



(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 201800236 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：106105246

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl.：

*B32B7/12 (2006.01)**C09J175/04 (2006.01)**C08G18/10 (2006.01)**C08G18/72 (2006.01)**C08G18/42 (2006.01)*

(30)優先權：2016/02/19

日本

2016-030406

(71)申請人：三井化學股份有限公司 (日本) MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：中川潤一 NAKAGAWA, JYUNICHI (JP)；今井朗博 IMAI, AKIHIRO (JP)；安藤一博 ANDO, KAZUHIRO (JP)；中川俊彥 NAKAGAWA, TOSHIHIKO (JP)；森田廣一 MORITA, HIROKAZU (JP)；山崎聰 YAMASAKI, SATOSHI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

二液硬化型無溶劑系層合用接著劑及樹脂硬化物

(57)摘要

本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑包含多異氰酸酯成分及多元醇成分，多異氰酸酯成分含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基，且異氰尿酸酯基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 60 莫耳以上且 99 莫耳以下。

發明摘要

※ 申請案號：106105246

※ 申請日：106/02/17

B32B 7/12 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
※ I P C 分類：**C08G 18/42** (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

二液硬化型無溶劑系層合用接著劑及樹脂硬化物

【中文】

本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑包含多異氰酸酯成分及多元醇成分，多異氰酸酯成分含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基，且異氰尿酸酯基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 60 莫耳以上且 99 莫耳以下。

【英文】

【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

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)

二液硬化型無溶劑系層合用接著劑及樹脂硬化物

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種二液硬化型無溶劑系層合用接著劑及樹脂硬化物，詳細而言係關於一種二液硬化型無溶劑系層合用接著劑、及使該二液硬化型無溶劑系層合用接著劑硬化而成之樹脂硬化物。

【先前技術】

【0002】 利用層合用接著劑貼附各種膜而成之複合膜於包裝材料之領域廣泛普及。

【0003】 關於用於複合膜之接著之層合用接著劑，眾所周知有由多異氰酸酯成分與多元醇成分製備之二液硬化型接著劑。

【0004】 作為此種二液硬化型接著劑，例如已知有含有有機溶劑之二液硬化型溶劑系接著劑、不含有機溶劑之二液硬化型無溶劑系接著劑。

【0005】 相對於二液硬化型溶劑系接著劑，二液硬化型無溶劑系接著劑無需乾燥去除有機溶劑之乾燥步驟，因此可削減該乾燥步驟所需要之成本，又，由於可減少有機溶劑之使用，故而就環保之觀點而言，可節約資源，可改善作業環境。

【0006】 作為此種二液硬化型無溶劑系接著劑，例如提出有如下者：多異氰酸酯成分含有使包含芳香脂肪族二異氰酸酯之二異氰酸酯與包含大二醇之二醇反應而獲得之末端為二異氰酸酯基之胺

基甲酸酯預聚物、及六亞甲基二異氰酸酯之衍生物，多元醇成分含有藉由包含大二醇之二醇、具有 3 個以上羥基之交聯性多元醇及二異氰酸酯之反應而獲得之聚胺基甲酸酯多元醇(例如參照專利文獻 1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻 1：日本專利特開 2010-59362 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】 然而，二液硬化型無溶劑系接著劑就加工適應性之觀點而言，較佳為剛調配多異氰酸酯成分與多元醇成分後之黏度較低，又，較佳為塗佈於膜之前之適用期較長，進而就連續塗敷、層合性之觀點而言，要求剛塗佈於膜後便表現出優異之接著力。

【0009】 即，於連續塗敷、層合之情形時，二液硬化型溶劑系接著劑由於含有溶劑，故而固形分黏度相對變高，可增大初期凝聚力，另一方面，二液硬化型無溶劑系接著劑由於不含溶劑，故而必須將固形分黏度抑制得相對較低。

【0010】 如此，於連續塗敷、層合之情形時，當為二液硬化型無溶劑系接著劑時，初期凝聚力相對變小，因此會產生自層合製品(複合膜)之端部呈隧道狀地產生分層(層間剝離)，或捲繞之複合膜之接著面偏離等不良情況，即，存在複合膜之接著強度不足之情況。

【0011】 因此，本發明之目的在於提供一種可改善連續塗敷、層合性之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑、及使該二液硬化型無

溶劑系層合用接著劑硬化而成之樹脂硬化物。

【0012】 即，本發明之目的在於提供一種二液硬化型無溶劑系層合用接著劑及其樹脂硬化物，該二液硬化型無溶劑系層合用接著劑係將多異氰酸酯成分與多元醇成分剛混合後之調配液之黏度較低，適用期較長，因此加工適應性優異，且調配液之塗敷後之接著力迅速提高，連續塗敷、層合性亦優異。

【0013】 又，本發明之目的在於提供一種與專利文獻 1 同樣地顯示出充分之耐內容物性之二液硬化型無溶劑系層合接著劑及其樹脂硬化物。

(解決問題之技術手段)

【0014】 本發明[1]包含一種二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其特徵在於包含多異氰酸酯成分及多元醇成分，上述多異氰酸酯成分含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，上述五亞甲基二異氰酸酯之衍生物含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基，且上述異氰尿酸酯基之含有比例相對於上述異氰尿酸酯基及上述脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 60 莫耳以上且 99 莫耳以下。

【0015】 又，本發明[2]包含如上述[1]記載之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其特徵在於：上述脲基甲酸酯基係由五亞甲基二異氰酸酯及一元醇衍生。

【0016】 又，本發明[3]包含如上述[1]或[2]記載之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其特徵在於：上述異氰尿酸酯基之含有比例相對於上述異氰尿酸酯基及上述脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 90 莫耳以上且 98 莫耳以下。

【0017】 又，本發明[4]包含如上述[1]至[3]中任一項記載之二

液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其特徵在於：上述多異氰酸酯成分含有末端為二異氰酸酯基之預聚物，上述末端為二異氰酸酯基之預聚物係包含芳香脂肪族二異氰酸酯之二異氰酸酯與包含數量平均分子量為 300 以上且 2000 以下之高分子量二醇之二醇的反應產物。

【0018】 又，本發明[5]包含如上述[1]至[4]中任一項記載之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其特徵在於：將上述多異氰酸酯成分與上述多元醇成分混合後於 70℃、2 分鐘後之黏度為 400 mPa·s 以上且 1600 mPa·s 以下。

【0019】 又，本發明[6]包含如上述[1]至[5]中任一項記載之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其特徵在於：將上述多異氰酸酯成分與上述多元醇成分混合後於 70℃、20 分鐘後之黏度為 4000 mPa·s 以下。

【0020】 又，本發明[7]包含一種樹脂硬化物，其特徵在於：其係上述[1]至[6]中任一項記載之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑之硬化物。

(對照先前技術之功效)

【0021】 本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑包含多異氰酸酯成分及多元醇成分，多異氰酸酯成分含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基，且異氰尿酸酯基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 60 莫耳以上且 99 莫耳以下。

【0022】 因此，關於本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，剛調配多異氰酸酯成分與多元醇成分後之黏度較低，又，可將

塗佈於被黏附體之前之適用期維持為較長，並且可提高剛塗佈於被黏附體後表現之接著強度，因此可改善連續塗敷、層合性。

【0023】 又，本發明之樹脂硬化物係由上述二液硬化型無溶劑系層合用接著劑獲得，因此接著強度優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0024】 本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑係依以下二液硬化型無溶劑系接著劑之形式進行準備：其不含有機溶劑及水，且分別單獨地製備多異氰酸酯成分與多元醇成分，並於使用時調配其等。

【0025】 即，本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑包含多異氰酸酯成分與多元醇成分。

【0026】 多異氰酸酯成分實質上不含有機溶劑或水等溶劑，即，固形分實質上為 100%，含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物(五亞甲基二異氰酸酯之衍生物組成物)。再者，所謂實質上不含溶劑係指容許含有例如 0.5 質量%以下之例如觸媒之溶劑或添加劑之溶劑等不可避免之溶劑。

【0027】 藉由含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物作為多異氰酸酯成分，剛塗佈於被黏附體(膜)後便可表現出優異之接著力。

【0028】 作為五亞甲基二異氰酸酯，例如可列舉 1,2-五亞甲基二異氰酸酯、1,3-五亞甲基二異氰酸酯、1,4-五亞甲基二異氰酸酯、1,5-五亞甲基二異氰酸酯、2,3-五亞甲基二異氰酸酯、2,4-五亞甲基二異氰酸酯、或該等之混合物等，較佳可列舉 1,5-五亞甲基二異氰

酸酯。

【0029】 以下，於本發明中，若未特別言及，則五亞甲基二異氰酸酯(以下有時簡稱為 PDI)為 1,5-五亞甲基二異氰酸酯。

【0030】 五亞甲基二異氰酸酯並無特別限定，例如可依據國際公開第 2012/121291 號公報之說明書中之實施例 1 而製造。

【0031】 五亞甲基二異氰酸酯之衍生物含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基。

【0032】 即，於本發明中，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物為五亞甲基二異氰酸酯之衍生物組成物，主要含有五亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯衍生物，又，含有屬於該五亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯衍生物與醇(後述)之反應產物的五亞甲基二異氰酸酯之脲基甲酸酯改質異氰尿酸酯衍生物、及/或屬於(未反應之)五亞甲基二異氰酸酯與醇(後述)之反應產物的五亞甲基二異氰酸酯之脲基甲酸酯衍生物。

【0033】 於五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中，異氰尿酸酯基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 60 莫耳以上，較佳為 80 莫耳以上，更佳為 85 莫耳以上，進而較佳為 90 莫耳以上，尤佳為 95 莫耳以上，且，為 99 莫耳以下，較佳為 98 莫耳以下，更佳為 97 莫耳以下。

【0034】 若異氰尿酸酯基之含有比例為上述範圍內，則可改善連續塗敷、層合性，並且剛塗佈於膜後便可表現出優異之接著力。

【0035】 異氰尿酸酯基之含有比例可依據下述實施例，根據由五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之藉由碳 13 核磁共振(^{13}C -NMR, ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance)法測得之 NMR 圖獲得之脲基甲酸

酯基與異氰尿酸酯基之莫耳比例而算出。

【0036】 於五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中，脲基甲酸酯基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 1 莫耳以上，較佳為 2 莫耳以上，更佳為 3 莫耳以上，且，為 40 莫耳以下，較佳為 20 莫耳以下，更佳為 15 莫耳以下，進而較佳為 10 莫耳以下，尤佳為 5 莫耳以下。

【0037】 若脲基甲酸酯基之含有比例為上述範圍內，則可改善連續塗敷、層合性，並且剛塗佈於膜後便可表現出優異之接著力。

【0038】 異氰尿酸酯基之含有比例可依據下述實施例，根據由五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之藉由 ^{13}C -NMR 法而測得之 NMR 圖獲得之脲基甲酸酯基與異氰尿酸酯基之莫耳比例而算出。

【0039】 又，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物可含有脲二酮基。

【0040】 即，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物組成物除含有上述異氰尿酸酯衍生物與上述脲基甲酸酯改質異氰尿酸酯衍生物及/或上述脲基甲酸酯衍生物以外，亦可任意地含有五亞甲基二異氰酸酯之脲二酮衍生物。

【0041】 於五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中，脲二酮基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳，例如為 10 莫耳以下，較佳為 5.0 莫耳以下，更佳為 3.5 莫耳以下。

【0042】 若脲二酮基之含有比例為上述範圍內，則可延長適用期，可提高作業性。

【0043】 脲二酮基之含有比例可依據下述實施例，根據由五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之藉由 ^{13}C -NMR 法而測得之 NMR 圖獲得之脲二酮基與異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量之莫耳比例而

算出。

【0044】再者，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物存在含有亞胺基嘮二吡二酮基之情況。

【0045】於五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中，亞胺基嘮二吡二酮基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為例如 1.0 莫耳以下，較佳為 0.5 莫耳以下。

【0046】又，亦容許五亞甲基二異氰酸酯之衍生物(衍生物組成物)含有相對於五亞甲基二異氰酸酯之衍生物 100 質量份例如為 1.0 質量份以下、較佳為 0.5 質量份以下之未反應之五亞甲基二異氰酸酯單體。

【0047】製造五亞甲基二異氰酸酯之衍生物時，於五亞甲基二異氰酸酯中導入氮氣等惰性氣體，於成為惰性氣體環境下後進行異氰尿酸酯化反應。

【0048】進行異氰尿酸酯化反應時，只要添加異氰尿酸酯化觸媒進行加熱即可，藉由經由胺基甲酸酯化反應，可容易地形成異氰尿酸酯環，因此較佳為調配醇，首先使五亞甲基二異氰酸酯與醇進行胺基甲酸酯化反應。

【0049】作為醇，例如可列舉一元醇、二元醇等。

【0050】作為一元醇，例如可列舉直鏈狀一元醇、支鏈狀一元醇等。

【0051】作為直鏈狀一元醇，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十一烷醇、正十二烷醇(月桂醇)、正十三烷醇、正十四烷醇、正十五烷醇、正十六烷醇、正十七烷醇、正十八烷醇(硬脂醇)、正十

九烷醇、二十烷醇等 C(碳數，以下相同)1~20 之直鏈狀一元醇。

【0052】 作為支鏈狀一元醇，例如可列舉：異丙醇、異丁醇(isobutyl alcohol)、第二丁醇、第三丁醇、異戊醇、異己醇、異庚醇、異辛醇、2-乙基己烷-1-醇、異壬醇、異癸醇、5-乙基-2-壬醇、三甲基壬醇、2-己基癸醇、3,9-二乙基-6-十三烷醇、2-異庚基異十一烷醇、2-辛基十二烷醇、其他支鏈狀烷醇(C5~20)等 C3~20 之支鏈狀一元醇。

【0053】 作為二元醇，可列舉：例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇(1,4-butylene glycol)、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-二羥基-2-丁烯、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、其他直鏈狀烷烴(C7~20)二醇等直鏈狀二元醇；例如 1,2-丙二醇、1,3-丁二醇(1,3-butylene glycol)、1,2-丁二醇(1,2-butylene glycol)、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2,2-三甲基戊二醇、3,3-二羥甲基庚烷、2,6-二甲基-1-辛烯-3,8-二醇、其他支鏈狀烷烴(C7~20)二醇等支鏈狀二元醇；例如 1,3-或 1,4-環己烷二甲醇及其等之混合物、1,3-或 1,4-環己二醇及其等之混合物、氫化雙酚 A、雙酚 A 等 C2~20 之二元醇。

【0054】 該等醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0055】 作為醇，較佳可列舉一元醇，更佳可列舉 C1~20 之直鏈狀一元醇、C3~20 之支鏈狀一元醇。進而較佳可列舉 C3~20 之支鏈狀一元醇，尤佳可列舉異丁醇。

【0056】 若調配此種醇，則可降低混合所獲得之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑後於 70℃、2 分鐘後(剛混合後)之黏度(後述)及於 70℃、20 分鐘後之黏度(後述)，可延長適用期。

【0057】 此種醇之調配比例相對於五亞甲基二異氰酸酯 100

質量份，例如為 0.05 質量份以上，較佳為 0.10 質量份以上，更佳為 0.15 質量份以上，且，例如為 4.0 質量份以下，較佳為 2.5 質量份以下，更佳為 1.5 質量份以下，進而較佳為 1.0 質量份以下，進而更佳為 0.70 質量份以下，尤佳為 0.50 質量份以下。

【0058】 若醇之調配比例為上述範圍內，則可調整五亞甲基二異氰酸酯之脲基甲酸酯改質異氰尿酸酯衍生物及/或脲基甲酸酯衍生物相對於五亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯衍生物之含有比例(即，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中之脲基甲酸酯基之含有比例)，藉此可改善連續塗敷、層合性，並且剛塗佈於膜後便可表現出優異之接著力。

【0059】 作為胺基甲酸酯化反應條件，例如於氮氣等惰性氣體環境、常壓(大氣壓)下，反應溫度例如為室溫(例如 25℃)以上，較佳為 40℃ 以上，且例如為 100℃ 以下，較佳為 90℃ 以下。又，反應時間例如為 0.5 小時以上，較佳為 1 小時以上，且例如為 10 小時以下，較佳為 6 小時以下，更佳為 3 小時以下。

【0060】 又，於上述胺基甲酸酯化反應中，亦可調配公知之胺基甲酸酯化觸媒(例如胺類、有機金屬化合物等)。

【0061】 藉此，可獲得一部分經胺基甲酸酯改質之五亞甲基二異氰酸酯(即，包含經胺基甲酸酯改質之五亞甲基二異氰酸酯與(未反應之)五亞甲基二異氰酸酯的五亞甲基二異氰酸酯組成物)。

【0062】 其次，進行異氰尿酸酯化反應時，使一部分經胺基甲酸酯改質之五亞甲基二異氰酸酯於異氰尿酸酯化觸媒之存在下進行異氰尿酸酯環化反應。

【0063】 作為異氰尿酸酯化觸媒，可列舉：例如四甲基鉍、四

乙基鉍、四丁基鉍、三甲基苄基鉍、三丁基苄基鉍等四烷基鉍之氫氧化物或其有機弱酸鹽；例如三甲基羥基丙基鉍(別名：N-(2-羥基丙基)-N,N,N-三甲基鉍)、三甲基羥基乙基鉍、三乙基羥基丙基鉍、三乙基羥基乙基鉍等三烷基羥基烷基鉍之氫氧化物或其有機弱酸鹽(例如 2-乙己酸 N-(2-羥基丙基)-N,N,N-三甲基鉍等)；例如乙酸、己酸、辛酸、肉豆蔻酸、環烷酸等烷基羧酸之金屬鹽(例如鹼金屬鹽、鎂鹽、錫鹽、鋅鹽、鉛鹽等)；例如乙醯丙酮鋁、乙醯丙酮鋇等之類的 β -二酮之金屬螯合物化合物；例如氯化鋁、三氟化硼等夫里德耳-夸夫特觸媒；例如四丁酸鈦、三丁基銻氧化物等各種有機金屬化合物；例如六甲基矽氮烷等含胺基矽烷基之化合物等。

【0064】 該等異氰尿酸酯化觸媒可單獨使用或併用兩種以上。

【0065】 作為異氰尿酸酯化觸媒，較佳可列舉三烷基羥基烷基鉍之有機弱酸鹽，更佳可列舉 2-乙己酸 N-(2-羥基丙基)-N,N,N-三甲基鉍。

【0066】 異氰尿酸酯化觸媒(有效成分 100%換算)之調配比例相對於五亞甲基二異氰酸酯 100 質量份，例如為 0.001 質量份以上，較佳為 0.003 質量份以上，且，例如為 0.1 質量份以下，較佳為 0.05 質量份以下。

【0067】 作為異氰尿酸酯環化反應之反應條件，例如於氮氣等惰性氣體環境、常壓(大氣壓)下，反應溫度例如為 50℃ 以上，較佳為 70℃ 以上，更佳為 80℃ 以上，且例如為 120℃ 以下，較佳為 100℃ 以下。又，反應時間例如為 5 分鐘以上，較佳為 10 分鐘以上，更佳為 15 分鐘以上，且例如為 120 分鐘以下，較佳為 60 分鐘以下。

【0068】 而且，於上述異氰尿酸酯環化反應中，於異氰酸酯基

當量達到下述既定比例之時間點，例如將磷酸、單氯乙酸、氯化苯甲醯、十二烷基苯磺酸、甲苯磺酸(鄰或對甲苯磺酸)及其衍生物(例如鄰或對甲苯磺酸甲酯等)、甲苯磺醯胺(鄰或對甲苯磺醯胺)等反應停止劑添加至反應液，使觸媒失活而使異氰尿酸酯環化反應停止。於該情形時，亦可添加螯合物樹脂或離子交換樹脂等吸附觸媒之吸附劑，使異氰尿酸酯環化反應停止。

【0069】 五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之異氰酸酯基當量例如為 160 以上，較佳為 165 以上，且，例如為 300 以下，較佳為 250 以下。又，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之數量平均分子量例如為 300 以上，較佳為 450 以上，且，例如為 1500 以下，較佳為 1000 以下。

【0070】 若異氰酸酯基當量為上述範圍內，則可抑制所獲得之五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之進一步反應等，可將五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之反應調整為適當之反應量，可確保適度之溶解性及相溶性，而獲得所需之適當黏度之五亞甲基二異氰酸酯之衍生物。

【0071】 再者，異氰酸酯基當量與胺當量之含義相同，可藉由 JIS K 1603-1(2007 年)之 A 法或 B 法求出(以下相同)。又，異氰酸酯基當量可根據 JIS K 1603-1(2007 年)之異氰酸酯基當量之式及胺當量之式換算成異氰酸酯基含有率。又，數量平均分子量可自凝膠滲透層析儀之圖算出(以下相同)。

【0072】 藉此，可使五亞甲基二異氰酸酯進行異氰尿酸酯化反應。

【0073】 於該異氰尿酸酯化反應中，使一部分經胺基甲酸酯改

質之五亞甲基二異氰酸酯進行環化反應，因此生成上述異氰尿酸酯衍生物，並且亦生成上述脲基甲酸酯改質異氰尿酸酯衍生物及/或上述脲基甲酸酯衍生物。

【0074】 如此，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中含有之脲基甲酸酯基係由五亞甲基二異氰酸酯與醇衍生。即，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中含有之脲基甲酸酯基係藉由五亞甲基二異氰酸酯與醇之反應而形成之反應形成基。作為用以衍生脲基甲酸酯基之醇，較佳可列舉可用於上述胺基甲酸酯化反應之一元醇，更佳可列舉異丁醇。

【0075】 藉由使用一元醇，可進一步提高塗敷時之作業性與接著強度。

【0076】 又，於該異氰尿酸酯化反應中，有 2 個五亞甲基二異氰酸酯進行反應，生成具有脲二酮基之五亞甲基二異氰酸酯之脲二酮衍生物之副產物之情況。

【0077】 再者，於上述五亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯化反應中，亦有生成少許屬於異氰尿酸酯衍生物之結構異構物之亞胺基噁二吡二酮衍生物之副產物之情況。

【0078】 又，於上述異氰尿酸酯環化反應中，為了調整異氰尿酸酯化，例如亦可調配如日本專利特開昭 61-129173 號公報所記載之有機亞磷酸酯等作為輔觸媒。

【0079】 作為有機亞磷酸酯，例如可列舉有機亞磷酸二酯、有機亞磷酸三酯等，更具體而言，可列舉：例如亞磷酸三乙酯、亞磷酸三丁酯、亞磷酸三癸酯、亞磷酸參(十三烷基)酯、亞磷酸三苯酯、亞磷酸參(壬基苯基)酯、亞磷酸參(2,4-二第三丁基苯基)酯、亞磷酸

二苯基(十三烷基)酯等單亞磷酸酯類；例如二硬脂醯季戊四醇二亞磷酸酯、三季戊四醇三亞磷酸酯、四苯基二丙二醇二亞磷酸酯等由多元醇衍生之二、三或四亞磷酸酯類等。

【0080】 該等有機亞磷酸酯可單獨使用或併用兩種以上。

【0081】 作為有機亞磷酸酯，較佳可列舉單亞磷酸酯類，更佳可列舉亞磷酸三癸酯、亞磷酸參(十三烷基)酯。

【0082】 有機亞磷酸酯之調配比例相對於五亞甲基二異氰酸酯 100 質量份，例如為 0.01 質量份以上，較佳為 0.05 質量份以上，更佳為 0.10 質量份以上，且例如為 1.0 質量份以下，較佳為 0.50 質量份以下。

【0083】 又，於上述異氰尿酸酯環化反應中，亦可視需要調配受阻酚系抗氧化劑，例如 2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯酚(BHT)、Irganox 1010、Irganox 1076、Irganox 1135、Irganox 245(以上為 BASF Japan 公司製造，商品名)等反應穩定劑。

【0084】 反應穩定劑之調配比例相對於五亞甲基二異氰酸酯 100 質量份，例如為 0.01 質量份以上，較佳為 0.05 質量份以上，且例如為 1.0 質量份以下，較佳為 0.10 質量份以下。

【0085】 又，亦可於上述胺基甲酸酯化反應時預先添加上述輔觸媒及反應穩定劑。

【0086】 又，於上述異氰尿酸酯化反應中，亦可視需要調配公知之反應溶劑。

【0087】 而且，於反應結束後，自所獲得之反應混合液藉由例如薄膜蒸餾(Smith 蒸餾)等蒸餾或萃取等公知方法將未反應之五亞甲基二異氰酸酯(於調配觸媒、反應溶劑及/或觸媒失活劑之情形

時，亦包含觸媒、反應溶劑及/或觸媒失活劑)去除，藉此獲得五亞甲基二異氰酸酯之衍生物。

【0088】 又，於去除未反應之五亞甲基二異氰酸酯後，亦可將上述反應停止劑作為穩定劑以任意之添加比例添加至所獲得之五亞甲基二異氰酸酯之衍生物中。

【0089】 而且，藉此可獲得五亞甲基二異氰酸酯之衍生物。

【0090】 又，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物亦可調配兩種以上互不相同之配方之五亞甲基二異氰酸酯之衍生物而製備。

【0091】 由此獲得之五亞甲基二異氰酸酯之衍生物於 25℃ 下之黏度例如為 700 mPa·s 以上，較佳為 1000 mPa·s 以上，更佳為 1500 mPa·s 以上，進而較佳為 1800 mPa·s 以上，且，例如為 2200 mPa·s 以下，較佳為 2000 mPa·s 以下，更佳為 1950 mPa·s 以下。

【0092】 若五亞甲基二異氰酸酯之衍生物於 25℃ 下之黏度為上述範圍內，則可降低混合所獲得之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑後於 70℃、2 分鐘後(剛混合後)之黏度(後述)。

【0093】 再者，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物於 25℃ 下之黏度可依據下述實施例而測定。

【0094】 又，多異氰酸酯成分可單獨含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，亦可除含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物以外，進而含有其他多異氰酸酯及/或其衍生物。

【0095】 作為其他多異氰酸酯及/或其衍生物，例如可列舉多異氰酸酯單體(此處，五亞甲基二異氰酸酯除外)、多異氰酸酯衍生物(此處，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物除外)。

【0096】 作為多異氰酸酯單體，例如可列舉芳香族多異氰酸

酯、芳香脂肪族多異氰酸酯、脂環族多異氰酸酯、脂肪族多異氰酸酯等多異氰酸酯等。

【0097】 作為芳香族多異氰酸酯，例如可列舉：間或對苯二異氰酸酯或其混合物、2,4-或 2,6-甲苯二異氰酸酯或其混合物(TDI)、4,4'-、2,4'-或 2,2'-二苯基甲烷二異氰酸酯或其混合物(MDI)、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯(TODI)、4,4'-二苯醚二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯(NDI)等芳香族二異氰酸酯等。

【0098】 作為芳香脂肪族多異氰酸酯，例如可列舉：1,3-或 1,4-苯二甲基二異氰酸酯或其混合物(XDI)、1,3-或 1,4-四甲基苯二甲基二異氰酸酯或其混合物(TMXDI)、 ω, ω' -二異氰酸酯-1,4-二乙基苯等芳香脂肪族二異氰酸酯等。

【0099】 作為脂環族多異氰酸酯，例如可列舉：1,3-環戊烯二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、3-異氰酸基甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯；IPDI)、4,4'-、2,4'-或 2,2'-二環己基甲烷二異氰酸酯或其混合物(氫化 MDI)、甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯、1,3-或 1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷或其混合物(氫化 XDI)、降萘烷二異氰酸酯(NBDI)等脂環族二異氰酸酯等。

【0100】 作為脂肪族多異氰酸酯，例如可列舉：三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)、1,2-、2,3-或 1,3-伸丁基二異氰酸酯、2,4,4-或 2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯。

【0101】 該等多異氰酸酯單體可單獨使用或併用兩種以上。

【0102】 作為多異氰酸酯衍生物，例如可列舉：上述多異氰酸

酯單體之多聚物(例如二聚物、三聚物、五聚物、七聚物等)、脲基甲酸酯衍生物(例如由上述多異氰酸酯單體與醇之反應生成之脲基甲酸酯衍生物等)、縮二脲衍生物(例如由上述多異氰酸酯單體與水或胺類之反應生成之縮二脲衍生物等)、脲衍生物(例如由上述多異氰酸酯單體與二胺之反應生成之脲衍生物等)、噁二吡三酮衍生物(例如由上述多異氰酸酯單體與二氧化碳之反應生成之噁二吡三酮衍生物等)、碳二醯亞胺衍生物(由上述多異氰酸酯單體之脫羧縮合反應生成之碳二醯亞胺衍生物等)、多元醇衍生物(例如由上述多異氰酸酯單體與下述低分子量多元醇(較佳為下述低分子量三醇)之反應生成之多元醇衍生物(醇加成物)、由上述多異氰酸酯單體與下述低分子量多元醇及/或下述高分子量多元醇(較佳為下述高分子量多元醇)之反應生成之多元醇衍生物(末端為多異氰酸酯基之預聚物)等)等。

【0103】 該等多異氰酸酯衍生物可單獨使用或併用兩種以上。

【0104】 該等其他多異氰酸酯及/或其衍生物可單獨使用或併用兩種以上。

【0105】 作為其他多異氰酸酯及/或其衍生物，較佳可列舉多異氰酸酯衍生物，更佳可列舉多異氰酸酯單體之多元醇衍生物，進而較佳可列舉末端為多異氰酸酯基之預聚物。

【0106】 末端為多異氰酸酯基之預聚物係於分子末端具有 2 個以上之異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物，且可藉由使多異氰酸酯(選自多異氰酸酯單體(此處包含五亞甲基二異氰酸酯)及多異氰酸酯衍生物(此處包含五亞甲基二異氰酸酯之衍生物)之多異氰酸酯，較佳為選自多異氰酸酯單體之多異氰酸酯)與多元醇(後述)以多異

氰酸酯之異氰酸酯基相對於多元醇(後述)之羥基之當量比(NCO/OH)大於 1 之比例、較佳為 2 以上且 100 以下之比例進行胺基甲酸酯化反應而獲得。

【0107】 該胺基甲酸酯化反應可依據公知方法。又，於多異氰酸酯單體與多元醇(後述)之反應中，較佳為藉由薄膜蒸餾法等公知之去除方法將未反應之多異氰酸酯單體去除。

【0108】 作為末端為多異氰酸酯基之預聚物，較佳可列舉末端為二異氰酸酯基之預聚物。

【0109】 具體而言，末端為二異氰酸酯基之預聚物係藉由上述多異氰酸酯中列舉之二異氰酸酯(芳香族二異氰酸酯、芳香脂肪族二異氰酸酯、脂環族二異氰酸酯、脂肪族二異氰酸酯)與二醇之反應而獲得之反應產物。

【0110】 於末端為二異氰酸酯基之預聚物中，於二異氰酸酯中較佳為含有芳香脂肪族二異氰酸酯及/或其衍生物、及/或脂肪族二異氰酸酯及/或其衍生物，更佳為單獨含有芳香脂肪族二異氰酸酯及/或其衍生物。

【0111】 於末端為二異氰酸酯基之預聚物中，作為芳香脂肪族二異氰酸酯及/或其衍生物，較佳可列舉 XDI(苯二甲基二異氰酸酯)及/或其衍生物，更佳可列舉 XDI。

【0112】 於末端為二異氰酸酯基之預聚物中，作為脂肪族二異氰酸酯，較佳可列舉 HDI(六亞甲基二異氰酸酯)及/或其衍生物，更佳可列舉 HDI 之衍生物，進而較佳可列舉 HDI 之脲基甲酸酯衍生物。

【0113】 於末端為二異氰酸酯基之預聚物中，於二醇中含有低

分子量二醇(後述)及/或高分子量二醇(後述)，較佳為含有高分子量二醇(後述)，更佳為含有聚酯二醇(後述)。

【0114】 末端為二異氰酸酯基之預聚物較佳為包含上述芳香脂肪族二異氰酸酯之二異氰酸酯與包含高分子量二醇(後述)之二醇之反應產物，具體而言，可列舉：芳香脂肪族二異氰酸酯與聚酯二醇(後述)之反應產物、脂肪族二異氰酸酯之脲基甲酸酯改質體與聚酯二醇(後述)之反應產物、或其等之混合物，較佳可列舉 XDI 與聚酯二醇(後述)之反應產物、HDI 之脲基甲酸酯改質體與聚酯二醇(後述)之反應產物、或其等之混合物，更佳可列舉 XDI 與聚酯二醇(後述)之反應產物。

【0115】 末端為二異氰酸酯基之預聚物之異氰酸酯基當量例如為 200 以上，較佳為 300 以上，且，例如為 2000 以下，較佳為 1000 以下。末端為二異氰酸酯基之預聚物之數量平均分子量例如為 400 以上，較佳為 600 以上，且，例如為 4000 以下，較佳為 2000 以下。

【0116】 又，於末端為二異氰酸酯基之預聚物中，未反應之二異氰酸酯之含量例如為 15 質量%以下，較佳為 5 質量%以下，更佳為 1 質量%以下。

【0117】 未反應之二異氰酸酯之含量例如可藉由高效液相層析法(HPLC, high performance liquid chromatography)測定而求出。

【0118】 又，末端為二異氰酸酯基之預聚物相對於多異氰酸酯成分例如含有 3 質量%以上，較佳為含有 5 質量%以上，更佳為含有 10 質量%以上，且，例如含有 90 質量%以下，較佳為含有 80 質量%以下，更佳為含有 70 質量%以下。

【0119】 而且，多異氰酸酯成分可藉由調配五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，較佳為調配五亞甲基二異氰酸酯之衍生物與末端為二異氰酸酯基之預聚物而製備。具體而言，多異氰酸酯成分可藉由將上述各成分於例如惰性氣體環境下、於既定之溫度下攪拌混合而製備。

【0120】 而且，以此方式製備之多異氰酸酯成分之異氰酸酯基當量例如為 150 以上，較佳為 200 以上，且，例如為 750 以下，較佳為 500 以下。

【0121】 再者，於本發明中，多異氰酸酯成分之平均官能基數例如為 2.00 以上，較佳為 2.10 以上，且，例如為 2.90 以下，較佳為 2.80 以下。

【0122】 多元醇成分實質上不含溶劑或水等溶劑，即，固形分實質上為 100%。再者，所謂實質上不含溶劑係指容許含有例如 0.5 質量%以下之例如觸媒之溶劑或添加劑之溶劑等不可避免之溶劑。

【0123】 作為多元醇成分(多元醇)，例如可列舉低分子量多元醇、高分子量多元醇等。

【0124】 低分子量多元醇係具有 2 個以上之羥基且分子量(數量平均分子量)例如未滿 400、較佳為未滿 300、通常為 60 以上之二官能以上之多元醇，可列舉低分子量二醇、低分子量三醇、具有 4 個以上羥基之低分子量多元醇等。

【0125】 低分子量二醇係具有 2 個羥基之二官能性之低分子量多元醇，例如可列舉脂肪族二醇、脂環族二醇、芳香族二醇等。

【0126】 作為脂肪族二醇，例如可列舉：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、

1,2-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,5-庚二醇、1,7-庚二醇、3,3'-二羥甲基庚烷、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十一烷二醇、12-羥基硬脂醇等。

【0127】 作為脂環族二醇，例如可列舉：氫化雙酚 A、氫化苯二甲基二醇、環己二醇、環己烷二甲醇、氫化二聚二醇等。

【0128】 作為芳香族二醇，例如可列舉：雙酚 A、對苯二甲酸雙羥基乙酯、鄰苯二酚、間苯二酚、對苯二酚、1,3-或 1,4-苯二甲基二醇等。

【0129】 該等低分子量二醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0130】 低分子量三醇係具有 3 個羥基之三官能性之低分子量多元醇，例如可列舉：甘油、2-甲基-2-羥基甲基-1,3-丙二醇、2,4-二羥基-3-羥基甲基戊烷、1,2,6-己三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、2-甲基-2-羥基甲基-1,3-丙二醇、2,4-二羥基-3-(羥基甲基)戊烷、2,2-雙(羥基甲基)-3-丁醇及其他脂肪族三醇(碳數 8~24)等，較佳可列舉三羥甲基丙烷。

【0131】 該等低分子量三醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0132】 作為具有 4 個以上羥基之低分子量多元醇，例如可列舉四羥甲基甲烷、季戊四醇、二季戊四醇、D-山梨糖醇、木糖醇、D-甘露糖醇(D-Mannitol)、D-甘露醇(D-mannite)等。

【0133】 該等具有 4 個以上羥基之低分子量多元醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0134】 該等低分子量多元醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0135】 高分子量多元醇係具有 2 個以上羥基且數量平均分子量例如為 300 以上、較佳為 400 以上且 2000 以下之二官能以上之多元醇，例如可列舉：聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、丙烯基多元醇、環氧多元醇、天然油多元醇、聚矽氧多元醇、氟多元醇、聚烯烴多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇等，較佳可列舉聚酯多元醇、聚胺基甲酸酯多元醇。

【0136】 又，高分子量多元醇較佳可列舉數量平均分子量例如為 300 以上、較佳為 400 以上且 2000 以下之高分子量二醇，作為高分子量二醇，可列舉上述高分子量多元醇中之二官能性之多元醇(二醇)。

【0137】 再者，數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)測定之聚苯乙烯換算分子量。

【0138】 作為聚酯多元醇，例如可列舉藉由選自上述低分子量多元醇之 1 種或 2 種以上之多元醇與多元酸、其烷基酯、其酸酐、及其鹵之縮合反應或酯交換反應而獲得之聚酯多元醇。

【0139】 作為多元酸，例如可列舉：草酸、丙二酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、1,1-二甲基-1,3-二羧基丙烷、3-甲基-3-乙基戊二酸、壬二酸、癸二酸、氫化二聚酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、氯橋酸(HET acid)等脂肪族多元酸，鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、甲苯二甲酸、萘二甲酸、二聚酸等芳香族多元酸等二元酸。

【0140】 作為多元酸之烷基酯，可列舉上述多元酸之甲酯、乙酯等。

【0141】 作為酸酐，可列舉由上述多元酸衍生之酸酐，例如可

列舉：草酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐、鄰苯二甲酸酐、2-烷基(碳數 12~18)琥珀酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐等。

【0142】 作為醯鹵，可列舉由上述多元酸衍生之醯鹵，例如可列舉草二醯氯、己二醯氯、癸二醯氯等。

【0143】 再者，上述縮合反應或酯交換反應可視需要於公知之酯化觸媒下，於公知之反應條件下實施。

【0144】 又，作為聚酯多元醇，例如可列舉以上述低分子量多元醇作為起始劑，使含有羥基之植物油脂肪酸(例如含有蓖麻油酸之蓖麻油脂肪酸、含有 12-羥基硬脂酸之氫化蓖麻油脂肪酸、乳酸等)等羥基羧酸於公知之條件下進行縮合反應而獲得之植物油系聚酯多元醇等。

【0145】 進而，作為聚酯多元醇，例如可列舉以上述低分子量多元醇作為起始劑，藉由使例如 ϵ -己內酯、 γ -戊內酯等內酯類、或例如 L-丙交酯、D-丙交酯等丙交酯類等進行開環聚合而獲得之聚己內酯多元醇、聚戊內酯多元醇等聚酯多元醇等。

【0146】 該等聚酯多元醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0147】 作為聚酯多元醇，較佳可列舉藉由選自上述低分子量二醇之二元醇(較佳為脂肪族二醇)與二元酸(較佳為脂肪族多元酸與芳香族多元酸之併用)、其烷基酯、其酸酐、及其醯鹵之縮合反應或酯交換反應而獲得之聚酯二醇。

【0148】 又，該等聚酯多元醇亦可以進一步提高接著強度為目的，使其末端之羥基之一部分與上述酸酐進行開環反應，使羥基之一部分成為羧酸基。

【0149】 聚胺基甲酸酯多元醇可藉由使上述低分子量多元醇

及/或高分子量多元醇與上述多異氰酸酯(此處包含五亞甲基二異氰酸酯及其衍生物)以二異氰酸酯之異氰酸酯基相對於低分子量多元醇之羥基之當量比(NCO/OH)小於 1 之比例進行胺基甲酸酯化反應而獲得。

【0150】 於聚胺基甲酸酯多元醇中，作為低分子量多元醇及/或高分子量多元醇，較佳可列舉低分子量三醇及聚酯多元醇之併用。

【0151】 又，於聚胺基甲酸酯多元醇中，作為多異氰酸酯，較佳可列舉上述二異氰酸酯，更佳可列舉芳香脂肪族二異氰酸酯，更佳可列舉 XDI(苯二甲基二異氰酸酯)。

【0152】 即，作為聚胺基甲酸酯多元醇，較佳可列舉藉由使上述低分子量三醇及聚酯多元醇與上述芳香脂肪族二異氰酸酯進行胺基甲酸酯化反應而獲得之聚胺基甲酸酯三醇，具體而言，可列舉藉由使三羥甲基丙烷及聚酯多元醇與 XDI 進行胺基甲酸酯化反應而獲得之聚胺基甲酸酯三醇。

【0153】 該等聚胺基甲酸酯多元醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0154】 該等高分子量多元醇可單獨使用或併用兩種以上。

【0155】 作為高分子量多元醇，更佳可列舉聚胺基甲酸酯多元醇。

【0156】 高分子量多元醇之羥基當量例如為 150 以上，較佳為 200 以上，且，例如為 10000 以下，較佳為 8000 以下，數量平均分子量例如為 300 以上，較佳為 400 以上，且，例如為 30000 以下，較佳為 25000 以下，更佳為 2000 以下。

【0157】再者，羥基當量可自依據 JIS K 1557-1 之 A 法或 B 法之乙醯化法或鄰苯二甲醯化法等求出羥值，並由此算出(以下相同)。又，數量平均分子量可自羥基當量及平均官能基數而求出，平均官能基數可自高分子量多元醇之原料配方而求出(以下相同)。

【0158】該等多元醇成分可單獨使用或併用兩種以上。

【0159】又，於本發明之二液硬化型無溶劑系接著劑中，可視需要於多異氰酸酯成分及多元醇成分之任一者或該兩者中調配例如磷之含氧酸或者其衍生物或矽烷偶合劑。

【0160】於磷之含氧酸或其衍生物中，作為磷之含氧酸，可列舉：例如次亞磷酸、亞磷酸、正磷酸、次磷酸等磷酸類；例如偏磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、聚磷酸、超磷酸等縮合磷酸類等。

【0161】又，作為磷之含氧酸之衍生物，可列舉：例如鈉、鉀等之磷酸鹽或縮合磷酸鹽；例如正磷酸單甲酯、正磷酸單乙酯、正磷酸單丙酯、正磷酸單丁酯、正磷酸單-2-乙基己酯、正磷酸單苯酯、亞磷酸單甲酯、亞磷酸單乙酯、亞磷酸單丙酯、亞磷酸單丁酯、亞磷酸單-2-乙基己酯、亞磷酸單苯酯等單酯類；例如正磷酸二-2-乙基己酯、正磷酸二苯酯、正磷酸三甲酯、正磷酸三乙酯、正磷酸三丙酯、正磷酸三丁酯、正磷酸三-2-乙基己酯、正磷酸三苯酯、亞磷酸二甲酯、亞磷酸二乙酯、亞磷酸二丙酯、亞磷酸二丁酯、亞磷酸二-2-乙基己酯、亞磷酸二苯酯、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三丙酯、亞磷酸三丁酯、亞磷酸三-2-乙基己酯、亞磷酸三苯酯等二、三酯類；或由縮合磷酸與醇類獲得之單、二、三酯類等。

【0162】作為磷之含氧酸或其衍生物，較佳可列舉磷酸類，進而較佳可列舉正磷酸(磷酸)。

【0163】 磷之含氧酸或其衍生物可將上述各種磷之含氧酸或其衍生物單獨使用或併用數種。又，磷之含氧酸或其衍生物相對於多異氰酸酯成分及多元醇成分之合計 100 質量份，調配例如 0.001 質量份以上，較佳為 0.01 質量份以上，且，例如 3.0 質量份以下，較佳為 2.5 質量份以下。

【0164】 矽烷偶合劑例如由結構式 $R-Si \equiv (X)_3$ 或 $R-Si \equiv (R')(X)_2$ (式中，R 表示具有乙烯基、環氧基、胺基、亞胺基、異氰酸酯基或巰基之有機基，R' 表示碳數 1~4 之低級烷基，X 表示甲氧基、乙氧基或氯原子) 所表示。

【0165】 作為矽烷偶合劑，具體而言，可列舉：例如乙烯基三氯矽烷等氯矽烷；例如 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、二(γ -環氧丙氧基丙基)二甲氧基矽烷等環氧矽烷；例如 N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷(別名：3-胺基丙基三乙氧基矽烷)、N- β -(胺基乙基)- γ -丙基甲基二甲氧基矽烷、正(二甲氧基甲基矽烷基丙基)乙二胺、正(三乙氧基矽烷基丙基)乙二胺、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷；例如乙烯基三乙氧基矽烷等乙烯基矽烷；例如 γ -異氰酸基丙基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷等異氰酸基矽烷等。

【0166】 作為矽烷偶合劑，較佳可列舉環氧矽烷、胺基矽烷，進而較佳可列舉環氧矽烷與胺基矽烷之併用。

【0167】 矽烷偶合劑可將上述各種矽烷偶合劑單獨使用或併用數種。又，矽烷偶合劑相對於多異氰酸酯成分及多元醇成分之合計 100 質量份調配 0.001 質量份以上，較佳為 0.01 質量份以上，且，

例如 10 質量份以下，較佳為 5 質量份以下。

【0168】 進而，於多異氰酸酯成分及多元醇成分之任一者或其兩者中，可視需要適當調配例如環氧樹脂、觸媒、塗敷性改良劑、調平劑、消泡劑、抗氧化劑或紫外線吸收劑等穩定劑、可塑劑、界面活性劑、顏料、填充劑、有機或無機微粒子、防黴劑等添加劑。添加劑之調配量係視其目的及用途適當決定。

【0169】 而且，本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑係將多異氰酸酯成分與多元醇成分分開製備及保管，於使用時，藉由例如 30℃ 以上、較佳為 40℃ 以上、且例如 100℃ 以下、較佳為 90℃ 以下調配其等而製備，並塗佈(塗敷)於膜上。

【0170】 多異氰酸酯成分及多元醇成分之調配比例例如以多異氰酸酯成分相對於多元醇成分之質量比計，相對於多元醇成分 100 質量份，多異氰酸酯成分例如為 30 質量份以上，較佳為 40 質量份以上，且，例如為 500 質量份以下，較佳為 300 質量份以下，又，例如以多異氰酸酯成分之異氰酸酯基相對於多元醇成分之羥基之當量比(NCO/OH)計，例如為 0.3 以上，較佳為 0.5 以上，且，例如為 5.0 以下，較佳為 3.0 以下。

【0171】 藉由以上述方式調配本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，而例如於 70℃ 下將多異氰酸酯成分及多元醇成分均勻地混合，並將所獲得之調配液於 70℃ 下保管，混合後於 70℃、2 分鐘後(剛混合後)之黏度例如為 400 mPa·s 以上，較佳為 600 mPa·s 以上，更佳為 650 mPa·s 以上，進而較佳為 800 mPa·s 以上，尤佳為 850 mPa·s 以上，且，例如為 1600 mPa·s 以下，較佳為 1500 mPa·s 以下，更佳為 1000 mPa·s 以下，進而較佳為 960 mPa·s 以下，尤佳

為 920 mPa·s 以下。

【0172】 若混合後於 70℃、2 分鐘後之黏度為此種黏度範圍，則可於混合多異氰酸酯成分及多元醇成分後，藉由無溶劑型層合機將二液硬化型無溶劑系層合用接著劑作業效率良好地塗敷於膜(例如阻隔膜或塑膠膜等)。

【0173】 再者，所謂混合後於 70℃、2 分鐘後(剛混合後)之黏度係指於 70℃ 下將多異氰酸酯成分及多元醇成分均勻地混合，將所獲得之調配液(二液硬化型無溶劑系層合用接著劑)直接於 70℃ 下保管 2 分鐘，於 70℃ 下依據下述實施例而測得之黏度。

【0174】 又，藉由以上述方式調配本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，而例如於 70℃ 下將多異氰酸酯成分及多元醇成分均勻地混合，並將所獲得之調配液於 70℃ 下保管，混合後於 70℃、20 分鐘後之黏度例如為 1850 mPa·s 以上，較佳為 2000 mPa·s 以上，更佳為 2200 mPa·s 以上，進而較佳為 2400 mPa·s 以上，進而較佳為 2600 mPa·s 以上，尤佳為 2610 mPa·s 以上，且，例如為 4000 mPa·s 以下，較佳為 3900 mPa·s 以下，更佳為 3500 mPa·s 以下，進而較佳為 3000 mPa·s 以下，尤佳為 2700 mPa·s 以下。

【0175】 若混合後於 70℃、20 分鐘後之黏度為此種黏度範圍，則將多異氰酸酯成分及多元醇成分混合後之黏度上升率較低，因此所獲得之調配液之適用期變長，塗敷時之作業性提高，並且剛塗佈於膜後便可表現出優異之接著力。

【0176】 再者，所謂混合後於 70℃、20 分鐘後之黏度，係指於 70℃ 下將多異氰酸酯成分及多元醇成分均勻地混合，將所獲得之調配液直接於 70℃ 下保管 20 分鐘，於 70℃ 下依據下述實施例而測

得之黏度。

【0177】 而且，本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑係使用作為用以將作為被黏附體之例如阻隔膜或塑膠膜等膜積層而製作複合膜之層合用接著劑。

【0178】 具體而言，本發明之二液硬化型無溶劑系層合接著劑例如係用於塑膠膜彼此之貼合、或阻隔膜及塑膠膜之貼合等。

【0179】 塑膠膜係由例如烯烴系聚合體(例如聚乙烯、聚丙烯等)、聚酯系聚合體(例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚對苯二甲酸烷二酯、聚萘二甲酸烷二酯、或以該等聚伸烷基芳酯單位作為主成分之共聚酯等)、聚醯胺系聚合體(例如尼龍 6、尼龍 66 等尼龍等)、乙烯系聚合體(例如聚氯乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚合體、乙烯-乙烯醇共聚合體等)製備。塑膠膜之厚度通常為 5 μm 以上，且，通常為 200 μm 以下。

【0180】 再者，塑膠膜可使用未延伸膜(未延伸聚乙烯、聚丙烯等)、或者單軸或雙軸延伸膜(雙軸延伸聚丙烯、聚對苯二甲酸烷二酯、尼龍等)之任一者。

【0181】 又，塑膠膜亦可以各種共擠出膜、或將塑膠膜彼此預先貼附而成之複合膜之形式準備。

【0182】 阻隔膜係對於氣體或液體具有阻隔性之層，例如可列舉包含金屬或金屬氧化物之膜。具體而言，可列舉金屬箔或包含阻隔層之塑膠膜。

【0183】 金屬箔例如包含鋁、不鏽鋼、鐵、銅、鉛等，其厚度例如為 5 μm 以上，且，例如為 100 μm 以下，較佳為 20 μm 以下，更佳為 15 μm 以下。

【0184】 作為包含阻隔層之塑膠膜，例如可列舉於上述塑膠膜之至少一面形成有無機質層之膜。

【0185】 無機質層可由蒸鍍或濺鍍、溶膠-凝膠法等形式。無機質層例如可由鈦、鋁、矽等單質或包含該等元素之無機化合物(氧化物等)等形式。作為無機質層，較佳可列舉將單獨之鋁、單獨之氧化鋁、單獨之二氧化矽、或氧化鋁及二氧化矽之兩者蒸鍍於塑膠膜而成之蒸鍍膜。

【0186】 再者，包含阻隔層之塑膠膜亦可於阻隔層之暴露側積層保護層。

【0187】 進而，塑膠膜及阻隔膜之表面可進行電暈放電處理等表面處理，亦可利用固定塗層劑等進行底塗處理。又，亦可於塑膠膜及阻隔膜適當進行印刷。

【0188】 於複合膜之製作中，藉由無溶劑型層合機將例如塑膠膜彼此貼合之情形時，將調配有多異氰酸酯成分及多元醇成分之本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑塗敷於2片塑膠膜之任一者之表面，並將該塗敷面貼合於另一塑膠膜之表面，又，將例如阻隔膜與塑膠膜貼合之情形時，塗敷於阻隔膜或塑膠膜之任一者之表面，並將該塗敷面貼合於另一阻隔膜或塑膠膜之表面，於各情形時，其後於常溫或加溫下進行固化而使其硬化。

【0189】 又，作為複合膜，例如將塑膠膜彼此貼合之情形時，可將2片塑膠膜貼合(一次層合)，又，例如將阻隔膜與塑膠膜貼合之情形時，可將阻隔膜與塑膠膜貼合(一次層合)而製作一次層合複合膜，進而亦可於一次層合複合膜之至少一表面貼合另一塑膠膜(二次層合)而製作二次層合複合膜。

【0190】 於一次層合中，通常自送出輥送出阻隔膜或塑膠膜之任一者，並貼合另一者，捲取於捲取輥，視需要進行加溫、固化(例如於 25℃ 以上且 60℃ 以下之固化)。

【0191】 於二次層合中，通常自捲取輥送出一層合複合膜，並貼合另一塑膠膜，捲取於捲取輥，視需要進行加溫、固化(例如於 25℃ 以上且 60℃ 以下之固化)。

【0192】 再者，於二次層合複合膜之製作中，可於一次層合及二次層合之兩者中使用本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，或者亦可於一次層合及二次層合之任一者中使用本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，於另一者中使用其他接著劑。

【0193】 若使用本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，則即便連續地實施一次層合及二次層合，亦不會產生自層合製品(複合膜)之端部呈隧道狀地產生分層(層間剝離)、或捲繞之複合膜之接著面偏移等不良情況，可有效率地製作層合複合膜。

【0194】 一次及二次層合溫度(塗敷溫度)通常為 35℃ 以上，較佳為 40℃ 以上。只要能夠層合，則溫度並無上限，通常為 100℃ 以下，較佳為 90℃ 以下，進而較佳為 85℃ 以下。作為溫度之上限下限，層合(塗敷)時，例如於 35℃ 以上、較佳為 35℃ 以上、更佳為 40℃ 以上、且例如 100℃ 以下、較佳為 90℃ 以下、更佳為 80℃ 以下，對二液硬化型無溶劑系層合用接著劑進行加溫，調整至適當之黏度。適當之黏度於上述範圍之溫度下例如為 100 mPa·s 以上，較佳為 300 mPa·s 以上，且，例如為 5000 mPa·s 以下，較佳為 3000 mPa·s 以下。

【0195】 再者，若將加溫設為 100℃ 以下，則可抑制塗敷前多

異氰酸酯成分與多元醇成分之反應，因此可防止過度之增黏及確保良好之作業性。

【0196】再者，本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑之塗敷量於各層合步驟中例如為 0.5 g/m^2 以上，較佳為 1 g/m^2 以上，更佳為 1.5 g/m^2 以上，且，例如為 5 g/m^2 以下，較佳為 4.5 g/m^2 以下。若塗敷量為上述下限以上，則可防止無法充分地表現二液硬化型無溶劑系層合用接著性而導致外觀不良之情況，另一方面，若塗佈量為上述上限以下，則可防止接著劑自複合膜之端部漏出而產生複合膜之品質不良之情況。

【0197】又，使用本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑之無溶劑型層合裝置亦可使用順轉印型塗佈裝置及逆轉印型塗佈裝置(反向塗佈機)之任一者。

【0198】於順轉印型塗佈裝置中，調配多異氰酸酯成分及多元醇成分而成之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑係被塗敷於通過在對向位置上相互沿相同方向旋轉之 1 對輥間之一片膜。其後，一片膜於夾輥中與另一片膜貼合，藉此，製作複合膜。

【0199】於逆轉印型塗佈裝置中，調配多異氰酸酯成分及多元醇成分而成之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑係被塗敷於通過於對向位置上相互沿反方向旋轉之 1 對輥間之一片膜。其後，一片膜於夾輥中與另一片膜貼合，藉此，製作複合膜。

【0200】藉此，可使用本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑製作複合膜。

【0201】使用本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑製作之複合膜於 24 小時後之接著強度(試驗方法係依據下述實施例)

例如為 15.0 N/100 mm 以上，較佳為 20.0 N/100 mm 以上，更佳為 20.6 N/100 mm 以上，進而較佳為 24.0 N/100 mm 以上，進而較佳為 25.0 N/100 mm 以上，進而較佳為 27.0 N/100 mm 以上，進而較佳為 28.0 N/100 mm 以上，進而較佳為 28.5 N/100 mm 以上，進而較佳為 29.0 N/100 mm 以上，進而較佳為 29.5 N/100 mm 以上，尤佳為 30.0 N/100 mm 以上，通常為 50.0 N/100 mm 以下。

【0202】而且，本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑包含多異氰酸酯成分及多元醇成分，多異氰酸酯成分含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，五亞甲基二異氰酸酯之衍生物含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基，且異氰尿酸酯基之含有比例相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 60 莫耳以上且 99 莫耳以下。

【0203】因此，本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑可降低剛調配多異氰酸酯成分與多元醇成分後之黏度，又，可將塗佈於膜之前之適用期維持為較長，並且剛塗佈於膜後便可表現出優異之接著強度，因此可改善連續塗敷、層合性。

【0204】進而，藉由本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑貼合而成之複合膜即便於嚴酷之保存條件(例如於 60℃ 下保存 4 週)，亦可保持優異之外觀及接著強度。

【0205】因此，本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑可用於例如盥洗用品領域之替換裝自立袋或各種包裝材料、高溫殺菌釜食品或乾燥食品用之包裝材料、醫藥品之包裝材料、電子/電氣零件、太陽電池或燃料電池等電池構件、購物袋或書皮、貼紙等生活材料、裝飾片材等建築/產業用材料。

【0206】又，本發明包含使上述二液硬化型無溶劑系層合用接

著劑硬化而成之硬化物(以下稱為樹脂硬化物)。樹脂硬化物例如可列舉於複合膜中介置於各膜之間之接著劑層等。換言之，上述複合膜具備本發明之樹脂硬化物。

【0207】 本發明之樹脂硬化物係由上述二液硬化型無溶劑系層合用接著劑獲得，因此接著強度優異。

[實施例]

【0208】 以下之記載中使用之調配比例(含有比例)、物性值、參數等具體數值可替代為上述「用以實施發明之形態」中記載之與其等對應之調配比例(含有比例)、物性值、參數等相應記載之上限值(定義為「以下」、「未滿」之數值)或下限值(定義為「以上」、「超過」之數值)。

【0209】 又，下文敘述各製備例、各合成例、各製造例、各實施例及各比較例中採用之測定方法。

1.測定方法

<數量平均分子量>

使試樣 40 mg 溶解於四氫呋喃 4 mL，製備成 1 w/v%溶液後，藉由凝膠滲透層析法(GPC)於下述條件下測定該溶液，並藉由標準聚苯乙烯換算測定數量平均分子量(Mn)。

資料處理裝置：產品編號 EMPOWER2(沃特斯公司製造)

示差折射率檢測器：2414 型示差折射檢測器

管柱：PLgel 5 μ mMixed-C 產品編號 1110-6500(Polymer Laboratories 製造)3 根

流動相：四氫呋喃

管柱流量：1 mL/min

試樣濃度：10 g/L

注入量：100 μ L

測定溫度：40℃

分子量校正：東曹公司製造之 TSKstandard Polystyrene

< 異氰酸酯基當量之測定 >

藉由 JIS K 1603-1(2007 年)之 A 法或 B 法進行測定。

【0210】

< 基於 ^{13}C -NMR 之異氰尿酸酯基、脲基甲酸酯基及脲二酮基之含有比例之算出 >

於下述裝置及條件下，對五亞甲基二異氰酸酯之衍生物測定 ^{13}C -NMR，藉由以下之式算出脲基甲酸酯基與異氰尿酸酯基之莫耳比例、及脲二酮基與異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量之莫耳比例，並自該莫耳比例算出相對於異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳之異氰尿酸酯基之含有比例、脲基甲酸酯基之含有比例及脲二酮基之含有比例。再者，作為化學位移 ppm 之基準，使用 CDCl_3 溶劑中之四甲基矽烷(0 ppm)。

裝置：ECA-500 型(日本電子公司製造)

條件：測定頻率：125 MHz，溶劑： CDCl_3 ，溶質濃度：50 質量%，測定溫度：室溫(25℃)，掃描次數：8500 次，重複時間：3.0 秒，脈衝寬度：30°(3.70 μ s)。

脲基甲酸酯基(脲基甲酸酯基內之 CO 基)之碳之歸屬峰(1C(醇為一元醇之情況)、2C(醇為二元醇之情況))：153.9 ppm

脲二酮基(脲二酮基內之 CO 基)之碳之歸屬峰(2C)：157.2 ppm

異氰尿酸酯基(異氰尿酸酯基內之 CO 基)之碳之歸屬峰(3C)：

148.5 ppm

脲基甲酸酯基與異氰尿酸酯基之莫耳比例 = (脲基甲酸酯基之碳之歸屬峰之積分值/X)/(異氰尿酸酯基之碳之歸屬峰之積分值/3)

(式中，關於 X，於形成脲基甲酸酯基時，反應之醇為一元醇之情形時為 1，反應之醇為二元醇之情形時為 2)

脲二酮基與異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基之總量之莫耳比例 = (脲二酮基之碳之歸屬峰之積分值/2)/(異氰尿酸酯基之碳之歸屬峰之積分值/3) + (脲基甲酸酯基之碳之歸屬峰之積分值/X)

(式中，關於 X，形成脲基甲酸酯基時，反應之醇為一元醇之情形時為 1，反應之醇為二元醇之情形時為 2)

<黏度(單位：mPa·s)之測定>

使用東機產業公司製造之 E 型黏度計 TV-30(轉子角度：1°34'，轉子半徑：24 cm)，依據 JIS K 5600-2-3(2014 年)之錐板黏度計法，於 25℃ 及 70℃ 下測定測定試樣之黏度。測定時之錐板之轉數隨著黏度變高，於 100 rpm 至 2.5 rpm 之間依次變更。

2.原料

<五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之製備>

(製備例 1)

於具備攪拌機、溫度計、回流管及氮氣導入管之四口燒瓶中，分別投入以與國際公開第 2012/121291 號公報之說明書中之實施例 1 同樣之方式製造之五亞甲基二異氰酸酯 1000 質量份、異丁醇 0.5 質量份、2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯酚 0.6 質量份、亞磷酸三癸酯(商品名：JP-310，有機亞磷酸酯，城北化學公司製造)1.04 質量份，並於 80℃ 下反應 2 小時(胺基甲酸酯化反應)，獲得反應液。

【0211】 其次，將該反應液冷卻至 45℃ 後，添加作為異氰尿酸酯化觸媒之 2-乙己酸 N-(2-羥基丙基)-N,N,N-三甲基銨(商品名：DABCO(註冊商標)TMR，Air Products Japan 公司製造)0.1 質量份，進而於 95℃ 下反應 15 分鐘(異氰尿酸酯環化反應)。

【0212】 其後，添加鄰甲苯磺醯胺 0.24 質量份。將所獲得之反應混合液通過薄膜蒸餾裝置(溫度：150℃，真空度：0.09 kPa)而將未反應之五亞甲基二異氰酸酯單體去除，獲得五亞甲基二異氰酸酯之衍生物 P1。

(製備例 2～10)

除設為表 1 所示之調配配方以外，藉由與製備例 1 相同之方法，分別獲得五亞甲基二異氰酸酯之衍生物 P2～P10。

(製備例 11)

於具備攪拌機、溫度計、回流管及氮氣導入管之四口燒瓶中，分別投入以與國際公開第 2012/121291 號公報之說明書中之實施例 1 同樣之方式製造之五亞甲基二異氰酸酯 500 質量份、異丁醇 19 質量份、2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯酚 0.3 質量份、亞磷酸參(十三烷基)酯(商品名：JP-333E，有機亞磷酸酯，城北化學公司製造)0.3 質量份，並升溫至 85℃，進行 3 小時胺基甲酸酯化反應，獲得反應液。

【0213】 其次，於反應液中添加作為脲基甲酸酯化觸媒之辛酸鉛(商品名：己酸鉛 38%，東榮化工公司製造)0.02 質量份，進行反應(脲基甲酸酯化反應)至異氰酸酯基當量達到計算值(101)後，添加鄰甲苯磺醯胺 0.02 質量份。將所獲得之反應混合液通過薄膜蒸餾裝置(真空度 0.093 KPa，溫度 150℃)而將未反應之五亞甲基二異氰酸

酯單體去除，進而對所獲得之過濾物 100 質量份添加鄰甲苯磺醯胺 0.02 質量份，獲得五亞甲基二異氰酸酯之衍生物 P11。

(製備例 12)

於具備攪拌機、溫度計、回流管及氮氣導入管之四口燒瓶中，分別裝入以與國際公開第 2012/121291 號公報之說明書中之實施例 1 同樣之方式製造之五亞甲基二異氰酸酯 500 質量份、2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯酚 0.3 質量份、亞磷酸參(十三烷基)酯(商品名：JP-333E，城北化學公司製造)0.3 質量份，將氮氣導入至該五亞甲基二異氰酸酯之液相(反應液)中 1 小時。其後，將反應液升溫至 150℃。

【0214】其次，於同溫度下繼續進行反應(脲二酮化反應)10 小時後，結束反應。繼而，將所獲得之反應混合液通過薄膜蒸餾裝置(溫度：120℃，真空度 0.093 KPa)，而將未反應之五亞甲基二異氰酸酯單體去除，獲得五亞甲基二異氰酸酯衍生物 P12。

(製備例 13~19)

除設為表 1 所示之調配配方以外，藉由與製備例 1 相同之方法，分別獲得六亞甲基二異氰酸酯之衍生物 H1~H7。

(製備例 20)

除設為表 1 所示之調配配方以外，藉由與製備例 11 相同之方法，獲得六亞甲基二異氰酸酯之衍生物 H8。

【0215】將製備例 1~20 中獲得之五亞甲基二異氰酸酯之衍生物及六亞甲基二異氰酸酯之衍生物之調配配方、異氰尿酸酯基與脲基甲酸酯基之莫耳比例、脲二酮基之含有比例、及黏度示於表 1。

【0216】 [表 1]

表 1

製備例 No.				製備例 1	製備例 2	製備例 3	製備例 4	製備例 5
衍生物				P1	P2	P3	P4	P5
配方	異氰酸酯	PDI	質量份	1000	1000	1000	1000	1000
		HDI	質量份					
	醇	iBA	質量份	0.5	1.0	1.6	5.3	8.0
		1,3-BG	質量份					
異氰尿酸酯基/脛基甲酸酯基之莫耳比例			莫耳%	99/1	98/2	95/5	90/10	86/14
脛二酮基之含有比例			莫耳%	1.8	1.7	1.0	0.9	0.8
25℃下之衍生物之黏度			mPa·s	2120	2000	1900	1650	1350
製備例 No.				製備例 6	製備例 7	製備例 8	製備例 9	製備例 10
衍生物				P6	P7	P8	P9	P10
配方	異氰酸酯	PDI	質量份	1000	1000	1000	1000	1000
		HDI	質量份					
	醇	iBA	質量份	12.8	22.4		0	32.0
		1,3-BG	質量份			21.8		
異氰尿酸酯基/脛基甲酸酯基之莫耳比例			莫耳%	80/20	67/33	80/20	100/0	56/44
脛二酮基之含有比例			莫耳%	0.6	0.7	0.9	3.0	7.0
25℃下之衍生物之黏度			mPa·s	900	750	1400	1850	1790
製備例 No.				製備例 11	製備例 12	製備例 13	製備例 14	製備例 15
衍生物				P11	P12	H1	H2	H3
配方	異氰酸酯	PDI	質量份	500	500			
		HDI	質量份			1000	1000	1000
	醇	iBA	質量份	19.0		0.4	0.9	1.8
		1,3-BG	質量份					
異氰尿酸酯基/脛基甲酸酯基之莫耳比例			莫耳%	0/100	0/0	99/1	98/2	95/5
脛二酮基之含有比例			莫耳%	1.3	100	2.0	1.9	1.8
25℃下之衍生物之黏度			mPa·s	100	25	2800	2620	2430
製備例 No.				製備例 16	製備例 17	製備例 18	製備例 19	製備例 20
衍生物				H4	H5	H6	H7	H8
配方	異氰酸酯	PDI	質量份					
		HDI	質量份	1000	1000	1000	1000	500
	醇	iBA	質量份	4.9	8.0	11.7	19.6	19.0
		1,3-BG	質量份					
異氰尿酸酯基/脛基甲酸酯基之莫耳比例			莫耳%	90/10	85/15	80/20	70/30	0/100
脛二酮基之含有比例			莫耳%	1.1	1.0	0.9	0.9	1.4
25℃下之衍生物之黏度			mPa·s	2100	1430	1200	760	110

【0217】

<表 1 中之縮寫及記號之說明>

PDI：1,5-五亞甲基二異氰酸酯

HDI：1,6-六亞甲基二異氰酸酯

iBA：異丁醇

1,3-BG：1,3-丁二醇

<末端為二異氰酸酯基之預聚物之合成>

(合成例 1：聚酯多元醇 A 之合成)

將間苯二甲酸 283 質量份、1,3-丁二醇 352 質量份、新戊二醇 191 質量份添加至反應器中，於氮氣氣流下於 190～220℃ 下進行酯化反應。其後，將既定之水蒸餾出後，添加己二酸 124 質量份、癸二酸 172 質量份、四丁醇鈦(酯化觸媒)0.01 質量份，於氮氣氣流下於 180～220℃ 下進行酯化反應，藉此獲得數量平均分子量為 498 之聚酯多元醇 A。

(合成例 2：末端為二異氰酸酯基之預聚物 A 之合成)

將聚酯多元醇 A 341 質量份、苯二甲基二異氰酸酯 648 質量份添加至反應器中，於氮氣氣流下於 70～80℃ 下進行 3 小時胺基甲酸酯化反應。其後，以薄膜進行蒸餾而將未反應之苯二甲基二異氰酸酯單體去除，藉此獲得末端為二異氰酸酯基之預聚物 A(NCO-1)。

(合成例 3：末端為二異氰酸酯基之預聚物 B 之合成)

將聚酯多元醇 A 150 質量份、六亞甲基二異氰酸酯之衍生物 (H8)350 質量份分別添加至反應器中，於氮氣氣流下於 95℃ 下進行 6 小時胺基甲酸酯化反應。其後，於所生成之反應產物中混合末端為二異氰酸酯基之預聚物 A(NCO-1)500 質量份，獲得末端為二異氰酸酯基之預聚物 B(NCO-2)。

<多元醇成分之製造>

(製造例 1)

將聚酯多元醇 A 750 質量份、三羥甲基丙烷 134 質量份於 70℃ 下均勻混合，於其中添加苯二甲基二異氰酸酯 94 質量份，並於 80℃ 下進行反應，藉此獲得聚胺基甲酸酯多元醇。繼而，對該聚胺

基甲酸酯多元醇 100 質量份，於 90℃ 下均勻混合磷酸(和光純藥工業股份有限公司製造)0.1 質量份，進而於 75℃ 下均勻混合 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(商品名：KBE403，信越化學工業股份有限公司製造)2 質量份、3-胺基丙基三乙氧基矽烷(商品名：KBE903，信越化學工業股份有限公司製造)0.2 質量份，獲得多元醇成分 OH-1。

(製造例 2)

將對苯二甲酸 123 質量份、間苯二甲酸 370 質量份、乙二醇 221 質量份、新戊二醇 62 質量份、1,6-己二醇 207 質量份、乙酸鋅(酯化觸媒)0.1 質量份添加至反應器中，於氮氣氣流下於 190~220℃ 下進行酯化反應。將既定之水蒸餾出後，添加己二酸 163 質量份，於氮氣氣流下於 180~220℃ 下進行酯化反應，藉此獲得數量平均分子量為 662 之聚酯多元醇。繼而，相對於該聚酯多元醇組成物 100 質量份，於 75℃ 下均勻混合磷酸(和光純藥工業股份有限公司製造)0.05 質量份、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷(商品名：KBE403，信越化學工業股份有限公司製造)1.5 質量份、3-胺基丙基三乙氧基矽烷(商品名：KBE903，信越化學工業股份有限公司製造)0.5 質量份，獲得多元醇成分 OH-2。

3.實施例及比較例之製備

依照表 2~5 所示之調配配方，將藉由上述而獲得之各五亞甲基二異氰酸酯之衍生物、各末端為二異氰酸酯基之預聚物及各多元醇成分於 70℃ 下均勻混合，藉此準備各實施例及各比較例之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑。

4.評價

< 連續塗敷性之評價 >

(適用期試驗(二液硬化型無溶劑系層合用接著劑之黏度測定))

於實施例 1~11 及比較例 1~11 中，將各多異氰酸酯成分及各多元醇成分於 70℃ 下均勻混合後，於 70℃ 下保管該調配液，於 70℃ 下測定 2 分鐘後(剛混合後)及 20 分鐘後之調配液之黏度。將其結果示於表 2~4。

(複合膜之製作及接著強度之測定)

於未延伸聚丙烯膜(厚度 60 μm，CPP60(RCX-22)，三井化學東賽璐公司製造)之表面，使用無溶劑層合機(岡崎機械工業公司製造，無溶劑層合機 TNS-400-200)塗敷(塗敷溫度 80℃，塗敷量約 2.0 g/m²)實施例 1~11 及比較例 1~11 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑。

【0218】 其後，於該塗敷面貼合相同之未延伸聚丙烯膜，製作層合複合膜。其後，使層合複合膜於 24℃ 下固化 24 小時。

【0219】 剛貼合上述未延伸聚丙烯膜彼此而製作層合複合膜後，於 24℃ 環境下，以試片寬度 100 mm、拉伸速度 100 mm/min 藉由 T 型剝離試驗(依據 JIS K 6854)對 3 小時後、8 小時後及 24 小時後之層合複合膜之未延伸聚丙烯膜間之接著強度進行測定。將其結果示於表 2~4。

< 耐內容物性試驗 >

使用實施例 1~11 及比較例 1~11 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，將白色印刷(進行了純白印刷(重疊塗佈一液型之白油墨兩次))尼龍膜(商品名：Emblem ON-RT，厚度：15 μm，尤尼吉可公司製造)與聚乙烯膜(商品名：TUX-FCS，厚度：130 μm，三井化學

東賽璐公司製造)於塗敷溫度 80℃ 下以塗敷量 2.5 g/m² 貼合，於 40℃ 下固化 3 天。將固化後之層合膜(複合膜)製成 65 mm×175 mm 之大小之袋(密封寬度 5~10 mm，密封條件：180℃×0.15 MPa×0.6 秒)，放入液體 Attack 原液(弱鹼性洗滌用合成洗劑，花王公司製造)30 g 作為內容物，於 60℃ 下保存 4 週。以目視評價保存後之複合膜之外觀。再者，以下表示評價基準。

【0220】

○：良好

△：大致良好(略微地具有梨皮狀外觀)

×：梨皮或擦痕狀外觀不良

××：分層

又，測定保存前後之膜間之 T 型剝離強度及熱密封(HS)強度。再者，T 型剝離強度及熱密封(HS)強度係以試片寬度 15 mm 寬、拉伸速度 300 mm/min 於 24℃ 環境下藉由 T 型剝離試驗(依據 JIS K 6854)進行測定。又，以目視評價耐內容物試驗後之膜之狀態。再者，以下表示評價基準。

【0221】

1：油墨轉印(純白油墨剝離)

2：聚乙烯膜延伸

3：尼龍膜與接著劑剝離

4：接著劑之凝聚剝離

5：尼龍膜斷裂

6：聚乙烯膜斷裂

將耐內容物試驗之評價示於表 2~表 4。

【0222】 [表 2]

表 2

實施例 No.		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
配 方	多異氰酸酯成分	末端為二異氰酸酯基之預聚物	種類	NCO-I	NCO-I	NCO-I	NCO-I	NCO-I	NCO-I
	衍生物	種類		P1	P2	P3	P4	P5	P6
		質量份		100	100	100	100	100	100
		種類							
		質量份							
	多異氰酸酯成分	異氰尿酸酯基/脲基甲酸酯基之莫耳比例	莫耳%	99/1	98/2	95/5	90/10	86/14	80/20
		脲二酮基之含有比例	莫耳%	1.8	1.7	1.0	0.9	0.8	0.7
		25℃下之黏度	mPa·s	2120	2000	1900	1650	1350	900
	多異氰酸酯成分	末端為二異氰酸酯基之預聚物/衍生物之質量比例	質量份	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
		多元醇成分	種類	OH-I	OH-I	OH-I	OH-I	OH-I	OH-I
評 價	連續塗敷性	多異氰酸酯成分/多元醇成分之調配比例	質量比	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50
			2分鐘後	990	960	900	810	680	480
			20分鐘後	2950	2800	2610	2380	2150	1850
			剛混合後	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04
	耐內容物試驗	接著強度 (N/100 mm)	3小時後	0.15	0.15	0.17	0.16	0.16	0.13
			8小時後	1.01	1.06	1.14	1.10	1.02	0.97
			24小時後	28.2	29.8	31.2	29.2	27.2	26.0
			T 型	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]
	耐內容物試驗	剛密封後 (N/15 mm，[狀態I])	HS	67，[6]	67，[6]	70，[6]	70，[6]	72，[6]	69，[6]
			外觀	○	○	○	○	○	○
	60℃ 4週後	氣層部 (N/15 mm，[狀態I])	T 型	3.7，[3]	3.7，[3]	3.8，[3]	3.9，[3]	4.5，[3]	6.1，[3]
			HS	65，[6]	68，[6]	71，[6]	69，[6]	68，[6]	69，[6]
			外觀	○	○	○	○	○	○
			T 型	3.8，[3]	3.9，[3]	4.0，[3]	4.0，[3]	4.1，[3]	4.3，[3]
	液層部 (N/15 mm，[狀態I])		HS	57，[6]	57，[6]	59，[6]	59，[6]	55，[6]	55，[6]
			HS	57，[6]	57，[6]	59，[6]	59，[6]	59，[6]	62，[6]

【0223】 [表 3]

表 3

實施例 No./比較例 No.		實施例 9										比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
配方	多異氰酸酯成分	末端為二異氰酸酯基之預聚物		種類		NCO-I		P3		94		P9		P10		NCO-I		P9	
		種類		質量份		P12		2		6		100		100		40		P11	
		種類		質量份															
		異氰尿酸酯基/脲基甲酸酯基之莫耳比例		莫耳%		95/5		95/5		95/5		100/0		56/44		40/60		0/100	
		脲二酮基之含有比例		莫耳%		3.0		7.0		7.0		2.0		0.8		0.6		1.3	
	多異氰酸酯成分	25°C 下之黏度		mPa.s		1850		1790		1790		2250		500		380		100	
		末端為二異氰酸酯基之預聚物/衍生物之質量比例		質量份		60/40		60/40		60/40		60/40		60/40		60/40		60/40	
		多元醇成分		種類		OH-I		OH-I		OH-I		OH-I		OH-I		OH-I		OH-I	
		多異氰酸酯成分/多元醇成分之調配比例		質量比		100/50		100/50		100/50		100/50		100/50		100/50		100/50	
		剛調配後之調配液之黏度(mPa.s/70°C)		2 分鐘後		890		860		860		1150		380		360		390	
評價	連續塗敷性	剛混合後		20 分鐘後		2600		2590		2590		3100		1800		1500		1000	
		接著強度		(N/100 mm)		0.05		0.06		0.06		0.05		0.04		0.03		0.02	
		3 小時後				0.14		0.13		0.13		0.13		0.11		0.08		0.03	
		8 小時後				1.05		0.99		0.99		0.92		0.44		0.35		0.12	
		24 小時後				28.9		24.8		24.8		22.0		11.9		8.5		4.0	
	耐內容物試驗	T 型		剛密封後		[5]		19.0, [2]		19.0, [2]		[5]		19.0, [2]		[5]		17.5, [2]	
		HS		(N/15 mm, [狀態])		65, [6]		70, [6]		70, [6]		69, [6]		67, [6]		75, [6]		73, [6]	
		外觀				○		○		○		○		○		○		○	
		T 型		氣層部		3.8, [3]		3.5, [3]		3.5, [3]		4.3, [3]		5.7, [3]		[5]		2.6, [4]	
		HS		(N/15 mm, [狀態])		67, [6]		55, [6]		55, [6]		70, [6]		70, [6]		63, [6]		47	
	60°C 4 週後	外觀				○		○		○		○		○		○		○	
		T 型		液層部		4.0, [3]		3.8, [3]		4.0, [3]		3.9, [3]		5.1, [3]		17.5, [2][3]		[5]	
		HS		(N/15 mm, [狀態])		56, [6]		59, [6]		60, [6]		55, [6]		55, [6]		69, [6]		48	

【0224】 [表 4]

表 4

比較例 No.											
配 方	末端為二異氰酸酯基之預聚物		種類		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
	多異氰酸酯成分	種類		H1	H2	NCO-I	NCO-I	NCO-I	NCO-I	NCO-I	NCO-I
		質量份		100	100	100	100	100	100	100	100
		種類									
		質量份									
		異氰尿酸酯基/脛基甲酸酯基之莫耳比例		99/1	98/2	95/5	90/10	85/15	80/20	70/30	
	末端為二異氰酸酯基之預聚物/衍生物之質量比例	脛二酮基之含有比例		莫耳%	莫耳%	2.0	1.9	1.8	1.1	1.0	0.9
		25℃ 下之黏度		mPa.s	2800	2620	2430	2100	1430	1200	760
		質量份		60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
		種類		OH-I	OH-I	OH-I	OH-I	OH-I	OH-I	OH-I	OH-I
多元醇成分		質量比	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50		
評 價	多異氰酸酯成分/多元醇成分之調配比例		2 分鐘後	1700	1680	1650	1310	1120	910	600	
	剛調配後之調配液之黏度(mPa.s/70℃)		20 分鐘後	4120	4080	4030	3450	2850	2340	2200	
	連續塗敷性	接著強度 (N/100 mm)	剛混合後	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	
			3 小時後	0.18	0.18	0.17	0.16	0.15	0.15	0.13	
			8 小時後	0.90	0.90	0.86	0.72	0.68	0.65	0.58	
			24 小時後	20.5	20.2	19.8	19.2	18.4	17.2	13.8	
			T 型	[5]	[5]	[5]	[5]	19.5, [2]	19.5, [2]	19.5, [2]	
	耐 內 容 物 試 驗	60℃ 4 週後	HS	60, [6]	62, [6]	66, [6]	70, [6]	66, [6]	60, [6]	59, [6]	
			外觀	○	○	○	○	○	○	○	
			氣層部 (N/15 mm, [狀態])	4.0, [3]	4.2, [3]	4.0, [3]	3.9, [3]	5.2, [3]	5.5, [3]	5.7, [3]	
HS			72, [6]	69, [6]	70, [6]	68, [6]	64, [6]	66, [6]	66, [6]		
外觀			○	○	○	○	○	○	○		
液層部 (N/15 mm, [狀態])		T 型	3.9, [3]	4.0, [3]	3.9, [3]	3.9, [3]	3.3, [3]	3.5, [3]	3.5, [3]		
		HS	59, [6]	62, [6]	60, [6]	66, [6]	63, [6]	61, [6]	60, [6]		

【0225】

<表 2~4 中之縮寫及記號之說明>

NCO-1：末端為二異氰酸酯基之預聚物 A

NCO-2：末端為二異氰酸酯基之預聚物 B

OH-1：聚胺基甲酸酯多元醇

<高溫殺菌釜試驗>

於將聚對苯二甲酸乙二酯膜(酯膜 E5102，厚度：12 μm ，東洋紡公司製造)與鋁箔(軟質鋁，厚度：9 μm ，東洋鋁公司製造)預先以其他溶劑系接著劑(塗敷溫度：24 $^{\circ}\text{C}$ ，塗敷量：3.0 g/m^2)貼合而成之一次層合複合膜之鋁面塗敷實施例 12~14 及比較例 12~17 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑(塗敷溫度：80 $^{\circ}\text{C}$ ，塗敷量：3.0 g/m^2)(以下，有時簡稱為接著劑)，並貼合聚丙烯膜(RXC-22，厚度：60 μm ，三井化學東賽璐公司製造)。於 40 $^{\circ}\text{C}$ 下固化 3 天後，製成 130 mm $\times$ 175 mm 之大小之袋(密封寬度 5~10 mm，密封條件：210 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ 0.15 MPa $\times$ 0.6 秒)，放入食醋(味滋康公司製造之穀物醋)/植物油(日清奧利友公司製造之沙拉油)/番茄醬(可果美公司製造之番茄醬)混合調味醬(體積比 1/1/1)150 g 作為內容物，於熱水循環式高溫殺菌釜裝置中，於 121 $^{\circ}\text{C}$ 下靜置 30 分鐘，進行高溫殺菌釜處理。測定高溫殺菌釜前後之 T 型剝離強度及熱密封(HS)強度。再者，T 型剝離強度及熱密封(HS)強度係以試片寬度 15 mm 寬、拉伸速度 300 mm/min 於 24 $^{\circ}\text{C}$ 環境下藉由 T 型剝離試驗(依據 JIS K 6854)進行測定。又，以目視評價高溫殺菌釜處理後之外觀之狀態。再者，以下表示評價基準。

(T 型剝離強度之評價)

1：鋁箔與接著劑剝離

2：聚丙烯膜與接著劑剝離

(外觀之評價)

○：無剝離

△：部分剝離

×：全部剝離

將高溫殺菌釜試驗之評價示於表 5。

【0226】 [表 5]

表 5

實施例 No./比較例 No.		實施例 12	實施例 13	實施例 14	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17
配方	多異氰酸酯成分 (衍生物)	種類	P3	P6	P7	P9	P10	P11	H3	H7
		質量份	100	100	100	100	100	100	100	100
		種類								
		質量份								
		異氰尿酸酯基/脲基甲酸酯基之莫耳比例	95/5	80/20	67/33	100/0	56/44	40/60	95/5	70/30
		脲二酮基之含有比例	莫耳%	1.0	0.6	2.0	0.8	0.6	1.8	0.9
		25°C 下之黏度	莫耳%	1900	900	2250	500	380	2430	760
		多元醇成分	種類	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2
		多元醇成分/多異氰酸酯成分之調配比例	質量比	100/63	100/66	100/68	100/72	100/71	100/74	100/69
		試驗前	T 型(N/15 mm , [狀態])	4.1 , [1]	4.5 , [1]	5.2 , [1]	6.0 , [1]	6.0 , [1]	3.8 , [1]	4.7 , [1]
評價	高溫殺菌 釜試驗		HS(N/15 mm)	40	41	40	38	45	39	41
			T 型(N/15 mm , [狀態])	2.1 , [1]	2.1 , [1]	2.4 , [1]	2.2 , [1]	2.4 , [1]	1.9 , [1]	2.4 , [1]
			HS(N/15 mm)	33	33	32	33	24	34	34
		外觀		○	○	○	○	○	○	○

【0227】

<表 5 中之縮寫及記號之說明>

OH-2：聚酯多元醇

5.探討

可知，於多異氰酸酯成分中含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑相對於含有六亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，將多異氰酸酯成分與多元醇成分混合後 2 分鐘後之黏度及混合後 20 分鐘後之黏度總體上變低，又，混合後 24 小時後表現之接著強度總體上變大。

【0228】尤其是於多異氰酸酯成分中，脲基甲酸酯基之含有比例少於異氰尿酸酯基之含有比例之區域，尤其是異氰尿酸酯基/脲基甲酸酯基之莫耳比例為 80/20(莫耳%)以上、尤其為 90/10(莫耳%)以上之情形時，於多異氰酸酯成分中含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑相對於含有六亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其接著強度變大。

【0229】進而，關於含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，可於實施例 1~6 中確認，於異氰尿酸酯基/脲基甲酸酯基之莫耳比例為 95/5(莫耳%)附近具有接著強度之極大值，另一方面，關於含有六亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，可於比較例 5~10 中確認，即便異氰尿酸酯基之含有比例增加，亦僅隨著異氰尿酸酯基之含有比例增加而略微地增加接著強度。

【0230】因此可知，於在多異氰酸酯成分中含有五亞甲基二異

氰酸酯之衍生物之情形時與含有六亞甲基二異氰酸酯之衍生物之情形時，二液硬化型無溶劑系層合用接著劑於因異氰尿酸酯基(或脲基甲酸酯基)之含有比例不同所產生之接著強度之傾向上產生較大差異。

【0231】又，即便使用於多異氰酸酯成分中含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，亦具有與使用含有六亞甲基二異氰酸酯之衍生物之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑之情況相同之耐內容物性及耐高溫殺菌釜性。

【0232】再者，上述發明係作為本發明例示之實施形態提供，但其僅為例示，並非限定性地解釋。由該技術領域之業者明確之本發明之變化例包含於下述申請專利範圍內。

(產業上之可利用性)

【0233】本發明之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑可利用作為盥洗用品領域之替換裝自立袋或各種包裝材料、高溫殺菌釜食品或乾燥食品用包裝材料、醫藥品之包裝材料、電子/電氣零件、太陽電池或燃料電池等電池構件、購物袋或書皮、貼紙等生活材料、裝飾片材等建築/產業用材料。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其特徵在於，包含多異氰酸酯成分及多元醇成分，

上述多異氰酸酯成分含有五亞甲基二異氰酸酯之衍生物，

上述五亞甲基二異氰酸酯之衍生物含有異氰尿酸酯基及脲基甲酸酯基，且

上述異氰尿酸酯基之含有比例係，相對於上述異氰尿酸酯基及上述脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 60 莫耳以上且 99 莫耳以下。

2. 如請求項 1 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其中，上述脲基甲酸酯基係由五亞甲基二異氰酸酯及一元醇衍生。

3. 如請求項 1 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其中，上述異氰尿酸酯基之含有比例係，相對於上述異氰尿酸酯基及上述脲基甲酸酯基之總量 100 莫耳為 90 莫耳以上且 98 莫耳以下。

4. 如請求項 1 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其中，上述多異氰酸酯成分含有末端為二異氰酸酯基之預聚物，上述末端為二異氰酸酯基之預聚物係包含芳香脂肪族二異氰酸酯之二異氰酸酯與包含數量平均分子量為 300 以上且 2000 以下之高分子量二醇之二醇的反應產物。

5. 如請求項 1 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其中，將上述多異氰酸酯成分與上述多元醇成分混合後於 70℃、2 分鐘後之黏度為 400 mPa·s 以上且 1600 mPa·s 以下。

6. 如請求項 1 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑，其中，將上述多異氰酸酯成分與上述多元醇成分混合後於 70℃、20 分鐘後之黏度為 4000 mPa·s 以下。

7. 一種樹脂硬化物，其特徵在於：其係請求項 1 之二液硬化型無溶劑系層合用接著劑之硬化物。