

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4631093号
(P4631093)

(45) 発行日 平成23年2月16日 (2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010.11.26)

(51) Int.Cl.

C09J 175/04

(2006.01)

F I

C09J 175/04

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-224545 (P2004-224545)	(73) 特許権者	000005887
(22) 出願日	平成16年7月30日 (2004.7.30)		三井化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-89734 (P2005-89734A)		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(43) 公開日	平成17年4月7日 (2005.4.7)	(74) 代理人	100103517
審査請求日	平成19年2月1日 (2007.2.1)		弁理士 岡本 寛之
(31) 優先権主張番号	特願2003-206630 (P2003-206630)	(72) 発明者	今井 朗博
(32) 優先日	平成15年8月8日 (2003.8.8)		大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		85号 三井武田ケミカル株式会社 研究
			所内
		(72) 発明者	今村 和晃
			大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番
			85号 三井武田ケミカル株式会社 研究
			所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2液硬化型無溶剤系接着剤および2液硬化型無溶剤系接着剤用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主剤および硬化剤からなる2液硬化型無溶剤系接着剤であって、

主剤が、酸基を含む、酸当量2000～28000のポリオール化合物を含有し、前記ポリオール化合物の分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基であるとともに、前記全末端水酸基のうち0.3%以上10%未満が無水酸によって変性されており、

硬化剤が、ポリイソシアネート化合物を含有し、

下記式(1)の値が、10以上80以下であることを特徴とする、2液硬化型無溶剤系接着剤。

【数1】

$$\frac{(\text{主剤の酸当量}) \times (\text{硬化剤の配合量 (重量部)})}{(\text{硬化剤のイソシアネート当量}) \times (\text{主剤の配合量 (重量部)})}$$

(1)

【請求項2】

硬化剤が、芳香脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を含有していることを特徴とする、請求項1に記載の2液硬化型無溶剤系接着剤。

【請求項3】

硬化剤が、硬化剤 100 重量部に対して、脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を 99 ~ 20 重量部、芳香脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を 1 ~ 80 重量部含有していることを特徴とする、請求項 1 に記載の 2 液硬化型無溶剤系接着剤。

【請求項 4】

バリア層とプラスチックフィルムとをラミネートするために用いられる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の 2 液硬化型無溶剤系接着剤。

【請求項 5】

主剤、および、ポリイソシアネート化合物を含有する硬化剤からなり、下記式 (1) の値が、10 以上 80 以下である 2 液硬化型無溶剤系接着剤における主剤として用いられ、

分子中の全末端水酸基の 30 % 以上が 2 級または 3 級の末端水酸基であり、その全末端水酸基のうち 0.5 % 以上 10 % 未満を無水酸によって変性した、酸当量 2000 ~ 28000 のポリオール化合物を含有していることを特徴とする、2 液硬化型無溶剤系接着剤用組成物。

【数 2】

$$\frac{(\text{主剤の酸当量}) \times (\text{硬化剤の配合量 (重量部)})}{(\text{硬化剤のイソシアネート当量}) \times (\text{主剤の配合量 (重量部)})} \quad (1)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2 液硬化型無溶剤系接着剤および 2 液硬化型無溶剤系接着剤用組成物に関し、詳しくは、ラミネート用接着剤などとして用いられる 2 液硬化型無溶剤系接着剤、および、その 2 液硬化型無溶剤系接着剤に用いられる 2 液硬化型無溶剤系接着剤用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、各種プラスチックフィルムと金属箔などとを接着剤で貼り合わせたラミネート複合フィルムが、包装用途の分野で広く使用されている。とりわけ、金属箔を含むラミネート複合フィルムは、金属箔の遮光性、気体・液体のバリア性に優れ、高温殺菌処理がなされる食品用の包材として広く使用されている。

このようなラミネート複合フィルムの貼り合わせに用いられるラミネート用接着剤としては、ポリエステルポリオールを含有する主剤と、ポリイソシアネートを含有する硬化剤とを含む 2 液硬化型ウレタン接着剤が、その簡便性と優れた接着性能の観点より、広く使用されている。

【0003】

金属箔を含むラミネート複合フィルムは、通常、金属箔の一方の面と、延伸プラスチックフィルム (PET、NY など) とを、ラミネート用接着剤で貼り合わせ、次いで、金属箔の他方の面と、未延伸プラスチックフィルム (CPP など) とを、ラミネート用接着剤で貼り合わせることによって、3 層構造として得られる。食品などの内容物は、通常、未延伸プラスチックフィルム側と接触するように充填される。なお、金属箔に接触するように、内側または外側にさらに他の延伸プラスチックフィルムが張り合わされた 4 層構造のラミネート複合フィルムが使用される場合もある。

【0004】

近年、作業環境を改善するために、溶剤の使用が規制されつつあり、ラミネート複合フィルムの製造においても、それに伴って、有機溶剤系接着剤から無溶剤系接着剤への移行が進んでいる。このような無溶剤系接着剤としては、主剤としてポリオール化合物を含有し、硬化剤としてポリイソシアネート化合物を含有する 2 液硬化型無溶剤系接着剤が使用されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、無溶剤系接着剤は、接着剤を構成する成分の分子量が、溶剤系接着剤に比べてはるかに小さいため、高温殺菌処理が必要なアルミニウム箔などの金属箔を含むラミネート複合フィルムの製造に用いると、高温殺菌処理後に金属箔の食品と接触する側の接着強度が著しく低下するという不具合がある。

とりわけ、酢などの酸成分を含む食品を内容物として充填した場合には、このような現象がより顕著に現れる上、さらには包材を長期間保存した際には、梨肌状の外観を呈したり、場合によっては、ラミネート複合フィルムのプラスチックフィルムと金属箔とが剥離するという不具合を生じる。

【 0 0 0 6 】

10

このような事情から、2液硬化型無溶剤系接着剤は、現在まで、熱処理を必要としない、例えば、ドライフーズやスナックの用途に制限され、高温殺菌処理の用途では、金属箔を含まない包材に一部使用されているのみである。

そのため、2液硬化型無溶剤系接着剤において、アルミニウムなどの金属箔とプラスチックフィルムとの接着性を改善する手段として、ポリオールの水酸基を無水酸で変性する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【特許文献1】特公平7-94654号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

20

しかし、このような2液硬化型無溶剤系接着剤において、ポリオールの水酸基を酸変性すると、主剤および硬化剤の配合後の水酸基とイソシアネート基との反応が活性化して、その結果、急激な粘度上昇により、作業性の不良を生じるという不具合がある。

本発明の目的は、バリア層とプラスチックフィルムとが積層されるラミネート複合フィルムにおいて、高温殺菌処理後も、優れた接着強度を保持し、しかも、ラミネート複合フィルムの製造時に、主剤と硬化剤との反応が適度に調整され、良好な作業性を確保することのできる、2液硬化型無溶剤系接着剤、および、その2液硬化型無溶剤系接着剤に用いられる2液硬化型無溶剤系接着剤用組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

30

上記目的を達成するため、本発明は、主剤および硬化剤からなる2液硬化型無溶剤系接着剤であって、主剤が、酸基を含む、酸当量2000～28000のポリオール化合物を含有し、前記ポリオール化合物の分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基であるとともに、前記全末端水酸基のうち0.3%以上10%未満が無水酸によって変性されており、硬化剤が、ポリイソシアネート化合物を含有し、前記主剤および前記硬化剤を合わせた接着剤全体としての酸当量と、前記主剤および前記硬化剤を合わせた接着剤全体としてのイソシアネート当量との比率が一定の範囲にあることを特徴としている。すなわち、下記式(1)の値が、10以上80以下であることを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

【数2】

40

$$\frac{(\text{主剤の酸当量}) \times (\text{硬化剤の配合量 (重量部)})}{(\text{硬化剤のイソシアネート当量}) \times (\text{主剤の配合量 (重量部)})} \quad (1)$$

【 0 0 1 0 】

また、本発明においては、硬化剤が、芳香脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を含有していることが好ましい。

また、本発明においては、硬化剤が、硬化剤100重量部に対して、脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を99～20重量部、芳香脂肪族ジイソシアネートまたはその変

50

性体を 1 ~ 80 重量部を含有していることが好ましい。

【0011】

また、本発明の 2 液硬化型無溶剤系接着剤は、バリア層とプラスチックフィルムとをラミネートするために、好適に用いられる。

また、本発明は、主剤、および、ポリイソシアネート化合物を含有する硬化剤からなり、上記式(1)の値が、10以上80以下である2液硬化型無溶剤系接着剤における主剤として用いられ、分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基であり、その全末端水酸基のうち0.5%以上10%未満を無水酸によって変性した、酸当量2000~28000のポリオール化合物を含有している2液硬化型無溶剤系接着剤用組成物をも含んでいる。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明の 2 液硬化型無溶剤系接着剤によれば、高温殺菌処理後も、優れた接着強度を保持し、しかも、ラミネート複合フィルムの製造時に、主剤と硬化剤との反応が適度に調整され、優れた作業性を確保することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の 2 液硬化型無溶剤系接着剤は、酸基を含むポリオール化合物を含有する主剤（本発明の 2 液硬化型無溶剤系接着剤用組成物に相当）と、ポリイソシアネート化合物を含有する硬化剤とを含んでいる。

20

本発明において、主剤に含まれる酸基を含むポリオール化合物は、その分子中の全末端水酸基の 30%（モル%、以下同じ。）以上が 2 級または 3 級の末端水酸基である。換言すれば、その分子中の全末端水酸基のうち、1 級の末端水酸基が 70% 未満である。酸基を含むポリオール化合物の分子中の全末端水酸基のうち、1 級の末端水酸基が 70% を超えると、主剤と硬化剤との配合時に、水酸基とイソシアネート基との反応が活性化し、粘度上昇による作業性の不良を生じる。

【0014】

なお、酸基を含むポリオール化合物の分子中の全末端水酸基の 30 ~ 100% が 2 級または 3 級の末端水酸基であることが好ましい。

本発明において、このような酸基を含むポリオール化合物は、分子中に少なくとも 1 つの酸基を有するポリオール化合物であって、末端水酸基が上記した割合を満たせば、特に制限されず、2 液硬化型無溶剤系接着剤の主剤に用いることができるものであれば、いずれでも用いることができる。

30

【0015】

本発明において、酸基を含むポリオール化合物は、少なくとも 1 つの酸基がポリオールの分子鎖と共有結合していれば、酸基が分子末端に存在していてもよく、分子鎖中に存在してもよい。酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、または、これらのナトリウム塩などが挙げられ、これらのうち、カルボン酸基が好ましく用いられる。このような酸基を含むポリオール化合物としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリウレタンポリオールおよびポリエーテルポリオールなどのマクロポリオールを酸変性したポリオール化合物、および、分子中にそれぞれ少なくとも 1 つの酸基と水酸基とを有するマクロポリオールなどが挙げられる。酸変性したポリオール化合物は、例えば、分子末端に水酸基を有する化合物のその水酸基に、酸無水物を反応させることによって製造することができる。このような酸基の導入によって、バリア層との接着強度の向上を図ることができる。加熱殺菌処理後における耐内容物性の低下を防止することができる。

40

【0016】

また、本発明において、酸基を含むポリオール化合物は、分子末端が無水酸変性されている。酸変性の割合としては、分子中の全末端水酸基のうち 0.3%（モル%、以下同じ。）以上 10% 未満、好ましくは、0.4% 以上、より好ましくは、0.5% 以上 5% 未満を無水酸によって変性することが好ましい。無水酸による変性によって、接着強度の向

50

上を図ることができ、加熱殺菌処理後における耐内容物性の低下を防止することができる。

【0017】

なお、酸変性の割合を0.3%以上にすれば、バリア層との接着性をより強固にすることができ、一方、酸変性の割合を10%未満にすれば、主剤と硬化剤との配合時に粘度上昇を抑制することができ、優れた作業性を得ることができる。

変性に用いられる無水酸としては、特に制限されないが、例えば、無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸などが挙げられる。好ましくは、無水トリメリット酸が用いられる。

10

【0018】

そして、無水酸で変性するには、例えば、ポリオール化合物に、無水酸を、上記した割合となるように、例えば、100～200で、分子中の末端水酸基に反応させればよい。

このようにして得た酸基を含むポリオールを主剤として用いれば、主剤と硬化剤とを混合した後の反応を適度に制御でき、優れた作業性を得ることができる。

【0019】

ポリエステルポリオールは、公知のエステル化反応、すなわち、多塩基酸と多価アルコールとの縮合反応や、多塩基酸のアルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応などにより得ることができる。

20

多塩基酸またはそのアルキルエステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸など、またはこれらのジアルキルエステル（例えば、炭素数1～6アルキルエステルなど）もしくはこれらの無水フタル酸などの酸無水物、またはこれらの混合物などが挙げられる。

【0020】

多価アルコールとしては、例えば、アルカンジオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、3,3-ジメチロールヘプタン、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、12-ヒドロキシステアリルアルコール、水添ダイマージオールなどの炭素数2～40アルカンまたは脂肪族低分子ジオールなど）、ポリオキシアルキレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリ（オキシ炭素数2～4アルキレン）グリコールまたは炭素数2～4アルキレンオキシドの共重合体など）、ビスフェノールAまたは水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加体、3官能以上のポリオール（例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど）、または、それらの混合物などが挙げられる。

30

40

【0021】

そして、分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基を含むポリエステルポリオールを得るには、例えば、少なくとも1つが2級または3級の末端水酸基を有する多価アルコール、好ましくは、少なくとも一方が2級または3級の末端水酸基を有するグリコール、より具体的には、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオールを、適宜の割合で配合させる。そうすると、より反応速度が速い1級の水酸基が多塩基酸またはそのアルキルエステルと優先的に反応する一方で、より反応速度の遅い2級の水酸基が残存しやすくなり、その結果、分子中の末端水酸基として、2級または3級の末端水酸

50

基が、1級の末端水酸基よりも優先的に残存する。そのため、このような、少なくとも1つが2級または3級の末端水酸基を有する多価アルコールを、適宜の割合で配合することにより、分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基を含むポリエステルポリオールを、容易に得ることができる。

【0022】

また、本発明において、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエステルポリオールを、次に述べるポリイソシアネート化合物と反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオールとして得ることができる。この場合において、分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基を含むポリエステルポリウレタンポリオールを得るには、上記と同様の手法により、分子中の全末端水酸基において2級または3級の末端水酸基の割合が調整されたポリエステルポリオールを、ポリイソシアネート化合物と反応させればよい。ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物との反応は、公知のウレタン化反応を用いることができる。

10

【0023】

また、本発明において、ポリエーテルポリオールは、アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、オキセタン化合物などの炭素数2-5のアルキレンオキシド）の開環単独重合または開環共重合により得ることができる。この場合において、分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基を含むポリエーテルポリオールを得るには、例えば、開環時において、少なくとも1つが2級または3級の末端水酸基となるアルキレンオキシド、より具体的には、プロピレンオキシドと、開環時において、すべてが1級の末端水酸基となるアルキレンオキシド、より具体的には、エチレンオキシドとを、適宜の割合で反応させることによって、分子中の全末端水酸基の30%以上が2級または3級の末端水酸基を含むポリエーテルポリオールを、容易に得ることができる。

20

【0024】

そして、このようにして得られ、本発明において用いられる酸基を含むポリオール化合物は、その水酸基当量が、150~1500、さらには、200~1000であり、その酸当量が、2000~28000、さらには、2500~22500である。

本発明において、硬化剤に含まれるポリイソシアネート化合物は、ポリウレタンのポリイソシアネートとして通常使用されるポリイソシアネート単量体およびその変性体から選択することができる。

30

【0025】

ポリイソシアネート単量体としては、例えば、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリ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、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-、2,3-または1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0026】

脂環族ジイソシアネートとしては、例えば、3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(水添MDI)、1,3-または1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物(水添XDI)、1,3-シクロペンテンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサレンジイソシアネートなどが挙げられる。

40

【0027】

また、芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、1,3-または1,4-キシリ

50

レンジイソシアネートもしくはその混合物(XDI)、1,3-または1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TM XDI)、-ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼンなどが挙げられる。

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、4,4'-、2,4'-または2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートもしくはその混合物(MDI)、2,4'-または2,6'-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物(TDI)、4,4'-トルイジンジイソシアネート(TODI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、m-またはp-フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどが挙げられる。

【0028】

また、ポリイソシアネート単量体の変性体としては、例えば、上記したポリイソシアネート単量体の多量体(例えば、二量体、三量体など)や、例えば、上記したポリイソシアネート単量体あるいは多量体と、水との反応により生成するビウレット変性体、多価アルコールとの反応により生成するアロファネート変性体、炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオン変性体、さらには、上記したマクロポリオールとの反応により生成するポリオール変性体などが挙げられる。

【0029】

そして、本発明において、ポリイソシアネート化合物としては、芳香脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を含有していることが好ましい。芳香脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を含有することにより、加熱殺菌処理における耐熱性を向上させることができる。なお、ここで、芳香脂肪族ジイソシアネートの変性体は、ポリイソシアネート成分が、芳香脂肪族ジイソシアネートのみであってよく、さらには、他のポリイソシアネート成分として、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートおよび芳香族ジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネート成分を、ポリイソシアネート成分の一部として、芳香脂肪族ジイソシアネートと併用するものでもよい。芳香脂肪族ジイソシアネートと併用するポリイソシアネート成分としては、脂肪族ジイソシアネートもしくは脂環族ジイソシアネートが好ましく、さらには、脂肪族ジイソシアネートがより好ましい。

【0030】

また、本発明においては、さらに、硬化剤100重量部に対して、脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を99~20重量部、好ましくは、95~22重量部、芳香脂肪族ジイソシアネートまたはその変性体を1~80重量部、5~78重量部を含有していることが好ましい。

硬化剤において、このような割合で脂肪族ジイソシアネートおよび芳香脂肪族ジイソシアネートを含有させれば、加熱殺菌処理後における耐内容物性の向上を図ることができる。とともに、上記したポリオール化合物の反応性と相俟って、主剤と硬化剤との配合時における適度のポットライフを得ることができ、良好な作業性を確保することができる。

【0031】

そして、このようにして得られ、本発明において用いられるポリイソシアネート化合物は、そのイソシアネート当量(アミン当量と呼称されることもある。)が、100~1500、さらには、120~1000である。

主剤と硬化剤との組み合わせとしては、例えば、水酸基当量が150~1500、好ましくは、200~1000、より好ましくは、250~700、酸当量が2000~28000、好ましくは、2500~22500、より好ましくは、2500~15000の、分子末端が酸変性されているポリエステルポリオールを含有する主剤と、脂肪族ジイソシアネートの変性体99~20重量部、好ましくは、95~30重量部、より好ましくは、95~50重量部と、芳香脂肪族ジイソシアネートの変性体(イソシアネート成分が芳香脂肪族ジイソシアネートのみであるもの。)1~80重量部、好ましくは、5~70重量部、より好ましくは、5~50重量部とを含むポリイソシアネート化合物を含有する硬化剤との組み合わせが例示される。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

また、他の組み合わせとして、例えば、水酸基当量が 1 5 0 ~ 1 0 0 0、好ましくは、2 0 0 ~ 7 0 0、より好ましくは、2 0 0 ~ 5 0 0、酸当量が 2 0 0 0 ~ 2 8 0 0 0、好ましくは、2 5 0 0 ~ 2 2 5 0 0、より好ましくは、2 5 0 0 ~ 1 5 0 0 0 の、分子末端が酸変性されているポリエステルポリオールを含有する主剤と、脂肪族ジイソシアネートの変性体 9 9 ~ 2 0 重量部、好ましくは、7 0 ~ 2 2 重量部、より好ましくは、5 0 ~ 2 2 重量部と、芳香脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体（イソシアネート成分として、芳香脂肪族ジイソシアネートとともに、脂肪族ジイソシアネートおよび脂環族ジイソシアネートの少なくともいずれかを、そのポリイソシアネート成分の一部として併用するもの。）1 ~ 8 0 重量部、好ましくは、3 0 ~ 7 8 重量部、より好ましくは、5 0 ~ 7 8 重量部とを含むポリイソシアネート化合物を含有する硬化剤との組み合わせが例示される。

10

【 0 0 3 3 】

さらに、他の組み合わせとしては、例えば、水酸基当量が 1 5 0 ~ 1 5 0 0、好ましくは、2 0 0 ~ 7 0 0、より好ましくは、2 0 0 ~ 5 0 0、酸当量が 2 0 0 0 ~ 2 8 0 0 0、好ましくは、2 5 0 0 ~ 2 2 5 0 0、より好ましくは、2 5 0 0 ~ 1 5 0 0 0 の、分子末端が酸変性されているポリエステルポリオールを含有する主剤と、脂肪族ジイソシアネートの変性体 9 9 ~ 2 0 重量部、好ましくは、9 0 ~ 2 5 重量部、より好ましくは、7 0 ~ 3 0 重量部と、芳香脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体（イソシアネート成分が芳香脂肪族ジイソシアネートのみであるもの。）1 ~ 8 0 重量部、好ましくは、1 0 ~ 7 5 重量部、より好ましくは、3 0 ~ 7 0 重量部を含有する硬化剤との組み合わせが例示される。

20

【 0 0 3 4 】

なお、ここで、芳香脂肪族ジイソシアネートのポリオール変性体（イソシアネート成分が芳香脂肪族ジイソシアネートのみであるもの。）は、例えば、ポリオールと芳香脂肪族ジイソシアネートとを、ポリオールの活性水素基に対して芳香脂肪族ジイソシアネートのイソシアネート基を過剰となる割合で反応させ、その後、適宜の方法（薄膜蒸留法や溶剤抽出法）で、未反応の芳香脂肪族ジイソシアネートを除去することによって、得ることができる。

【 0 0 3 5 】

また、主剤および硬化剤には、必要に応じて、そのいずれか一方またはその両方に、例えば、シランカップリング剤やリンの酸素酸またはその誘導体を配合してもよい。

30

シランカップリング剤としては、構造式 $R-Si(X)_3$ または $R-Si(X)_2(R')$ （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示し、 R' は低級アルキル基を示し、 X はメトキシ基、エトキシ基またはクロル原子を示す。）で表わされるものであれば、何れのものでよく、例えば、ビニルトリクロルシランなどのクロロシラン、例えば、 N -（アミノエチル）-（アミノプロピル）トリメトキシシラン、（アミノプロピル）トリエトキシシラン、 N -（アミノエチル）-（プロピルメチルジメトキシシラン、 n -（ジメトキシメチルシリルプロピル）エチレンジアミン、 n -（トリエトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、 N -フェニル-（アミノプロピル）トリメトキシシランなどのアミノシラン、例えば、（グリシドキシプロピル）トリメトキシシラン、（グリシドキシプロピル）トリエトキシシラン、（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ジ（（グリシドキシプロピル）ジメトキシシラン）などのエポキシシラン、例えば、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシラン、例えば、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどのイソシアネートシランなどが挙げられる。これらシランカップリング剤は、単独または2種以上併用してもよい。

40

【 0 0 3 6 】

シランカップリング剤の配合量は、例えば、主剤または硬化剤 1 0 0 重量部に対して、

50

0.001～5重量部、好ましくは、0.01～4重量部である。

また、リンの酸素酸またはその誘導体において、リンの酸素酸としては、例えば、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸等のリン酸類、例えば、メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸などの縮合リン酸類などが挙げられる。

【0037】

また、リンの酸素酸の誘導体としては、例えば、ナトリウム、カリウムなどのリン酸塩または縮合リン酸塩、例えば、オルトリン酸モノメチル、オルトリン酸モノエチル、オルトリン酸モノプロピル、オルトリン酸モノブチル、オルトリン酸モノ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸モノフェニル、亜リン酸モノメチル、亜リン酸モノエチル、亜リン酸モノプロピル、亜リン酸モノブチル、亜リン酸モノ-2-エチルヘキシル、亜リン酸モノフェニルなどのモノエステル類、例えば、オルトリン酸ジ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸ジフェニル、オルトリン酸トリメチル、オルトリン酸トリエチル、オルトリン酸トリプロピル、オルトリン酸トリブチル、オルトリン酸トリ-2-エチルヘキシル、オルトリン酸トリフェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジ-2-エチルヘキシル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリ-2-エチルヘキシル、亜リン酸トリフェニルなどのジ、トリエステル類、または、縮合リン酸とアルコール類とから得られるモノ、ジ、トリエステル類などが挙げられる。

【0038】

これらリン酸の酸素酸またはその誘導体は、単独または2種以上併用してもよい。好ましくは、遊離の酸素酸を少なくとも1つ以上有しているものが好ましく、例えば、オルトリン酸、ポリリン酸などが好ましい。

リン酸の酸素酸またはその誘導体の配合量は、例えば、主剤または硬化剤100重量部に対して、0.001～3重量部、好ましくは、0.01～2.5重量部である。

【0039】

さらに、主剤および硬化剤には、必要に応じて、そのいずれか一方またはその両方に、例えば、エポキシ樹脂、触媒、塗工性改良剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの安定剤、可塑剤、界面活性剤、顔料、充填剤、有機または無機微粒子、防黴剤などの添加剤を配合してもよい。これらの添加剤の配合量は、その目的および用途により適宜決定される。

【0040】

そして、本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤は、上記により調製された主剤および硬化剤を、下記式(1)の値が、10以上80以下、好ましくは、14以上70以下となる配合割合として用いられる。

【0041】

【数3】

$$\frac{(\text{主剤の酸当量}) \times (\text{硬化剤の配合量 (重量部)})}{(\text{硬化剤のイソシアネート当量}) \times (\text{主剤の配合量 (重量部)})} \quad (1)$$

【0042】

この値が、10未満であると、酸成分が多くなり、主剤と硬化剤との配合時において、粘度上昇による作業性の不良を生じ、また、アミン当量が大きくなり、硬化後の物性が不十分となる。また、この値が、80を超えると、酸成分が少なくなり、バリア層との接着性が低下し、また、アミン当量が小さくなって、反応時間がかかり、また、硬化後に硬くなりすぎて接着強度が低下する。

【0043】

主剤と硬化剤との配合割合は、上記の条件において、より具体的には、主剤中の活性水

10

20

30

40

50

素基（水酸基およびアミノ基）に対する硬化剤中のイソシアネート基の当量比（ NCO / OH ）として、 $0.5 \sim 5$ 、さらには、 $0.6 \sim 3$ となる割合であることが好ましい。

そして、本発明の２液硬化型無溶剤系接着剤は、これら主剤および硬化剤を配合して、被着体に塗布するようにして使用される。

【００４４】

また、本発明の２液硬化型無溶剤系接着剤においては、上記のように処方されることによって、硬化剤および主剤を配合し、均一に混合後２分後の粘度が、 70 で $100 \sim 2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは、 70 で $200 \sim 1800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であって、均一に混合後４０分後の粘度が、 70 で $20000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、好ましくは、 70 で $15000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下となるように設定される。このような粘度範囲であれば、主剤と硬化剤とを混合した後、無溶剤型ラミネータによって、この混合物をバリア層やプラスチックフィルムに、作業効率よく塗工することができる。

10

【００４５】

そのため、本発明の２液硬化型無溶剤系接着剤は、被着体として、バリア層（例えば、金属箔）とプラスチックフィルム、特に、バリア層の内側の層（食品などの内容物が入る側）とをラミネートするための、ラミネート用接着剤として、好ましく用いられる。

バリア層とは、バリア性を有する層であって、例えば、金属または金属酸化物の層を含む層が挙げられ、該バリア層としては、金属箔ならびにバリア層を含むプラスチックフィルムが挙げられる。金属箔としては、例えば、アルミニウム、ステンレス、鉄、銅、鉛などが挙げられる。これらの厚みは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

20

【００４６】

また、バリア層を含むプラスチックフィルムとしては、例えば、プラスチックフィルムの少なくとも一方の面に無機質層が形成されたフィルムが挙げられる。この無機質層は、蒸着やスパッタリング、ゾル-ゲル法などで形成されていてもよい。無機質層を形成する無機物としては、例えば、チタン、アルミニウム、ケイ素などの単体またはこれらの元素を含む無機化合物（酸化物など）が挙げられる。中でも、アルミナ、シリカ単独や、アルミナおよびシリカを蒸着したフィルムが好ましい。

【００４７】

プラスチックフィルムとしては、例えば、オレフィン系重合体（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル系重合体（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレートや、これらのポリアルキレンアリレート単位を主成分とするコポリエステルなど）、ポリアミド系重合体（例えば、ナイロン６、ナイロン６６など）、ビニル系重合体（例えば、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）から構成されるフィルムなどが挙げられる。

30

【００４８】

これらのプラスチックフィルムおよびバリア層を含むプラスチックフィルムは、未延伸フィルム（未延伸ポリエチレン、ポリプロピレンなど）であってもよく、一軸または二軸延伸フィルム（二軸延伸ポリプロピレン、ポリアルキレンテレフタレート、ナイロンなど）であってもよい。

40

また、プラスチックフィルムとして、各種共押出フィルムおよび上記プラスチックフィルム同士を予め本発明の接着剤もしくは他の接着剤で貼り合わせたラミネート複合フィルムを用いてもよい。プラスチックフィルムの厚みは、通常、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

【００４９】

これらバリア層に本接着剤で接着されるプラスチックフィルムは、必要に応じて、他のバリア層を有していてもよい。

また、プラスチックフィルム（必要に応じてバリア層を有するプラスチックフィルム）の表面（接着剤の塗工面または非塗工面）は、コロナ放電処理などの表面処理を施してもよく、アンカーコート剤などのプライマー層を形成してもよい。また、上記プラスチック

50

フィルムには適宜印刷が施されていてもよい。

【0050】

ラミネートは、無溶剤型ラミネータによって、硬化剤および主剤の混合物を、バリア層またはプラスチックフィルムの表面に塗工し、バリア層またはプラスチックフィルムの接着面を貼り合わせて、その後、常温または加温下において養生して硬化させればよい。

より具体的には、まずバリア層の一方の面とプラスチックフィルムとをラミネートしてもよく（1次ラミネート）、また、1次ラミネート後に、1次ラミネート品の少なくとも一方の面に他のプラスチックフィルムを2次ラミネートすることにより、バリア層を含むプラスチック複合フィルムを作製してもよい。

【0051】

通常、1次ラミネートにより複合化した後、巻取ロールに巻き取り、必要により養生した後、巻取ロールから複合フィルムを繰り出して2次ラミネートし、巻取ロールに巻き取り、必要により、養生する。

1次ラミネートでは、通常、バリア層とプラスチックフィルムとがラミネートされる。また、2次ラミネートまでに、この複合フィルムは、接着剤を硬化反応させるために加温・養生（例えば、25～60度の養生）してもよく、養生することなく、直ちに、2次ラミネートしてもよい。

【0052】

ラミネート時（塗工時）には、通常、35以上で実施し、40以上が好ましい。また、ラミネートができれば温度に上限はないが、通常、100以下、好ましくは、90

以下、さらに好ましくは85以下である。温度の上限下限として、ラミネート時（塗工時）には、40～100、好ましくは、45～90、さらに好ましくは50～85

の範囲で、接着剤を加温して、適切な粘度にしておくことが好ましい。適切な粘度とは、上記の範囲の所定の温度において、100～5000 mPa・s、好ましくは、300～3000 mPa・sである。なお、加温を100以下とすることにより、塗工前に、主剤の酸基を含むポリオール化合物および硬化剤のポリイソシアネート化合物が反応することを抑制することができ、過度の増粘を予防することができ、また、より良好な作業性を確保することができる。

【0053】

なお、本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤の塗工量は、各ラミネート工程において、0.5～5 g/m²、好ましくは、1～5 g/m²、さらに好ましくは、1.5～4.5 g/m²である。塗布量が0.5 g/m²未満の場合には、接着性が十分に発現せず、外観不良となるおそれがあり、また、塗布量が5 g/m²を超えると、フィルムの端部から接着剤が漏出し、ラミネート複合フィルムの品質不良を生じるおそれがある。

【0054】

また、このようなラミネートにおいて、本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤は、バリア層の内側の層（食品などの内容物と接触する側）で、バリア層とプラスチックフィルムとのラミネート（バリア層が、バリア層を含むプラスチックフィルムである場合には、バリア層側の面とプラスチックフィルムとが貼り合わされる）に少なくとも用いられていればよく、他の工程においては、本発明の接着剤のみならず、他の無溶剤系接着剤や、あるいは溶剤系接着剤をも適宜用いることもできる。

【0055】

そして、このような本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤を用いて作製されるラミネート複合フィルムは、100以上の熱水処理がなされる、例えば、熱水スプレー式、熱水回転式または蒸気式などの高温殺菌処理がなされても、優れた接着強度を保持し、各層間での剥離の発生が低減され、かつ、内容物を損なわせることもなく、層間接着性、耐湿熱性、高温殺菌適性に優れ、食品、飲料、医薬品および医薬部外品などの各種の産業分野における包材を製造するためのラミネート用接着剤として好適に使用することができる。

【0056】

また、本発明の2液硬化型無溶剤系接着剤によれば、ラミネート複合フィルムの製造時

10

20

30

40

50

に、主剤と硬化剤との反応が適度に調整され、急激な粘度上昇を抑制して、良好な作業性を確保することができる。

【実施例】

【0057】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

製造例1（末端酸変性ポリエステルポリオールAの製造）

イソフタル酸863.61g、1,3-ブタンジオール681.46g、1,6-ヘキサジオール410.24gを反応器に仕込み、窒素気流下190～220℃でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸253.23g、スタノクト（スタナスオクトエート、以下同じ）0.19gを加え、窒素気流下180～220℃でエステル化反応した後、110℃まで冷却した。その後、無水トリメリット酸9.46gを加えて、110℃にて酸変性することにより、ポリエステルポリオールAを得た。

10

【0058】

得られたポリエステルポリオールAは、酸変性率（分子中の全末端水酸基のうち無水酸により変性された割合）が0.73%であり、2級または3級の末端水酸基が全末端水酸基の95%であった。

製造例2（ポリエステルポリオールBの製造）

イソフタル酸684.00g、1,3-ブタンジオール602.21g、1,6-ヘキサジオール181.26g、ネオペンチルグリコール162.91gを反応器に仕込み、窒素気流下190～220℃でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸200.57g、セバシン酸277.57g、スタノクト0.18gを加え、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なうことにより、ポリエステルポリオールBを得た。

20

【0059】

製造例3（末端酸変性ポリエステルポリオールCの製造）

ポリエステルポリオールB1000gに、無水トリメリット酸1gを加えて、110℃にて酸変性することにより、ポリエステルポリオールCを得た。

得られたポリエステルポリオールCは、酸変性率（分子中の全末端水酸基のうち無水酸により変性された割合）が0.2%であり、2級または3級の末端水酸基が全末端水酸基の95%であった。

30

【0060】

製造例4（末端酸変性ポリエステルポリオールDの製造）

ポリエステルポリオールB1000gに、無水トリメリット酸7gを加えて、110℃にて酸変性することにより、ポリエステルポリオールDを得た。

得られたポリエステルポリオールDは、酸変性率（分子中の全末端水酸基のうち無水酸により変性された割合）が1.5%であり、2級または3級の末端水酸基が全末端水酸基の95%であった。

【0061】

製造例5（末端酸変性ポリエステルポリオールEの製造）

イソフタル酸667.41g、1,3-ブタンジオール442.91g、1,6-ヘキサジオール266.63g、ネオペンチルグリコール239.64gを反応器に仕込み、窒素気流下190～220℃でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸195.70g、セバシン酸270.84g、スタノクト0.18gを加え、窒素気流下180～220℃でエステル化反応した後、110℃まで冷却した。その後、無水トリメリット酸12.54gを加えて、110℃にて酸変性することにより、ポリエステルポリオールEを得た。

40

【0062】

得られたポリエステルポリオールEは、酸変性率（分子中の全末端水酸基のうち無水酸により変性された割合）が1.5%であり、2級または3級の末端水酸基が全末端水酸基

50

の 80%であった。

製造例 6 (末端酸変性ポリエステルポリオール F の製造)

イソフタル酸 702.91 g、1,3-ブタンジオール 585.00 g、1,6-ヘキサジオール 176.09 g、ネオペンチルグリコール 158.26 g を反応器に仕込み、窒素気流下 190 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸 206.11 g、セバシン酸 285.24 g、スタノクト 0.18 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応した後、110 まで冷却した。その後、無水トリメリット酸 12.60 g を加えて、110 にて酸変性することにより、ポリエステルポリオール F を得た。

【0063】

得られたポリエステルポリオール F は、酸変性率 (分子中の全末端水酸基のうち無水酸により変性された割合) が 1.8% であり、2 級または 3 級の末端水酸基が全末端水酸基の 95% であった。

製造例 7 (ポリエステルポリオール G の製造)

イソフタル酸 898.90 g、エチレングリコール 294.11 g、1,6-ヘキサジオール 418.91 g、ネオペンチルグリコール 284.43 g を反応器に仕込み、窒素気流下 190 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸 263.58 g、スタノクト 0.19 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応を行なうことにより、ポリエステルポリオール G を得た。

【0064】

製造例 8 (末端酸変性ポリエステルポリオール H の製造)

イソフタル酸 482.35 g、テレフタル酸 241.17 g、2-メチル-1,3-プロパンジオール 637.00 g、1,6-ヘキサジオール 191.74 g、ネオペンチルグリコール 172.33 g を反応器に仕込み、窒素気流下 190 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸 212.16 g、セバシン酸 293.61 g、スタノクト 0.19 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応した後、110 まで冷却した。その後、無水トリメリット酸 13.33 g を加えて、110 にて酸変性することにより、ポリエステルポリオール H を得た。

【0065】

得られたポリエステルポリオール H は、酸変性率 (分子中の全末端水酸基のうち無水酸により変性された割合) が 1.5% であり、2 級または 3 級の末端水酸基が全末端水酸基の 0% であった。

製造例 9 (ポリエステルポリオール I の製造)

ジメチルテレフタレート 242.25 g、イソフタル酸 621.77 g、エチレングリコール 384.89 g、ネオペンチルグリコール 104.53 g、1,6-ヘキサジオール 355.84 g、酢酸亜鉛 0.17 g を反応器に仕込み、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水およびメタノールを留出後、アゼライン酸 234.82 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応を行なうことにより、ポリエステルポリオール I を得た。

【0066】

製造例 10 (ポリエステルポリオール J の製造)

イソフタル酸 1554.74 g、1,3-ブタンジオール 2807.16 g を反応器に仕込み、窒素気流下 190 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸 1367.66 g、スタノクト 0.48 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応を行なうことにより、ポリエステルポリオール J を得た。

【0067】

製造例 11 (末端酸変性ポリエステルポリオール K の製造)

イソフタル酸 1525.01 g、1,3-ブタンジオール 1400.71 g、ネオペンチルグリコール 1515.72 g を反応器に仕込み、窒素気流下 190 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸 1341.51 g、ス

10

20

30

40

50

タノクト 0.49 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 でエステル化反応した後、110 まで冷却した。その後、無水トリメリット酸 34.65 g を加えて、110 にて酸変性することにより、ポリエステルポリオール K を得た。

【0068】

得られたポリエステルポリオール K は、酸変性率（分子中の全末端水酸基のうち無水酸によって変性された割合）が 0.9 % であり、2 級または 3 級の末端水酸基が全末端水酸基の 33.3 % であった。

製造例 12（ポリエステルポリオール L の製造）

イソフタル酸 1534.89 g、1,3-ブタンジオール 1868.86 g、ネオペンチルグリコール 1011.15 g を反応器に仕込み、窒素気流下 190 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸 1350.2 g、スタノクト 0.49 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 で反応を行なうことにより、ポリエステルポリオール L を得た。

【0069】

製造例 13（末端酸変性ポリエステルポリオール M の製造）

ポリエステルポリオール L 1000 g に、無水トリメリット酸 7 g を加えて、110 にて酸変性することにより、ポリエステルポリオール M を得た。

得られたポリエステルポリオール M は、酸変性率（分子中の全末端水酸基のうち無水酸によって変性された割合）が 0.9 % であり、2 級または 3 級の末端水酸基が全末端水酸基の 41.7 % であった。

【0070】

製造例 14（ポリエステルポリオール N の製造）

イソフタル酸 2866.98 g、1,3-ブタンジオール 3569.77 g、ネオペンチルグリコール 1931.43 g を反応器に仕込み、窒素気流下 190 ~ 220 でエステル化反応を行なった。その後、所定量の水を留出後、アジピン酸 1261.01 g、セバシン酸 1745.14 g、スタノクト 0.98 g を加え、窒素気流下 180 ~ 220 で反応を行なうことにより、ポリエステルポリオール N を得た。

【0071】

製造例 15（末端酸変性ポリエステルポリオール O の製造）

ポリエステルポリオール N 1000 g に、無水トリメリット酸 15 g を加えて、110 にて酸変性することにより、ポリエステルポリオール O を得た。

得られたポリエステルポリオール O は、酸変性率（分子中の全末端水酸基のうち無水酸によって変性された割合）が 2.0 % であり、2 級または 3 級の末端水酸基が全末端水酸基の 40 % であった。

【0072】

製造例 16（主剤 1 ~ 10 の調製）

上記により得られた末端酸変性ポリエステルポリオール A、C、D、E、F、H、K、M、O、および、ポリエステルポリオール G に、表 1 に示す処方で、下記の添加剤を配合することにより、主剤 1 ~ 10 を調製した。

エポキシシラン： - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（KBE-403、信越化学工業株式会社製）

アミノシラン： N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン（KBE-603、信越化学工業株式会社製）

リン酸：リン酸（和光純薬工業株式会社製）

シリコンオイル：SH200 350 cs（東レ・ダウコーニングシリコン株式会社製）

シリコン系表面調整剤：BYK-333（BYK-Chemie GmbH 製）

製造例 17（ポリイソシアネート A の製造）

ポリエステルポリオール I 225.00 g およびキシリレンジイソシアネート 1129.12 g を反応器に仕込み、窒素気流下 70 ~ 80 でウレタン化反応を行なった。その

10

20

30

40

50

後、未反応のキシリレンジイソシアネートを薄膜蒸留にて除去することにより、ポリイソシアネートAを得た。このポリイソシアネートAのアミン当量は、413であった。

【0073】

製造例18（ポリイソシアネートB（硬化剤1）の製造）

キシリレンジイソシアネートのピウレット体100gと、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートの3量体900gとを、窒素気流下80℃で均一に混合することにより、ポリイソシアネートBを得た。このポリイソシアネートBのアミン当量は、210であった。以下、このポリイソシアネートBを硬化剤1とする。

【0074】

10

製造例19（ポリイソシアネートC（硬化剤2）の製造）

キシリレンジイソシアネートのピウレット体500gと、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートの3量体500gとを、窒素気流下80℃で均一に混合することにより、ポリイソシアネートCを得た。このポリイソシアネートCのアミン当量は、210であった。以下、このポリイソシアネートCを硬化剤2とする。

【0075】

製造例20（ポリイソシアネートD（硬化剤3）の製造）

ポリイソシアネートA300gと、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートの3量体700gとを、窒素気流下80℃で均一に混合することにより、ポリイソシアネートDを得た。このポリイソシアネートDのアミン当量は、245であった。以下、このポリイソシアネートDを硬化剤3とする。

20

【0076】

製造例21（ポリイソシアネートE（硬化剤4）の製造）

ポリエステルポリオールJ1021.39g、キシリレンジイソシアネート474.23g、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体468.72gを反応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行なった。反応終了後、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートの3量体842.7gを70～80℃で混合し、ポリイソシアネートEを得た。このポリイソシアネートEのアミン当量は399であった。以下、このポリイソシアネートEを硬化剤4とする。

30

【0077】

製造例22（ポリイソシアネートF（硬化剤5）の製造）

ポリエステルポリオールL1052.06g、キシリレンジイソシアネート497.94g、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体492.16gを反応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行なった。反応終了後、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートの3量体876.09gを70～80℃で混合し、ポリイソシアネートFを得た。このポリイソシアネートFのアミン当量は395であった。以下、このポリイソシアネートFを硬化剤5とする。

40

【0078】

製造例23（ポリイソシアネートG（硬化剤6）の製造）

ポリエステルポリオールN1111.14g、キシリレンジイソシアネート533.51g、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体527.31gを反応器に仕込み、窒素気流下70～80℃でウレタン化反応を行なった。反応終了後、イソシアネート基の一部をイソブタノールで反応させたヘキサメチレンジイソシアネートの3量体931.77gを70～80℃で混合し、ポリイソシアネートGを得た。このポリイソシアネートGのアミン当量は402であった。以下、このポリイソシアネートGを硬化剤6とする。

【0079】

50

実施例および比較例の調製

上記により調製された主剤 1 ~ 10 および硬化剤 1 ~ 6 を、表 2 に示すように配合することにより、実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 3 の 2 液硬化型無溶剤系接着剤を用意した。

これらの 2 液硬化型無溶剤系接着剤を用いて、後述の方法でラミネート複合フィルムを作製した後、それぞれのラミネート複合フィルムについて、耐熱水性試験、耐内容物試験を行ない、物性を評価した。その結果を表 3 に示す。

【0080】

また、各実施例および各比較例について、70 での均一混合 2 分後の粘度、および、均一混合 40 分後の粘度を測定した。その結果を同じく表 3 に示す。

ラミネート複合フィルムの作製

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み 12 μm ）とアルミニウム箔（厚み 9 μm ）とからなるラミネート複合フィルムを、溶剤系接着剤（タケラック A - 310（三井武田ケミカル株式会社製）10 重量部とタケネート A - 3（三井武田ケミカル株式会社製）1 重量部を混合し、酢酸エチルで希釈したもの）を用いて予め作製しておき、このラミネート複合フィルムのアルミニウム箔側に、無溶剤型ラミネータ（岡崎機械製 TNS - 400 - 200）を用いて、各実施例および各比較例の 2 液硬化型無溶剤系接着剤を塗工（塗工量 2.8 ~ 3.0 g/m^2 ）し、この塗工面に、未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み 70 μm ）を貼り合わせ、3 層ラミネート複合フィルムを作製した。その後、この 3 層ラミネート複合フィルムを 50、3 日間の条件で養生し、2 液硬化型無溶剤系接着剤を硬化させた。

【0081】

耐熱水性試験および耐内容物試験

上記のようにして作製された各ラミネート複合フィルムを使用して、13 × 17.5 cm の大きさの袋を作製し、内容物として、食酢 / サラダ油 / ケチャップを体積比 1 / 1 / 1 で予め混合したものを充填した。この袋を、210 × 520 × 105 mm のトレイに載置し、135 で 20 分間、0.20 MPa の加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容物を取り出し、アルミニウム箔 / 未延伸ポリプロピレンフィルム間の接着強度を、室温下、試験片幅 15 mm、引張速度 300 mm/min、T 型剥離試験により評価した。

【0082】

また、このようにして熱水処理を行なった袋を、40 の恒温機に 2 週間保存した後、袋の外観を観察し、梨肌の有無を確認するとともに、アルミニウム箔 / 未延伸ポリプロピレンフィルム間の接着強度を同様にして測定した。

【0083】

10

20

30

【表 1】

(重量部)

ポリエステル ポリオール	主剤1	主剤2	主剤3	主剤4	主剤5	主剤6	主剤7	主剤8	主剤9	主剤10
A	100									
C									100	
D		100								
E			100							
F				100						
G								100		
H										100
K					100					
M						100				
O							100			
エポキシシラン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
アミノシラン					0.2	0.2	0.2	0.5		
リン酸	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.08	0.1	0.1
シリコーンオイル	0.05	0.05								0.05
シリコーン系 表面調整剤		0.15								0.15
水酸基当量	300	424	416	512	263	270	258	290	409	439
酸当量	13047	9197	9842	10200	10727	10408	5343	46750	33000	9350

【 0 0 8 4 】

【表 2】

(重量部)

実施例・比較例	主剤		硬化剤		酸当量／ アミン当量**
	種類	配合部数	種類	配合部数	
実施例1	主剤1	100	硬化剤1	70	44
実施例2	主剤2	100	硬化剤1	47	21
実施例3	主剤3	100	硬化剤1	55	26
実施例4	主剤4	100	硬化剤3	55	23
実施例5	主剤5	65	硬化剤4	100	41
実施例6	主剤6	45	硬化剤5	100	59
実施例7	主剤7	45	硬化剤6	100	30
比較例1	主剤8	100	硬化剤2	60	134
比較例2	主剤9	100	硬化剤1	55	86
比較例3	主剤10	100	硬化剤1	46	21

**酸当量／アミン当量は、式(1)の値を示す。

【 0 0 8 5 】

【表 3】

実施例・比較例	均一混合 2分後粘度 (mPa・s)	均一混合 40分後粘度 (mPa・s)	熱水滅菌後 T型剥離強度 (N)	40℃・2週間 保存後外観	40℃・2週間 保存後T型剥離 強度(N)
実施例1	420	5730	10.6	梨肌なし	10.4
実施例2	590	8780	11.2	梨肌なし	11.6
実施例3	430	9120	7.9	梨肌なし	8.3
実施例4	550	9640	10.5	梨肌なし	10.1
実施例5	1260	8190	7.4	梨肌なし	7.8
実施例6	1350	4680	10.1	梨肌なし	8.8
実施例7	1400	12740	9.9	梨肌なし	10.2
比較例1	880	3250	6.8	梨肌あり	0.4
比較例2	520	3110	5.2	梨肌なし	1.8
比較例3	640	26900	4.3	梨肌なし	4.1

フロントページの続き

(72)発明者 森本 泰治

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目１７番８５号 三井武田ケミカル株式会社 研究所内

(72)発明者 川崎 浩

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目１７番８５号 三井武田ケミカル株式会社 研究所内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開２００２－２４９７４５（ＪＰ，Ａ）

特開２００１－３１６４４８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 0 9 J １ / 0 0 - 2 0 1 / 1 0