

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238403

(P2004-238403A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

C09J 175/04

C09D 5/00

C09J 175/06

C09J 175/08

F I

C09J 175/04

C09D 5/00

C09J 175/06

C09J 175/08

テーマコード (参考)

4J038

4J040

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-2998 (P2003-2998)
 (22) 出願日 平成15年1月9日 (2003.1.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-362404 (P2002-362404)
 (32) 優先日 平成14年12月13日 (2002.12.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003160
 東洋紡績株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 (72) 発明者 西田 光生
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社総合研究所内
 (72) 発明者 村田 昌樹
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 績株式会社総合研究所内
 Fターム(参考) 4J038 DG111 DG131 DG232 DG271 GA06
 KA03 MA13 MA14 PB01 PB04
 4J040 EF111 EF131 EF262 EF291 GA07
 KA16 LA01 LA02 NA02 NA06
 NA19

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物及びそれを用いたアンカーコート剤

(57) 【要約】

【課題】透明無機蒸着フィルム用アンカーコート剤として使用された時、その上に印刷インクを形成・保持した時の印刷性が良く、かつ折り曲げ等の機械的負荷やボイル・レトルト等の熱的負荷から蒸着層を保護する性能に優れた接着剤組成物を提供する。

【解決手段】数平均分子量が5,000～100,000、酸価が60～1,000当量/10⁶g、ガラス転移温度50℃以上、分岐点濃度が20～500当量/10⁶gであるポリウレタンを含むことを特徴とする接着剤組成物、及びそれを用いた透明無機蒸着フィルム用アンカーコート剤に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

数平均分子量が 5,000 ~ 100,000、酸価が 60 ~ 1,000 当量 / 10^6 g、ガラス転移温度 50 以上、分岐点濃度が 20 ~ 500 当量 / 10^6 g であるポリウレタンを含むことを特徴とする接着剤組成物。

【請求項 2】

ポリウレタンのジオール成分として、全酸成分を 100 モル%としたとき芳香族ジカルボン酸を 50 mol % 以上共重合したポリエステルポリオールとポリアルキレングリコールを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

ポリウレタンの極性基濃度が、10 ~ 200 当量 / 10^6 g であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

ポリウレタンのポリイソシアネート成分が脂肪族イソシアネート及び/または脂環族イソシアネートで、芳香族イソシアネートを含まないことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

ポリアルキレングリコールが、分子量 500 以上 3000 未満のポリプロピレングリコールであることを特徴とする請求項 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

さらに硬化剤としてポリイソシアネートを、ポリウレタン / ポリイソシアネート = 99 / 1 ~ 30 / 70 (重量比) で配合したことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 に記載の接着剤組成物を用いた透明無機蒸着フィルム用のアンカーコート剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリウレタン系接着剤組成物に関するものである。特に、食品・医薬品・化学薬品・医療用機器・電子部品などの包装時に用いられる、プラスチックフィルムに無機酸化物薄膜層を形成した無機蒸着フィルムにおいて、その上に印刷インクを形成・保持し、折り曲げ等の機械的負荷やボイル・レトルト等の熱的負荷から蒸着層を保護する為のアンカーコート剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性を備え、良好な保存適性を有する包装用材料として、可撓性プラスチック基材の上に、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた構成からなる透明無機蒸着フィルム、それを使用した包装用積層材および包装用容器等が、食品・医薬品・化学薬品・医療用機器・電子部品、種々の用途に使用されている。しかしながら、上記のような透明無機蒸着フィルムに、印刷インク層を設け、その上からフィルムないしシート等を押出しコート加工、あるいは、ドライラミネート加工等を行って包装用積層材を製造する場合、透明無機蒸着フィルムへの印刷インク層の保持性が悪かったり、折り曲げ等の機械的負荷やボイル・レトルト等の熱的負荷から蒸着層の性能が低下する問題点がある。また、蒸着層だけでは酸素透過率が不十分な場合もある。そのような問題点を解決する為に、ポリエステル系、二液系や、アクリル系のアンカーコート剤が上市されているが、十分な性能を得られているとは言えない。さらに使用されている溶剤系にトルエンが含まれていることが多く、塗工生産工程にて、環境安全面で問題を生じ易い。

【0003】

ポリウレタン系の無機蒸着フィルム用接着剤としては、分岐鎖を有するポリウレタン樹脂にシランカップリング剤を配合したものが知られている（例えば特許文献１、２）。しかしながらこれらに記載された樹脂を用いる場合、ブロッキング性が良くないため、接着剤を塗布したフィルムを巻き取って流通させることが難しい。また、塗布直前にシランカップリング剤を配合する必要がある、塗布する際の配合工程が別途必要となるため、製造現場より改善の要望が強かった。しかしながらシランカップリング剤を無くすと蒸着層との接着性が低下する傾向にあった。

【０００４】

【特許文献１】

特開２００２－２７５４４７号公報（請求項１）

10

【特許文献２】

特開２００２－２７５４４８号公報（請求項１）

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、透明無機蒸着フィルムにおいて、その上に印刷インクを形成・保持し、折り曲げ等の機械的負荷やボイル・レトルト等の熱的負荷から蒸着層を保護する為のアンカーコート剤を提供することにある。また、シランカップリング剤を添加しなくとも無機蒸着層に対する接着性が優れたアンカーコート剤を提供することにある。

【０００６】

20

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する為、本発明者等は鋭意検討し、以下の発明を提案するに至った。即ち本発明は、以下である。

【０００７】

（１）数平均分子量が５，０００～１００，０００、酸価が６０～１，０００当量／１０^６ｇ、ガラス転移温度５０以上、分岐点濃度が２０～５００当量／１０^６ｇであるポリウレタンを含むことを特徴とする接着剤組成物。

【０００８】

（２）ポリウレタンのジオール成分として、全酸成分を１００モル％としたとき芳香族ジカルボン酸を５０ｍｏｌ％以上共重合したポリエステルポリオールとポリアルキレングリ

30

【０００９】

（３）ポリウレタンの極性基濃度が、１０～２００当量／１０^６ｇであることを特徴とする（１）または（２）に記載の接着剤組成物。

【００１０】

（４）ポリウレタンのポリイソシアネート成分が脂肪族イソシアネート及び／または脂環族イソシアネートで、芳香族イソシアネートを含まないことを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の接着剤組成物。

【００１１】

（５）ポリアルキレングリコールが、分子量５００以上３０００未満のポリプロピレングリ

40

【００１２】

（６）さらに硬化剤としてポリイソシアネートを、ポリウレタン／ポリイソシアネート＝９９／１～３０／７０（重量比）で配合したことを特徴とする請求項（１）～（５）のいずれかに記載の接着剤組成物。

【００１３】

（７）（１）～（６）に記載の接着剤組成物を用いた透明無機蒸着フィルム用のアンカーコート剤。

【００１４】

【発明の実施の形態】

50

本発明に用いるポリウレタンにおいて、数平均分子量は5,000~100,000が好ましい。分子量5,000未満だと塗布直後の密着性が不十分で作業性が悪くなり、分子量100,000を超えると、塗布時の溶液粘度が高すぎて、均一な塗布膜が得られないことがある。好ましくは下限分子量8,000、さらに望ましくは下限分子量10,000、好ましくは上限分子量50,000、さらに望ましくは上限分子量35,000である。

【0015】

本発明に用いるポリウレタンの酸価は60~1,000当量/10⁶gである。酸価が60当量/10⁶g未満だと、蒸着面への密着性が不十分になる傾向にある。酸価が1,000当量/10⁶gを超えると、ポリウレタン製造時のウレタン反応が遅くなったり、溶液粘度が高くなったりするので生産性が悪くなることがある。また、エステル結合の耐久性に悪影響を与えることも予想される。好ましくは酸価の下限は100当量/10⁶g、より好ましくは酸価の下限は200当量/10⁶g、さらに好ましくは酸価の下限は400当量/10⁶gである。好ましい上限は800当量/10⁶g、より好ましい上限は700当量/10⁶g、さらに好ましい上限は600当量/10⁶gである。酸価を導入する方法は、ポリウレタンを構成するポリエステルポリオールに多官能のカルボン酸を原料に使用して酸価を付与する方法、鎖延長剤にカルボン酸を含有するジオールを使用する方法等がある。なお、ここで言う酸価とは樹脂10⁶gあたりに含まれるカルボン酸の当量数を示す。

【0016】

本発明に用いるポリウレタンのガラス転移温度は、接着剤に、より具体的にはアンカーコート剤を塗布されたフィルムがブロッキングせずに常温流通できるように、50以上であるものが好ましい。上限は、溶剤安定性や硬化温度から、100未満が好ましい。より好ましくは、下限60、上限90である。ガラス転移温度を50以上とする方法は、ポリウレタンを構成するポリエステルポリオールに芳香族ジカルボン酸等を多く配合して高いガラス転移温度とする方法、ポリウレタンを構成するポリイソシアネートの含有量を増やしてウレタン基濃度を高くする方法等がある。

【0017】

本発明に用いるポリウレタンの分岐点濃度は20~500当量/10⁶gであるものが好ましい。ここで用いる分岐点濃度とは、樹脂の水酸基を2官能から3官能へ増やす分岐ポリオール、あるいは同様のポリイソシアネートの分岐点の濃度であって、カルボン酸や他の官能基を増やす分岐点は含まない。ボイル・レトルト処理時の耐水性や、押出しラミネート時の耐熱性を目的に、本発明のポリウレタンはイソシアネート系硬化剤と組み合わせで使用されるが、低温で速やかな硬化塗膜を得る為に、分岐点濃度は20当量/10⁶g以上である。塗布前の溶液の安定性からは、分岐点濃度の上限を500当量/10⁶gとする。好ましくは40当量/10⁶g以上かつ400当量/10⁶g以下、より好ましくは60当量/10⁶g以上かつ300当量/10⁶g以下である。分岐点濃度を20当量/10⁶g以上とする方法は、該ポリウレタンを構成するポリエステルポリオールに分岐剤を導入して高い分岐点濃度とする方法、鎖延長剤に多官能のアルコールを使用する方法等がある。なお、ここで言う分岐点濃度は樹脂10⁶gあたりに含まれる分岐点の当量数であり、樹脂組成より算出することができる。

【0018】

本発明に用いるポリウレタンは、その原料としてポリエステルポリオール、ポリイソシアネート、ポリアルキレングリコールと、必要により鎖延長剤を使用する。

【0019】

該ポリエステルポリオールは、ポリウレタンとして50以上のガラス転移温度を得る為に、酸成分を100mol%としたときの芳香族ジカルボン酸を50mol%以上含有することが望ましい。好ましくは70mol%以上、より好ましくは90mol%以上で、上限は100mol%である。芳香族ジカルボン酸としてあげられるのは、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタル酸、2,6-ナフタル酸、4

10

20

30

40

50

、4'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等の二官能カルボン酸や、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多官能カルボン酸である。これらの中で、各種フィルムとの接着性や原料購入の容易さより、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましい。また、芳香族ジカルボン酸を50mol%以上含有する範囲内で、その他の脂肪族または脂環族ジカルボン酸を使用しても良い。例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸等である。

【0020】

該ポリエステルポリオールグリコール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチルオクタジオール、1,10-ドデカンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルヒドロキシピバリン酸エステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等の低分子量ジオール、トリオール、四官能以上のアルコールや、高分子量ジオールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールやポリカプロラクトン、ポリカーボネートジオール等のポリエステルポリオールが挙げられるが、これらのうち経済性の観点からエチレングリコール、ネオペンチルグリコールが好ましい。

【0021】

ポリエステルポリオールの製造方法としては、公知の方法をとることができるが、例えば、上記のジカルボン酸及びジオール成分を150~250 でエステル化反応後、減圧しながら230~300 で重縮合することにより、目的のポリエステルを得ることができる。

【0022】

本発明に用いるポリウレタンの極性基濃度は、10~200当量/10⁶gであることが望ましい。ここでいう極性基とは、イオンあるいはイオン変化可能な官能基としてのスルホン酸基、カルボン酸基、三級アミン基を意味する。これらの官能基により、透明蒸着フィルムへの接着性や印刷インクの保持性が得られる。200当量/10⁶gを超える官能基濃度ではレトルト・ボイル時の耐水性に悪影響がある。また10当量/10⁶gに満たない官能基濃度では接着性への効果が不足する。より好ましくは40~120当量/10⁶gである。以上の官能基を該ポリウレタンへ導入する手段として、例えばスルホン酸基の場合、ポリエステルポリオール中のカルボン酸成分として5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホテレフタル酸などのスルホン酸金属塩含有ジカルボン酸、ジオール成分として2-ナトリウムスルホ-1,4-ブタンジオール、2,5-ジメチル-3-ナトリウムスルホ-2,5-ヘキサンジオールなどのスルホン酸金属塩含有ジオールを共重合する方法がある。

【0023】

本発明に用いるポリウレタンで使用するポリイソシアネートは、ジイソシアネート、その二量体(ウレトジオン)、その三量体(イソシアヌレート、トリオール付加物、ビューレット)等の一種、またはそれら二種以上の混合物であってもよい。例えば、ジイソシアネート成分としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェ

10

20

30

40

50

ニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、2,6-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、1,5-キシリレンジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1,4-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートシクロヘキサン、4,4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられるが、透明蒸着フィルムへの用途等では黄変性が問題となる場合が多いので、脂肪族・脂環族のジイソシアネートが好ましい。さらに経済的な理由で、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

10

【0024】

本発明に用いるポリウレタンにはポリアルキレングリコールを共重合することが望ましく、系全体としては50以上の高いガラス転移温度を持ちながら、柔らかいセグメントを有することによって、無機蒸着フィルムや上層のフィルム層との接着性を良好に保つことが可能となる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコールや、各モノマーセグメントのブロック共重合体、ランダム共重合体（例えばプロピレンオキサイドとテトラヒドロフランの共重合体）等が挙げられるが、これらのうち、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールが印刷インキを良好に保持する為にも好ましい。また、系全体のガラス転移温度を極度に下げずに、柔らかいセグメントを有する為に、分子量500以上3000未満、より好ましくは分子量800以上2500未満のポリプロピレングリコールを該ポリウレタン中に5%以上30%未満（ポリウレタン全体を100重量部としたときの重量比）含有するのが特に好ましい。

20

【0025】

本発明に用いるポリウレタンを製造する上で、必要により鎖延長剤を使用しても良い。鎖延長剤としては、ポリエステルポリオールを合成する際のグリコール成分としての低分子量ジオールや、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のカルボキシル基含有低分子量ジオール等が挙げられる。その中で、酸価導入の容易さと、汎用溶剤への溶解性からジメチロールブタン酸が好ましい。また、水酸基導入の容易さから、トリメチロールプロパンの使用も好ましい。

30

【0026】

本発明に用いるポリウレタンの反応方法としては、該ポリエステルポリオール及び該ポリイソシアネート、ポリアルキレングリコール、必要により鎖延長剤を一括して反応容器に仕込んで良いし、分割して仕込んで良い。いずれにしても、系内のポリエステルポリオール、ポリアルキレングリコール、必要であれば鎖延長剤の水酸基価の合計と、ポリイソシアネートのイソシアネート基の合計について、イソシアネート基/水酸基の官能基の比率が1以下で反応させる。またこの反応は、イソシアネート基に対して不活性な溶媒の存在下または非存在下に反応させることにより製造することができる。その溶媒としては、エステル系溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、酪酸エチルなど）、エーテル系溶媒（ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなど）、ケトン系溶媒（シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）、芳香族炭化水素系溶媒（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）およびこれらの混合溶媒が挙げられるが、環境付加の低減の観点から、酢酸エチルやメチルエチルケトンが好ましい。反応装置としては、攪拌装置の具備した反応缶だけでなく、ニーダー、二軸押出機のような混合混練装置も使用できる。

40

【0027】

ウレタン反応を促進させる為、通常のウレタン反応において用いられる触媒、たとえば錫系触媒（トリメチルチンラウレート、ジメチルチンジラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジヒドロキサイド、スタナスオクトエートなど）、鉛系触媒（レッドオレート、レッド-2-エチルヘキソエートなど）アミン系触媒（トリエチルアミン

50

、トリブチルアミン、モルホリン、ジアザビスクロオクタンなど)等を使用することができる。

【0028】

本発明に用いるポリウレタンを接着剤に、より具体的にはアンカーコート剤等に使用する上で、反応に使用した溶剤に溶解したままの溶液として、または水分散体として流通させることができる。水分散体の製造方法は公知の方法によるが、例えば、溶剤に溶解した該ポリウレタン溶液の酸価を適当量、アンモニア等のアルカリにて中和し、その後、水を投入して溶剤を留出除去させる方法等がある。

【0029】

本発明に用いるポリウレタンを接着剤に、より具体的にはアンカーコート剤等に使用する上で、ポリウレタンを主剤として、ポリイソシアネート硬化剤を、主剤/硬化剤の重量比で99/1~30/70含有することが好ましい。より好ましくは主剤/硬化剤の重量比は、98/2~50/50である。さらに、該ポリイソシアネートが脂肪族イソシアネート及び/または脂環族イソシアネートであることで、食品衛生上、黄変防止上の観点から、より好ましい。

【0030】

さらに、本発明のポリウレタンからなる接着剤、より具体的には無機蒸着フィルム用アンカーコート剤用に、無機蒸着層との接着性向上を目的として、主成分である樹脂に対して、配合および/または反応により、シランカップリング剤を含有させてもよい。

【0031】

シランカップリング剤としては、構造式 $R-Si \equiv (X)_3$ または $R-Si \equiv (R')(X)_2$ (式中、Rはビニル基、エポキシ基、アミノ基、イミノ基、イソシアネート基またはメルカプト基を有する有機基を、R'は低級アルキル基を、Xはメトキシ基、エトキシ基を表わす。)で示されるものなら何れのものでもよく、例えば、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、n-(ジメトキシメチルシリルプロピル)エチレンジアミン等のアミノシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン等が挙げられる。これらシランカップリング剤は2種以上併用してもよい。また、アミノ基、イソシアネート基等を持つシランカップリング剤はウレタン樹脂製造時に反応させても良い。シランカップリング剤の含有量は、主成分である樹脂に対して0.05重量%以上5.0重量%以下である。より好ましくは1.0重量%以上3.0重量%以下である。0.05重量%未満では接着性が低下する場合がある。また、5.0重量%を越えると、効果が向上せず、経済性に劣る。

【0032】

本発明の接着剤組成物を用いて、多層複合フィルムを作るには、通常用いられている方法が用いられる。例えば、ドライラミネート時は、ドライラミネーターによって本発明の接着剤組成物を無機蒸着フィルムの蒸着面に塗布し、溶剤を揮発させた後、他方のヒートシール性フィルム(低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ナイロン等)等のラミネート基材と張り合わせ、接着剤を加温し硬化させることにより使用する。また、蒸着面に印刷を施す場合は蒸着面に本発明の接着剤を塗布して、溶剤を揮発させた後、印刷インキを塗布、乾燥し、その上にさらにヒートシール性フィルムと貼り合わせることにより、強固な密着性が得られる。これらの場合ラミネート基材に施される接着剤の量は1~10 g/m²程度である。さらには押出しラミネートに供する場合は、本発明のアンカーコート剤を無機蒸着フィルムの蒸着面に塗布し、溶剤を揮発させた後、ポリエチレン樹脂等を溶融押出しにより積層する。アンカーコート剤の量は0.3~0.5 g/m²程度である。

【0033】

【実施例】

本発明をさらに詳細に説明するために以下に実施例をあげるが、本発明は実施例によってなんら限定されるものではない。尚、実施例に記載された測定値は次の方法によって測定

10

20

30

40

50

したものである。

【0034】

なお、略号、商品名は以下の通りである。

鎖延長剤

D M B A : 2, 2 - ジメチロールブタン酸

T M P : トリメチロールプロパン

N P G : ネオペンチルグリコール

ポリイソシアネート

I P D I : イソホロンジイソシアネート

ポリアルキレングリコール

P P 4 0 0 : ポリプロピレングリコール (分子量 4 0 0、三洋化成社製)

P P 2 0 0 0 : ポリプロピレングリコール (分子量 2 0 0 0、三洋化成社製)

P P 3 0 0 0 : ポリプロピレングリコール (分子量 3 0 0 0、三洋化成社製)

シランカップリング剤

K B M 6 0 3 : N - β (アミノエチル) γ - アミノプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業社製)

【0035】

また、各樹脂の測定値は以下の方法によって求めた。

【0036】

酸価：固形樹脂 0.2 g を 20 ml のクロロホルムに溶解し、0.1 N の水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、樹脂 10⁶ g 当たりの当量 (eq / 10⁶ g) を求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。

【0037】

数平均分子量：固形樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、同じくテトラヒドロフランを溶媒としたゲル浸透クロマトグラフィー (本体「Waters社150C」、カラム「Shodex社KF-806、KF-804、KF-802」) によりポリスチレンを標準として求めた。

【0038】

ガラス転移温度：ポリウレタン溶液からキャストフィルムサンプルを作成し、これを、長さ 15 mm (掴み代除く)、幅 4 mm に裁断して、「アイティー計測制御株式会社製、動的粘弾性測定装置 DVA-200」にサンプルセットして、引張モードにて測定した。測定条件は、周波数を 10 Hz に固定して、20 / 分の昇温速度で -20 から 150 までのスキャンとした。この時の貯蔵弾性率 (E') の変曲点をガラス転移温度とした。

【0039】

ポリエステルポリオールモノマー組成比：重クロロホルムに固形樹脂を溶解して、200 MHz の ¹H-NMR にてプロトン比から算出した。

【0040】

ポリエステルポリオールの製造例

攪拌機、温度計、溜出用冷却器を装備した反応缶内にジメチルテレフタレート 194 重量部、ジメチルイソフタレート 186 重量部、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル 12 重量部、エチレングリコール 166 重量部、ネオペンチルグリコール 137 重量部、テトラブチルチタネート 0.14 重量部を加え、170 ~ 220 で 2 時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、235 まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧にしてゆき、5 分かけて 235 で 5 Torr とした。そしてさらに 15 分間重縮合反応を行い、十分な分子量を得た後、窒素雰囲気下で真空を破った。得られたポリエステルポリオールを (A) とした。このポリエステルポリオール (A) の数平均分子量は 2,000、酸価 10 当量 / 10⁶ g であった。

【0041】

ポリエステルポリオール (B) ~ (D) は、ポリエステルポリオール (A) と同様な方法により合成した。それぞれの組成、物性値を以下に示す。

【 0 0 4 2 】

ポリエステルポリオール (A) : テレフタル酸 / イソフタル酸 / 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸 / / エチレングリコール / ネオペンチルグリコール (5 0 / 4 8 / 2 / / 5 0 / 5 0 モル比、数平均分子量 2 , 0 0 0 、酸価 1 0 当量 / 10^6 g)

ポリエステルポリオール (B) : テレフタル酸 / イソフタル酸 / セバシン酸 / 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸 / 無水トリメリット酸 / / エチレングリコール / ネオペンチルグリコール (5 0 / 3 8 / 1 0 / 1 / 1 / / 5 0 / 5 0 モル比、数平均分子量 3 , 0 0 0 、酸価 8 0 当量 / 10^6 g)

ポリエステルポリオール (C) : テレフタル酸 / イソフタル酸 / セバシン酸 / / エチレングリコール / ネオペンチルグリコール (5 0 / 4 0 / 1 0 / / 5 0 / 5 0 モル比、数平均分子量 3 , 0 0 0 、酸価 1 0 当量 / 10^6 g) 10

ポリエステルポリオール (D) : テレフタル酸 / イソフタル酸 / 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸 / / エチレングリコール / ネオペンチルグリコール (5 0 / 4 8 / 2 / / 5 0 / 5 0 モル比、数平均分子量 2 0 , 0 0 0 、酸価 1 0 当量 / 10^6 g)

【 0 0 4 3 】

ポリウレタンの合成例 1

温度計、攪拌機、還流式冷却管および蒸留管を具備した反応容器に、表 1 に記載したポリエステルポリオール (A) を 1 0 0 部、P P 2 0 0 0 を 1 7 部、メチルエチルケトン 1 0 0 部に仕込み溶解後、メチルエチルケトン 3 5 部を蒸留させ反応系を脱水した。6 0 まで冷却後、I P D I 3 6 部を投入し、攪拌均一溶液としてから、触媒としてジブチルチンジラウレート 0 . 0 4 部加え 7 0 で 2 時間反応させた。次に D M B A を 1 1 部加え 2 時間反応後、さらに T M P を 4 部とメチルエチルケトン 1 0 0 部を加えた。十分に反応させた後、固形分濃度 5 0 % のポリウレタン (1) の溶液を得た。ポリウレタン樹脂の特性を表 1 に示す。 20

尚、表中組成に関する数値は重量部を示す。

【 0 0 4 4 】

ポリウレタンの合成例 2 ~ 6

合成例 1 と同様にして、表 1 に示す原料を用いてポリウレタンを得た。

【 0 0 4 5 】

【 表 1 】

組成・樹脂特性		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6
ポリエステルポリオール	ポリエステル (A)	100		100	100	100	
	ポリエステル (B)		100				
	ポリエステル (C)						100
鎖延長剤	DMBA	11	15	8	11	9	6
	NPG						4
	TMP	4	4	1	2	4	4
ジイソシアネート	IPDI	36	43	27	37	25	38
	PP400						
	PP2000	17	17	15	17	5	10
ポリアルキレングリコール	PP3000						
	酸価 (当量/10 ⁶ g)	500	620	360	450	430	260
	数平均分子量 (GPC、Mn)	20000	30000	16000	40000	20000	32000
	分岐点濃度 (当量/10 ⁶ g)	170	170	49	89	210	180
	ガラス転移温度 (°C)	69	52	68	70	72	71
	極性基濃度 (SO ₃ Na、当量/10 ⁶ g)	56	53	62	56	66	0
	50%メチルエチルケトン溶液の外観	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一	透明均一

10

20

30

40

50

比較合成例 1 ~ 5

合成例 1 と同様にして、表 2 に示す原料を用いてポリウレタンを得た。比較合成例 1 は数平均分子量が低く、比較合成例 2 は酸価が低く、比較合成例 3 は分岐点濃度が低く、比較合成例 5 はガラス転移温度が低く、それぞれ本発明の範囲外である。また、比較合成例 4 は酸価が低い上均一な溶液が得られず、乾燥したキャストフィルムも白濁状態であった。

【 0 0 4 7 】

【 表 2 】

組成・樹脂特性		比較合 成例 1	比較合 成例 2	比較合 成例 3	比較合 成例 4	比較合 成例 5
ポリエステルポリオール	ポリエステル (A)	100	100		100	100
	ポリエステル (B)			100		
	ポリエステル (C)					
鎖延長剤	DMBA	9		6		9
	NPG		8	4	4	
	TMP	2	4		4	5
ジイソシアネート	IPDI	30	36	30	25	37
	PP400					41
	PP2000	10	17	17		
ポリアルキレングリコール	PP3000				40	
	酸価 (当量/10 ⁶ g)	400	20	310	30	350
	数平均分子量 (GPC、Mn)	4000	17000	26000	18000	16000
	分岐点濃度 (当量/10 ⁶ g)	100	180	0	170	190
	ガラス転移温度 (°C)	65	67	55	未測定	28
	極性基濃度 (SO ₃ Na、当量/10 ⁶ g)	62	57	60	68	49
	50%メチルエチルケトン溶液の外観	透明均一	透明均一	透明均一	不透明白濁	透明均一

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

実施例 1

合成例 1 で得られたポリウレタンのメチルエチルケトン溶液に硬化剤としてポリイソシアネート化合物「日本ポリウレタン社製、コロネート HX (ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート 3 量体)」を、固形分重量比で 100/20 の比率で配合し、フィルム用アンカーコート剤を、最終的に固形分濃度が 10% となるように調合した。このフ

フィルム用アンカーコート剤を、透明無機蒸着フィルム「東洋紡績社製、商品名 VN100」（二軸延伸ナイロンフィルム「東洋紡績社製、商品名 N4142」上に酸化ケイ素と酸化アルミニウムの2元系酸化物薄膜を蒸着した厚み15 μ mのフィルム）の上に、樹脂固形で2g/m²となるよう塗布し、乾燥巻取り後40の恒温槽に3時間保存して、フィルム同士がブロッキングしないことを確認した。この透明無機蒸着フィルムに、ウレタン尿素樹脂系の印刷インクワニス（フタロシアニンプルー系顔料5%分散）を175線、深さ10 μ のグラビヤロールを使用して40m/分で、印刷・乾燥し、さらにヒートシール性フィルムとしてLLDPE（厚み40 μ ，東洋紡績社製、商品名 LiX2）を熱圧着し、40、1日間養生した後、3層からなる複合フィルムを得た。

【0049】

10

1) 印刷性試験：上記のようにして作製した複合フィルムの印刷層の印刷ムラや鮮明性を目視で5点法にて比較評価した。5点を優良、1点を劣悪とする。

【0050】

2) 接着性試験：該複合フィルムから、長さ30mm×幅15mmの大きさの試験片を調製して、インストロン型引張試験機を用い、90°剥離試験方法により、剥離速度200mm/分で接着強度を測定した。測定値は、透明無機蒸着フィルムとLLDPEとの間の接着強度(mN/15mm)を5個の試験片の平均値で示した。

【0051】

3) シール強度試験：該複合フィルムのLLDPE面同志をヒートシールし、そのシール部分から長さ30mm×幅15mmの大きさの試験片を調製して、インストロン型引張試験機を用い、T型剥離試験方法により、剥離速度200mm/分で接着強度を測定した。測定値はシール強度(N/15mm)を5個の試験片の平均値で示した。

20

【0052】

4) 耐熱水性試験：該複合フィルムをヒートシールで袋として、5%食酢，サラダ油，ケチャップを1/1/1に混合したものを充填した。この袋を90の熱水中で、1時間煮沸処理をおこなった後、内容物を取り出し、上記接着性試験とシール強度試験を実施した。

【0053】

実施例2～9、比較例1～4

表1，2に記載したポリウレタンを実施例1と同様に、透明無機蒸着フィルムと組み合わせて評価した。これらの中で、比較合成例4の樹脂は透明な塗膜が得られなかったので、評価外とした。また、比較合成例5の樹脂はフィルム巻取り後にブロッキングを生じ、その後の評価ができなかった。また、一部の実施例にはシランカップリング剤「KBM-603」（信越化学工業社製）もあらかじめ樹脂と混合する方法で使用した。それら以外の配合とその評価結果を表3に一覧する。尚表中の「部」とは重量部を示す。

30

【0054】

【表3】

No.	接着剤構成 固形比			印刷性試験 (5:優, 1:劣)	接着性試験 (mN/15mm)	シール強度試験 (N/15mm)	耐熱水性試験	
	主剤 100部	硬化剤	シランカッ プリング剤				接着性試験 (mN/15mm)	シール強度試験 (N/15mm)
実施例 1	合成例 1	20部		5	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
実施例 2	合成例 2	20部		5	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
実施例 3	合成例 3	20部		4	材料破壊	材料破壊	2500	材料破壊
実施例 4	合成例 4	20部		5	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
実施例 5	合成例 5	20部		5	材料破壊	材料破壊	2000	材料破壊
実施例 6	合成例 1	2部		5	材料破壊	材料破壊	1000	30
実施例 7	合成例 5	20部	0.5部	5	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
実施例 8	合成例 1	2部	0.5部	5	材料破壊	材料破壊	材料破壊	材料破壊
実施例 9	合成例 6	20部		3	1200	30	800	材料破壊
比較例 1	比較合成例 1	20部		5	1000	30	500	20
比較例 2	比較合成例 2	20部		3	1500	30	1200	20
比較例 3	比較合成例 3	20部		4	1000	30	500	0
比較例 4	ポリエスデル (D)	20部		2	400	10	100	0

10

20

30

40

50

【発明の効果】

以上のように、本発明のポリウレタンは、透明無機蒸着フィルム用接着剤、アンカーコート剤として、その上に印刷インクを形成・保持した時の印刷性が良く、かつボイル・レトリート等の熱的負荷から蒸着層を保護する能力に優れている。