(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월12일
(11) 등록번호 10-2202351
(24) 등록일자 2021년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7018154
(22) 출원일자(국제) 2017년02월16일
심사청구일자 2018년06월26일
(85) 번역문제출일자 2018년06월26일
(65) 공개번호 10-2018-0085016
(43) 공개일자 2018년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/005657
(87) 국제공개번호 WO 2017/142008
국제공개일자 2017년08월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-030406 2016년02월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20080308226 A1*
US20130338330 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
나카가와 준이치
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
이마이 아키히로
일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 **이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제 및 수지 경화물**

(57) 요 약

이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 포함하고, 폴리아이소사이아네이트 성분은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하고, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체가 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기를 함유하고, 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 60몰 이상 99몰 이하이다.

(72) 발명자

안도 가즈히로

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

나카가와 도시히코

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

모리타 히로카즈

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

야마사키 사토시

일본 지바켄 소데가우라시 나가우라 580반치 32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 포함하고,

상기 폴리아이소사이아네이트 성분은,

펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하고,

상기 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체가 아이소사이아누레이트기, 알로파네이트기 및 유레트다이온기를 함유하고,

상기 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 상기 아이소사이아누레이트기 및 상기 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 90몰 이상 98몰 이하이고,

상기 유레트다이온기의 함유 비율은 상기 아이소사이아누레이트기 및 상기 알로파네이트기의 총량 100몰에 대하여 10몰 이하(단, 0몰은 제외)인 것을 특징으로 하는, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알로파네이트기가 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트와 1가 알코올로부터 유도되어 있는 것을 특징으로 하는, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아이소사이아네이트 성분이, 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 포함하는 다이아이소사이아네이트와 수 평균 분자량이 300 이상 2000 이하인 고분자량 다이올을 포함하는 다이올의 반응 생성물인 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아이소사이아네이트 성분과 상기 폴리올 성분을 혼합하고 나서 70℃, 2분 후의 점도가 400mPa·s 이상 1600mPa·s 이하인 것을 특징으로 하는, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아이소사이아네이트 성분과 상기 폴리올 성분을 혼합하고 나서 70℃, 20분 후의 점도가 4000mPa·s 이하인 것을 특징으로 하는, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제.

청구항 6

제 1 항에 기재된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제의 경화물인 것을 특징으로 하는, 수지 경화물.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제 및 수지 경화물에 관한 것으로, 상세하게는, 이액 경화형

무용제계 라미네이트용 접착제, 및 그 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 경화시켜 이루어지는 수지 경화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 각종 필름을 라미네이트용 접착제로 첩착(貼着)한 복합 필름은 포장 재료의 분야에 있어서 널리 보급되어 있다.

[0003] 복합 필름의 접착에 이용되는 라미네이트용 접착제는 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분으로 조제되는 이액 경화형 접착제가 널리 알려져 있다.

[0004] 이와 같은 이액 경화형 접착제로서는, 예를 들면, 유기 용제를 포함하는 이액 경화형 용제계 접착제, 유기 용제를 포함하지 않는 이액 경화형 무용제계 접착제가 알려져 있다.

[0005] 이액 경화형 무용제계 접착제는, 이액 경화형 용제계 접착제에 비해서, 유기 용제를 건조시키는 건조 공정이 불필요하기 때문에, 그 건조 공정에 필요로 하는 비용을 삭감할 수 있고, 또한 유기 용제의 사용을 저감할 수 있기 때문에, 환경 보전의 관점에서 자원 절약화할 수 있고, 작업 환경을 개선할 수 있다.

[0006] 이와 같은 이액 경화형 무용제계 접착제로서, 예를 들면, 폴리아이소사이아네이트 성분은, 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 포함하는 다이아이소사이아네이트와 매크로다이올을 포함하는 다이올을 반응시켜 얻어지는 다이아이소사이아네이트기 말단 유레테인 프리폴리머와, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하고, 폴리올 성분은, 매크로다이올을 포함하는 다이올과, 3개 이상의 수산기를 갖는 가교성 폴리올과, 다이아이소사이아네이트의 반응에 의해 얻어지는 폴리유레테인 폴리올을 함유하는 것이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2010-59362호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그런데, 이액 경화형 무용제계 접착제는, 가공 적성의 관점에서, 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분의 배합 직후의 점도는 낮은 편이 좋고, 또한 필름에 도포할 때까지의 포트 라이프는 긴 편이 좋고, 나아가서는 연속 도공·라미네이트성의 관점에서, 필름에의 도포 직후부터 우수한 접착력을 발현할 것이 요구되고 있다.

[0009] 즉, 연속 도공·라미네이트하는 경우에 있어서, 이액 경화형 용제계 접착제에서는, 용제를 포함하기 때문에, 상대적으로 고형분 점도를 높게 해서 초기 응집력을 크게 할 수 있는 한편, 이액 경화형 무용제계 접착제에서는, 용제를 포함하지 않기 때문에, 상대적으로 고형분 점도를 낮게 억제할 필요가 있다.

[0010] 그렇게 하면, 연속 도공·라미네이트하는 경우에 있어서, 이액 경화형 무용제계 접착제에서는, 상대적으로 초기 응집력이 작아지기 때문에, 라미네이트 제품(복합 필름)의 단부로부터 터널 형상으로 딜라미네이션(층간 박리)이 발생하거나, 감은 복합 필름의 접착면이 어긋나는 등의 문제가 생기는, 즉 복합 필름의 접착 강도가 부족한 경우가 있다.

[0011] 그래서, 본 발명의 목적은, 연속 도공·라미네이트성을 개선할 수 있는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제, 및 그 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 경화시켜 이루어지는 수지 경화물을 제공하는 것에 있다.

[0012] 즉, 본 발명의 목적은, 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분을 혼합한 직후의 배합액의 점도가 낮고 포트 라이프가 길기 때문에, 가공 적성이 우수하고, 또한 배합액의 도공 후의 접착력이 신속하게 상승하여, 연속 도공·라미네이트성도 우수한 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제 및 그의 수지 경화물을 제공하는 것에 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 목적은, 특허문헌 1과 마찬가지로 충분한 내내용물성(耐內容物性)을 나타내는 이액 경화형 무

용제계 라미네이트 접착제 및 그의 수지 경화물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명[1]은, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 포함하고, 상기 폴리아이소사이아네이트 성분은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하고, 상기 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체가 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기를 함유하고, 상기 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 상기 아이소사이아누레이트기 및 상기 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 60몰 이상 99몰 이하인 것을 특징으로 하는, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 포함하고 있다.

[0015] 또한, 본 발명[2]는, 상기 알로파네이트기가 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트와 1가 알코올로부터 유도되어 있는 것을 특징으로 하는, 상기 [1]에 기재된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 포함하고 있다.

[0016] 또한, 본 발명[3]은, 상기 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 상기 아이소사이아누레이트기 및 상기 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 90몰 이상 98몰 이하인 것을 특징으로 하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 포함하고 있다.

[0017] 또한, 본 발명[4]는, 상기 폴리아이소사이아네이트 성분이, 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 포함하는 다이아이소사이아네이트와 수 평균 분자량이 300 이상 2000 이하인 고분자량 다이올을 포함하는 다이올의 반응 생성물인 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 포함하고 있다.

[0018] 또한, 본 발명[5]는, 상기 폴리아이소사이아네이트 성분과 상기 폴리올 성분을 혼합하고 나서 70℃, 2분 후의 점도가 400mPa·s 이상 1600mPa·s 이하인 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 포함하고 있다.

[0019] 또한, 본 발명[6]은, 상기 폴리아이소사이아네이트 성분과 상기 폴리올 성분을 혼합하고 나서 70℃, 20분 후의 점도가 4000mPa·s 이하인 것을 특징으로 하는, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 포함하고 있다.

[0020] 또한, 본 발명[7]은, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제의 경화물인, 수지 경화물을 포함하고 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 포함하고, 폴리아이소사이아네이트 성분은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하고, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체가 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기를 함유하고, 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 60몰 이상 99몰 이하이다.

[0022] 그 때문에, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분의 배합 직후의 점도가 낮고, 또한 피착체에 도포할 때까지의 포트 라이프를 길게 유지할 수 있으면서, 피착체에의 도포 직후부터 발현되는 접착 강도를 향상시킬 수 있기 때문에, 연속 도공·라미네이트성을 개선할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 수지 경화물은, 상기의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제로부터 얻어지기 때문에, 접착 강도가 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 유기 용제 및 물을 함유하지 않고, 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분을 각각 개별적으로 조제해서 그들을 사용 시에 배합하는 이액 경화형 무용제계 접착제로서 준비된다.

[0025] 즉, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분을 포함하고 있다.

[0026] 폴리아이소사이아네이트 성분은 유기 용제나 물 등의 용제를 실질적으로 함유하지 않고, 즉 실질적으로 고형분

100%이며, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체(펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 조성물)를 함유하고 있다. 한편, 용제를 실질적으로 함유하지 않는다는 것은, 예를 들면, 촉매의 용제나, 첨가제의 용제 등의 불가피적인 용제를, 예를 들면, 0.5질량% 이하 함유하는 것이 허용된다.

[0027] 폴리아이소사이아네이트 성분으로서, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 포함하는 것에 의해, 피착체(필름)에의 도포 직후부터 우수한 접착력을 발현시킬 수 있다.

[0028] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 1,2-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트, 1,3-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트, 1,4-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트, 1,5-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트, 2,3-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트, 2,4-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트, 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있고, 바람직하게는 1,5-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0029] 이하, 본 발명에 있어서, 특별히 언급이 없는 한, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트(이하, PDI로 약기하는 경우가 있다)는 1,5-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트이다.

[0030] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 국제 공개 제2012/121291호 팸플릿의 명세서에서의 실시예 1에 준거해서 제조할 수 있다.

[0031] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체는 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기를 함유하고 있다.

[0032] 즉, 본 발명에 있어서, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 조성물이고, 주로 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 아이소사이아누레이트 유도체를 함유하고, 또한 그 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 아이소사이아누레이트 유도체와 알코올(후술)의 반응 생성물인 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 알로파네이트 변성 아이소사이아누레이트 유도체, 및/또는 (미반응) 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트와 알코올(후술)의 반응 생성물인 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 알로파네이트 유도체를 함유하고 있다.

[0033] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 있어서, 아이소사이아누레이트기의 함유 비율은 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 60몰 이상, 바람직하게는 80몰 이상, 보다 바람직하게는 85몰 이상, 더 바람직하게는 90몰 이상, 특히 바람직하게는 95몰 이상이고, 또한 99몰 이하, 바람직하게는 98몰 이하, 보다 바람직하게는 97몰 이하이다.

[0034] 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 상기의 범위 내이면, 연속 도공·라미네이트성을 개선할 수 있음과 더불어, 필름에의 도포 직후부터 우수한 접착력을 발현시킬 수 있다.

[0035] 아이소사이아누레이트기의 함유 비율은, 후술하는 실시예에 준거해서, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의, ^{13}C-NMR법에 의해 측정된 NMR 차트로부터 얻어지는 알로파네이트기와 아이소사이아누레이트기의 몰 비율로부터 산출할 수 있다.

[0036] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 있어서, 알로파네이트기의 함유 비율은 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 1몰 이상, 바람직하게는 2몰 이상, 보다 바람직하게는 3몰 이상이고, 또한 40몰 이하, 바람직하게는 20몰 이하, 보다 바람직하게는 15몰 이하, 더 바람직하게는 10몰 이하, 특히 바람직하게는 5몰 이하이다.

[0037] 알로파네이트기의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 연속 도공·라미네이트성을 개선할 수 있음과 더불어, 필름에의 도포 직후부터 우수한 접착력을 발현시킬 수 있다.

[0038] 아이소사이아누레이트기의 함유 비율은, 후술하는 실시예에 준거해서, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의, ^{13}C-NMR법에 의해 측정된 NMR 차트로부터 얻어지는 알로파네이트기와 아이소사이아누레이트기의 몰 비율로부터 산출할 수 있다.

[0039] 또한, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체는 유레트다이온기를 함유할 수 있다.

[0040] 즉, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 조성물은, 상기한 아이소사이아누레이트 유도체와, 상기한 알로파네이트 변성 아이소사이아누레이트 유도체 및/또는 상기한 알로파네이트 유도체에 더하여, 임의적으로 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유레트다이온 유도체를 함유할 수 있다.

[0041] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 있어서, 유레트다이온기의 함유 비율은, 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서, 예를 들면, 10몰 이하, 바람직하게는 5.0몰 이하, 보다 바람직하

게는 3.5몰 이하이다.

[0042] 유레트다이온기의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 포트 라이프를 길게 할 수 있어, 작업성을 향상시킬 수 있다.

[0043] 유레트다이온기의 함유 비율은, 후술하는 실시예에 준거해서, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의, ^{13}C-NMR법에 의해 측정된 NMR 차트로부터 얻어지는 유레트다이온기와, 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량의 몰 비율로부터 산출할 수 있다.

[0044] 한편, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체는 이미노옥사다이아진다이온기를 함유하는 경우가 있다.

[0045] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 있어서, 이미노옥사다이아진다이온기의 함유 비율은, 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서, 예를 들면, 1.0몰 이하, 바람직하게는 0.5몰 이하이다.

[0046] 또한, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체(유도체 조성물)는, 미반응 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 모노머를, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 100질량부에 대해서, 예를 들면, 1.0질량부 이하, 바람직하게는 0.5질량부 이하로 함유하는 것도 허용한다.

[0047] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 제조하기 위해서는, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트에 질소 등의 불활성 가스를 도입하여, 불활성 가스 분위기하로 한 후, 아이소사이아누레이트화 반응시킨다.

[0048] 아이소사이아누레이트화 반응시키기 위해서는, 아이소사이아누레이트화 촉매를 가하여 가열하면 되지만, 유레테인화 반응을 경유하는 것에 의해, 용이하게 아이소사이아누레이트환을 형성할 수 있기 때문에, 바람직하게는 알코올을 배합하여, 우선 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트와 알코올을 유레테인화 반응시킨다.

[0049] 알코올로서는, 예를 들면, 1가 알코올, 2가 알코올 등을 들 수 있다.

[0050] 1가 알코올로서는, 예를 들면, 직쇄상의 1가 알코올, 분기상의 1가 알코올 등을 들 수 있다.

[0051] 직쇄상의 1가 알코올로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, n-뷰탄올, n-펜탄올, n-헥산올, n-헵탄올, n-옥탄올, n-노난올, n-데칸올, n-운데칸올, n-도데칸올(라우릴 알코올), n-트라이데칸올, n-테트라데칸올, n-펜타데칸올, n-헥사데칸올, n-헵타데칸올, n-옥타데칸올(스테아릴 알코올), n-노나데칸올, 에이코산올 등의 C(탄소수, 이하 마찬가지)1~20의 직쇄상의 1가 알코올을 들 수 있다.

[0052] 분기상의 1가 알코올로서는, 예를 들면, 아이소프로판올, 아이소뷰탄올(아이소뷰틸 알코올), sec-뷰탄올, tert-뷰탄올, 아이소펜탄올, 아이소헥산올, 아이소헵탄올, 아이소옥탄올, 2-에틸헥산-1-올, 아이소노난올, 아이소데칸올, 5-에틸-2-노난올, 트라이메틸노닐 알코올, 2-헥실데칸올, 3,9-다이에틸-6-트라이데칸올, 2-아이소헵틸아이소운데칸올, 2-옥틸도데칸올, 그 밖의 분기상 알칸올(C5~20) 등의 C3~20의 분기상의 1가 알코올을 들 수 있다.

[0053] 2가 알코올로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜, 1,3-프로페인다이올, 1,4-뷰테인다이올(1,4-뷰틸렌 글라이콜), 1,5-펜테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 1,4-다이하이드록시-2-뷰텐, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜, 그 밖의 직쇄상의 알케인(C7~20) 다이올 등의 직쇄상의 2가 알코올, 예를 들면, 1,2-프로페인다이올, 1,3-뷰테인다이올(1,3-뷰틸렌 글라이콜), 1,2-뷰테인다이올(1,2-뷰틸렌 글라이콜), 네오펜틸 글라이콜, 3-메틸-1,5-펜테인다이올, 2,2,2-트라이메틸펜테인다이올, 3,3-다이메틸올헵테인, 2,6-다이메틸-1-옥텐-3,8-다이올, 그 밖의 분기상의 알케인(C7~20) 다이올 등의 분기상의 2가 알코올, 예를 들면, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥세인다이메탄올 및 그들의 혼합물, 1,3- 또는 1,4-사이클로헥세인다이올 및 그들의 혼합물, 수소화 비스페놀 A, 비스페놀 A 등의 C2~20의 2가 알코올을 들 수 있다.

[0054] 이들 알코올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0055] 알코올로서, 바람직하게는 1가 알코올, 보다 바람직하게는 C1~20의 직쇄상의 1가 알코올, C3~20의 분기상의 1가 알코올을 들 수 있다. 더 바람직하게는 C3~20의 분기상의 1가 알코올을 들 수 있고, 특히 바람직하게는 아이소뷰틸 알코올을 들 수 있다.

[0056] 이와 같은 알코올을 배합하면, 얻어지는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제의 혼합하고 나서 70℃, 2분 후(직후)의 점도(후술) 및 70℃, 20분 후의 점도(후술)를 저감할 수 있고, 포트 라이프를 길게 할 수 있다.

[0057] 이와 같은 알코올의 배합 비율은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.05질량부 이상, 바람직하게는 0.10질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.15질량부 이상이고, 또한 예를 들면, 4.0질량

부 이하, 바람직하게는 2.5질량부 이하, 보다 바람직하게는 1.5질량부 이하, 더 바람직하게는 1.0질량부 이하, 더 바람직하게는 0.70질량부 이하, 특히 바람직하게는 0.50질량부 이하이다.

[0058] 알코올의 배합 비율이 상기 범위 내이면, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 아이소사이아누레이트 유도체에 대해서, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 알로파네이트 변성 아이소사이아누레이트 유도체 및/또는 알로파네이트 유도체의 함유 비율(즉, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 있어서의 알로파네이트기의 함유 비율)을 조정할 수 있고, 그에 의해, 연속 도공·라미네이트성을 개선할 수 있음과 더불어, 필름에의 도포 직후부터 우수한 접착력을 발현시킬 수 있다.

[0059] 유레테인화 반응 조건으로서는, 예를 들면, 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기, 상압(대기압)하에 있어서, 반응 온도가, 예를 들면, 실온(예를 들면, 25℃) 이상, 바람직하게는 40℃ 이상이고, 예를 들면, 100℃ 이하, 바람직하게는 90℃ 이하이다. 또한, 반응 시간이, 예를 들면, 0.5시간 이상, 바람직하게는 1시간 이상이고, 예를 들면, 10시간 이하, 바람직하게는 6시간 이하, 보다 바람직하게는 3시간 이하이다.

[0060] 또한, 상기의 유레테인화 반응에서는, 공지의 유레테인화 촉매(예를 들면, 아민류, 유기 금속 화합물 등)를 배합해도 된다.

[0061] 이에 의해, 일부가 유레테인 변성된 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트(즉, 유레테인 변성된 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트와 (미반응) 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 포함하는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 조성물)를 얻을 수 있다.

[0062] 이어서, 아이소사이아누레이트화 반응시키기 위해서는, 일부가 유레테인 변성된 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 아이소사이아누레이트화 촉매의 존재하에서 아이소사이아누레이트환화 반응시킨다.

[0063] 아이소사이아누레이트화 촉매로서는, 예를 들면, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라뷰틸암모늄, 트라이메틸벤질암모늄, 트라이뷰틸벤질암모늄 등의 테트라알킬암모늄의 하이드록사이드나 그의 유기 약산염, 예를 들면, 트라이메틸하이드록시프로필암모늄(별명: N-(2-하이드록시프로필)-N,N,N-트라이메틸암모늄), 트라이메틸하이드록시에틸암모늄, 트라이에틸하이드록시프로필암모늄, 트라이에틸하이드록시에틸암모늄 등의 트라이알킬하이드록시알킬암모늄의 하이드록사이드나 그의 유기 약산염(예를 들면, N-(2-하이드록시프로필)-N,N,N-트라이메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트 등), 예를 들면, 아세트산, 카프로산, 옥틸산, 미리스트산, 나프텐산 등의 알킬카복실산의 금속염(예를 들면, 알칼리 금속염, 마그네슘염, 주석염, 아연염, 납염 등), 예를 들면, 알루미늄 아세틸아세톤, 리튬 아세틸아세톤 등과 같은 β-다이케톤의 금속 킬레이트 화합물, 예를 들면, 염화 알루미늄, 삼불화 붕소 등의 프리델·크라프츠 촉매, 예를 들면, 타이타늄 테트라뷰티레이트, 트라이뷰틸안티모니 산화물 등의 여러 가지의 유기 금속 화합물, 예를 들면, 헥사메틸실라제인 등의 아미노실릴기 함유 화합물 등을 들 수 있다.

[0064] 이들 아이소사이아누레이트화 촉매는 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0065] 아이소사이아누레이트화 촉매로서, 바람직하게는 트라이알킬하이드록시알킬암모늄의 유기 약산염을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 N-(2-하이드록시프로필)-N,N,N-트라이메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트를 들 수 있다.

[0066] 아이소사이아누레이트화 촉매(유효 성분 100% 환산)의 배합 비율은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.001질량부 이상, 바람직하게는 0.003질량부 이상이고, 또한 예를 들면, 0.1질량부 이하, 바람직하게는 0.05질량부 이하이다.

[0067] 아이소사이아누레이트환화 반응의 반응 조건으로서는, 예를 들면, 질소 가스 등의 불활성 가스 분위기, 상압(대기압)하, 반응 온도가, 예를 들면, 50℃ 이상, 바람직하게는 70℃ 이상, 보다 바람직하게는 80℃ 이상이고, 예를 들면, 120℃ 이하, 바람직하게는 100℃ 이하이다. 또한, 반응 시간이, 예를 들면, 5분 이상, 바람직하게는 10분 이상, 보다 바람직하게는 15분 이상이고, 예를 들면, 120분 이하, 바람직하게는 60분 이하이다.

[0068] 그리고, 상기의 아이소사이아누레이트환화 반응에 있어서, 아이소사이아네이트기 당량이 후술하는 소정의 비율에 이른 시점에서, 예를 들면, 인산, 모노클로로아세트산, 염화 벤조일, 도데실벤젠설폰산, 톨루엔설폰산(o- 또는 p-톨루엔설폰산) 및 그의 유도체(예를 들면, o- 또는 p-톨루엔설폰산 메틸 등), 톨루엔설폰아마이드(o- 또는 p-톨루엔설폰아마이드) 등의 반응 정지제를 반응액에 첨가해서, 촉매를 실활시켜 아이소사이아누레이트환화 반응을 정지시킨다. 이 경우, 킬레이트 수지나 이온 교환 수지 등의 촉매를 흡착하는 흡착제를 첨가해서, 아이소사이아누레이트환화 반응을 정지시킬 수도 있다.

[0069] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의 아이소사이아네이트기 당량은, 예를 들면, 160 이상, 바람직하게는 165 이상이고, 또한 예를 들면, 300 이하, 바람직하게는 250 이하이다. 또한, 펜타메틸렌 다이아이소사이

아네이트의 유도체의 수 평균 분자량은, 예를 들면, 300 이상, 바람직하게는 450 이상이고, 또한 예를 들면, 1500 이하, 바람직하게는 1000 이하이다.

[0070] 아이소사이아네이트기 당량이 상기 범위 내이면, 얻어지는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의 추가적인 반응을 억제할 수 있는 등, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의 반응을 적절한 반응량으로 조정할 수 있고, 적당한 용해성 및 상용성을 확보하여, 원하는 적절한 점도의 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 얻을 수 있다.

[0071] 한편, 아이소사이아네이트기 당량은 아민 당량과 동일한 의미이고, JIS K 1603-1(2007년)의 A법 또는 B법에 의해 구할 수 있다(이하 마찬가지). 또한, 아이소사이아네이트기 당량은 JIS K 1603-1(2007년)의 아이소사이아네이트기 당량의 식 및 아민 당량의 식으로부터 아이소사이아네이트기 함유율로 환산할 수 있다. 또한, 수 평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래프의 차트로부터 산출할 수 있다(이하 마찬가지).

[0072] 이에 의해, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 아이소사이아누레이트화 반응시킬 수 있다.

[0073] 이 아이소사이아누레이트화 반응에서는, 일부가 유레테인 변성된 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 환화 반응시키고 있기 때문에, 상기한 아이소사이아누레이트 유도체와 함께, 상기한 알로파네이트 변성 아이소사이아누레이트 유도체 및/또는 상기한 알로파네이트 유도체도 생성된다.

[0074] 이와 같이, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 함유되는 알로파네이트기는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트와 알코올로부터 유도되고 있다. 즉, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 함유되는 알로파네이트기는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트와 알코올의 반응에 의해 형성되는 반응 형성기이다. 알로파네이트기를 유도하기 위한 알코올로서, 바람직하게는 상기한 유레테인화 반응에 이용할 수 있는 1가 알코올, 보다 바람직하게는 아이소뷰틸 알코올을 들 수 있다.

[0075] 1가 알코올을 이용하는 것에 의해, 도공할 때의 작업성과 접착 강도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0076] 또한, 이 아이소사이아누레이트화 반응에 있어서는, 2개의 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트가 반응하여, 유레트다이온기를 갖는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유레트다이온 유도체가 부생되는 경우가 있다.

[0077] 한편, 상기의 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 아이소사이아누레이트화 반응에 있어서, 아이소사이아누레이트 유도체의 구조 이성체인 이미노옥사다이아진다이온 유도체가 근소하게 부생되는 경우도 있다.

[0078] 또한, 상기의 아이소사이아누레이트환화 반응에 있어서, 아이소사이아누레이트화를 조정하기 위해서, 예를 들면, 일본 특허공개 소61-129173호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 유기 아인산 에스터 등을 조촉매로서 배합할 수도 있다.

[0079] 유기 아인산 에스터로서는, 예를 들면, 유기 아인산 다이에스터, 유기 아인산 트라이에스터 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 예를 들면, 트라이에틸포스파이트, 트라이뷰틸포스파이트, 트라이데실포스파이트, 트리스(트라이데실)포스파이트, 트라이페닐포스파이트, 트리스(노닐페닐)포스파이트, 트리스(2,4-다이-t-뷰틸페닐)포스파이트, 다이페닐(트라이데실)포스파이트 등의 모노포스파이트류, 예를 들면, 다이스테아릴·펜타에리트리틸·다이포스파이트, 트라이펜타에리트리톨·트라이포스파이트, 테트라페닐·다이프로필렌 글라이콜·다이포스파이트 등의 다가 알코올로부터 유도된 다이, 트라이 또는 테트라포스파이트류 등을 들 수 있다.

[0080] 이들 유기 아인산 에스터는 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0081] 유기 아인산 에스터로서, 바람직하게는 모노포스파이트류를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 트라이데실포스파이트, 트리스(트라이데실)포스파이트를 들 수 있다.

[0082] 유기 아인산 에스터의 배합 비율은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.01질량부 이상, 바람직하게는 0.05질량부 이상, 보다 바람직하게는 0.10질량부 이상이고, 예를 들면, 1.0질량부 이하, 바람직하게는 0.50질량부 이하이다.

[0083] 또한, 상기의 아이소사이아누레이트환화 반응에서는, 필요에 따라, 힌더드 페놀계 산화 방지제, 예를 들면, 2,6-다이(tert-뷰틸)-4-메틸페놀(BHT), 일가녹스 1010, 일가녹스 1076, 일가녹스 1135, 일가녹스 245(이상, BASF재팬사제, 상품명) 등의 반응 안정제를 배합할 수도 있다.

[0084] 반응 안정제의 배합 비율은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.01질량부 이상, 바람직하게는 0.05질량부 이상이고, 예를 들면, 1.0질량부 이하, 바람직하게는 0.10질량부 이하이다.

[0085] 또한, 상기의 조촉매 및 반응 안정제를 상기한 유레테인화 반응 시에 첨가해 둘 수도 있다.

[0086] 또한, 상기의 아이소사이아누레이트화 반응에서는, 필요에 따라, 공지의 반응 용매를 배합해도 된다.

[0087] 그리고, 반응 종료 후, 얻어지는 반응 혼합액으로부터, 미반응 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트(촉매, 반응 용매 및/또는 촉매 실활제를 배합하는 경우에는, 촉매, 반응 용매 및/또는 촉매 실활제도 포함함)를, 예를 들면, 박막 증류(스미스 증류) 등의 증류나, 추출 등의 공지의 방법으로 제거하는 것에 의해, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체가 얻어진다.

[0088] 또한, 미반응 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 제거 후, 얻어지는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에, 상기한 반응 정지제를 안정제로서 임의의 첨가 비율로 첨가할 수도 있다.

[0089] 그리고, 이에 의해, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체가 얻어진다.

[0090] 또한, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체는 서로 상이한 처방의 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 2종류 이상 배합하여 조제할 수도 있다.

[0091] 이에 의해 얻어지는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의 25℃에서의 점도는, 예를 들면, 700mPa·s 이상, 바람직하게는 1000mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 1500mPa·s 이상, 더 바람직하게는 1800mPa·s 이상이고, 또한 예를 들면, 2200mPa·s 이하, 바람직하게는 2000mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 1950mPa·s 이하이다.

[0092] 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의 25℃에서의 점도가 상기 범위 내이면, 얻어지는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 혼합하고 나서 70℃, 2분 후(직후)의 점도(후술)를 저감할 수 있다.

[0093] 한편, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의 25℃에서의 점도는 후술하는 실시예에 준거해서 측정할 수 있다.

[0094] 또한, 폴리아이소사이아네이트 성분은 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 단독으로 함유해도 되고, 더욱이 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 더하여, 다른 폴리아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체를 함유할 수도 있다.

[0095] 다른 폴리아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체로서는, 예를 들면, 폴리아이소사이아네이트 단량체(여기에서는, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 제외함), 폴리아이소사이아네이트 유도체(여기에서는, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 제외함)를 들 수 있다.

[0096] 폴리아이소사이아네이트 단량체로서는, 예를 들면, 방향족 폴리아이소사이아네이트, 방향지방족 폴리아이소사이아네이트, 지환족 폴리아이소사이아네이트, 지방족 폴리아이소사이아네이트 등의 폴리아이소사이아네이트 등을 들 수 있다.

[0097] 방향족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, m- 또는 p-페닐렌 다이아이소사이아네이트 또는 그의 혼합물, 2,4- 또는 2,6-톨릴렌 다이아이소사이아네이트 또는 그의 혼합물(TDI), 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이페닐메테인 다이아이소사이아네이트 또는 그의 혼합물(MDI), 4,4'-톨루이딘 다이아이소사이아네이트(TODI), 4,4'-다이페닐에터 다이아이소사이아네이트, 4,4'-다이페닐 다이아이소사이아네이트, 1,5-나프탈렌 다이아이소사이아네이트(NDI) 등의 방향족 다이아이소사이아네이트 등을 들 수 있다.

[0098] 방향지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 1,3- 또는 1,4-자일릴렌 다이아이소사이아네이트 또는 그의 혼합물(XDI), 1,3- 또는 1,4-테트라메틸자일릴렌 다이아이소사이아네이트 또는 그의 혼합물(TMXDI), ω,ω'-다이아이소사이아네이트-1,4-다이에틸벤젠 등의 방향지방족 다이아이소사이아네이트 등을 들 수 있다.

[0099] 지환족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 1,3-사이클로펜텐 다이아이소사이아네이트, 1,4-사이클로헥세인 다이아이소사이아네이트, 1,3-사이클로헥세인 다이아이소사이아네이트, 3-아이소사이아네이토메틸-3,5,5-트라이메틸사이클로헥실 아이소사이아네이트(아이소포론 다이아이소사이아네이트; IPDI), 4,4'-, 2,4'- 또는 2,2'-다이사이클로헥실메테인 다이아이소사이아네이트 또는 그의 혼합물(수첨 MDI), 메틸-2,4-사이클로헥세인 다이아이소사이아네이트, 메틸-2,6-사이클로헥세인 다이아이소사이아네이트, 1,3- 또는 1,4-비스(아이소사이아네이토메틸)사이클로헥세인 또는 그의 혼합물(수첨 XDI), 노보네인 다이아이소사이아네이트(NBDI) 등의 지환족 다이아이소사이아네이트 등을 들 수 있다.

[0100] 지방족 폴리아이소사이아네이트로서는, 예를 들면, 트라이메틸렌 다이아이소사이아네이트, 테트라메틸렌 다이아

이소사이아네이트, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트(HDI), 1,2-, 2,3- 또는 1,3-뷰틸렌 다이아이소사이아네이트, 2,4,4- 또는 2,2,4-트라이메틸헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트 등의 지방족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있다.

[0101] 이들 폴리아이소사이아네이트 단량체는 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0102] 폴리아이소사이아네이트 유도체로서는, 예를 들면, 상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체의, 다량체(예를 들면, 2량체, 3량체, 5량체, 7량체 등), 알로파네이트 유도체(예를 들면, 상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체와 알코올의 반응에 의해 생성되는 알로파네이트 유도체 등), 바이유렛 유도체(예를 들면, 상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체와 물이나 아민류의 반응에 의해 생성되는 바이유렛 유도체 등), 유레아 유도체(예를 들면, 상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체와 다이아민의 반응에 의해 생성되는 유레아 유도체 등), 옥사다이아진트라이온 유도체(예를 들면, 상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체와 탄산 가스의 반응에 의해 생성되는 옥사다이아진트라이온 유도체 등), 카보다이이미드 유도체(상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체의 탈탄산 축합 반응에 의해 생성되는 카보다이이미드 유도체 등), 폴리올 유도체(예를 들면, 상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체와 후술하는 저분자량 폴리올(바람직하게는 후술하는 저분자량 트라이올)의 반응에 의해 생성되는 폴리올 유도체(알코올 부가체), 상기한 폴리아이소사이아네이트 단량체와 후술하는 저분자량 폴리올 및/또는 후술하는 고분자량 폴리올(바람직하게는 후술하는 고분자량 폴리올)의 반응에 의해 생성되는 폴리올 유도체(폴리아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머) 등) 등을 들 수 있다.

[0103] 이들 폴리아이소사이아네이트 유도체는 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0104] 이들 다른 폴리아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체는 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0105] 다른 폴리아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체로서, 바람직하게는 폴리아이소사이아네이트 유도체, 보다 바람직하게는 폴리아이소사이아네이트 단량체의 폴리올 유도체, 더 바람직하게는 폴리아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 들 수 있다.

[0106] 폴리아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는 2개 이상의 아이소사이아네이트기를 분자 말단에 갖는 유레테인 프리폴리머로서, 폴리아이소사이아네이트(폴리아이소사이아네이트 단량체(여기에서는, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 포함함) 및 폴리아이소사이아네이트 유도체(여기에서는, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 포함함)로부터 선택되는 폴리아이소사이아네이트, 바람직하게는 폴리아이소사이아네이트 단량체로부터 선택되는 폴리아이소사이아네이트)와 폴리올(후술)을, 폴리올(후술)의 수산기에 대한 폴리아이소사이아네이트의 아이소사이아네이트기의 당량비(NCO/OH)가 1보다 커지는 비율, 바람직하게는 2 이상 100 이하의 비율로 유레테인화 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있다.

[0107] 이 유레테인화 반응은 공지의 방법에 준거할 수 있다. 또한, 폴리아이소사이아네이트 단량체와 폴리올(후술)의 반응에 있어서는, 바람직하게는 미반응 폴리아이소사이아네이트 단량체를 박막 증류법 등 공지의 제거 방법에 의해 제거한다.

[0108] 폴리아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머로서, 바람직하게는 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 들 수 있다.

[0109] 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 구체적으로는, 상기한 폴리아이소사이아네이트에서 예시되어 있는 다이아이소사이아네이트(방향족 다이아이소사이아네이트, 방향지방족 다이아이소사이아네이트, 지환족 다이아이소사이아네이트, 지방족 다이아이소사이아네이트)와 다이올의 반응에 의해 얻어지는 반응 생성물이다.

[0110] 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 있어서, 다이아이소사이아네이트에는, 바람직하게는 방향지방족 다이아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체, 및/또는 지방족 다이아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체가 함유되고, 보다 바람직하게는 방향지방족 다이아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체가 단독으로 함유된다.

[0111] 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 있어서, 방향지방족 다이아이소사이아네이트 및/또는 그의 유도체로서, 바람직하게는 XDI(자일릴렌 다이아이소사이아네이트) 및/또는 그의 유도체, 보다 바람직하게는 XDI를 들 수 있다.

[0112] 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 있어서, 지방족 다이아이소사이아네이트로서, 바람직하게는 HDI(헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트) 및/또는 그의 유도체, 보다 바람직하게는 HDI의 유도체, 더 바람직하게는 HDI의 알로파네이트 유도체를 들 수 있다.

[0113] 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 있어서, 다이올에는, 저분자량 다이올(후술) 및/또는 고분자량 다이올(후술)이 함유되고, 바람직하게는 고분자량 다이올(후술)이 함유되고, 보다 바람직하게는 폴리에스터 다이올(후술)이 함유된다.

[0114] 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 바람직하게는 상기한 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 포함하는 다이아이소사이아네이트와 고분자량 다이올(후술)을 포함하는 다이올의 반응 생성물이고, 구체적으로는, 방향지방족 다이아이소사이아네이트와 폴리에스터 다이올(후술)의 반응 생성물, 지방족 다이아이소사이아네이트의 알로파네이트 변성체와 폴리에스터 다이올(후술)의 반응 생성물, 또는 그들의 혼합물을 들 수 있고, 바람직하게는 XDI와 폴리에스터 다이올(후술)의 반응 생성물, HDI의 알로파네이트 변성체와 폴리에스터 다이올(후술)의 반응 생성물, 또는 그들의 혼합물을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 XDI와 폴리에스터 다이올(후술)의 반응 생성물을 들 수 있다.

[0115] 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 아이소사이아네이트기 당량은, 예를 들면, 200 이상, 바람직하게는 300 이상이고, 또한 예를 들면, 2000 이하, 바람직하게는 1000 이하이다. 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 수 평균 분자량은, 예를 들면, 400 이상, 바람직하게는 600 이상이고, 또한 예를 들면, 4000 이하, 바람직하게는 2000 이하이다.

[0116] 또한, 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머에 있어서, 미반응 다이아이소사이아네이트의 함유량은, 예를 들면, 15질량% 이하, 바람직하게는 5질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이하이다.

[0117] 미반응 다이아이소사이아네이트의 함유량은, 예를 들면, HPLC 측정에 의해 구할 수 있다.

[0118] 또한, 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머는, 폴리아이소사이아네이트 성분에 대해서, 예를 들면, 3질량% 이상, 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 10질량% 이상이고, 또한 예를 들면, 90질량% 이하, 바람직하게는 80질량% 이하, 보다 바람직하게는 70질량% 이하 함유된다.

[0119] 그리고, 폴리아이소사이아네이트 성분은 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 배합하고, 바람직하게는 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체와 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머를 배합하는 것에 의해, 조제할 수 있다. 구체적으로는, 폴리아이소사이아네이트 성분은 상기한 각 성분을, 예를 들면, 불활성 가스 분위기하, 소정의 온도에서 교반 혼합하는 것에 의해, 조제할 수 있다.

[0120] 그리고, 이와 같이 해서 조제되는 폴리아이소사이아네이트 성분의 아이소사이아네이트기 당량은, 예를 들면, 150 이상, 바람직하게는 200 이상이고, 또한 예를 들면, 750 이하, 바람직하게는 500 이하이다.

[0121] 한편, 본 발명에 있어서, 폴리아이소사이아네이트 성분의 평균 작용기수는, 예를 들면, 2.00 이상, 바람직하게는 2.10 이상이고, 또한 예를 들면, 2.90 이하, 바람직하게는 2.80 이하이다.

[0122] 폴리올 성분은 용제나 물 등의 용제를 실질적으로 함유하지 않고, 즉 실질적으로 고형분 100%이다. 한편, 용제를 실질적으로 함유하지 않는다는 것은, 예를 들면, 촉매의 용제나, 첨가제의 용제 등의 불가피적인 용제를, 예를 들면, 0.5질량% 이하 함유하는 것이 허용된다.

[0123] 폴리올 성분(폴리올)으로서, 예를 들면, 저분자량 폴리올, 고분자량 폴리올 등을 들 수 있다.

[0124] 저분자량 폴리올은 2개 이상의 수산기를 갖고, 분자량(수 평균 분자량)이, 예를 들면, 400 미만, 바람직하게는 300 미만, 통상 60 이상인 2작용 이상의 폴리올로서, 저분자량 다이올, 저분자량 트라이올, 수산기를 4개 이상 갖는 저분자량 폴리올 등을 들 수 있다.

[0125] 저분자량 다이올은 2개의 수산기를 갖는 2작용성의 저분자량 폴리올이고, 예를 들면, 지방족 다이올, 지환족 다이올, 방향족 다이올 등을 들 수 있다.

[0126] 지방족 다이올로서는, 예를 들면, 에틸렌 글라이콜, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 다이프로필렌 글라이콜, 트라이프로필렌 글라이콜, 1,4-뷰테인다이올, 1,3-뷰테인다이올, 1,2-뷰테인다이올, 2-메틸-1,3-프로페인다이올, 1,5-펜테인다이올, 3-메틸-1,5-펜테인다이올, 2,4-다이에틸-1,5-펜테인다이올, 2,2,4-트라이메틸펜테인-1,3-다이올, 1,6-헥세인다이올, 네오펜틸 글라이콜, 1,5-헵테인다이올, 1,7-헵테인다이올, 3,3'-다이메틸올헵테인, 1,8-옥테인다이올, 1,9-노네인다이올, 1,10-데케인다이올, 1,11-운데케인다이올, 1,12-운데케인다이올, 12-하이드록시스테아릴 알코올 등을 들 수 있다.

[0127] 지환족 다이올로서는, 예를 들면, 수첨 비스페놀 A, 수첨 자일릴렌다이올, 사이클로헥세인다이올, 사이클로헥세

인다이메탄올, 수첨 다이머 다이올 등을 들 수 있다.

[0128] 방향족 다이올로서는, 예를 들면, 비스페놀 A, 비스하이드록시에틸 테레프탈레이트, 카테콜, 레조르신, 하이드로퀴논, 1,3- 또는 1,4-자일릴렌다이올 등을 들 수 있다.

[0129] 이들 저분자량 다이올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0130] 저분자량 트라이올은 3개의 수산기를 갖는 3작용성의 저분자량 폴리올이고, 예를 들면, 글리세린, 2-메틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로페인다이올, 2,4-다이하이드록시-3-하이드록시메틸펜테인, 1,2,6-헥세인트라이올, 트라이메틸올에테인, 트라이메틸올프로페인, 2-메틸-2-하이드록시메틸-1,3-프로페인다이올, 2,4-다이하이드록시-3-(하이드록시메틸)펜테인, 2,2-비스(하이드록시메틸)-3-뷰탄올 및 그 밖의 지방족 트라이올(탄소수 8~24) 등을 들 수 있고, 바람직하게는 트라이메틸올프로페인을 들 수 있다.

[0131] 이들 저분자량 트라이올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0132] 수산기를 4개 이상 갖는 저분자량 폴리올로서는, 예를 들면, 테트라메틸올메테인, 펜타에리트리톨, 다이펜타에리트리톨, D-소비톨, 자일리톨, D-만니톨, D-만니트 등을 들 수 있다.

[0133] 이들 수산기를 4개 이상 갖는 저분자량 폴리올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0134] 이들 저분자량 폴리올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0135] 고분자량 폴리올은 2개 이상의 수산기를 갖고, 수 평균 분자량이, 예를 들면, 300 이상, 바람직하게는 400 이상, 2000 이하인 2작용 이상의 폴리올로서, 예를 들면, 폴리에터 폴리올, 폴리에스터 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올, 아크릴 폴리올, 에폭시 폴리올, 천연유 폴리올, 실리콘 폴리올, 불소 폴리올, 폴리올레핀 폴리올, 폴리유레테인 폴리올 등을 들 수 있고, 바람직하게는 폴리에스터 폴리올, 폴리유레테인 폴리올을 들 수 있다.

[0136] 또한, 고분자량 폴리올은, 바람직하게는 수 평균 분자량이, 예를 들면, 300 이상, 바람직하게는 400 이상, 2000 이하인 고분자량 다이올을 들 수 있고, 고분자량 다이올로서는, 상기한 고분자량 폴리올 중, 2작용성의 폴리올(다이올)을 들 수 있다.

[0137] 한편, 수 평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 폴리스타이렌 환산 분자량이다.

[0138] 폴리에스터 폴리올로서는, 예를 들면, 상기한 저분자량 폴리올의 1종 또는 2종 이상으로부터 선택되는 다가의 알코올과, 다염기산, 그의 알킬에스터, 그의 산 무수물, 및 그의 산 할라이드의 축합 반응 또는 에스터 교환 반응에 의해 얻어지는 폴리에스터 폴리올을 들 수 있다.

[0139] 다염기산으로서는, 예를 들면, 옥살산, 말론산, 석신산, 메틸석신산, 글루타르산, 아디프산, 1,1-다이메틸-1,3-다이카복시프로페인, 3-메틸-3-에틸글루타르산, 아젤라산, 세바스산, 수첨 다이머산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 헤트산 등의 지방족 다염기산, 오쏘프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 톨루엔다이카복실산, 나프탈렌다이카복실산, 다이머산 등의 방향족 다염기산 등의 이염기산을 들 수 있다.

[0140] 다염기산의 알킬에스터로서는, 상기한 다염기산의 메틸에스터, 에틸에스터 등을 들 수 있다.

[0141] 산 무수물로서는, 상기한 다염기산으로부터 유도되는 산 무수물을 들 수 있고, 예를 들면, 무수 옥살산, 무수 석신산, 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 2-알킬(탄소수 12~18) 석신산, 무수 테트라하이드로프탈산, 무수 트라이멜리트산 등을 들 수 있다.

[0142] 산 할라이드로서는, 상기한 다염기산으로부터 유도되는 산 할라이드를 들 수 있고, 예를 들면, 옥살산 다이클로라이드, 아디프산 다이클로라이드, 세바스산 다이클로라이드 등을 들 수 있다.

[0143] 한편, 상기 축합 반응 또는 에스터 교환 반응은, 필요에 따라, 공지의 에스터화 촉매하에 있어서, 공지의 반응 조건하에서 실시할 수 있다.

[0144] 또한, 폴리에스터 폴리올로서, 예를 들면, 상기한 저분자량 폴리올을 개시제로 해서, 하이드록실기 함유 식물유지방산(예를 들면, 리시놀레산을 함유하는 피마자유 지방산, 12-하이드록시스테아르산을 함유하는 수첨 피마자유 지방산, 락트산 등) 등의 하이드록시카복실산을, 공지의 조건하, 축합 반응시켜 얻어지는 식물유계 폴리에스터 폴리올 등을 들 수 있다.

[0145] 또, 폴리에스터 폴리올에는, 예를 들면, 상기한 저분자량 폴리올을 개시제로 해서, 예를 들면, ε-카프로락톤, γ-발레로락톤 등의 락톤류나, 예를 들면, L-락타이드, D-락타이드 등의 락타이드류 등을 개환 중합하여 얻어지

는, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리발레로락톤 폴리올 등의 폴리에스터 폴리올 등을 들 수 있다.

[0146] 이들 폴리에스터 폴리올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0147] 폴리에스터 폴리올로서는, 바람직하게는, 상기한 저분자량 다이올로부터 선택되는 2가의 알코올(바람직하게는 지방족 다이올)과, 이염기산(바람직하게는 지방족 다염기산 및 방향족 다염기산의 병용), 그의 알킬에스터, 그의 산 무수물, 및 그의 산 할라이드의 축합 반응 또는 에스터 교환 반응에 의해 얻어지는 폴리에스터 다이올을 들 수 있다.

[0148] 또한, 이들 폴리에스터 폴리올은 접착 강도의 더한층의 향상을 목적으로 해서, 그의 말단의 수산기의 일부에 상기한 산 무수물을 개환 반응시켜, 수산기의 일부를 카복실산기로 할 수도 있다.

[0149] 폴리유레테인 폴리올은, 상기한 저분자량 폴리올 및/또는 고분자량 폴리올과, 상기한 폴리아이소사이아네이트(여기에서는, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 및 그의 유도체를 포함함)를, 저분자량 폴리올의 수산기에 대한 다이아이소사이아네이트의 아이소사이아네이트기의 당량비(NCO/OH)가 1보다 작아지는 비율로 유레테인화 반응시키는 것에 의해, 얻을 수 있다.

[0150] 폴리유레테인 폴리올에 있어서, 저분자량 폴리올 및/또는 고분자량 폴리올로서, 바람직하게는 저분자량 트라이올 및 폴리에스터 폴리올의 병용을 들 수 있다.

[0151] 또한, 폴리유레테인 폴리올에 있어서, 폴리아이소사이아네이트로서, 바람직하게는 상기한 다이아이소사이아네이트, 보다 바람직하게는 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 XDI(자일릴렌 다이아이소사이아네이트)를 들 수 있다.

[0152] 즉, 폴리유레테인 폴리올로서, 바람직하게는, 상기한 저분자량 트라이올 및 폴리에스터 폴리올과, 상기한 방향지방족 다이아이소사이아네이트를 유레테인화 반응시키는 것에 의해 얻어지는 폴리유레테인 트라이올을 들 수 있고, 구체적으로는, 트라이메틸올프로페인 및 폴리에스터 폴리올과, XDI를 유레테인화 반응시키는 것에 의해 얻어지는 폴리유레테인 트라이올을 들 수 있다.

[0153] 이들 폴리유레테인 폴리올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0154] 이들 고분자량 폴리올은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0155] 고분자량 폴리올로서, 보다 바람직하게는 폴리유레테인 폴리올을 들 수 있다.

[0156] 고분자량 폴리올의 수산기 당량은, 예를 들면, 150 이상, 바람직하게는 200 이상이고, 또한 예를 들면, 10000 이하, 바람직하게는 8000 이하이며, 수 평균 분자량은, 예를 들면, 300 이상, 바람직하게는 400 이상이고, 또한 예를 들면, 30000 이하, 바람직하게는 25000 이하, 보다 바람직하게는 2000 이하이다.

[0157] 한편, 수산기 당량은 JIS K 1557-1의 A법 또는 B법에 준거하는 아세틸화법이나 프탈화법 등으로부터 수산기가를 구하여, 그로부터 산출할 수 있다(이하 마찬가지). 또한, 수 평균 분자량은 수산기 당량 및 평균 작용기수로부터 구할 수 있고, 평균 작용기수는 고분자량 폴리올의 원료 처방으로부터 구할 수 있다(이하 마찬가지).

[0158] 이들 폴리올 성분은 단독 사용 또는 2종류 이상 병용할 수 있다.

[0159] 또한, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 접착제에서는, 필요에 따라서, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분 중 어느 한쪽 또는 그 양쪽에, 예를 들면, 인의 산소산 또는 그의 유도체나 실레인 커플링제를 배합할 수 있다.

[0160] 인의 산소산 또는 그의 유도체에 있어서, 인의 산소산으로서는, 예를 들면, 차아인산, 아인산, 오쏘인산, 차인산 등의 인산류, 예를 들면, 메타인산, 피로인산, 트라이폴리인산, 폴리인산, 울트라인산 등의 축합 인산류 등을 들 수 있다.

[0161] 또한, 인의 산소산의 유도체로서는, 예를 들면, 나트륨, 칼륨 등의 인산염 또는 축합 인산염, 예를 들면, 오쏘인산 모노메틸, 오쏘인산 모노에틸, 오쏘인산 모노프로필, 오쏘인산 모노뷰틸, 오쏘인산 모노-2-에틸헥실, 오쏘인산 모노페닐, 아인산 모노메틸, 아인산 모노에틸, 아인산 모노프로필, 아인산 모노뷰틸, 아인산 모노-2-에틸헥실, 아인산 모노페닐 등의 모노에스터류, 예를 들면, 오쏘인산 다이-2-에틸헥실, 오쏘인산 다이페닐, 오쏘인산 트라이메틸, 오쏘인산 트라이에틸, 오쏘인산 트라이프로필, 오쏘인산 트라이뷰틸, 오쏘인산 트라이-2-에틸헥실, 오쏘인산 트라이페닐, 아인산 다이메틸, 아인산 다이에틸, 아인산 다이프로필, 아인산 다이뷰틸, 아인산 다이-2-에틸헥실, 아인산 다이페닐, 아인산 트라이메틸, 아인산 트라이에틸, 아인산 트라이프로필, 아인산 트라이

뷰틸, 아인산 트라이-2-에틸헥실, 아인산 트라이페닐 등의 다이, 트라이에스터류, 또는 축합 인산과 알코올류로부터 얻어지는 모노, 다이, 트라이에스터류 등을 들 수 있다.

[0162] 인의 산소산 또는 그의 유도체로서, 바람직하게는 인산류, 더 바람직하게는 오쏘인산(인산)을 들 수 있다.

[0163] 인의 산소산 또는 그의 유도체는 상기한 각종 인의 산소산 또는 그의 유도체를 단독 사용 또는 복수 종류 병용할 수 있다. 또한, 인의 산소산 또는 그의 유도체는, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분의 합계 100질량부에 대해서, 예를 들면, 0.001질량부 이상, 바람직하게는 0.01질량부 이상, 또한 예를 들면, 3.0질량부 이하, 바람직하게는 2.5질량부 이하로 배합된다.

[0164] 실레인 커플링제는, 예를 들면, 구조식 $R\text{-}Si\equiv(X)_3$ 또는 $R\text{-}Si\equiv(R')(X)_2$(식 중, R은 바이닐기, 에폭시기, 아미노기, 이미노기, 아이소사이아네이트기 또는 머캅토기를 갖는 유기기를 나타내고, R'는 탄소수 1~4의 저급 알킬기를 나타내고, X는 메톡시기, 에톡시기 또는 클로로 원자를 나타낸다.)로 표시된다.

[0165] 실레인 커플링제로서, 구체적으로는, 예를 들면, 바이닐트라이클로로실레인 등의 클로로실레인, 예를 들면, γ-글리시독시프로필트라이메톡시실레인, γ-글리시독시프로필트라이에톡시실레인, β-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트라이메톡시실레인, 다이(γ-글리시독시프로필)다이메톡시실레인 등의 에폭시실레인, 예를 들면, N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트라이메톡시실레인, γ-아미노프로필트라이에톡시실레인(별명: 3-아미노프로필트라이에톡시실레인), N-β-(아미노에틸)-γ-프로필메틸다이메톡시실레인, n-(다이메톡시메틸실릴프로필)에틸렌다이아민, n-(트라이에톡시실릴프로필)에틸렌다이아민, N-페닐-γ-아미노프로필트라이메톡시실레인 등의 아미노실레인, 예를 들면, 바이닐트라이에톡시실레인 등의 바이닐실레인, 예를 들면, γ-아이소사이아네이트프로필트라이메톡시실레인, γ-아이소사이아네이트프로필트라이에톡시실레인 등의 아이소사이아네이토실레인 등을 들 수 있다.

[0166] 실레인 커플링제로서, 바람직하게는 에폭시실레인, 아미노실레인을 들 수 있고, 더 바람직하게는 에폭시실레인 및 아미노실레인의 병용을 들 수 있다.

[0167] 실레인 커플링제는 상기한 각종 실레인 커플링제를 단독 사용 또는 복수 종류 병용할 수 있다. 또한, 실레인 커플링제는 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분의 합계 100질량부에 대해서 0.001질량부 이상, 바람직하게는 0.01질량부 이상, 또한 예를 들면, 10질량부 이하, 바람직하게는 5질량부 이하로 배합된다.

[0168] 또, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분 중 어느 한쪽 또는 그 양쪽에는, 필요에 따라서, 예를 들면, 에폭시 수지, 촉매, 도공성 개량제, 레벨링제, 소포제, 산화 방지제나 자외선 흡수제 등의 안정제, 가소제, 계면 활성제, 안료, 충전제, 유기 또는 무기 미립자, 방미제 등의 첨가제를 적절히 배합할 수 있다. 첨가제의 배합량은 그의 목적 및 용도에 따라 적절히 결정된다.

[0169] 그리고, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분이 따로따로 조제 및 보관되어 있고, 사용 시에 있어서, 예를 들면, 30℃ 이상, 바람직하게는 40℃ 이상, 또한 예를 들면, 100℃ 이하, 바람직하게는 90℃ 이하에서, 그들을 배합하는 것에 의해 조제되어, 필름에 도포(도공)된다.

[0170] 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분의 배합 비율은, 예를 들면, 폴리올 성분에 대한 폴리아이소사이아네이트 성분의 질량비로서, 폴리올 성분 100질량부에 대해서, 폴리아이소사이아네이트 성분이, 예를 들면, 30질량부 이상, 바람직하게는 40질량부 이상이고, 또한 예를 들면, 500질량부 이하, 바람직하게는 300질량부 이하이고, 또한 예를 들면, 폴리올 성분의 수산기에 대한 폴리아이소사이아네이트 성분의 아이소사이아네이트기의 당량비(NCO/OH)로서, 예를 들면, 0.3 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 또한 예를 들면, 5.0 이하, 바람직하게는 3.0 이하이다.

[0171] 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 상기와 같이 처방되는 것에 의해, 예를 들면, 70℃에서, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 균일하게 혼합하고, 얻어진 배합액을 70℃에서 보관하고, 혼합하고 나서 70℃, 2분 후(직후)의 점도가, 예를 들면, 400mPa·s 이상, 바람직하게는 600mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 650mPa·s 이상, 더 바람직하게는 800mPa·s 이상, 특히 바람직하게는 850mPa·s 이상, 또한 예를 들면, 1600mPa·s 이하, 바람직하게는 1500mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 1000mPa·s 이하, 더 바람직하게는 960mPa·s 이하, 특히 바람직하게는 920mPa·s 이하가 된다.

[0172] 혼합하고 나서 70℃, 2분 후의 점도가 이와 같은 점도 범위이면, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 혼합한 후, 무용제형 라미네이터에 의해, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 필름(예를 들면, 배

리어 필름이나 플라스틱 필름 등)에 작업 효율 좋게 도공할 수 있다.

[0173] 한편, 혼합하고 나서 70℃, 2분 후(직후)의 점도란, 70℃에서, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 균일하게 혼합하고, 얻어진 배합액(이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제)을 그대로 70℃에서 2분간 보관하고, 70℃에서 후술하는 실시예에 준거해서 측정한 점도이다.

[0174] 또한, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 상기와 같이 처방되는 것에 의해, 예를 들면, 70℃에서, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 균일하게 혼합하고, 얻어진 배합액을 70℃에서 보관하고, 혼합하고 나서 70℃, 20분 후의 점도가, 예를 들면, 1850mPa·s 이상, 바람직하게는 2000mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 2200mPa·s 이상, 더 바람직하게는 2400mPa·s 이상, 더 바람직하게는 2600mPa·s 이상, 특히 바람직하게는 2610mPa·s 이상, 또한 예를 들면, 4000mPa·s 이하, 바람직하게는 3900mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 3500mPa·s 이하, 더 바람직하게는 3000mPa·s 이하, 특히 바람직하게는 2700mPa·s 이하가 된다.

[0175] 혼합하고 나서 70℃, 20분 후의 점도가 이와 같은 점도 범위이면, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 혼합하고 나서의 점도 상승률이 낮기 때문에, 얻어지는 배합액의 포트 라이프가 길어져, 도공할 때의 작업성이 향상됨과 더불어, 필름에의 도포 직후부터 우수한 접착력을 발현할 수 있다.

[0176] 한편, 혼합하고 나서 70℃, 20분 후의 점도란, 70℃에서, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 균일하게 혼합하고, 얻어진 배합액을 그대로 70℃에서 20분간 보관하고, 70℃에서 후술하는 실시예에 준거해서 측정한 점도이다.

[0177] 그리고, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 피착체로서, 예를 들면, 배리어 필름이나 플라스틱 필름 등의 필름을 적층해서, 복합 필름을 제작하기 위한 라미네이트용 접착제로서 이용된다.

[0178] 구체적으로는, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트 접착제는, 예를 들면, 플라스틱 필름끼리의 첩합(貼合)이나, 배리어 필름 및 플라스틱 필름의 첩합 등에 이용된다.

[0179] 플라스틱 필름은, 예를 들면, 올레핀계 중합체(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 폴리에스터계 중합체(예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리뷰틸렌 테레프탈레이트 등의 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리알킬렌 나프탈레이트나, 그들 폴리알킬렌 아릴레이트 단위를 주성분으로 하는 코폴리에스터 등), 폴리아마이드계 중합체(예를 들면, 나일론 6, 나일론 66 등의 나일론 등), 바이닐계 중합체(예를 들면, 폴리염화바이닐, 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체, 에틸렌-바이닐 알코올 공중합체 등)로 조제된다. 플라스틱 필름의 두께는 통상 5㎛ 이상이고, 또한 통상 200㎛ 이하이다.

[0180] 한편, 플라스틱 필름은 미연신 필름(미연신 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등), 또는 일축 또는 이축 연신 필름(이축 연신 폴리프로필렌, 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 나일론 등)의 어느 것이나 이용할 수 있다.

[0181] 또한, 플라스틱 필름은 각종 공압출 필름, 또는 플라스틱 필름끼리를 미리 첩착한 복합 필름으로 해서 준비할 수도 있다.

[0182] 배리어 필름은 기체 또는 액체에 대한 배리어성을 갖는 층으로서, 예를 들면, 금속 또는 금속 산화물을 포함하는 필름을 들 수 있다. 구체적으로는, 금속 박 또는 배리어층을 포함하는 플라스틱 필름을 들 수 있다.

[0183] 금속 박은, 예를 들면, 알루미늄, 스테인리스, 철, 구리, 납 등으로 이루어지고, 그 두께는, 예를 들면, 5㎛ 이상이고, 또한 예를 들면, 100㎛ 이하, 바람직하게는 20㎛ 이하, 보다 바람직하게는 15㎛ 이하이다.

[0184] 배리어층을 포함하는 플라스틱 필름으로서는, 예를 들면, 상기한 플라스틱 필름의 적어도 한쪽의 면에 무기질층이 형성된 필름을 들 수 있다.

[0185] 무기질층은 증착이나 스퍼터링, 졸-겔법 등으로 형성할 수 있다. 무기질층은, 예를 들면, 타이타늄, 알루미늄, 규소 등의 단체 또는 그들 원소를 포함하는 무기 화합물(산화물 등) 등으로 형성할 수 있다. 무기질층으로서, 바람직하게는 알루미늄 단독, 알루미나 단독, 실리카 단독, 또는 알루미나 및 실리카의 양쪽을 플라스틱 필름에 증착한 증착 필름을 들 수 있다.

[0186] 한편, 배리어층을 포함하는 플라스틱 필름은 배리어층의 폭로측에 오버코팅층을 적층할 수도 있다.

[0187] 또, 플라스틱 필름 및 배리어 필름의 표면은 코로나 방전 처리 등의 표면 처리를 해도 되고, 앵커 코팅제 등으로 프라이머 처리를 할 수도 있다. 또한, 플라스틱 필름 및 배리어 필름에는, 적절히 인쇄할 수도 있다.

[0188] 복합 필름의 제작에서는, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분이 배합된 본 발명의 이액 경화형 무용제

계 라미네이트용 접착제를, 무용제형 라미네이터에 의해, 예를 들면, 플라스틱 필름끼리 첩합하는 경우에는, 2매의 플라스틱 필름의 어느 한쪽의 표면에 도공하고, 그 도공면을, 다른 쪽의 플라스틱 필름의 표면에 첩합하며, 또한 예를 들면, 배리어 필름 및 플라스틱 필름을 첩합하는 경우에는, 배리어 필름 또는 플라스틱 필름의 어느 한쪽의 표면에 도공하고, 그 도공면을, 다른 쪽의 배리어 필름 또는 플라스틱 필름의 표면에 첩합하고, 각각의 경우에 있어서, 그 후, 상온 또는 가온하에서, 양생하여 경화시킨다.

[0189] 또한, 복합 필름으로서, 예를 들면, 플라스틱 필름끼리 첩합하는 경우에는, 2매의 플라스틱 필름을 첩합해서(1차 라미네이트해서), 또한 예를 들면, 배리어 필름 및 플라스틱 필름을 첩합하는 경우에는, 배리어 필름 및 플라스틱 필름을 첩합해서(1차 라미네이트해서), 1차 라미네이트 복합 필름을 제작해도 되고, 나아가서는 1차 라미네이트 복합 필름의 적어도 한쪽의 표면에, 다른 플라스틱 필름을 첩합해서(2차 라미네이트해서), 2차 라미네이트 복합 필름을 제작할 수도 있다.

[0190] 1차 라미네이트에서는, 통상, 송출 롤로부터, 배리어 필름 또는 플라스틱 필름의 어느 한쪽을 송출하고, 다른 쪽을 첩합해서, 권취 롤에 권취하고, 필요에 따라, 가온·양생(예를 들면, 25℃ 이상 60℃ 이하에서의 양생)한다.

[0191] 2차 라미네이트에서는, 통상, 권취 롤로부터, 1차 라미네이트 복합 필름을 송출하고, 다른 플라스틱 필름을 첩합해서, 권취 롤에 권취하고, 필요에 따라, 가온·양생(예를 들면, 25℃ 이상 60℃ 이하에서의 양생)한다.

[0192] 한편, 2차 라미네이트 복합 필름의 제작에서는, 1차 라미네이트 및 2차 라미네이트의 양쪽에 있어서, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용해도 되고, 또는 1차 라미네이트 및 2차 라미네이트의 어느 한쪽에 있어서, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용하고, 다른 쪽에 있어서, 다른 접착제를 이용할 수도 있다.

[0193] 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용하면, 1차 라미네이트 및 2차 라미네이트를 연속으로 실시하더라도, 라미네이트 제품(복합 필름)의 단부로부터 터널 형상으로 딜라미네이션(층간 박리)이 발생하거나, 감은 복합 필름의 접착면이 어긋나는 등의 문제가 생김이 없이, 효율적으로 라미네이트 복합 필름을 제작할 수 있다.

[0194] 1차 및 2차 라미네이트 온도(도공 온도)는 통상 35℃ 이상, 바람직하게는 40℃ 이상이다. 라미네이트할 수 있으면 온도의 상한은 없지만, 통상 100℃ 이하, 바람직하게는 90℃ 이하, 더 바람직하게는 85℃ 이하이다. 온도의 상한 하한으로서, 라미네이트(도공) 시에는, 예를 들면, 35℃ 이상, 바람직하게는 35℃ 이상, 보다 바람직하게는 40℃ 이상, 또한 예를 들면, 100℃ 이하, 바람직하게는 90℃ 이하, 보다 바람직하게는 80℃ 이하에서, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 가온하여, 적절한 점도로 조정한다. 적절한 점도는, 상기 범위의 온도에서, 예를 들면, 100mPa·s 이상, 바람직하게는 300mPa·s 이상이고, 또한 예를 들면, 5000mPa·s 이하, 바람직하게는 3000mPa·s 이하이다.

[0195] 한편, 가온을 100℃ 이하로 하면, 도공 전에, 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분의 반응을 억제할 수 있으므로, 과도한 증점의 방지 및 양호한 작업성을 확보할 수 있다.

[0196] 한편, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제의 도공량은, 각 라미네이트 공정에 있어서, 예를 들면, 0.5g/m^2 이상, 바람직하게는 1g/m^2 이상, 보다 바람직하게는 1.5g/m^2 이상이고, 또한 예를 들면, 5g/m^2 이하, 바람직하게는 4.5g/m^2 이하이다. 도공량이 상기 하한 이상이면, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착성이 충분히 발현되지 않아, 외관 불량이 되는 것을 막을 수 있고, 한편 도포량이 상기 상한 이하이면, 복합 필름의 단부로부터 접착제가 누출되어, 복합 필름의 품질 불량이 생기는 것을 막을 수 있다.

[0197] 또한, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제가 이용되는 무용제형 라미네이트 장치는 순전사형 도포 장치 및 역전사형 도포 장치(리버스 코터) 중 어느 것을 이용할 수도 있다.

[0198] 순전사형 도포 장치에서는, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분이 배합된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제가, 대향 위치에 있어서 서로 동일 방향으로 회전하는 1쌍의 롤 사이를 통과하는 한쪽의 필름에 도공된다. 그 후, 한쪽의 필름은, 닙 롤러에 있어서, 다른 필름과 첩합되고, 이에 의해 복합 필름이 제작된다.

[0199] 역전사형 도포 장치에서는, 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분이 배합된 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제가, 대향 위치에 있어서 서로 역방향으로 회전하는 1쌍의 롤 사이를 통과하는 한쪽의 필름에 도공된다. 그 후, 한쪽의 필름은, 닙 롤러에 있어서, 다른 필름과 첩합되고, 이에 의해 복합 필름이 제작된다.

[0200] 이에 의해, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용하여 복합 필름을 제작할 수 있다.

[0201] 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용하여 제작되는 복합 필름의 24시간 후의 접착 강도(시험 방법은 후술하는 실시예에 준거)는, 예를 들면, 15.0N/100mm 이상, 바람직하게는 20.0N/100mm 이상, 보다 바람직하게는 20.6N/100mm 이상, 더 바람직하게는 24.0N/100mm 이상, 더 바람직하게는 25.0N/100mm 이상, 더 바람직하게는 27.0N/100mm 이상, 더 바람직하게는 28.0N/100mm 이상, 더 바람직하게는 28.5N/100mm 이상, 더 바람직하게는 29.0N/100mm 이상, 더 바람직하게는 29.5N/100mm 이상, 특히 바람직하게는 30.0N/100mm 이상이고, 통상 50.0N/100mm 이하이다.

[0202] 그리고, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는 폴리아이소사이아네이트 성분 및 폴리올 성분을 포함하고, 폴리아이소사이아네이트 성분은, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하고, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체가 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기를 함유하고, 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대해서 60몰 이상 99몰 이하이다.

[0203] 그 때문에, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분의 배합 직후의 점도를 저감할 수 있고, 또한 필름에 도포할 때까지의 포트 라이프를 길게 유지할 수 있으면서, 필름에의 도포 직후부터 우수한 접착 강도를 발현시킬 수 있으므로, 연속 도공·라미네이트성을 개선할 수 있다.

[0204] 또, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제에 의해 첩합되는 복합 필름은 엄격한 보존 조건(예를 들면, 60℃에서 4주간 보존)이더라도, 우수한 외관 및 접착 강도를 유지할 수 있다.

[0205] 따라서, 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 예를 들면, 토일리트리 분야의 리필 스탠딩 파우치나 각종 포재, 레토르트 식품이나 건조 식품용의 포재, 의약품의 포재, 전자·전기 부품, 태양 전지나 연료 전지 등의 전지 부재, 쇼핑백이나 북커버, 스티커 등의 생활 자재, 화장 시트 등의 건축·산업용 자재에 있어서, 이용할 수 있다.

[0206] 또한, 본 발명은, 상기의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 경화시켜 이루어지는 경화물(이하, 수지 경화물이라고 한다)을 포함하고 있다. 수지 경화물은, 예를 들면, 복합 필름에 있어서 각 필름 사이에 개재되는 접착제층 등을 들 수 있다. 환언하면, 상기한 복합 필름은 본 발명의 수지 경화물을 구비하고 있다.

[0207] 본 발명의 수지 경화물은, 상기의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제로부터 얻어지기 때문에, 접착 강도가 우수하다.

[0208] **실시예**

[0209] 이하의 기재에 있어서 이용되는 배합 비율(함유 비율), 물성값, 파라미터 등의 구체적 수치는, 상기의 「발명을 실시하기 위한 구체적인 내용」에서 기재되어 있는, 그들에 대응하는 배합 비율(함유 비율), 물성값, 파라미터 등 해당 기재의 상한치(「이하」, 「미만」으로서 정의되어 있는 수치) 또는 하한치(「이상」, 「초과」로서 정의되어 있는 수치)로 대체할 수 있다.

[0210] 또한, 각 조제예, 각 합성예, 각 제조예, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 채용되는 측정 방법을 아래에 기재한다.

[0211] 1. 측정 방법

[0212] <수 평균 분자량>

[0213] 시료 40mg을 테트라하이드로퓨란 4mL에 용해시켜, 1w/v% 용액으로서 조제한 후, 그 용액을, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로, 하기 조건에서 측정하고, 표준 폴리스타이렌 환산에 의해, 수 평균 분자량(Mn)을 측정했다.

[0214] 데이터 처리 장치: 품번 EMPOWER2(Waters사제)

[0215] 시차 굴절률 검출기: 2414형 시차 굴절 검출기

[0216] 컬럼: PLgel5μmMixed-C 품번 1110-6500(Polymer Laboratories제) 3개

[0217] 이동상: 테트라하이드로퓨란

[0218] 컬럼 유량: 1mL/min

[0219] 시료 농도: 10g/L

[0220] 주입량: 100μL

[0221] 측정 온도: 40℃

[0222] 분자량 교정: TOSOH사제 TSKstandard Polystyrene

[0223] <아이소사이아네이트기 당량의 측정>

[0224] JIS K 1603-1(2007년)의 A법 또는 B법에 의해 측정했다.

[0225] <^{13}C-NMR에 의한 아이소사이아누레이트기, 알로파네이트기 및 유레트다이온기의 함유 비율의 산출>

[0226] 하기의 장치 및 조건으로, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체에 대하여, ^{13}C-NMR을 측정하고, 이하의 식에 의해 알로파네이트기와 아이소사이아누레이트기의 몰 비율, 및 유레트다이온기와 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량의 몰 비율을 산출하고, 그 몰 비율로부터, 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량 100몰에 대한, 아이소사이아누레이트기의 함유 비율, 알로파네이트기의 함유 비율 및 유레트다이온기의 함유 비율을 산출했다. 한편, 화학 시프트 ppm의 기준으로서, $CDCl_3$ 용매 중의 테트라메틸실레인(0ppm)을 이용했다.

[0227] 장치; ECA-500형(니혼전자사제)

[0228] 조건; 측정 주파수: 125MHz, 용매: $CDCl_3$, 용질 농도: 50질량%, 측정 온도: 실온(25℃), 스캔 횟수: 8500회, 반복 시간: 3.0초, 펄스 폭: 30°(3.70μ초)

[0229] 알로파네이트기(알로파네이트기 내의 CO기)의 탄소의 귀속 피크(1C(알코올이 1가 알코올인 경우), 2C(알코올이 2가 알코올인 경우)): 153.9ppm

[0230] 유레트다이온기(유레트다이온기 내의 CO기)의 탄소의 귀속 피크(2C): 157.2ppm

[0231] 아이소사이아누레이트기(아이소사이아누레이트기 내의 CO기)의 탄소의 귀속 피크(3C): 148.5ppm

[0232] 알로파네이트기와 아이소사이아누레이트기의 몰 비율=(알로파네이트기의 탄소의 귀속 피크의 적분값/X)/(아이소사이아누레이트기의 탄소의 귀속 피크의 적분값/3)

[0233] (식 중, X는, 알로파네이트기를 형성할 때에, 반응시킨 알코올이 1가 알코올인 경우는 1이고, 반응시킨 알코올이 2가 알코올인 경우는 2이다.)

[0234] 유레트다이온기와 아이소사이아누레이트기 및 알로파네이트기의 총량의 몰 비율=(유레트다이온기의 탄소의 귀속 피크의 적분값/2)/((아이소사이아누레이트기의 탄소의 귀속 피크의 적분값/3)+(알로파네이트기의 탄소의 귀속 피크의 적분값/X)

[0235] (식 중, X는, 알로파네이트기를 형성할 때에, 반응시킨 알코올이 1가 알코올인 경우는 1이고, 반응시킨 알코올이 2가 알코올인 경우는 2이다.)

[0236] <점도(단위: mPa·s)의 측정>

[0237] 도키산업사제의 E형 점도계 TV-30(로터 각도: 1° 34', 로터 반경: 24cm)을 이용하여, JIS K5600-2-3(2014년)의 콘·플레이트 점도계법에 준거해서, 25℃ 및 70℃에서 측정 시료의 점도를 측정했다. 측정 시의 콘 플레이트의 회전수는 점도가 높아지는 것에 맞추어 100rpm부터 2.5rpm까지의 사이에서 순차적으로 변경했다.

[0238] 2. 원료

[0239] <펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의 조제>

[0240] (조제예 1)

[0241] 교반기, 온도계, 환류관 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 국제 공개 제2012/121291호 팸플릿의 명세서에서의 실시예 1과 마찬가지로 해서 제조된 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 1000질량부, 아이소뷰틸 알코올을 0.5질량부, 2,6-다이(tert-뷰틸)-4-메틸페놀을 0.6질량부, 트라이데실포스파이트(상품명: JP-310, 유기 아인산 에스터, 조호쿠화학사제)를 1.04질량부, 각각 장입하고, 80℃에서 2시간 반응(유레테인화 반응)시켜 반응

액을 얻었다.

[0242] 이어서, 그 반응액을 45℃로 냉각 후, 아이소사이아누레이트화 촉매로서 N-(2-하이드록시프로필)-N,N,N-트라이메틸암모늄-2-에틸헥사노에이트(상품명: DABCO(등록상표) TMR, 에어프로덕츠재팬사제)를 0.1질량부 첨가하고, 95℃에서 15분 더 반응(아이소사이아누레이트환화 반응)시켰다.

[0243] 그 후, o-톨루엔설폰아마이드를 0.24질량부 첨가했다. 얻어진 반응 혼합액을 박막 증류 장치(온도: 150℃, 진공도: 0.09kPa)에 통액시켜 미반응 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 모노머를 제거하여, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 P1을 얻었다.

[0244] (조제예 2~10)

[0245] 표 1에 나타내는 배합 처방으로 한 것 이외에는, 조제예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 P2~P10을 각각 얻었다.

[0246] (조제예 11)

[0247] 교반기, 온도계, 환류관 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 국제 공개 제2012/121291호 팸플릿의 명세서에서의 실시예 1과 마찬가지로 해서 제조된 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 500질량부, 아이소뷰틸 알코올을 19질량부, 2,6-다이(tert-뷰틸)-4-메틸페놀을 0.3질량부, 트리스(트라이데실)포스파이트(상품명: JP-333E, 유기 아인산 에스터, 조호쿠화학사제)를 0.3질량부, 각각 장입하고, 85℃로 승온하고, 3시간 유레테인화 반응시켜 반응액을 얻었다.

[0248] 이어서, 반응액에, 알로파네이트화 촉매로서 옥틸산 납(상품명: 헥소에이트 납 38%, 도에이화공사제)을 0.02질량부 첨가하고, 아이소사이아네이트기 당량이 계산값(101)에 이를 때까지 반응(알로파네이트화 반응)시킨 후, o-톨루엔설폰아마이드를 0.02질량부 첨가했다. 얻어진 반응 혼합액을 박막 증류 장치(진공도 0.093KPa, 온도 150℃)에 통액시켜 미반응 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 모노머를 제거하고, 얻어진 여과물 100질량부에 대해, 다시 o-톨루엔설폰아마이드를 0.02질량부 첨가하여, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 P11을 얻었다.

[0249] (조제예 12)

[0250] 교반기, 온도계, 환류관 및 질소 도입관을 구비한 4구 플라스크에, 국제 공개 제2012/121291호 팸플릿의 명세서에서의 실시예 1과 마찬가지로 해서 제조된 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트를 500질량부, 2,6-다이(tert-뷰틸)-4-메틸페놀을 0.3질량부, 트리스(트라이데실)포스파이트(상품명: JP-333E, 조호쿠화학사제)를 0.3질량부, 각각 장입하고, 질소를 그 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 액상(반응액)에 1시간 도입했다. 그 후, 반응액을 150℃로 승온했다.

[0251] 이어서, 동 온도에서 10시간 반응(유레트다이온화 반응)을 계속한 후, 반응을 종료했다. 그리고, 얻어진 반응 혼합액을 박막 증류 장치(온도: 120℃, 진공도 0.093KPa)에 통액시켜, 미반응 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 모노머를 제거하여, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트 유도체 P12를 얻었다.

[0252] (조제예 13~19)

[0253] 표 1에 나타내는 배합 처방으로 한 것 이외에는, 조제예 1과 마찬가지의 방법에 의해, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 H1~H7을 각각 얻었다.

[0254] (조제예 20)

[0255] 표 1에 나타내는 배합 처방으로 한 것 이외에는, 조제예 11과 마찬가지의 방법에 의해, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 H8을 얻었다.

[0256] 조제예 1~20에서 얻어진 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체 및 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체의, 배합 처방, 아이소사이아누레이트기와 알로파네이트기의 몰 비율, 유레트다이온기의 함유 비율, 및 점도를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0257]

조제예 No.				조제예 1	조제예 2	조제예 3	조제예 4	조제예 5
유도체				P1	P2	P3	P4	P5
처방	아이소사이아네이트	PDI	질량부	1000	1000	1000	1000	1000
		HDI	질량부					
	알코올	iBA	질량부	0.5	1.0	1.6	5.3	8.0
		1,3-BG	질량부					
아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율			몰%	99/1	98/2	95/5	90/10	86/14
유레트다이온기의 함유 비율			몰%	1.8	1.7	1.0	0.9	0.8
25℃에서의 유도체의 점도			mPa·s	2120	2000	1900	1650	1350
조제예 No.				조제예 6	조제예 7	조제예 8	조제예 9	조제예 10
유도체				P6	P7	P8	P9	P10
처방	아이소사이아네이트	PDI	질량부	1000	1000	1000	1000	1000
		HDI	질량부					
	알코올	iBA	질량부	12.8	22.4		0	32.0
		1,3-BG	질량부			21.8		
아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율			몰%	80/20	67/33	80/20	100/0	56/44
유레트다이온기의 함유 비율			몰%	0.6	0.7	0.9	3.0	7.0
25℃에서의 유도체의 점도			mPa·s	900	750	1400	1850	1790
조제예 No.				조제예 11	조제예 12	조제예 13	조제예 14	조제예 15
유도체				P11	P12	H1	H2	H3
처방	아이소사이아네이트	PDI	질량부	500	500			
		HDI	질량부			1000	1000	1000
	알코올	iBA	질량부	19.0		0.4	0.9	1.8
		1,3-BG	질량부					
아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율			몰%	0/100	0/0	99/1	98/2	95/5
유레트다이온기의 함유 비율			몰%	1.3	100	2.0	1.9	1.8
25℃에서의 유도체의 점도			mPa·s	100	25	2800	2620	2430
조제예 No.				조제예 16	조제예 17	조제예 18	조제예 19	조제예 20
유도체				H4	H5	H6	H7	H8
처방	아이소사이아네이트	PDI	질량부					
		HDI	질량부	1000	1000	1000	1000	500
	알코올	iBA	질량부	4.9	8.0	11.7	19.6	19.0
		1,3-BG	질량부					
아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율			몰%	90/10	85/15	80/20	70/30	0/100
유레트다이온기의 함유 비율			몰%	1.1	1.0	0.9	0.9	1.4
25℃에서의 유도체의 점도			mPa·s	2100	1430	1200	760	110

[0258] <표 1 중의 약호 및 기호의 설명>

[0259] PDI: 1,5-펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트

[0260] HDI: 1,6-헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트

[0261] iBA: 아이소뷰틸 알코올

[0262] 1,3-BG: 1,3-뷰테인다이올

[0263] <다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머의 합성>

[0264] (합성예 1: 폴리에스터 폴리올 A의 합성)

[0265] 아이소프탈산 283질량부, 1,3-뷰테인다이올 352질량부, 네오펜틸 글라이콜 191질량부를 반응기에 투입하고, 질소 기류하 190~220℃에서 에스터화 반응시켰다. 그 후, 소정의 물을 유출(留出) 후, 아디프산 124질량부, 세바스산 172질량부, 타이타늄 테트라뷰톡사이드(에스터화 촉매) 0.01질량부를 가하고, 질소 기류하 180~220℃에서 에스터화 반응시키는 것에 의해, 수 평균 분자량이 498인 폴리에스터 폴리올 A를 얻었다.

[0266] (합성예 2: 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 A의 합성)

[0267] 폴리에스터 폴리올 A 341질량부, 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 648질량부를 반응기에 투입하고, 질소 기류하 70~80℃에서 3시간 유레테인화 반응시켰다. 그 후, 미반응 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 모노머를 박막 증류로 제거하는 것에 의해, 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 A(NCO-1)를 얻었다.

[0268] (합성예 3: 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 B의 합성)

[0269] 폴리에스터 폴리올 A 150질량부, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체(H8) 350질량부를 각각 반응기에 투입하고, 질소 기류하 95℃에서 6시간 유레테인화 반응시켰다. 그 후, 생성된 반응 생성물에 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 A(NCO-1)를 500질량부 혼합하여, 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 B(NCO-2)를 얻었다.

[0270] <폴리올 성분의 제조>

[0271] (제조예 1)

[0272] 폴리에스터 폴리올 A 750질량부, 트라이메틸올프로페인 134질량부를 70℃에서 균일 혼합하고, 이것에 자일릴렌 다이아이소사이아네이트 94질량부를 가하고, 80℃에서 반응시키는 것에 의해, 폴리유레테인 폴리올을 얻었다. 계속해서 그 폴리유레테인 폴리올 100질량부에 대해서, 인산(와코준야쿠공업주식회사제) 0.1질량부를 90℃에서 균일 혼합하고, 추가로 γ-글리시독시프로필트라이에톡시실레인(상품명: KBE403, 신에쓰화학공업주식회사제) 2질량부, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인(상품명: KBE903, 신에쓰화학공업주식회사제) 0.2질량부를 75℃에서 균일 혼합하여, 폴리올 성분 OH-1을 얻었다.

[0273] (제조예 2)

[0274] 테레프탈산 123질량부, 아이소프탈산 370질량부, 에틸렌 글라이콜 221질량부, 네오펜틸 글라이콜 62질량부, 1,6-헥세인다이올 207질량부, 아세트산 아연(에스터화 촉매) 0.1질량부를 반응기에 투입하고, 질소 기류하 190~220℃에서 에스터화 반응시켰다. 소정의 물을 유출 후, 아디프산 163질량부를 가하고, 질소 기류하 180~220℃에서 에스터화 반응시키는 것에 의해, 수 평균 분자량이 662인 폴리에스터 폴리올을 얻었다. 계속해서 그 폴리에스터 폴리올 조성물 100질량부에 대해서, 인산(와코준야쿠공업주식회사제) 0.05질량부, γ-글리시독시프로필트라이에톡시실레인(상품명: KBE403, 신에쓰화학공업주식회사제) 1.5질량부, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인(상품명: KBE903, 신에쓰화학공업주식회사제) 0.5질량부를, 75℃에서 균일 혼합하여, 폴리올 성분 OH-2를 얻었다.

[0275] 3. 실시예 및 비교예의 조제

[0276] 상기에 의해 얻어진 각 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체, 각 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 및 각 폴리올 성분을, 표 2~5에 나타내는 배합 처방에 따라, 70℃에서 균일하게 혼합하는 것에 의해, 각 실시예 및 각 비교예의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 준비했다.

[0277] 4. 평가

[0278] <연속 도공성의 평가>

[0279] (포트 라이프 시험(이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제의 점도 측정))

[0280] 실시예 1~11 및 비교예 1~11에 있어서, 각 폴리아이소사이아네이트 성분 및 각 폴리올 성분을 70℃에서 균일하게 혼합하고 나서, 그 배합액을 70℃에서 보관하고, 2분 후(직후) 및 20분 후의 배합액의 점도를 70℃에서 측정했다. 그 결과를 표 2~4에 나타낸다.

[0281] (복합 필름의 제작 및 접착 강도의 측정)

[0282] 미연신 폴리프로필렌 필름(두께 60㎛, CPP60(RCX-22), 미쓰이화학도셀로사제)의 표면에, 무용제 라미네이터(아카자키기계공업사제, 논솔 라미네이터 TNS-400-200)를 이용하여, 실시예 1~11 및 비교예 1~11의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 도공(도공 온도 80℃, 도공량 약 2.0g/m^2)했다.

[0283] 그 후, 그 도공면에, 동일한 미연신 폴리프로필렌 필름을 첩합해서, 라미네이트 복합 필름을 제작했다. 그 후, 라미네이트 복합 필름을 24℃에서 24시간 양생시켰다.

[0284] 상기의 미연신 폴리프로필렌 필름끼리를 첩합해서 라미네이트 복합 필름을 제작한 직후, 3시간 후, 8시간 후 및 24시간 후의 라미네이트 복합 필름의 미연신 폴리프로필렌 필름간의 접착 강도를, 24℃ 환경하, 시험편 폭

100㎜, 인장 속도 100㎜/min, T형 박리 시험(JIS K 6854에 준거)에 의해 측정했다. 그 결과를 표 2~4에 나타낸다.

[0285] <내내용물성 시험>

[0286] 실시예 1~11 및 비교예 1~11의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용하여, 백색 인쇄(백색 솔리드 인쇄(일액 타입의 백색 잉크를 2번 덧칠)를 한) 나일론 필름(상품명: 엠블럼 ON-RT, 두께: 15㎛, 유니티카사제)과 폴리에틸렌 필름(상품명: TUX-FCS, 두께: 130㎛, 미쓰이화학도셀로사제)을 도공 온도 80℃, 도공량 2.5g/m^2로 첩합하고, 40℃에서 3일간 양생했다. 양생 후의 라미네이트 필름(복합 필름)을 65㎜×175㎜의 크기의 파우치(실링 폭 5~10㎜, 실링 조건: 180℃×0.15MPa×0.6초)로 하고, 내용물로서, 액체 어택 원액(약알칼리성 세탁용 합성 세제, 가오사제)을 30g 넣고, 60℃에서 4주간 보존했다. 보존 후의 복합 필름의 외관을 육안으로 평가했다. 한편, 평가의 기준을 이하에 나타낸다.

[0287] ○: 양호

[0288] △: 거의 양호(극히 근소하게 배껍질 모양의 외관이 있다)

[0289] ×: 배껍질 또는 긁힘 모양의 외관 불량

[0290] ××: 딜라미네이션

[0291] 또한, 보존 전후의 필름간의 T형 박리 강도 및 히트 실링(HS) 강도를 측정했다. 한편, T형 박리 강도 및 히트 실링(HS) 강도는 시험편 폭 15㎜ 폭, 인장 속도 300㎜/min, 24℃ 환경하, T형 박리 시험(JIS K 6854에 준거)으로 측정했다. 또한, 내내용물 시험 후의 필름 상태를 육안으로 평가했다. 한편, 평가의 기준을 이하에 나타낸다.

[0292] 1: 잉크 전사(백색 솔리드 잉크의 박리)

[0293] 2: 폴리에틸렌 필름의 늘어남

[0294] 3: 나일론 필름과 접착제의 박리

[0295] 4: 접착제의 응집 박리

[0296] 5: 나일론 필름 잘림

[0297] 6: 폴리에틸렌 필름 잘림

[0298] 내내용물 시험의 평가를 표 2~표 4에 나타낸다.

표 2

			실시예 No.	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
처방	폴리아이소시아네이트기 말단 프리폴리머		종류	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1
	유도체	종류		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
		질량부		100	100	100	100	100	100	100	100
		아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율	몰%	99/1	98/2	95/5	90/10	86/14	80/20	67/33	80/20
		유레트다이온기의 함유 비율	몰%	1.8	1.7	1.0	0.9	0.8	0.6	0.7	0.9
		25℃에서의 점도	mPa·s	2120	2000	1900	1650	1350	900	750	1400
	다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머/유도체의 질량 비율		질량부	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
	폴리올 성분		종류	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1
	폴리아이소사이아네이트 성분/폴리올 성분의 배합 비율		질량비	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50
	배합 직후로부터의 배합액의 점도(mPa·s/70℃)		2분 후	990	960	900	810	680	600	480	980
			20분 후	2950	2800	2610	2380	2150	2000	1850	2900
평가	연속 도공성	접착 강도 (N/100mm)	직후	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04	0.06
			3시간 후	0.15	0.15	0.17	0.16	0.16	0.16	0.13	0.11
			8시간 후	1.01	1.06	1.14	1.10	1.02	0.97	0.69	0.98
			24시간 후	28.2	29.8	31.2	29.2	27.2	26.0	17.4	20.8
	내내용물 시 형	일봉 직후 (N/15mm, [상태])	T형	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	19.0, [2]	19.0, [2]
			HS	67, [6]	67, [6]	70, [6]	70, [6]	70, [6]	72, [6]	69, [6]	69, [6]
			외관	○	○	○	○	○	○	○	○
		기층부 (N/15mm, [상태])	T형	3.7, [3]	3.7, [3]	3.8, [3]	3.9, [3]	4.5, [3]	6.1, [3]	3.3, [3]	4.8, [3]
			HS	65, [6]	68, [6]	71, [6]	69, [6]	68, [6]	69, [6]	57, [6]	60, [6]
			외관	○	○	○	○	○	○	○	○
		60℃ 4주간 후	T형	3.8, [3]	3.9, [3]	4.0, [3]	4.0, [3]	4.1, [3]	4.3, [3]	5.7, [3]	5.9, [3]
		액층부 (N/15mm, [상태])	HS	57, [6]	57, [6]	59, [6]	59, [6]	55, [6]	55, [6]	59, [6]	62, [6]

[0299]

표 3

실시예 No./비교예 No.			실시예 9	실시예 10	실시예 11	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
처방	폴리아이소시아네이트기 말단 프리폴리머/유도체의 질량 비율	다이아이소시아네이트기 말단 프리폴리머	NCO-1	NCO-1	NCO-2	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1
		중류	P3	P3	P3	P9	P10	P9	P11
		질량부	98	94	100	100	100	40	100
		중류	P12	P12				P11	
		질량부	2	6				60	
		아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율	95/5	95/5	95/5	100/0	56/44	40/60	0/100
		유레트다이온기의 함유 비율	3.0	7.0	1.0	2.0	0.8	0.6	1.3
		25℃에서의 점도	1850	1790	1900	2250	500	380	100
	폴리올 성분	질량부	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40	60/40
		중류	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1
	폴리아이소시아네이트 성분/폴리올 성분의 배합 비율	질량비	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50
평가	연속 도공성	배합 직후로부터의 배합액의 점도(mPa·s/70℃)	890	860	1440	1150	380	360	390
		20분 후	2600	2590	3880	3100	1800	1500	1000
		점착 강도 (N/100mm)	직후	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03	0.02
			3시간 후	0.14	0.13	0.15	0.13	0.11	0.08	0.03
			8시간 후	1.05	0.99	1.10	0.92	0.44	0.35	0.12
			24시간 후	28.9	24.8	29.0	22.0	11.9	8.5	4.0
	내내용물 시 흼	밀봉 직후 (N/15mm, [상태])	T형	[5]	19.0. [2]	[5]	[5]	19.0. [2]	[5]	17.5. [2]
			HS	65. [6]	70. [6]	70. [6]	69. [6]	67. [6]	75. [6]	73. [6]
		기층부 (N/15mm, [상태])	외관	○	○	○	○	○	○	○
			T형	3.8. [3]	3.5. [3]	3.5. [3]	4.3. [3]	5.7. [3]	[5]	2.6. [4]
			HS	67. [6]	55. [6]	71. [6]	70. [6]	70. [6]	63. [6]	47
		60℃ 4주간 후 액층부 (N/15mm, [상태])	외관	○	○	○	○	○	○	○
			T형	4.0. [3]	3.8. [3]	4.0. [3]	3.9. [3]	5.1. [3]	17.5. [2][3]	[5]
			HS	56. [6]	59. [6]	60. [6]	55. [6]	55. [6]	69. [6]	48

[0300]

표 4

비교예 No.			비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
처방	폴리아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머	종류	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1	NCO-1
		종류	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
		질량부	100	100	100	100	100	100	100
	유도체	종류							
		질량부							
	아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율								
	유레트다이온기의 함유 비율								
	25℃에서의 점도								
	다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머/유도체의 질량 비율		60/40	60/40	60/40	60/40	85/15	80/20	70/30
	폴리올 성분	종류	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1	OH-1
	폴리아이소사이아네이트 성분/폴리올 성분의 배합 비율	질량비	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50
	배합 직후로부터의 배합액의 점도(mPa·s/70℃)	2분 후	1700	1680	1650	1310	1120	910	600
		20분 후	4120	4080	4030	3450	2850	2340	2200
평가	속도공성	접착 강도 (N/100mm)	직후	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05
			3시간 후	0.18	0.18	0.17	0.16	0.15	0.15	0.13
			8시간 후	0.90	0.90	0.86	0.72	0.68	0.65	0.58
			24시간 후	20.5	20.2	19.8	19.2	18.4	17.2	13.8
	내내용물 시험 60℃ 4주간 후	밀봉 직후 (N/15mm, [상태])	T형	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]	[5]
			HS	60. [6]	62. [6]	66. [6]	70. [6]	66. [6]	60. [6]	59. [6]
		기층부 (N/15mm, [상태])	외관	○	○	○	○	○	○	○
			T형	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]
		액층부 (N/15mm, [상태])	외관	○	○	○	○	○	○	○
			T형	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]

[0301]

[0302] <표 2~4 중의 약호 및 기호의 설명>

[0303] NCO-1: 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 A

[0304] NCO-2: 다이아이소사이아네이트기 말단 프리폴리머 B

[0305] OH-1: 폴리유레테인 폴리올

[0306] <레토르트 시험>

[0307] 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(에스터 필름 E5102, 두께: 12㎛, 도요보사제)과 알루미늄 박(연질 알루미늄, 두께: 9㎛, 도요알루미사제)을 미리 별도의 용제계 접착제(도공 온도: 24℃, 도공량: 3.0g/m^2)로 첩합한 1차 라미네이트 복합 필름의 알루미늄 면에, 실시예 12~14 및 비교예 12~17의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제(도공 온도: 80℃, 도공량: 3.0g/m^2)(이하, 접착제로 약기하는 경우가 있다)를 도공하고, 폴리프로필렌

필름(RXC-22, 두께: 60㎛, 미쓰이화학도셀로사제)을 첩합했다. 40℃에서 3일간 양생 후, 130㎜×175㎜의 크기의 파우치(실링 폭 5~10㎜, 실링 조건: 210℃×0.15MPa×0.6초)를 작성, 내용물로서, 식초(미즈칸사제 곡물초)/식물유(닛신오일리오사제 샐러드유)/케찹(가고메사제 토마토 케찹) 혼합 소스(체적비 1/1/1)를 150g 넣고, 열수 순환식의 레토르트 장치로, 121℃에서 30분간 정치하여 레토르트 처리를 했다. 레토르트 전후의 T형 박리 강도 및 히트 실링(HS) 강도를 측정했다. 한편, T형 박리 강도 및 히트 실링(HS) 강도는 시험편 폭 15㎜ 폭, 인장 속도 300㎜/min, 24℃ 환경하, T형 박리 시험(JIS K 6854에 준거)으로 측정했다. 또한, 레토르트 처리 후의 외관 상태를 육안으로 평가했다. 한편, 평가의 기준을 이하에 나타낸다.

[0308] (T형 박리 강도의 평가)

[0309] 1: 알루미늄 박과 접착제의 박리

[0310] 2: 폴리프로필렌 필름과 접착제의 박리

[0311] (외관의 평가)

[0312] ○: 박리 없음

[0313] △: 부분 박리

[0314] ×: 전부 박리

[0315] 레토르트 시험의 평가를 표 5에 나타낸다.

표 5

	실시예 No./비교예 No.		실시예 12	실시예 13	실시예 14	비교예 12	비교예 13	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17
처방	폴리아이소사이아네이트 성분 (유도체)	종류	P3	P6	P7	P9	P10	P9	P11	H3	H7
		질량부	100	100	100	100	100	40	100	100	100
		종류						P5			
		질량부						60			
		아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율	95/5	80/20	67/33	100/0	56/44	40/60	0/100	95/5	70/30
		유레트다이온기의 함유 비율	1.0	0.6	0.7	2.0	0.8	0.6	1.3	1.8	0.9
		25℃에서의 점도	1900	900	750	2250	500	380	100	2430	760
	폴리올 성분	종류	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2	OH-2
	폴리올 성분/폴리아이소사이아네이트 성분의 배합 비율	질량비	100/63	100/66	100/68	100/63	100/72	100/71	100/76	100/74	100/69
평가	레오로지 시험 시험 전	T형(N/15mm, [상태])	4.1, [1]	4.5, [1]	5.2, [1]	4.0, [1]	6.0, [1]	6.0, [1]	14, [2]	3.8, [1]	4.7, [1]
		HS(N/15mm)	40	41	40	38	42	45	49	39	41
	레오로지 시험 시험 후	T형(N/15mm, [상태])	2.1, [1]	2.1, [1]	2.4, [1]	2.2, [1]	2.5, [1]	2.4, [1]	5.5, [1]	1.9, [1]	2.4, [1]
		HS(N/15mm)	33	33	32	33	30	24	27	34	34
	외관		○	○	○	○	○	○	△	○	○

[0316]

[0317] <표 5 중의 약호 및 기호의 설명>

[0318] OH-2: 폴리에스터 폴리올

[0319] 5. 고찰

[0320] 폴리아이소사이아네이트 성분에, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제에 비해서, 폴리아이소사이아네이트 성분과 폴리올 성분을 혼합하고 나서 2분 후의 점도 및 혼합하고 나서 20분 후의 점도가 대체로 낮아져 있고, 또한 혼합하고 나서 24시간 후에 발현하는 접착 강도가 대체로 커져 있는 것을 알 수 있다.

[0321] 특히, 폴리아이소사이아네이트 성분에 있어서, 알로파네이트기의 함유 비율이 아이소사이아누레이트기의 함유 비율보다 적은 영역, 특히 아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율이 80/20(몰%) 이상, 특히 90/10(몰%) 이상인 경우에는, 폴리아이소사이아네이트 성분에 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제가, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제에 비해서, 그 접착 강도가 커져 있다.

[0322] 또, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제에서는, 실시예 1~6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 아이소사이아누레이트기/알로파네이트기의 몰 비율이 95/5(몰%) 근방에 접착 강도의 극대값이 있는 한편, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제에서는, 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 증가하더라도, 비교예 5~10에서 확인할 수 있는 바와 같이, 아이소사이아누레이트기의 함유 비율이 증가함에 따라 접착 강도가 근소하게 증가되어 갈 뿐이다.

[0323] 그 때문에, 폴리아이소사이아네이트 성분에, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 경우와 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 경우에서는, 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 아이소사이아누레이트기(또는 알로파네이트기)의 함유 비율이 다름에 따른, 접착 강도의 경향에는 큰 차이가 생겨 있는 것을 알 수 있다.

[0324] 또한, 폴리아이소사이아네이트 성분에, 펜타메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용하더라도, 헥사메틸렌 다이아이소사이아네이트의 유도체를 함유하는 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제를 이용한 경우와 마찬가지의 내내용물성 및 내레토르트성을 갖고 있는 것을 알 수 있다.

[0325] 한편, 상기 발명은 본 발명의 예시의 실시형태로서 제공했지만, 이는 단순한 예시에 지나지 않고, 한정적으로 해석해서는 안 된다. 당해 기술 분야의 당업자에 의해 분명한 본 발명의 변형예는 후기 청구범위에 포함된다.

산업상 이용가능성

[0326] 본 발명의 이액 경화형 무용제계 라미네이트용 접착제는, 토일리트리 분야의 리필 스탠딩 파우치나 각종 포재, 레토르트 식품이나 건조 식품용의 포재, 의약품의 포재, 전자·전기 부품, 태양 전지나 연료 전지 등의 전지 부재, 쇼핑백이나 북커버, 스티커 등의 생활 자재, 화장 시트 등의 건축·산업용 자재로서 이용할 수 있다.