顏料；苯胺黑等。

【0084】 作為無機顏料，例如可列舉：如鉻黃、鋅鉻黃、鉬橙等之各種鉻

酸鹽；鐵藍等各種亞鐵氰化物；氧化鈦、鋅白、棕黃（mapiko yellow）、氧化鐵、鐵丹、氧化鉻綠、氧化鋯等各種金屬氧化物；鎘黃、鎘紅、硫化汞等各種硫化物或硒化物；硫酸鋇、硫酸鉛等各種硫酸鹽；矽酸鈣、群青等各種矽酸鹽；碳酸鈣、碳酸鎂等各種碳酸鹽；鈷紫、錳紫等各種磷酸鹽；鋁粉、金粉、銀粉、銅粉、青銅粉、黃銅粉等各種金屬粉末顏料；該等金屬之片狀顏料、雲母片顏料；被覆金屬氧化物之形式之雲母片顏料、雲母狀氧化鐵顏料等金屬性顏料或珍珠顏料；石墨、碳黑等。

【0085】 作為體質顏料，例如可列舉：沈澱硫酸鋇、白堊（chalk）、沈降碳酸鈣、碳酸氫鈣、寒水石、鋁白、二氧化矽、含水微粉氧化矽（白碳）、超微粉無水二氧化矽（Aerosil）、矽砂（silica sand）、滑石、沈澱碳酸鎂、膨潤土、黏土、高嶺土、黃土等。

作為塑膠顏料，例如可列舉：DIC股份有限公司製造之「Grandol PP-1000」、「PP-2000S」等。

【0086】 就耐久性、耐候性、設計性優異之方面而言，顏料更佳為使用作為白色顏料之氧化鈦、鋅白等無機氧化物、作為黑色顏料之碳黑。

【0087】 相對於聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之總固形物成分合計100質量份，本實施方式之二液硬化型接著劑中之顏料之含量較佳為設為1～400質量份，更佳為設為10～300質量份。若顏料之含量為1～400質量份，則可製成接著性、耐黏連性優異之二液硬化型接著劑。

【0088】 （添加劑）

本發明之二液硬化型接著劑視需要除上述成分以外還可含有其他添加劑。添加劑可僅含有於聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之任一者中，亦可含有於兩者中。添加劑可在塗敷二液硬化型接著劑時含有於聚異氰酸酯組成物（X）及/或多元醇組成物（Y）中。

【0089】 作為添加劑，例如可列舉：調平劑；膠體狀二氧化矽、氧化鋁溶膠等無機微粒子；聚甲基丙烯酸甲酯系之有機微粒子；消泡劑；防流掛劑；濕潤分散劑；黏性調整劑；紫外線吸收劑；金屬減活劑；過氧化物分解劑；難燃劑；補強劑；塑化劑；潤滑劑；防銹劑；螢光性增白劑；無機系線熱吸收劑；防火劑；抗靜電劑；脫水劑等。

【0090】 本實施方式之二液硬化型接著劑係利用聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之硬化反應者，且聚異氰酸酯組成物（X）含有聚異氰酸酯（A），多元醇組成物（Y）含有多元醇（B），聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內。

【0091】 因此，使用本實施方式之二液硬化型接著劑，於第一膜與第二膜之間形成有接著劑層之積層膜可藉由熱密封而獲得優異之接合強度。因此，本發明之二液硬化型接著劑可適宜地用於製造積層膜之情況。

【0092】 [積層膜]

繼而，使用圖式對本實施方式之積層膜進行詳細說明。

圖1係表示本實施方式之積層膜之一例之剖面圖。如圖1所示，本實施方式之積層膜11a於第一膜W1與第二膜W2之間具有接著劑層10。於本實施方式之積層膜11a中，接著劑層10由上述實施方式之二液硬化型接著劑之硬化物構成。

【0093】 （膜）

於本實施方式之積層膜11a中，用作第一膜W1及第二膜W2之膜較佳為使用公知之積層膜所使用之塑膠膜。

第一膜W1例如可使用聚對苯二甲酸乙二酯（以下，有時簡稱為「PET」）膜、尼龍（OPA）膜、雙軸延伸聚丙烯（OPP）膜、各種蒸鍍膜等基礎膜、鋁箔等。

第二膜W2例如可使用無延伸聚丙烯（CPP）膜、直鏈低密度聚乙烯（LLDPE）膜等密封劑膜。

【0094】 第一膜W1及第二膜W2可使用天然紙、合成紙、塗佈紙等紙。視需要可於第一膜W1及/或第二膜W2之外表面或內面側設置印刷層。

【0095】 本實施方式之積層膜11a工業上可用作軟包裝膜、軟包裝（包裝形狀藉由裝入內容物而成形之包裝）材料、填充洗劑、藥劑、食品、飲料等之包裝材料等。作為洗劑、藥劑，具體而言，例如可列舉：洗滌用液體洗劑、廚房用液體洗劑、浴用液體洗劑、浴用液體肥皂、液體洗髮精、液體潤髮乳等。食品、飲料並無特別限定。

本實施方式之積層膜11a藉由成形為袋狀，可用作包裝體。

【0096】 本實施方式之積層膜11a於第一膜W1與第二膜W2之間具有接著劑層10，接著劑層10由上述實施方式之二液硬化型接著劑之硬化物構成。因此，本實施方式之積層膜11a之熱密封性良好，即可藉由熱密封而獲得優異之接合強度。

【0097】 [積層膜製造裝置]

繼而，參照圖式，對本實施方式之積層膜11a之製造裝置進行詳細說明。

圖2係本實施方式之積層膜之製造裝置之前視圖。圖3係表示圖2所示之積層膜之製造裝置中之聚異氰酸酯塗敷部之主要部分的前視圖。圖4係表示圖2所示之積層膜之製造裝置中之多元醇塗敷部之主要部分的前視圖。

【0098】 圖2所示之積層膜之製造裝置1係使用上述本實施方式之二液硬化型接著劑，將由輥捲出之第一膜W1及由輥捲出之第二膜W2貼合，於第一膜W1與第二膜W2之間形成接著劑層10，製造捲繞為卷狀之上述本實施方式之積層膜11a之裝置。

【0099】 本實施方式之積層膜之製造裝置1如圖2所示，具備第1捲出部11、聚異氰酸酯塗敷部12（第一塗敷部）、第2捲出部13、多元醇塗敷部14（第二塗敷部）及貼合裝置15。

第1捲出部11將第一膜W1送出至聚異氰酸酯塗敷部12。第一膜W1可旋轉地安裝於第1捲出部11之膜安裝部111。

【0100】 聚異氰酸酯塗敷部12在由第1捲出部11送出之第一膜W1塗佈本實施方式之二液硬化型接著劑之聚異氰酸酯組成物（X）。

聚異氰酸酯塗敷部12如圖3所示為四輥擠壓輥方式之輥式塗佈機。聚異氰酸酯塗敷部12具備施料輥121、刮刀輥122、計量輥123、塗佈輥124及支承輥125。施料輥121與刮刀輥122之對向部分具備儲液部120。

【0101】 施料輥121為具備橡膠等彈性材料之外周面之輥。刮刀輥122為具備金屬（非彈性材料）外周面之輥。如圖3所示，施料輥121及刮刀輥122以旋轉軸相互平行之方式可旋轉地支持於聚異氰酸酯塗敷部12。施料輥121之外周面與刮刀輥122之外周面以微小間距相對向。

【0102】 於施料輥121與刮刀輥122之對向部分之上部，沿施料輥121及刮刀輥122之旋轉軸方向以特定間距設置有一對堰板126。藉由一對堰板126、施料輥121之外周面及刮刀輥122之外周面，形成有儲液部120。

儲液部120暫時貯存聚異氰酸酯組成物（X）。聚異氰酸酯組成物（X）由未圖示之聚異氰酸酯供給部被供給至儲液部120。藉此，儲液部120中所貯存之聚異氰酸酯組成物（X）保持於一定量。

【0103】 刮刀輥122較佳為具備未圖示之溫度調節部。溫度調節部將儲液部120中所貯存之聚異氰酸酯組成物（X）保持於一定溫度，穩定聚異氰酸酯組成物（X）之黏度。藉此，刮刀輥122之外周面保持於一定溫度。

如圖3所示，施料輥121、刮刀輥122在儲液部120向下旋轉。藉此，向刮刀輥122之外周面塗佈通過了微小間隙之聚異氰酸酯組成物（X）。

【0104】 如圖3所示，聚異氰酸酯塗敷部12可旋轉地支持計量輥123、塗佈輥124、支承輥125。

向計量輥123轉印塗佈於刮刀輥122之外周面之聚異氰酸酯組成物（X）。計量輥123之旋轉軸與刮刀輥122之旋轉軸平行地配置。計量輥123之外周面由橡膠等彈性材料形成。計量輥123之外周面壓接於刮刀輥122之外周面。

【0105】 向塗佈輥124轉印塗佈於計量輥123之外周面之聚異氰酸酯組成物（X）。塗佈輥124之旋轉軸與計量輥123之旋轉軸平行地配置。又，塗佈輥124之外周面由金屬材料形成。塗佈輥124之外周面壓接於計量輥123之外周面。

【0106】 支承輥125以旋轉軸與塗佈輥124彼此平行之方式配置。支承輥125將第一膜W1夾持於其與塗佈輥124之間，並搬送第一膜W1。支承輥125輔助塗佈於塗佈輥124之外周面之聚異氰酸酯組成物（X）向第一膜W1之轉印。支承輥125之外周面由橡膠等彈性材料形成。

塗佈輥124較佳為與刮刀輥122同樣地藉由未圖示之溫度調節部將外周面之溫度保持一定。藉此，穩定塗佈於第一膜W1之聚異氰酸酯組成物（X）之黏度。

【0107】 第2捲出部13將第二膜W2送出至多元醇塗敷部14。第二膜W2可旋轉地安裝於第2捲出部13之膜安裝部131。

多元醇塗敷部14向由第2捲出部13送出之第二膜W2塗佈本實施方式之二液硬化型接著劑之多元醇組成物（Y）。

多元醇塗敷部14如圖4所示為利用凹版印刷塗佈多元醇組成物（Y）之凹版塗敷機（凹版塗佈機）。多元醇塗敷部14具備凹版輥141、腔室142、壓印滾筒143、塗敷液容器144、泵145、溫度調節機146。

【0108】 凹版輥141為可旋轉地支持於多元醇塗敷部14之金屬製輥。於凹版輥141之表面例如藉由雷射雕刻形成有複數個凹部（凹版圖案）。可藉由改變凹部之容積、開口比、深度等，而調整塗佈於凹版輥141之表面之塗敷液之量。施加於凹版輥141之表面之凹版圖案並無特別限定，例如可設為蜂巢圖案。

【0109】 如圖4所示，腔室142為貯存多元醇組成物（Y）之容器。腔室142

配置於凹版輥141之徑向之一側方。

腔室142具備貯存多元醇組成物（Y）之貯存部142a。貯存部142a於凹版輥141側開口。凹版輥141之外周面之一部分浸漬於貯存部142a內所貯存之多元醇組成物（Y）中。

貯存部142a藉由刮刀142b、密封板142c、1對側板142d密閉。

【0110】 腔室142具備板狀刮刀142b。刮刀142b自貯存部142a之開口上端部向凹版輥141突出設置。刮刀142b之材質並無特別限定，可為金屬，亦可為樹脂，例如可製成由不鏽鋼所構成者。

刮刀142b之前端部壓接於凹版輥141之外周面。刮刀142b之前端部將貯存部142a之輥旋轉方向之下游側密封。刮刀142b藉由凹版輥141之旋轉動作刮取附著於凹版輥141之外周面之多餘之多元醇組成物（Y）並進行計量。

【0111】 腔室142為板狀密封板142c。密封板142c為樹脂製。密封板142c自貯存部142a之開口下端部向凹版輥141突出設置。

密封板142c之前端部壓接於凹版輥141之外周面。密封板142c之前端部將貯存部142a之輥旋轉方向之上游側密封。

【0112】 腔室142具備樹脂製側板142d。側板142d分別安裝於腔室142之兩側面即凹版輥141之旋轉軸方向之兩端部。

如圖4所示，側板142d之凹版輥141側之側面為沿凹版輥141之形狀之圓弧形狀，壓接於凹版輥141。

【0113】 壓印滾筒143如圖4所示，將第二膜W2夾持於其與凹版輥141之間，並搬送第二膜W2。壓印滾筒143使第二膜W2壓接於凹版輥141，而將塗佈於凹版輥141之外周面之多元醇組成物（Y）轉印至第二膜W2。

【0114】 塗敷液容器144為貯存多元醇組成物（Y）之容器。如圖4所示，塗敷液容器144經由配管連接於使多元醇組成物（Y）流入至腔室142之泵145。

又，塗敷液容器144經由配管與腔室142連接。藉此，將自腔室142之貯存部142a中溢出之多元醇組成物（Y）回收至塗敷液容器144中。

【0115】 泵145經由配管連接於塗敷液容器144及腔室142。泵145將塗敷液容器144中所貯存之多元醇組成物（Y）供給至腔室142之貯存部142a。泵145例如可使用正弦泵。

【0116】 溫度調節機146調整塗敷液容器144中所貯存之多元醇組成物（Y）之溫度。藉此，將多元醇組成物（Y）之溫度保持一定，穩定多元醇組成物（Y）之黏度。溫度調節機146例如為利用加熱器加熱作為熱介質之水，並使其在塗敷液容器144中所貯存之多元醇組成物（Y）之周圍循環之水用調溫機。

【0117】 貼合裝置15如圖2所示具備貼合部151及捲繞部152。

貼合部151將由聚異氰酸酯塗敷部12送出之第一膜W1中之聚異氰酸酯組成物（X）之塗敷面與由多元醇塗敷部14送出之第二膜W2中之多元醇組成物（Y）之塗敷面貼合。捲繞部152捲繞藉由貼合部151所貼合之積層膜11a。

【0118】 貼合部151如圖2所示具有一對層壓輥R1、R2。層壓輥R1、R2隔著第一膜W1及第二膜W2而接合，並搬送第一膜W1及第二膜W2。藉由未圖示之溫度調節部，將2個層壓輥R1、R2之外周面之溫度保持一定。藉此，穩定二液硬化型接著劑之硬化。

【0119】 貼合部151如圖2所示，使第一膜W1及第二膜W2通過對向配置之2個層壓輥R1、R2間，使由聚異氰酸酯塗敷部12送出之第一膜W1之塗敷面與由多元醇塗敷部14送出之第二膜W2之塗敷面接觸並貼合。於貼合部151中，藉由將塗佈於第一膜W1之聚異氰酸酯組成物（X）與塗佈於第二膜W2之多元醇組成物（Y）加以混合，開始二液硬化型接著劑之硬化，將第一膜W1與第二膜W2貼合並固定。

【0120】 捲繞部152捲繞於貼合部151中將第一膜W1與第二膜W2貼合而

形成之積層膜11a。

【0121】 [積層膜之製造方法]

繼而，作為本實施方式之積層膜之製造方法，列舉使用圖2～圖4所示之積層膜之製造裝置1，並使用上述本實施方式之二液硬化型接著劑，製造圖1所示之積層膜11a之情況為例進行說明。

本實施方式之積層膜11a之製造方法具有二液分別塗佈步驟及接著劑層形成步驟。於本實施方式中，連續進行二液分別塗佈步驟及接著劑層形成步驟。

【0122】 （二液分別塗佈步驟）

二液分別塗佈步驟由第一塗佈步驟及第二塗佈步驟構成，該第一塗佈步驟將含有聚異氰酸酯（A）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜W1，該第二塗佈步驟將含有多元醇（B）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜W2。於本實施方式，同時進行第一塗佈步驟及第二塗佈步驟。

【0123】 「第一塗佈步驟」

對使用圖2～圖4所示之積層膜之製造裝置1進行第一塗佈步驟之方法進行說明。

首先，自第1捲出部11將第一膜W1自送出至聚異氰酸酯塗敷部12。於聚異氰酸酯塗敷部12中，使各輥向圖3中箭頭所示之方向旋轉。藉此，將儲液部120中所貯存之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於刮刀輥122之表面。

【0124】 於本實施方式中，較佳為藉由未圖示之溫度調節部，將儲液部120中所貯存之聚異氰酸酯組成物（X）之溫度設為25℃～80℃，更佳為設為25℃～40℃。

於本實施方式中，聚異氰酸酯組成物（X）之剪切黏度較佳為於40℃為5000 mPa·s以下，更佳為4000 mPa·s以下。

【0125】 塗佈於刮刀輥122之聚異氰酸酯組成物（X）依次轉印至計量輥123、塗佈輥124。聚異氰酸酯塗敷部12之各輥設定為轉速依次增大。藉此，聚異氰酸酯組成物（X）之塗膜厚度逐漸減小，利用塗佈輥124調整為特定塗膜厚度（塗佈量）。

【0126】 轉印至塗佈輥124之聚異氰酸酯組成物（X）轉印至在塗佈輥124與支承輥125之間搬送之第一膜W1。藉此，向第一膜W1塗佈聚異氰酸酯組成物（X）。

於本實施方式中，塗佈於第一膜W1之聚異氰酸酯組成物（X）之塗佈量較佳為0.5～3.0 g/m^2，更佳為0.5～2.0 g/m^2。

於聚異氰酸酯塗敷部12中，塗佈有聚異氰酸酯組成物（X）之第一膜W1被送出至貼合裝置15。

【0127】 「第二塗佈步驟」

繼而，對使用圖2～圖4所示之積層膜之製造裝置1進行第二塗佈步驟之方法進行說明。

首先，自第2捲出部13將第二膜W2送出至多元醇塗敷部14。於多元醇塗敷部14中，使凹版輥141及壓印滾筒143向圖4中箭頭所示之方向旋轉。藉由凹版輥141之旋轉動作，經由凹版輥141之表面，將腔室142內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜W2。

【0128】 於本實施方式中，塗佈於第二膜W2之多元醇組成物（Y）之塗佈量較佳為0.5～3.0 g/m^2，更佳為0.5～2.0 g/m^2。

【0129】 於本實施方式中，較佳為藉由溫度調節機146，將塗敷液容器144中所貯存之多元醇組成物（Y）之溫度設為25℃～80℃，更佳為設為25℃～40℃。

於本實施方式中，多元醇組成物（Y）之黏度被設為適於凹版塗敷機之黏度。

【0130】 凹版輥141之旋轉方向可為與第二膜W2之搬送方向相同之方向

即為正向旋轉，亦可為與第二膜W2之搬送方向相反之方向即為逆向旋轉。於本實施方式中，如圖4所示，凹版輥141一面向與第二膜W2之搬送方向相反之方向旋轉，一面將多元醇組成物（Y）轉印至第二膜W2。藉此，可使塗佈於第二膜W2之多元醇組成物（Y）之外觀為無縱紋、輥紋理等之良好之外觀。

於多元醇塗敷部14中，塗佈有多元醇組成物（Y）之第二膜W2被送出至貼合裝置15。

【0131】 （接著劑層形成步驟）

於接著劑層形成步驟中，藉由將第一膜W1與第二膜W2積層，使第一膜W1上所塗佈之聚異氰酸酯組成物（X）與第二膜上所塗佈之多元醇組成物（Y）接觸，進行硬化反應。

【0132】 於貼合裝置15之貼合部151中，如圖2所示，於第一膜W1與第二膜W2接觸之狀態，夾持於對向配置之2個層壓輥R1、R2，通過2個層壓輥R1、R2間。並且，藉由來自2個層壓輥R1、R2之壓力，將第一膜W1與第二膜W2貼合。

【0133】 於本實施方式中，較佳為將2個層壓輥R1、R2之外周面之溫度設為40℃～80℃，更佳為設為40℃～60℃。

自2個層壓輥R1、R2施加至第一膜W1及第二膜W2之壓力例如可設為3～300 kg/cm^2。

於本實施方式中，藉由夾持於2個層壓輥R1、R2，而使由聚異氰酸酯塗敷部12送出之第一膜W1之塗敷面與由多元醇塗敷部14送出之第二膜W2之塗敷面接觸。結果，將塗佈於第一膜W1之聚異氰酸酯組成物（X）及塗佈於第二膜W2之多元醇組成物（Y）加以混合，開始二液硬化型接著劑之硬化。

【0134】 藉由使二液硬化型接著劑硬化，可獲得於第一膜W1與第二膜W2之間具有接著劑層10之積層膜11a。

藉由利用貼合部151將第一膜W1與第二膜W2貼合而製作之積層膜11a被搬

送至捲繞部152。搬送至捲繞部152之積層膜11a捲繞於捲繞部152。

【0135】 於本實施方式之積層膜11a之製造方法中，例如可將製造積層膜11a時之膜搬送速度(捲繞部152中之積層膜11a之捲繞速度)設為30～300 m/min，較佳為設為100～250 m/min。若膜搬送速度為30 m/min以上，則可高效率地製造積層膜。若膜搬送速度超過300 m/min，則有可能引起塗敷缺陷、搬送本身之缺陷、貼合時之缺陷等。因此，膜搬送速度較佳為設為300 m/min以下。

【0136】 藉由本實施方式之製造方法所獲得之積層膜11a於貼合部151中將第一膜W1與第二膜W2貼合，捲繞於捲繞部152後，視需要於常溫或加熱下保存3～48小時，進行老化。有時藉由進行老化，使二液硬化型接著劑充分硬化，表現出作為接著劑層10之實用物性。

【0137】 本實施方式之積層膜11a之製造裝置1具有：聚異氰酸酯塗敷部12，其將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜W1；多元醇塗敷部14，其將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜W2；及貼合裝置15，其將第一膜W1之聚異氰酸酯組成物（X）之塗敷面與第二膜W2之多元醇組成物（Y）之塗敷面貼合。因此，本實施方式之積層膜11a之製造裝置1可適宜地用於使用本實施方式之二液硬化型接著劑，藉由具有二液分別塗佈步驟之本實施方式之製造方法製造積層膜11a之情況。

【0138】 於本實施方式之積層膜11a之製造裝置1中，多元醇塗敷部14可具備多元醇組成物（Y）之黏度等之選擇範圍大之凹版塗佈機，亦可具備輥式塗佈機。於選擇凹版塗佈機作為多元醇塗敷部14中之多元醇組成物（Y）之塗佈裝置之情形時，即便於多元醇組成物（Y）之黏度較低，輥式塗佈機會產生滴液等缺陷之情形時，亦不會產生滴液，可提昇塗佈品質而製造高品質之積層膜11a。又，藉由使用凹版塗佈機，可簡化多元醇塗敷部14之構成，可使積層膜11a之製造裝置小型化。

【0139】 於本實施方式之積層膜11a之製造裝置1中，將黏度相對較高之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜W1之聚異氰酸酯塗敷部12使用輥式塗佈機。藉由使用輥式塗佈機，即便於聚異氰酸酯組成物（X）之黏度相對較高之情形時，亦可進行塗佈，聚異氰酸酯組成物（X）之材料之選擇範圍擴大。

【0140】 本實施方式之積層膜11a之製造方法具有：二液分別塗佈步驟，其由第一塗佈步驟及第二塗佈步驟構成，該第一塗佈步驟將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜W1，該第二塗佈步驟將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜W2；及接著劑層形成步驟，其藉由將第一膜W1與第二膜W2積層，而使第一膜W1上所塗佈之聚異氰酸酯組成物（X）與第二膜W2上所塗佈之多元醇組成物（Y）接觸，進行硬化反應。

【0141】 本實施方式之積層膜11a之製造方法由於具有二液分別塗佈步驟，故而不需要將聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）加以混合之步驟。因此，與具有將聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）加以混合之步驟之情況相比，作業性優異。又，由於不將聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）加以混合，故而可不受二液硬化型接著劑之適用期限制而使用硬化較快之本實施方式之二液硬化型接著劑。

【0142】 於本實施方式之積層膜11a之製造方法中，在第一塗佈步驟中，將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜，在第二塗佈步驟中，將特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜W2。因此，根據本實施方式之積層膜11a之製造方法，可使用本實施方式之二液硬化型接著劑，製造可藉由熱密封而獲得優異之接合強度之本實施方式之積層膜11a。

【0143】 於上述實施方式中，使用輥式塗佈機作為聚異氰酸酯塗敷部12，

於聚異氰酸酯組成物（X）之黏度較低之情形時等，亦可使用凹版塗佈機作為聚異氰酸酯塗敷部12。

又，於上述實施方式中，使用凹版塗佈機作為多元醇塗敷部14，於可塗佈多元醇組成物（Y）之情形時，亦可使用輥式塗佈機作為多元醇塗敷部14。

【0144】 又，於上述實施方式之積層膜11a之製造裝置1中之多元醇塗敷部14中，藉由溫度調節機146調節了貯存於塗敷液容器144之多元醇組成物（Y）之溫度，進而可調節腔室142之貯存部142a中所貯存之多元醇組成物（Y）之溫度及/或凹版輥141之溫度。藉此，可進一步穩定塗敷時之多元醇組成物（Y）之黏度，可更進一步提昇塗佈品質及積層膜11a之品質。

【0145】 於本實施方式中，列舉使用積層膜11a之製造裝置1，藉由具有二液分別塗佈步驟之製造方法，製造積層膜11a之情況為例進行說明，該積層膜11a之製造裝置1具有將聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜W1之聚異氰酸酯塗敷部12、將多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜W2之多元醇塗敷部14、及將第一膜W1與第二膜W2貼合之貼合裝置15，積層膜11a例如可使用以下所示之製造裝置並藉由具有二液混合塗佈步驟之製造方法來製造。

【0146】 圖5係用於說明本實施方式之積層膜之製造所使用之製造裝置之其他例的前視圖。

圖5所示之積層膜之製造裝置1A係使用上述本實施方式之二液硬化型接著劑，將由輥捲出之第一膜W1與由輥捲出之第二膜W2貼合，於第一膜W1與第二膜W2之間形成接著劑層10，製造捲繞為卷狀之上述本實施方式之積層膜11a之裝置。

【0147】 圖5所示之積層膜之製造裝置1A如圖5所示，具備第1捲出部11、混合液塗敷部12A、第2捲出部13及貼合裝置15。

圖5所示之積層膜之製造裝置1A與圖2所示之積層膜之製造裝置1不同之處

僅在於設置混合液塗敷部12A代替聚異氰酸酯塗敷部12，及沒有圖2所示之積層膜之製造裝置1中之多元醇塗敷部14。

於圖5所示之積層膜之製造裝置1A中，對與圖2之積層膜之製造裝置1相同之構件標註相同之符號，省略說明。

【0148】 圖5所示之積層膜之製造裝置1A中之混合液塗敷部12A與圖2所示之積層膜之製造裝置1之聚異氰酸酯塗敷部12不同之處在於向由第1捲出部11送出之第一膜W1塗佈本實施方式之二液硬化型接著劑之聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之混合液。

於圖5所示之積層膜之製造裝置1A設置有將二液硬化型接著劑之聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）加以混合之未圖示之混合裝置。又，於圖5所示之積層膜之製造裝置1A中具備經由配管連接於混合裝置之未圖示之混合液供給部代替圖2所示之積層膜之製造裝置1之聚異氰酸酯供給部。

【0149】 使用圖5所示之積層膜之製造裝置1A製造本實施方式之積層膜11a之方法例如可使用以下所示之製造方法。

首先，由第1捲出部11將第一膜W1送出至混合液塗敷部12A。於混合液塗敷部12A中，使各輥向圖3中箭頭所示之方向旋轉。藉此，將儲液部120中所貯存之聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之混合液塗佈於刮刀輥122之表面。

【0150】 於本實施方式中，較佳為藉由未圖示之溫度調節部，將儲液部120中所貯存之混合液之溫度設為25℃～80℃，更佳為設為25℃～40℃。

於本實施方式中，混合液之剪切黏度較佳為於40℃為2000 mPa·s以下，更佳為1800 mPa·s以下。

於本實施方式中，在混合裝置中，藉由將多元醇組成物（Y）及聚異氰酸酯組成物（X）加以混合，而開始二液硬化型接著劑之硬化。

【0151】 塗佈於刮刀輥122之混合液依次轉印至計量輥123、塗佈輥124。

轉印至塗佈輥124之混合液轉印至在塗佈輥124與支承輥125之間搬送之第一膜W1。藉此，向第一膜W1塗佈混合液。

於本實施方式中，塗佈於第一膜W1之混合液之塗佈量較佳為0.5～3.0 g/m^2，更佳為0.5～2.0 g/m^2。

於混合液塗敷部12A中，塗佈有混合液之第一膜W1如圖5所示被送出至貼合裝置15。

【0152】 又，如圖5所示，由第2捲出部13送出第二膜W2，送出至貼合裝置15。

於貼合裝置15之貼合部151中，如圖5所示，於第一膜W1之塗佈有混合液之面與第二膜W2接觸之狀態，夾持於對向配置之2個層壓輥R1、R2，通過2個層壓輥R1、R2間。並且，藉由來自2個層壓輥R1、R2之壓力，將第一膜W1與第二膜W2貼合。

【0153】 於本實施方式中，較佳為將2個層壓輥R1、R2之外周面之溫度設為40℃～80℃，更佳為設為40℃～60℃。

自2個層壓輥R1、R2施加至第一膜W1及第二膜W2之壓力例如可設為3～300 kg/cm^2。

【0154】 藉由使二液硬化型接著劑硬化，可獲得於第一膜W1與第二膜W2之間具有接著劑層10之積層膜11a。

藉由利用貼合部151將第一膜W1與第二膜W2貼合而製作之積層膜11a被搬送至捲繞部152。搬送至捲繞部152之積層膜11a捲繞於捲繞部152。

【0155】 於本實施方式之積層膜11a之製造方法中，例如可將製造積層膜11a時之膜搬送速度（捲繞部152中之積層膜11a之捲繞速度）設為30～300 m/min，較佳為設為100～250 m/min。若膜搬送速度為30 m/min以上，則可高效率地製造積層膜。若膜搬送速度超過300 m/min，則有可能引起塗敷缺陷、搬送本身之缺

陷、貼合時之缺陷等。因此，膜搬送速度較佳為設為300 m/min以下。

【0156】 於使用圖5所示之積層膜之製造裝置1A製造積層膜11a之方法中，亦使用聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內之二液硬化型接著劑，將第一膜W1與第二膜W2貼合。因此，可製造可藉由熱密封而獲得優異之接合強度之本實施方式之積層膜11a。

【0157】 於上述實施方式中，列舉使用包括僅將多元醇組成物（Y）塗佈於膜上之步驟之具有二液分別塗佈步驟之製造方法作為具有二液分別塗佈步驟之製造方法，製造積層膜11a之情況為例進行說明，具有二液分別塗佈步驟之製造方法例如可使用以下所示之方法（1）或方法（2）。

【0158】 （1）於第一塗佈步驟中，將聚異氰酸酯組成物與多元醇組成物之混合液塗佈於第一膜上，於第二塗佈步驟中，將含有硬化促進劑之溶液塗佈於第二膜。

（2）於第一塗佈步驟中，將多元醇組成物之一部分與聚異氰酸酯組成物之混合液塗佈於第一膜上，於第二塗佈步驟中，將含有多元醇組成物之剩餘部分及硬化促進劑之溶液塗佈於第二膜。

[實施例]

【0159】 以下，藉由實施例進一步對本發明進行具體說明。再者，本發明並不僅限於以下實施例。於以下實施例中，只要不特別說明，「份」、「%」為質量基準。

【0160】 （聚異氰酸酯組成物（X-1））

[聚異氰酸酯（A）之製造]

向具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管之燒瓶中添加41.9份之4,4'-MDI、13.0份之2,4'-MDI及0.1份之苯二甲基二異氰酸酯，並放入至反應容器內，於氮氣下進行攪拌，加熱至60℃。進而向燒瓶中分數次滴加20.0份之數量平均分子量400之

二官能之聚丙二醇（以下，簡稱為「PPG」）及25.0份之數量平均分子量2000之二官能PPG，於80℃下攪拌5～6小時而使其進行胺酯化反應，藉此，獲得由聚異氰酸酯（A）所構成之聚異氰酸酯組成物（X-1）。

【0161】 對於聚異氰酸酯（A），藉由使用二正丁胺之滴定法，測定異氰酸酯含有率。結果為14質量%。

又，對於聚異氰酸酯（A），測定於40℃之熔融黏度。結果為1500 mPa.s。

【0162】 （聚異氰酸酯組成物（X-2）～（X-4））

作為聚異氰酸酯組成物（X-2）～（X-4），準備以下所示者。

X-2：2K-SF-220A（DIC股份有限公司製造）

X-3：2K-SF-700A（DIC股份有限公司製造）

X-4：Takenate 500，異氰酸酯含有率為44.7質量%（三井化學股份有限公司製造）

【0163】 對於聚異氰酸酯組成物（X-2）～（X-4），藉由使用二正丁胺之滴定法，測定異氰酸酯含有率。將其結果與聚異氰酸酯組成物（X-1）之結果（聚異氰酸酯（A）之異氰酸酯含有率）一同以官能基量示於表3及表4。

【0164】 （多元醇組成物（Y-1））

向具備攪拌機、溫度計、氮氣導入管之燒瓶中添加70份之作為多元醇之蓖麻油、15.8份之多元醇D-1000、6.6份之多元醇EXCENOL430、6.6份之多元胺EC310、及作為觸媒之1.0份之ε-己內醯胺，於氮氣下加熱至80℃，並進行攪拌。確認溶液變得均勻，獲得含有多元醇之多元醇組成物（Y-1）。

【0165】 對於多元醇組成物（Y-1）所使用之材料，測定羥值。羥值意指相當於1g試樣之羥基之氫氧化鉀之毫克數。羥值之測定方法並無特別限制，可使用公知之方法算出。於本實施例中，依據JIS-K0070之羥值測定方法，測定羥值。

對於多元醇組成物（Y-1）所使用之材料，測定胺值。胺值意指相對於中和

1g試樣所需之HCl量為當量之KOH之毫克數。胺值之測定方法並無特別限制，可使用公知之方法算出。於本實施例中，依據ASTM D2073之胺值標準試驗方法進行測定。

並且，求出多元醇組成物（Y-1）中所含之羥值及胺值之合計。結果為179.2 mgKOH/g。

【0166】 （多元醇組成物（Y-2）～（Y-4））

以表1所示之比率使用表1中所記載之多元醇（B）、多元胺（C）及添加劑，除此以外，以與多元醇組成物（Y-1）相同之方式獲得多元醇組成物（Y-2）～（Y-4）。

對於多元醇組成物（Y-2）～（Y-4），以與多元醇組成物（Y-1）相同之方式，測定羥值及胺值，求出其合計。將該結果一併示於表1。

【0167】 [表1]

		羥值＋胺值	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4
多元醇（B）（質量份）	蓖麻油	160	70.0	70.0	70.0	70.0
	D-1000	112	15.8	20.7	16.75	15.5
	EXCENOL430	400	6.6		6.6	7.5
	EDP300	750		4.4		
多元胺（C）（質量份）	EC310	350	6.6	4.4	6.6	6.8
添加劑（質量份）	ε-己內醯胺	0	1.0	0.5		
	DBTDL	0			0.05	
	Bi-Zn	0				0.2
合計		0	100.0	100.0	100.0	100.0
羥值＋胺值之合計（mg/KOH）			179.2	183.6	180.3	183.2

【0168】 表1中之簡稱如下所示。

「多元醇（B）」

蓖麻油：純化蓖麻油（伊藤製油股份有限公司製造，羥值為160 mgKOH/g，40℃熔融剪切黏度為250 mPa·s）

D-1000：二官能聚丙二醇（三井化學多元胺酯股份有限公司製造，數量平均

分子量約為1,000，羥值為112 mgKOH/g，40℃熔融剪切黏度為150 mPa·s）Actcall D-1000

EXCENOL430：聚丙二醇（AGC股份有限公司製造，官能基為3，數量平均分子量約為430，羥值為400 mgKOH/g，25℃熔融剪切黏度為350 mPa·s）

EDP-300：N,N,N',N'-四(2-羥基丙基)乙二胺（ADEKA股份有限公司製造）

【0169】 「多元胺（C）」

EC310：聚氧丙烯多元胺（BASF公司製造）BaxxdurEC310

「觸媒」

ε-己內醯胺：2-氧代六亞甲基亞胺（關東化學股份有限公司製造）

DBTDL：二月桂酸二丁基錫（日東化成股份有限公司製造）Neostann U-100

Bi-Zn：新癸酸鉍與新癸酸鋅之混合觸媒（The Shepherd Chemical Company製造）Bicat8108/Z混合

【0170】 （多元醇組成物（Y-5）～（Y-7））

作為多元醇組成物（Y-5）～（Y-7），準備以下所示者。

Y-5：HA-234B，羥值為90 mgKOH/g（DIC股份有限公司製造）

Y-6：HA-700B，羥值為120 mgKOH/g（DIC股份有限公司製造）

Y-7：D-1000（二官能聚丙二醇，三井化學多元胺酯股份有限公司製造，數量平均分子量約為1,000，羥值為112 mgKOH/g，40℃熔融剪切黏度為150 mPa·s）

【0171】 對於聚異氰酸酯組成物（X-1）～（X-4）、多元醇組成物（Y-1）～（Y-7），分別藉由以下所示之方法，測定於伸長速度4000 s^{-1}之拉伸黏度及於剪切速度4000 s^{-1}之剪切黏度，求出作為其比（拉伸黏度/剪切黏度）之特如吞比。

【0172】 拉伸黏度依據JIS-7199（ISO 11443、ASTM D3835）中所記載之毛細管流變儀評價方法測得。

具體而言，使用雙毛細管型裝置（Gottfert公司製造之RHEOGRAPH20）。對於聚異氰酸酯組成物（X-4）及多元醇組成物（Y-1），組合使用長度30 mm、直徑0.3 mm之毛細管模具與長度0.25 mm、直徑0.3 mm之毛細管模具。對於聚異氰酸酯組成物（X-1）～（X-3）及多元醇組成物（Y-2）～（Y-7），組合使用長度10 mm、直徑0.5 mm之毛細管模具與長度0.25 mm、直徑0.5 mm之毛細管模具。

【0173】 繼而，根據於溫度40℃、剪切速度1000～300000 s^{-1}測得之表觀剪切黏度（壓力），使用白哥利修正去除壓力損失，獲得真正剪切黏度。根據所獲得之真正剪切黏度及壓力損失，使用Cogswell公式求出與伸長速度對應之拉伸黏度。

將於伸長速度4000 s^{-1}之拉伸黏度、於剪切速度4000 s^{-1}之剪切黏度及特如吞比之值示於表2及表3。

【0174】 [表2]

	X-1	X-2	X-3	X-4
拉伸黏度（Pa·s）	8.75	8.35	29.2	0.080
剪切黏度（Pa·s）	1.71	1.53	3.7	0.025
特如吞比	5.1	5.5	7.9	3.2

【0175】 [表3]

	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7
拉伸黏度（Pa·s）	0.47	0.74	0.88	0.52	3.55	14.0	0.50
剪切黏度（Pa·s）	0.094	0.165	0.132	0.123	0.55	3.51	0.15
特如吞比	5.0	4.5	6.7	4.2	6.5	4.0	3.3

【0176】 「實施例1～實施例6、比較例1～比較例3」

以表4所示之比率（質量比）使用聚異氰酸酯組成物（X-1）～（X-4）及多元醇組成物（Y-1）～（Y-7），藉由以下所示之方法，使用圖2～圖4所示之製造裝置，分別製作實施例1～實施例6、比較例1～比較例3之積層膜，藉由以下所示之方法，評價熱密封性。

【0177】 向厚度15 μm之電暈處理聚醯胺膜（第一膜）塗佈聚異氰酸酯（X-1）～（X-4）之任一者（第一塗佈步驟）。第一塗佈步驟將貯存於塗敷液容器之

聚異氰酸酯組成物（X-1）～（X-4）之溫度設為40℃而進行。

與第一塗佈步驟同時地，向厚度60 μm之直鏈低密度聚乙烯（LLDPE）膜（第二膜）塗佈多元醇組成物（Y-1）～（Y-7）之任一者（第二塗佈步驟）。

第一塗佈步驟及第二塗佈步驟以聚異氰酸酯（X-1）～（X-4）及多元醇組成物（Y-1）～（Y-7）之塗佈量之合計成為2.0 g/m^{2}之方式進行。

【0178】 並且，於第一塗佈步驟及第二塗佈步驟後，進行接著劑層形成步驟。接著劑層形成步驟藉由下述方式進行：藉由將第一膜與第二膜積層，而使第一膜上所塗佈之聚異氰酸酯（X-1）～（X-4）之任一者與第二膜上所塗佈之多元醇組成物（Y-1）～（Y-7）之任一者接觸，進行硬化反應。

【0179】 聚異氰酸酯組成物（X-1）～（X-4）與多元醇組成物（Y-1）～（Y-4）之比率設為聚異氰酸酯組成物（X-1）～（X-4）中之聚異氰酸酯（A）所具有之異氰酸酯基與多元醇組成物（Y-1）～（Y-7）中之羥基與胺基之合計的莫耳比[異氰酸酯基/（羥基＋胺基）]為1.4～1.6之範圍。表4中以NCO過剩率之形式記載上述莫耳比。

又，表4中所記載之聚異氰酸酯組成物之官能基量為聚異氰酸酯組成物之異氰酸酯含有率（%）。表4中所記載之多元醇組成物之官能基量為多元醇組成物之羥值與胺值之合計（mgKOH/g）。

【0180】 [表4]

		官能基量	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
聚異氰酸酯組成物（質量份）	X-1	14.0	100	100	100	100					
	X-2	14.0					100				
	X-3	21.0						100		100	
	X-4	44.7							100		100
多元醇組成物（質量份）	Y-1	179.2	70			220			220		
	Y-2	183.6		70							
	Y-3	180.3			70						
	Y-4	183.2				70					
	Y-5	90.0					140				
	Y-6	120.0						150			
	Y-7	112.0								160	350
NCO 過剩率			1.49	1.45	1.48	1.46	1.48	1.56	1.51	1.56	1.52
聚異氰酸酯組成物之特如吞比			5.1	5.1	5.1	5.1	5.5	7.9	3.2	7.9	3.2
多元醇組成物之特如吞比			5.0	4.5	6.7	4.2	6.5	4.0	5.0	3.3	3.3
熱密封強度（N/15 mm）			5	5	5	5	5	4	1	1	1

【0181】 對於如此獲得之實施例1～實施例6、比較例1～比較例3之積層膜，分別於溫度40℃進行48小時老化。

其後，自積層膜切割出2片長度200 mm、寬度15 mm之試驗片，使直鏈低密度聚乙烯（LLDPE）膜側之面相對向而積層。對於所積層之2片試驗片，自外側（聚醯胺膜）起使用寬度1 cm之熱密封棒於溫度180℃、壓力0.1 bar之條件進行1秒加熱加压，進行熱密封（熔融接著）。以經熱密封之部分之長度成為15 mm之方式切割經熱密封之試驗片，於300 mm/min之速度剝離，測定熱密封強度。

【0182】 「基準」

關於熱密封強度，藉由下述基準以5個階段評價熱密封部斷裂之最大負載，將4以上設為合格。將熱密封強度之評價結果示於表4。

5：50 N/15 mm以上

4：40 N/15 mm～49 N/15 mm

3：30 N/15 mm～39 N/15 mm

2：20 N/15 mm～29 N/15 mm

1：0～19 N/15 mm

【0183】 如表4所示，關於聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內之實施例1～6，於剝離試驗中，於50 N/15 mm以上不產生邊緣破裂、膜斷裂等。結果，實施例1～5之熱密封強度之評價為「5」，實施例6之熱密封強度之評價為「4」，獲得良好之熱密封性。

【0184】 另一方面，如表4所示，於聚異氰酸酯組成物（X）之特如吞比未達4.0之比較例1中，在剝離試驗中，於19 N/15 mm以下產生三角剝離。結果，熱密封強度之評價為「1」，熱密封性不充分。又，多元醇組成物（Y）之特如吞比未達4.0之比較例2、聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比未達4.0之比較例3與比較例1相同地，於19 N/15 mm以下產生三角剝離。結果，熱

密封強度之評價為「1」，熱密封性不充分。於比較例1～3中，認為由於接著劑層之柔軟性不足，無法追隨第一膜及第二膜之延伸，故而因三角剝離而產生斷裂。

【0185】 由該等結果可確認，使用聚異氰酸酯組成物（X）及多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內之二液硬化型接著劑形成有接著劑層之積層膜之熱密封性良好。

【符號說明】

【0186】

1:積層膜之製造裝置

10:接著劑層

11:第1捲出部

11a:積層膜

12:聚異氰酸酯塗敷部（第一塗敷部）

13:第2捲出部

14:多元醇塗敷部（第二塗敷部）

15:貼合裝置

111:膜安裝部

120:儲液部

121:施料輥

122:刮刀輥

123:計量輥

124:塗佈輥

125:支承輥

126:堰板

131:膜安裝部

141:凹版輥

142:腔室

142a:貯存部

142b:刮刀

142c:密封板

142d:側板

143:壓印滾筒

144:塗敷液容器

145:泵

146:溫度調節機

151:貼合部

152:捲繞部

R1,R2:層壓輥

W1:第一膜

W2:第二膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種積層膜，其於第一膜與第二膜之間具有接著劑層，且

上述接著劑層由利用聚異氰酸酯組成物（X）與多元醇組成物（Y）之硬化反應之二液硬化型接著劑之硬化物構成，

上述聚異氰酸酯組成物（X）含有聚異氰酸酯（A），

上述多元醇組成物（Y）含有多元醇（B）與多元胺（C），

上述多元胺（C）包含於分子內具有2個以上之NH_2基之化合物，

上述聚異氰酸酯組成物（X）及上述多元醇組成物（Y）之特如吞比為4.0～8.0之範圍內。

【請求項2】一種積層膜之製造裝置，其具有：第一塗敷部，其將含有聚異氰酸酯（A）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜；

第二塗敷部，其將含有多元醇（B）與多元胺（C）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜，上述多元胺（C）包含於分子內具有2個以上之NH_2基之化合物；及

貼合裝置，其將上述第一膜之上述聚異氰酸酯組成物（X）之塗敷面與上述第二膜之上述多元醇組成物（Y）之塗敷面貼合。

【請求項3】一種積層膜之製造方法，其具有：二液分別塗佈步驟，其由第一塗佈步驟及第二塗佈步驟構成，該第一塗佈步驟將含有聚異氰酸酯（A）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之聚異氰酸酯組成物（X）塗佈於第一膜，

該第二塗佈步驟將含有多元醇（B）與多元胺（C）且特如吞比為4.0～8.0之範圍內之多元醇組成物（Y）塗佈於第二膜，上述多元胺（C）包含於分子內具有2個以上之NH_2基之化合物；及

接著劑層形成步驟，其藉由將上述第一膜與上述第二膜積層，而使上述第一

膜上所塗佈之上述聚異氰酸酯組成物（X）與上述第二膜上所塗佈之上述多元醇組成物（Y）接觸，進行硬化反應。

【發明圖式】

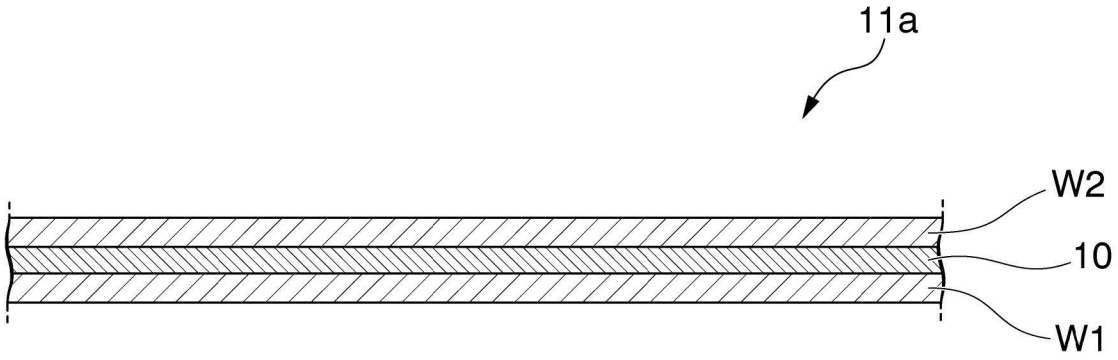

11a
W2
10
W1

圖1

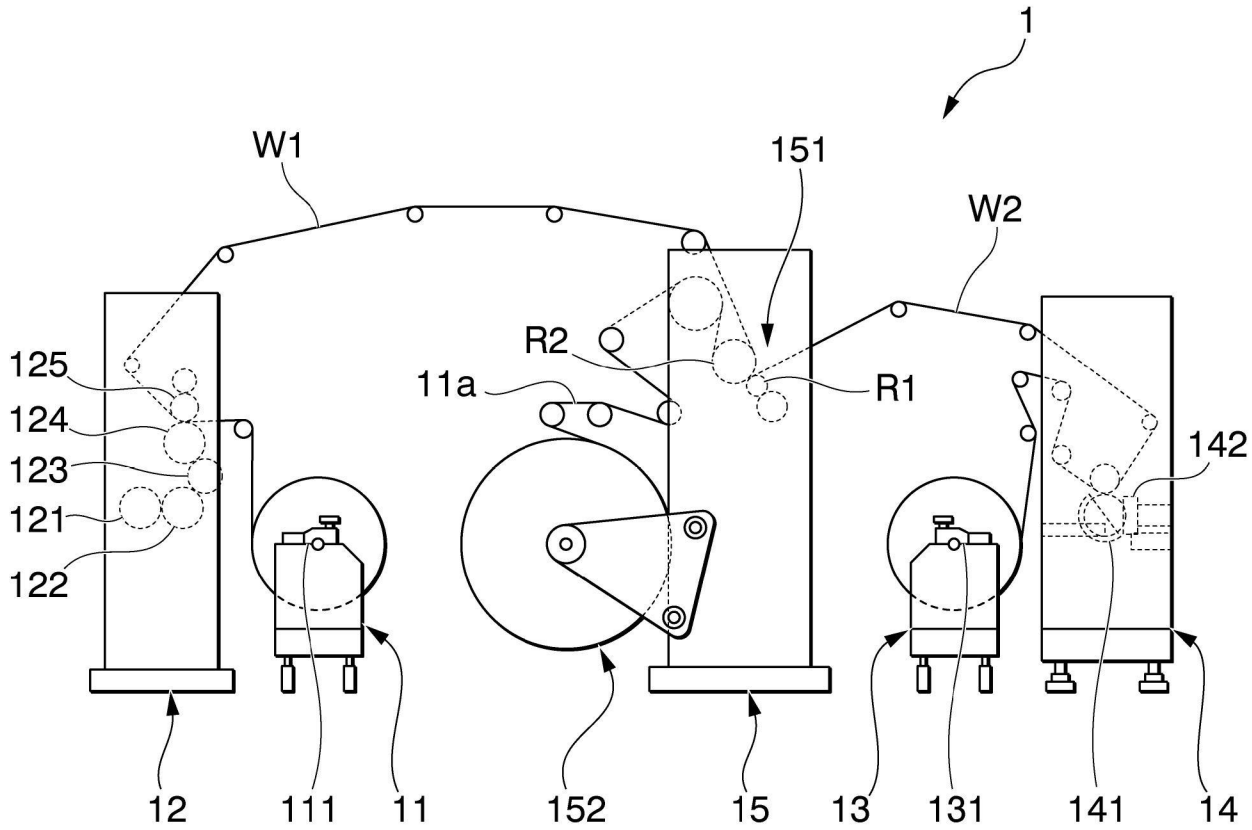

1
W1
151
W2
R2
11a
R1
125
124
123
121
122
142
12
111
11
152
15
13
131
141
14

圖2

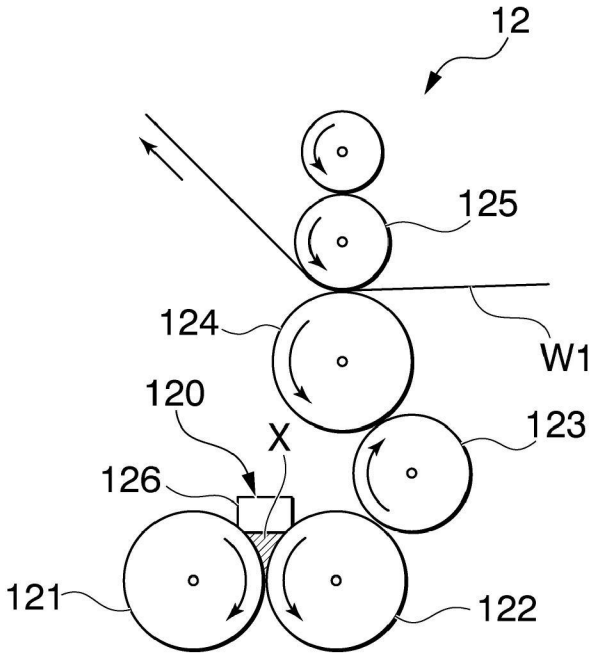

12
125
124
W1
120
X
123
126
121
122

圖3

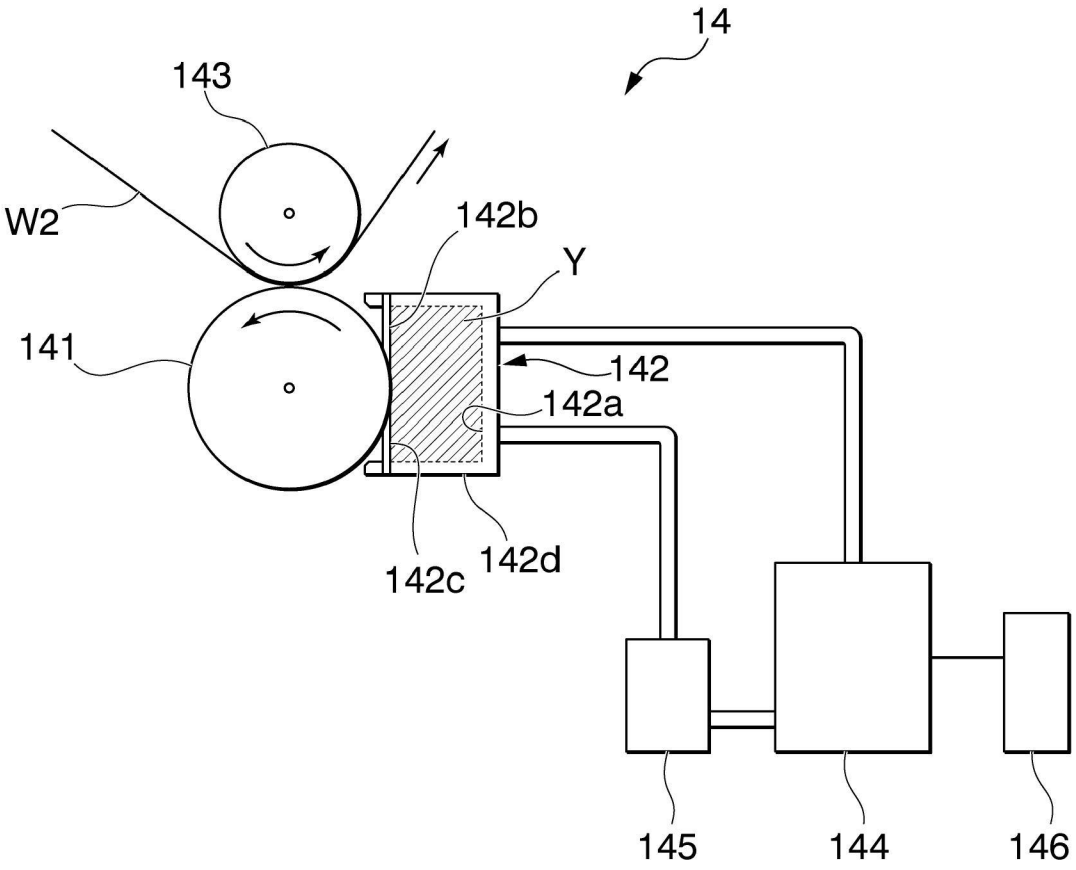

14
143
W2
142b
Y
141
142
142a
142c
142d
145
144
146

圖4

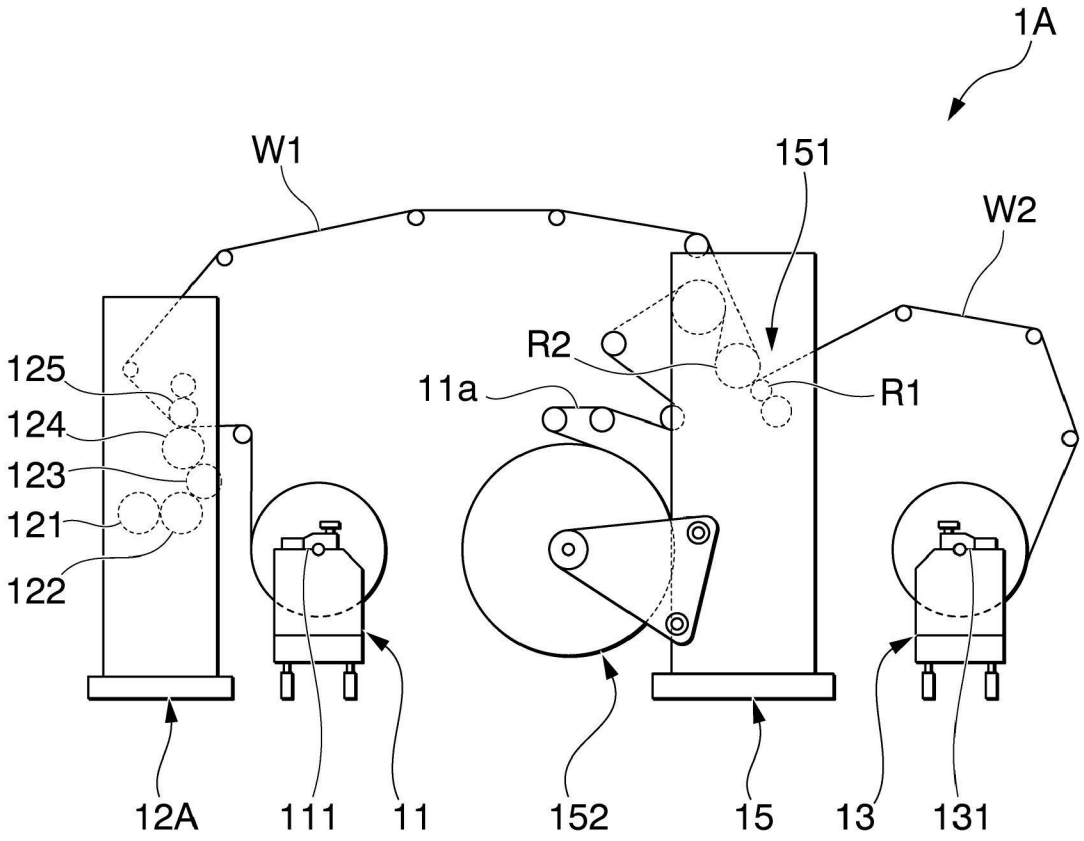


圖5