

(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2015-124335  
(P2015-124335A)

(43) 公開日 平成27年7月6日(2015.7.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 175/04 (2006.01)</b>	C09J 175/04	4F100
<b>C08G 18/00 (2006.01)</b>	C08G 18/00	4J034
<b>C09J 11/04 (2006.01)</b>	C09J 11/04	4J040
<b>B32B 7/12 (2006.01)</b>	B32B 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2013-270966 (P2013-270966)  
(22) 出願日 平成25年12月27日 (2013.12.27)

(71) 出願人 000222118  
東洋インキSCホールディングス株式会社  
東京都中央区京橋三丁目7番1号  
(72) 発明者 廣嶋 努  
東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内  
(72) 発明者 小出 昌史  
東京都中央区京橋三丁目7番1号 東洋インキSCホールディングス株式会社内  
Fターム(参考) 4F100 AB10 AK07 AK42 AK51G AT00B  
AT00C BA03 BA10B BA10C CB02A  
EH46A EH66 GB15 JB12A YY00A

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層シート接合用樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】無溶剤型の積層シート接合用樹脂組成物で、環境湿度を厳しく管理せずとも、従来よりも短時間のエージングで同等以上の接着性能を発現できる積層シート接合用樹脂組成物であって、ポットライフが長く、作業性の高い接合用樹脂組成物の提供。

【解決手段】ポリイソシアネート成分(A)と、ポリオール成分(B)と積層シート接合用樹脂組成物100重量%中、0.03~2重量%の水(C)を含有する積層シート接合用樹脂組成物。ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基との当量比(イソシアネート基/水酸基)が0.5~2.5であり、ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基および積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)のモル数との当量比(イソシアネート基/(水酸基+水))が2.3~0.5である積層シート用樹脂組成物。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ポリイソシアネート成分(A)と、ポリオール成分(B)とを含む積層シート接合用樹脂組成物であって、  
積層シート接合用樹脂組成物100重量%中、0.03~2重量%の水(C)を含有することを特徴とする積層シート接合用樹脂組成物。

**【請求項 2】**

ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基との当量比(イソシアネート基/水酸基)が0.5~2.5であることを特徴とする請求項1に記載の積層シート接合用樹脂組成物。

10

**【請求項 3】**

ポリオール成分(B)中の水酸基と積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)との当量比(水酸基/水)が1~3.5であることを特徴とする請求項1または2に記載の積層シート接合用樹脂組成物。

**【請求項 4】**

ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基および積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)のモル数との当量比(イソシアネート基/(水酸基+水))が2.3~0.5であることを特徴とする請求項1~3いずれか記載の積層シート用樹脂組成物。

**【請求項 5】**

ポリオール成分(B)中の水酸基100モル%中、40~100モル%が一級水酸基であることを特徴とする請求項1~4いずれか記載の積層シート接合用樹脂組成物。

20

**【請求項 6】**

前記ポリイソシアネート成分(A)が、芳香族ポリイソシアネート(a1)中のイソシアネート基と、ポリエーテルポリオール(a2-1)および/またはポリエステルポリオール(a2-2)中の水酸基とをイソシアネート基過剰の条件にて反応させてなるポリイソシアネート(A2)であること特徴とする請求項1~5いずれか記載の積層シート接合用樹脂組成物。

**【請求項 7】**

積層シート接合用樹脂組成物に有機溶剤を含有しないことを特徴とする請求項1~6いずれか記載の積層シート接合用樹脂組成物。

30

**【請求項 8】**

請求項1~7いずれか記載の積層シート接合用樹脂組成物を用いて少なくとも2つのシート状基材を積層してなる積層体。

**【請求項 9】**

請求項8記載の積層体を用いてなる包装材。

**【請求項 10】**

請求項1~7いずれか記載の積層シート用樹脂組成物を第1のシート状基材に塗布し、樹脂層を形成し、該樹脂層に第2のシート状基材を重ね合わせ、両シート状基材の間に位置する樹脂層を硬化反応させることを特徴とする積層体の製造方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との2液タイプの積層シート接合用樹脂組成物(以下、接合用樹脂組成物ともいう)およびそれを用いた積層体に関し、より詳細には、食品、医療品、化粧品等の包装用材料として有用な積層シート接合用樹脂組成物及びそれを用いた積層体、および包装材に関する。

**【背景技術】****【0002】**

各種プラスチックフィルム同士の貼り合わせや、プラスチックフィルムと金属蒸着フィ

50

ルムや金属箔との貼り合わせは、硬化反応後の接着性、ゴム弾性を有する等の諸特性が良好なため、イソシアネート基と水酸基との反応を用いたポリウレタン系の接合用樹脂組成物が多く使用されている。

#### 【0003】

ポリウレタン系の接合用樹脂組成物としては、溶剤型と無溶剤型とが提案されている。溶剤型の接合用樹脂組成物は、一般的に初期粘着性が高いため、接合用樹脂組成物を介して両被着材料を密着させた場合、両被着材料間の密着性が低下しにくい。しかしながら、溶剤型の接合用樹脂組成物を用いると、接着工程において溶剤が揮発するため、作業環境乃至は安全性の観点から、問題があった。また、接着後の製品等に溶剤が残存していることがあり、消費者にも異臭による不快感を与える可能性があるという問題があった。

10

#### 【0004】

このため、脱有機溶剤化の要求が強くなり、無溶剤化の研究が盛んに行われている。無溶剤型のポリウレタン系の接合用樹脂組成物は、一般的に初期粘着性が低いため、この接合用樹脂組成物を介して両被着材料を密着させても、接合用樹脂組成物の硬化反応が進行する前に、浮きが生じ、両被着材料間の密着が不十分になるということがあった。従って、接合用樹脂組成物が硬化反応する間、両被着材料の密着が不十分とならないように、圧着（圧縮）しておかなければならず、接着作業が合理的に行えないという問題があった。

#### 【0005】

例えば、特許文献1には、ポリオール成分(1)と2種類のポリイソシアネート化合物からなるポリイソシアネート成分(2)とを含有する無溶剤型の積層シート接合用樹脂組成物が開示されている。

20

また、特許文献2には、ポリオール成分(1)と3官能ポリイソシアネート化合物を必須とするポリイソシアネート成分(2)とを含有する、分岐点濃度が特定の範囲にあり、水酸基：イソシアネート基 = 1 : 1 ~ 1 : 3 である無溶剤型の積層シート接合用樹脂組成物が開示されている。

特許文献3には、ポリオール成分(A)と、イソホロンジイソシアネートを必須とするイソシアネート成分(B)とを含有する無溶剤型の積層シート接合用樹脂組成物が開示されている。

特許文献4には、ポリオール成分(A)とポリイソシアネート化合物(B)と特定粒子径の紛体(C)とを含有する無溶剤型の積層シート接合用樹脂組成物が開示されている。

30

さらに特許文献5には、ポリイソシアネートコンポーネント(a)とポリオールコンポーネント(b)とを含有する積層シート接合用樹脂組成物であって、前記ポリイソシアネートコンポーネント(a)が、モノマー系4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート(i)とイソシアネート官能性プレポリマー(ii)とを含む積層シート接合用樹脂組成物が開示されている。

#### 【0006】

積層シート接合用樹脂組成物を用い積層体を得る方法としては、基材(接着の対象)に接合用樹脂組成物を塗工した後、形成された接合用樹脂組成物層に他の基材(接着の対象)を重ね合せた状態で両基材に挟まれた接合用樹脂組成物層の硬化反応を進行させる方法が一般的である。前記の「接合用樹脂組成物層の硬化反応を進行させる」工程をエージング工程と称する。

40

特許文献1~4記載の発明は、ポリイソシアネート成分として、具体的には脂環族系ポリイソシアネート成分や脂肪族系ポリイソシアネート成分を必須としていた。脂環族系ポリイソシアネート成分や脂肪族系ポリイソシアネート成分は、反応が比較的穏やかなのでエージング工程に40~50で2~5日間を要していた。

そこで、従来よりも短時間エージングで同等以上の接着性能を発現できる積層シート接合用樹脂組成物の提供が求められた。

#### 【0007】

脂環族系ポリイソシアネート成分や脂肪族系ポリイソシアネート成分に比して、芳香族系ポリイソシアネート成分は反応性に富むので、エージング時間の短時間化という課題に

50

合致するものではあった。

そこで、環境湿度を厳しく低湿度に管理せずとも、従来よりも短時間エージングで同等以上の接着性能を発現できる積層シート接合用樹脂組成物の提供が求められた。

【0008】

特許文献5記載の発明は、ポリオールコンポーネント(b)がトリオールのみからなることが好適である旨開示している(段落番号0052、0054)。しかし、トリオールは、ジオール成分に比して反応性に富むが故に、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との混合後、短時間で粘度を極めて大きくしてしまう、即ち積層シート接合用樹脂組成物のポットライフを短くしてしまうという問題があった。特に無溶剤型積層シート接合用樹脂組成物の場合、短時間での粘度増加は、塗工性・生産性に多大な影響を及ぼすので、工業的観点からは大きな課題である。

10

【0009】

一方、ポリイソシアネートは水と反応し、脱炭酸反応を介して、ウレアが生成する。特許文献6では、高周波加熱による1液タイプの湿気硬化型の接合用樹脂組成物が提案されている。高周波加熱により水との反応を促進させ、ポリイソシアネートへの硬化反応を促進するが、反応が速すぎることや、炭酸ガス透過性の高い基材のみしか適応できず、使用可能範囲が限定されてしまう。

【0010】

また、2液タイプの積層シート接合用樹脂組成物に関して、特許文献7(段落番号0009)では、水分は、イソシアネートと脱炭酸反応が発生し、発泡反応による接着強度が低下すると明記しており、水分は実質的に含まないほうが好ましいとされているが、水を用いたウレアの反応を活用する例は、2液タイプの積層シート接合用樹脂組成物に関してなされていない。さらには、2液タイプの積層シート接合用樹脂組成物として開示されている特許文献1~5に関しては、樹脂中の水分の議論もなされておらず、2液タイプの積層シート接合用樹脂組成物に関する水分の影響は明らかになっていないのが実情である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

- 【特許文献1】特開平8-60131号公報
- 【特許文献2】特開2003-96428号公報
- 【特許文献3】特開2006-57089号公報
- 【特許文献4】特開2011-162579号公報
- 【特許文献5】特開2012-131980号公報
- 【特許文献6】特開2002-129129号公報
- 【特許文献7】特開2006-282922号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

以上の先行技術の技術的背景に対し、本発明が解決しようとする課題は、積層シート接合用樹脂組成物、特に、無溶剤型の積層シート接合用樹脂組成物に関して、環境湿度を厳しく管理せずとも、従来よりも短時間のエージングで同等以上の接着性能を発現できる積層シート接合用樹脂組成物であって、ポットライフが長く、作業性の高い接合用樹脂組成物を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は上記課題に鑑み、成されたものであって、ポリイソシアネート成分(A)と、ポリオール成分(B)と所定量の水(C)を含有する積層シート接合用樹脂組成物により、前記目標達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち、本発明はポリイソシアネート成分(A)と、ポリオール成分(B)とを含む積層シ

50

ート接合用樹脂組成物であって、積層シート接合用樹脂組成物100重量%中、0.03~2重量%の水(C)を含有することを特徴とする積層シート接合用樹脂組成物に関する。

【0015】

さらに本発明は、ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基との当量比(イソシアネート基/水酸基)が0.5~2.5であることを特徴とする上記の積層シート接合用樹脂組成物に関する。

【0016】

さらに本発明は、ポリオール成分(B)中の水酸基と積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)との当量比(水酸基/水)が1~35であることを特徴とする、上記の積層シート接合用樹脂組成物に関する。

10

【0017】

さらに本発明は、ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基および積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)のモル数との当量比(イソシアネート基/(水酸基+水))が2.3~0.5であることを特徴とする上記の積層シート接合用樹脂組成物に関する。

【0018】

さらに本発明は、ポリオール成分中の水酸基100モル%中、40~100モル%が一級水酸基であることを特徴とする請求項1~4いずれか記載の積層シート接合用樹脂組成物に関する。

20

【0019】

さらに本発明は、前記ポリイソシアネート成分(A)が、芳香族ポリイソシアネート(a1)中のイソシアネート基と、ポリエーテルポリオール(a2-1)および/またはポリエステルポリオール(a2-2)中の水酸基とをイソシアネート基過剰の条件にて反応させてなるポリイソシアネートであること特徴とする上記の積層シート接合用樹脂組成物に関する。

【0020】

さらに本発明は、積層シート接合用樹脂組成物に有機溶剤を含有しないことを特徴とする上記の積層シート接合用樹脂組成物に関する。

【0021】

さらに本発明は、上記記載の積層シート接合用樹脂組成物を用いて少なくとも2つのシート状基材を積層してなる積層体に関する。

30

【0022】

さらに本発明は、上記記載の積層体を用いてなる包装材に関する。

【発明の効果】

【0023】

本発明の積層シート接合用樹脂組成物を使用することにより、短時間のエージングで従来品と同等以上の接着性能を発現でき、高い生産性でかつ安定に生産できる積層シートを提供することができる。また、硬化反応後の接着性に優れた積層シート接合用樹脂組成物であることから、包装材料として使用される各種プラスチックフィルム同士の貼り合わせや、プラスチックフィルムと金属蒸着フィルムや金属箔とを貼り合わせた場合でも、外観不良を生じることなく、良好な接着性能を得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の好ましい形態について説明する。

【0025】

本発明のポリイソシアネート(A)について説明する。

【0026】

ポリイソシアネート(A)としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、芳香族

50

ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香環を有する脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。また、上記ポリイソシアネートをポリオールや水等で、変性した以下に述べる具体的化合物は、複数種を組み合わせ使用してもよい。

【0027】

芳香族ポリイソシアネート(a1)としては、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、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、4,4'-トルイジンジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

10

【0028】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、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、ヘキサ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-プロピレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

20

【0029】

芳香環を有する脂肪族ポリイソシアネートとしては、1,3-ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼン、1,4-ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、1,4-ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,4-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1,3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0030】

脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

30

【0031】

又、上記ポリイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソシアヌレート環を有する3量体等も使用することができる。ポリフェニルメタンポリイソシアネート(別名:PAPI)、ナフチレンジイソシアネート、及びこれらのポリイソシアネート変性物等も、使用することができる。尚、ポリイソシアネート変性物としては、カルボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、水と反応したピュレット基、イソシアヌレート基のいずれかの基、又はこれらの基を2種以上を有する変性物を使用できる。

40

【0032】

又、ポリイソシアネートの反応性としては、脂肪族ポリイソシアネートよりも芳香族ポリイソシアネートのほうが反応速度は速く、短時間でエージングを完結させる本目的においては、芳香族ポリイソシアネートを使用することが好ましい。

【0033】

本発明において、接合用樹脂組成物の粘度や、接着性の調整の容易さから、上述のポリイソシアネート中のイソシアネート基と、ポリオール中の水酸基とをイソシアネート基過剰の条件にて反応させてなるポリイソシアネートであることがより好ましい。

【0034】

ポリイソシアネート中のイソシアネート基と反応させるポリオールとしては公知のもの

50

が使用でき、ポリエーテルポリオール ( a 2 - 1 )、ポリエステルポリオール ( a 2 - 2 )、ポリカーボネートポリオール、これらの共重合体、その他のグリコールなどが挙げられる。以下に述べる具体的化合物は、複数種を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 3 5 】

これらの中でも、相溶性や年度調整の容易であることから、ポリエーテルポリオール ( a 2 - 1 ) および / またはポリエステルポリオール ( a 2 - 2 ) を用いることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

ポリエーテルポリオール ( a 2 - 1 ) としては、公知のポリエーテルポリオールを用いることができる。例えば、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの重合体、共重合体、及びグラフト共重合体；

ヘキサンジオール、メチルヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール若しくはこれらの混合物の縮合によるポリエーテルポリオール類などの、水酸基を 2 個以上有するものを用いることができる。

更に、ビスフェノール A やビスフェノール F 等のビスフェノール類にエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたグリコール類を使用することができる。

【 0 0 3 7 】

ポリエステルポリオール ( a 2 - 2 ) としては、公知のポリエステルポリオールを用いることができる。ポリエステルポリオールとしては、例えば、多官能アルコール成分と二塩基酸成分とが縮合反応したポリエステルポリオールがある。

【 0 0 3 8 】

多官能アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、3, 3' - ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ビスフェノール A、ビスフェノール F などの 2 個の水酸基を有する化合物が挙げられ、更にグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の 3 個以上の水酸基を有する化合物が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

二塩基酸成分としては、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等の脂肪族あるいは芳香族二塩基酸が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

又、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -ヘプタノラクトン、 $\gamma$ -メチル -  $\gamma$ -プロピオラクトン等のラクトン類等の、環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステルポリオールも使用できる。

【 0 0 4 1 】

以上のことから、本発明におけるポリイソシアネートは、接合用樹脂組成物の粘度や、接着性の調整の容易さから、芳香族ポリイソシアネート ( a 1 ) 中のイソシアネート基と、ポリエーテルポリオール ( a 2 - 1 ) および / またはポリエステルポリオール ( a 2 - 2 ) 中の水酸基とをイソシアネート基過剰の条件にて反応させてなるポリイソシアネート ( A 2 ) が好ましい。

【 0 0 4 2 】

ポリイソシアネート ( A 2 ) を作成する際の芳香族イソシアネート中のイソシアネート基と、ポリエーテルポリオール ( a 2 - 1 ) および / またはポリエステルポリオール ( a 2 - 2 ) 中の水酸基との当量比 ( イソシアネート基 / 水酸基 ) は、2.0 ~ 5.0 の範囲が

10

20

30

40

50

好ましい。2.0未満であると、ポリイソシアネート(A2)が高分子量となり粘度が高く、塗工性能が悪化する場合があります、5.0を超えると、ポリオールと反応しないイソシアネートが多量に残存してしまい、ポットライフが低下する場合があります。

【0043】

次に、ポリオール成分(B)について説明する。

ポリオール成分(B)は、末端に水酸基を有するポリオールを適宜混合し使用される。ポリオールとしては公知のものが使用でき、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、これらの共重合体、及びその他のグリコールなどが挙げられる。以下に述べる具体的化合物は、複数種を組み合わせて使用してもよい。

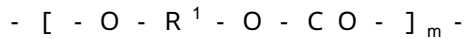
【0044】

ポリエーテルポリオールは、上述(a2-1)に示したポリエーテルポリオールを使用することができ、ポリエステルポリオールに関しても、上述(a2-2)に示したポリエステルポリオールを使用することが出来る。

【0045】

ポリカーボネートポリオール類とは、下記一般式[1]で示される構造を、その分子中に有するものであり、公知のポリカーボネートポリオールを使用することができる。

一般式[1]：



(式中、R<sup>1</sup>は2価の有機残基、mは1以上の整数を表す。)

【0046】

ポリカーボネートポリオールは、例えば、(1)グリコール又はビスフェノールと炭酸エステルとの反応、(2)グリコール又はビスフェノールにアルカリの存在下でホスゲンを作用させる反応などで得られる。

【0047】

(1)の製法で用いられる炭酸エステルとして具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0048】

(1)及び(2)の製法で用いられるグリコール又はビスフェノールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、プロパンジオール、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、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール；あるいはビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類；ビスフェノール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加させたビスフェノール類；等も用いることができる。これらの化合物は、1種又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0049】

その他のグリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ブチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ダイマー酸ジオール、水添ダイマージオール、シクロヘキサジメタノール等の、1分子に2個の水酸基を有する化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50



## 【 0 0 5 0 】

更に、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、メチルグルコシド等の、1分子に3個以上の水酸基を有する化合物も、ポリオール（B）として使用することができる。

## 【 0 0 5 1 】

ポリオール成分（B）としては、ポリイソシアネート（A）中に使用されるポリエーテルポリオール（a 2 - 1）および/またはポリエステルポリオール（a 2 - 2）を使用することで相溶性が良好であることや、粘度調整が容易となることから、ポリエーテルポリオール（a 2 - 1）や、ポリエステルポリオール（a 2 - 2）が好適に用いられる。

## 【 0 0 5 2 】

上述のポリオールの中でも、1級水酸基を有するポリオールを用いることが好ましい。文献「ポリウレタン樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社（1987年発刊））」に示されているように、1級水酸基は、水や2級水酸基と比較し反応速度が速いことは周知の事実であり、イソシアネートとの反応速度を高め、優れた硬化反応性を有する積層シート接合用樹脂組成物とすることが可能である。また、水より硬化反応性が速く、積層シート接合用樹脂組成物の凝集力を効率よく高めることで、イソシアネートと水との反応により生成する脱炭酸反応由来の気泡の成長を積層シート接合用樹脂組成物の凝集力で抑え込むことも可能である。

## 【 0 0 5 3 】

1級水酸基の量としては、ポリオール（B）成分中の水酸基100モル%中、40～100モル%であることが好ましい。より好ましくは、50～100モル%、さらに好ましくは、70～100モル%含まれていることが好ましい。ポリオール成分（B）中の1級水酸基が40モル%未満であると、硬化反応性が遅く、エージングに時間を要する場合がある。70モル%以上であると、凝集力の向上効果が大きく気泡の成長の抑制効果を大きくすることが出来る。

## 【 0 0 5 4 】

次に水（C）に関して説明する。

## 【 0 0 5 5 】

本発明において、水（C）は、ポリオール（B）が大気中の水分による吸水したことによる水分と、水を添加することによる水の量の合計量として計算され、積層シート接合用樹脂組成物100重量%中の重量%で表す。

## 【 0 0 5 6 】

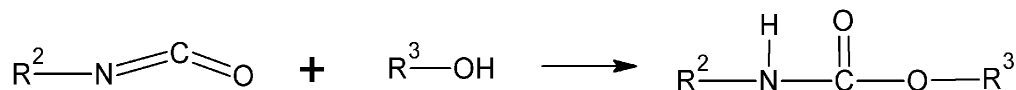
イソシアネート基と水酸基および水との反応は、以下の一般式で示すことができる。

## 【 0 0 5 7 】

イソシアネート基と水酸基との反応

一般式 [ 2 ] :

## 【 化 2 】



（式中 R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、1価の有機基である。）

## 【 0 0 5 8 】

イソシアネート基と水との反応

一般式 [ 3 ] :

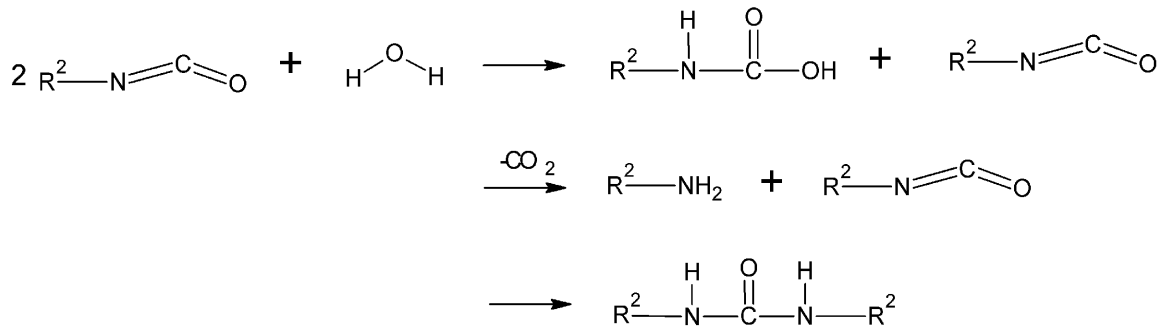
10

20

30

40

## 【化3】



10

## 【0059】

上記一般式に示したように、イソシアネートと水との反応は、脱炭酸反応を伴い、ウレア結合を生成する。ウレア結合は水素結合力が強く、高い凝集力が得られることから、接着力の高い積層体が得られることが期待できる。その反面、脱炭酸反応により発泡が生じるため、積層シートの外観が悪化する懸念があることから、反応性の制御が重要となる。

## 【0060】

上記一般式[2][3]からもわかるように、イソシアネートと水との反応は、イソシアネートと水酸基との反応の競争反応で起きる。そのため、水酸基のモル量と水のモル量を制御することで、高い凝集力と良好な外観の両立を行うことが出来る。

## 【0061】

積層シート接合用樹脂組成物の100重量%中の水の量は、0.03~2重量%が好ましく、0.05~1重量%がさらに好ましく、0.1~0.5重量%が最も好ましい。0.03重量%未満であるとイソシアネート基と水との反応により生成するウレア結合による凝集力向上効果が得られにくく、2重量%を越えると、積層シート接合用樹脂組成物と水との相溶性が悪化し積層シート接合用樹脂組成物が白化する場合があります、外観不良に繋がる場合がある。尚、0.1~0.5重量%であると、凝集力の向上効果が得られやすくかつ相溶性の低下も起こりにくいいため最も好ましい。

20

## 【0062】

ポリオール成分(B)中の水酸基と積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)との当量比(水酸基/水)は、1~35であることが好ましく、1.5~20であることがさらに好ましく、2.0~10が最も好ましい。水酸基/水との当量比が1を未満であると水(C)のほうがポリオール成分(B)中の水酸基よりモル量が多いため、脱炭酸反応による発泡が著しく発生し、ポットライフの悪化が起きる場合がある。水酸基/水との当量比が35を超えると、水(C)の添加効果が薄く、ウレア結合の生成による凝集力の確保ができない場合がある。尚、ポリオール成分(B)中の水酸基と積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)との当量比(水酸基/水)が、2.0~10であると、凝集力向上効果と、ポットライフのバランスが良好である。

30

## 【0063】

尚、水の添加方法としては、ポリオール(B)に溶解させ、使用することが好ましい。ポリイソシアネート(A)とポリオール(B)と水(C)を別々に添加し使用するいわゆる3液タイプとして使用することも可能ではあるが、水の添加量が少なく精度がばらつく場合があることや、溶解、混合に時間を要する場合がある。また、ポリイソシアネート(A)へ混合してしまうと、上記一般式[3]に示した水とポリイソシアネートとの反応が開始してしまい、粘度が上昇し、塗工性が悪化する場合がある。

40

## 【0064】

次に積層シート接合用樹脂組成物について説明する。

## 【0065】

本発明の積層シート接合用樹脂組成物は、ポリイソシアネート成分(A)と、ポリオール成分(B)と積層シート接合用樹脂組成物100重量%中に0.03~2重量%の水(C)が含有することを特徴とする。

50

## 【0066】

ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート当量とポリオール(B)中の水酸基との当量比(イソシアネート基/水酸基)は、0.5~2.5が好ましく、0.66~2.00が好ましく、1.0~1.7が最も好ましい。0.5未満であると水酸基がイソシアネート基より過剰に存在することから、水との反応が可能なイソシアネート基が少ないため、水添加による凝集力向上効果が得られない場合があり、2.5以上であると、イソシアネート基が水酸基より大過剰に存在し、水との反応による脱炭酸反応による発泡が著しく発生し外観が悪化する場合や、積層シート接合用樹脂組成物の硬化反応に時間を要する場合がある。尚、ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート当量とポリオール(B)中の水酸基との当量比(イソシアネート基/水酸基)は、1.0~1.7の場合、積層シート接合用樹脂組成物の凝集力と、硬化反応速度の調整が容易である。

10

## 【0067】

ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基および積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)のモル数との当量比(イソシアネート基/(水酸基+水))は0.5~2.3が好ましく、0.66~2.0がさらに好ましく、0.8~1.7が最も好ましい。0.5未満であると水酸基および水がイソシアネート基より過剰に存在することから、イソシアネート基との硬化反応による凝集力向上効果が得られない場合があり、2.5以上であると、イソシアネート基が水酸基および水と比較し、大過剰に存在するため、積層シート接合用樹脂組成物の硬化反応に時間を要する場合がある。尚、ポリイソシアネート成分(A)中のイソシアネート基と、ポリオール成分(B)中の水酸基および積層シート接合用樹脂組成物中の水(C)のモル数との当量比(イソシアネート基/(水酸基+水))が0.8~1.7の場合、積層シート接合用樹脂組成物の凝集力と、硬化反応速度の調整が最も良好である。

20

## 【0068】

本発明の積層シート接合用樹脂組成物は、以下の溶剤を使用することができる。本発明で使用しうる溶剤としては、公知の溶剤が使用できるが、例えば、酢酸エチル、トルエン、メチルエチルケトンやその他の炭化水素系溶媒が挙げられる。

## 【0069】

本発明の積層シート接合用樹脂組成物は、上記溶剤を含有しないことが好ましい。溶剤を用いることで、乾燥工程が必要となり、作業環境乃至は安全性の観点から、問題が生じる場合がある。特に水酸基や、カルボン酸基、アミノ基等を含有し、ポリイソシアネート(A)中のイソシアネート基と反応しうる溶剤は、特に使用しない方が好ましい。

30

## 【0070】

本発明に係る積層シート接合用樹脂組成物には、必要に応じて、他の樹脂、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等を併用することもできる。更に、用途に応じて、有機・無機の顔料、フィラー、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤、光安定剤等の添加剤を配合しても良い。また、接着性能を更に高めるために、シランカップリング剤、リン酸、リン酸誘導体、酸無水物等の接着助剤を使用することができる。また、硬化反応を調節するため公知の触媒、添加剤等を使用することができる。

## 【0071】

本発明の積層シート接合用樹脂組成物の使用方法は、ポリイソシアネート成分(A)、ポリオール成分(B)および水(C)を混合し、無溶剤型のラミネーターによって積層シート接合用樹脂組成物をシート状基材の表面に塗布する。積層シート接合用樹脂組成物の塗布量は、基材の種類や塗工条件等に応じて適宜選択されるが、通常、1.0~5.0g/m<sup>2</sup>であり、好ましくは1.5~4.5g/m<sup>2</sup>である。

40

その後、シート状基材の接着面と別のシート状基材を貼り合せ、常温又は加温下にエージングして硬化反応させる。本発明の積層シート接合用樹脂組成物の場合、エージングに要する時間は30雰囲気下において1日程度である。また、本発明の積層シート接合用樹脂組成物の場合、塗工~エージングの際の環境湿度が高くても十分な接着性能を発現できる。

50

## 【0072】

本発明の積層シート接合用樹脂組成物は、流動性が確保できる範囲でできるだけ低温で行うことが好ましく、具体的には25～80で配合することが好ましい。温度を下げることにより、イソシアネートの硬化反応速度を下げることで可能であり、ポットライフが向上する。

前記ポリイソシアネート成分(A)、ポリオール成分(B)、水(C)を混合した直後の50における溶融粘度は、好ましくは50～5000mPa・s、さらに好ましくは100～3000mPa・sである。

## 【0073】

なお、本発明において、混合した直後とは、均一混合後1分以内であることを意味し、溶融粘度はB型粘度計により求めた値を示す。50における溶融粘度が5,000mPa・s超では、塗工が困難になり良好な作業性を確保することが難しく、塗工温度を高め、粘度を下げることで塗工が可能であるが、100に上げてても良好な塗装外観は得られない可能性がある。

ポリエチレンや、ポリプロピレン等の融点の低い材料を、100以上で塗工する場合、フィルムが塗工時やラミネート時に伸びてしまい、ズレが生じる場合があり、最悪の場合、フィルムの破断が生じ、ラミネートができなくなる場合がある。一方、50における溶融粘度が50mPa・s未満では、初期凝集力が弱いために十分な接着性能が得られなかったり、基材に積層シート接合用樹脂組成物を塗工する際に塗膜の厚みが均一にならず外観不良を生じたり、巻き取り後に積層シート接合用樹脂組成物が端面から染み出してしまう場合がある。

## 【0074】

本発明の積層シート接合用樹脂組成物を用いてシート状基材を積層することにより積層体を得ることができる。

シート状基材としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチックフィルム、アルミニウム、酸化珪素、酸化アルミ等を蒸着した金属蒸着フィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛等の金属箔などが用いられる。かかる基材の組合せは、プラスチックフィルム同士であっても、プラスチックフィルムと金属蒸着フィルムまたは金属箔でもよい。

## 【0075】

得られた本発明の積層体は、ヒートシール工程を経ることで、包装材料とすることが出来る。ヒートシールの方法は、公知の方法で行うことが可能であり、例えば、無延伸のポリプロピレンフィルムの場合では、100～160の範囲で、数秒熱プレスすることで包装材料を作成することが出来る。

## 【実施例】

## 【0076】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。実施例および比較例中の%および部は、断りのない限りは全て質量基準である。

## 【0077】

<数平均分子量>

ポリエーテルポリオール、ポリエステルジオール等の数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)より求めた。

分子量測定は下記の条件で行った。機種：TOSO HLC-8200GPC  
カラム：TSK GEL SuperHM-M 溶媒：THF 溶液流出速度：0.6ml/分  
温度：40 検出器：示差屈折計 分子量標準：ポリスチレン

酸価は、1gのポリマーポリオールあたりのKOHのmgで表わし、酸価はKOHによる中和滴定にて測定を行った。

## 【0078】

<水酸基当量>

水酸基当量は、g/mol、水酸基価は1gのポリマーポリオール当りのKOHのmg表

10

20

30

40

50

し、ピリジンと無水酢酸を用いるアセチル化により測定した。上記測定条件は、JIS K 1557-1に順ずる。

【0079】

<イソシアネート当量>

また、イソシアネート当量は、g/molで表し、試料中に存在するイソシアネート基を過剰のジブチルアミンのトルエン溶液を加えて反応させ、相当する尿素を生成させた後、塩酸標準溶液を用いて、指示薬滴定法によって逆滴定を行い、測定した。上記測定条件は、JIS K 7301に準ずる。

【0080】

<水分量>

水分量は、カールフィッシャー法により、以下の条件で水分量の測定を行なった。機種：京都電子工業社製 MKC 610、注入量：40～100 μL、陽極/陰極液：ケムアケアCGE/AG

E、End Sens. : 0.1 μg/sec

また、50における溶融粘度はB型粘度計により求めた。

【0081】

(合成例1)

数平均分子量約1000のポリプロピレングリコール(水酸基価112)を36.3部、グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約400のトリオール(水酸基価390)を15.4部、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート50部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら70～80で3時間加熱してウレタン化反応を行い、イソシアネート基を有するポリエーテル樹脂を得た。イソシアネート当量は276 g/molであった。以下、この樹脂をポリイソシアネート(A-1)(合成例1)と記す。

【0082】

[合成例2～7]

表1に記載した原料と仕込み部を用いた以外は合成例1と同様にして合成を行い、共重合体(A-2～7)(合成例2～7)のポリイソシアネートを得た。

【0083】

【表1】

表1:ポリイソシアネート(A)の作成  
添加重量部

		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7
番号		A2-1	A2-2	A2-3	A2-4	A2-5	A2-6	A-2
イソシアネート	(a1-1)	50	50		50	50		
	(a1-2)	50	50	100	50	50		
	(a1-3)						80	
	(a1-4)						20	
	HDI							80
HDIのピュレット体								20
ポリエーテル ポリオール(a2-1)	(a2-1-1)	36.3	10.2					
	(a2-1-2)			24.3				
	(a2-1-3)		83.3	144.3		81.7	114	
	(a2-1-4)	15.4	7	10.3	17	7		
ポリエステル ポリオール(a2-2)	(a2-2-1)				39.7	38.3		
	(a2-2-2)						151	126
ポリオール	トリメチロールアミン							72
合成後	イソシアネート当量 g/mol	276	363	551	360	375	296	400

【0084】

使用原料名

(a1-1) : 2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート

(a1-2) : 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(a1-3) : 2,4-トリレンジイソシアネート

(a1-4) : 2,6-トリレンジイソシアネート

HDI : ヘキサメチレンジイソシアネート

HDIのピュレット体 : ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット変性体

(a2-1-1) : 数平均分子量400のポリプロピレングリコール(水酸基価271、

10

20

30

40

50

2級水酸基)

(a 2 - 1 - 2) : 数平均分子量 1000 のポリプロピレングリコール(水酸基価 112、2級水酸基)

(a 2 - 1 - 3) : 数平均分子量 2000 のポリプロピレングリコール(水酸基価 56.6、2級水酸基)

(a 2 - 1 - 4) : グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約 400 のトリオール(水酸基価 390、2級水酸基)

(a 2 - 2 - 1) : 数平均分子量 1000 の 2 - メチル 1, 3 - プロパンジオールとアジピン酸とを共重合させたポリエステルポリオール(水酸基価 112、1級水酸基)

(a 2 - 2 - 1) : 数平均分子量 1000 のエチレングリコール / 2, 2 - ジメチル 1, 3 - プロパンジオール / アジピン酸 / テレフタル酸を共重合させたポリエステル樹脂(水酸基価 100、1級水酸基)

10

【0085】

(合成例 8)

イソフタル酸 100 部、アジピン酸 355 部、エチレングリコール 244 部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら 150 ~ 240 に加熱し、240 にて 6 時間反応させ、エステル化反応を行った。酸価が 1.8 (mg KOH / g) になったところで反応温度を 200 にし、反応容器内部を徐々に減圧し、1.3 kPa 以下で 30 分反応させ、酸価 0.6 (mg KOH / g)、水酸基当量 353 (mol / g)、数平均分子量 900 の両末端に 1 級水酸基を有するポリエステル樹脂を得た。以下、このポリオール

20

(合成例 9 ~ 13)

表 2 に記載した原料と仕込み部を用いた以外は合成例 8 と同様にして合成を行い、1 級水酸基を有するポリオール (b - 2 ~ 6) (合成例 9 ~ 13) を得た。

【0086】

【表 2】

表 2: ポリエステルポリオール (b) の作成  
添加重量部

	合成例 8 (b-1)	合成例 9 (b-2)	合成例 10 (b-3)	合成例 11 (b-4)	合成例 12 (b-5)	合成例 13 (b-6)
ポリカルボン酸	アジピン酸	355	387	75	160	280
	セバシン酸			307		
	イソフタル酸	100		165		
	テレフタル酸			342	272	126
ポリオール	エチレングリコール	244		165	93	61
	ジエチレングリコール		313			88
	2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール			118		131
	2-メチル-1,3-プロパンジオール				135	207
合成結果	水酸基当量	350	1120	265	550	575
	数平均分子量	800	2050	560	960	1070
	酸価	0.6	1.3	0.5	0.8	0.6
	水分量 ppm	1200	600	700	400	800

30

【0087】

(合成例 14)

数平均分子量約 400 のポリプロピレングリコール(水酸基価 271)を 245 部、グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約 400 のトリオール(水酸基価 396)を 84 部、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 170 部を反応容器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら 70 ~ 80 で 3 時間加熱してウレタン化反応を行った。水酸基当量は 1100 g / mol、水分量は 300 ppm の末端に 2 級水酸基を有するポリエーテル樹脂を得た。以下、この樹脂をポリオール (b - 7) (合成例 14) と記す。

40

【0088】

(合成例 15)

数平均分子量約 2000 のポリプロピレングリコール(水酸基価 55.5)を 423 部、グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約 400 のトリオール(水酸基価 396)を 30 部、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート 47 部を反応容

50

器に仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら70 ~ 80 で3時間加熱してウレタン化反応を行った。水酸基当量は1890 g / mol、水分量は250 ppmの末端に2級水酸基を有するポリエーテル樹脂を得た。以下、この樹脂をポリオール(b-8)(合成例15)と記す。

【0089】

(比較合成例1)

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート76部、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート76部を反応容器に仕込み、数平均分子量約400のアミン末端ポリプロピレングリコール(アミン価265)を16部、数平均分子量約2000のアミン末端ポリプロピレングリコール(アミン価58)を121部、グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約400のトリオール(水酸基価390)を10部混合し、30分で反応容器へ滴下しウレタン化反応を行い、さらに、窒素ガス気流下で攪拌しながら70 ~ 80 で3時間加熱してウレタン化反応を行った。イソシアネート基を有するポリエーテル樹脂を得た。イソシアネート当量は280.2 g / molであった。以下、この樹脂をポリイソシアネート比較A-1(比較合成例1)と記す。

(比較合成例2)

数平均分子量約400のアミン末端ポリプロピレングリコール(アミン価250)を35部、数平均分子量約1000のアミン末端ポリプロピレングリコール(アミン価113)190部を反応容器に仕込み、

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート50部を、窒素ガス気流下で攪拌しながら30分で反応容器へ滴下しウレタン化反応を行った。アミン当量は515 g / mol、水分量は600 ppmの末端に

アミノ基を有するポリエーテル樹脂を得た。以下、この樹脂を比較B-1(比較合成例2)と記す。

【0090】

(ポリオール成分Bの作成)

(製造例1)

ポリオール(b-1)200重量部を仕込み、2-メチル-1,3-プロパンジオール7重量部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら50 に加熱し、30分間、混合を行った。1級水酸基当量285 (mol / g)、全水酸基100モル%中の1級水酸基のモル%は100モル%、水分量0.131 wt %のポリオール樹脂を得た。以下、このポリオールをポリオール(B-1)(製造例1)と記す。

【0091】

(製造例2~11)

表3に記載した原料と仕込み部を用いた以外は製造例1と同様にして混合を行い、ポリオールB-2~11(製造例2~11)を得た。

【0092】

10

20

30

【表 3】

表3:ポリオール (B) の製造例  
添加重量部

	製造例 1 (B-1)	製造例 2 (B-2)	製造例 3 (B-3)	製造例 4 (B-4)	製造例 5 (B-5)	製造例 6 (B-6)	製造例 7 (B-7)	製造例 8 (B-8)	製造例 9 (B-9)	製造例 10 (B-10)	製造例 11 (B-11)
ホリエステルホリオール	番号 (b-1)	200									
	(b-2)		200								
	(b-3)			200							
	(b-4)				200						
	(b-5)					200					
	(b-6)						200				
ホリエーテルホリオール	(b-7)						200		200	200	200
	(b-8)							200			
	PPG-200								62	18	36
	PPG-400			80							
ホリオール	EO変性PPG					30		80			
	FG		18								
	MPO	7		14	16		16	8		16	10
混合後 ホリオール (B)	1,6-HD							20			
	水酸基当量	285	335	203	301	561	292	327	1360	332	328
	水酸基 100 中 1級水酸基 中の % (重量%)	100	64	74	100	91	100	74	24	0	50
	水分量 (重量%)	0.131	0.076	0.091	0.070	0.079	0.227	0.070	0.087	0.072	0.090

## 【0093】

## 使用原料名

PPG-200: 数平均分子量 200 のポリプロピレングリコール (水酸基価 550、2級水酸基、水分量 1100 ppm)

PPG-400: 数平均分子量 400 のポリプロピレングリコール (水酸基価 270、2級水酸基、水分量 800 ppm)

EO変性 PPG: 末端がエチレンオキサイド変性されたポリプロピレングリコール (水酸基価 115、1級水酸基 90%、2級水酸基 10%、水分量 700 ppm)

PG: プロピレングリコール (水酸基価 1475、1級水酸基 50%、2級水酸基 50%、水分量 2600 ppm)

MPO: 2-メチル-1,3-プロパンジオール (水酸基価 1245、1級水酸基、水分量 4500 ppm)

1,6-HD: 1,6-ヘキサジオール (水酸基価 950、1級水酸基、水分量 200 ppm)

## 【0094】

## (実施例 1)

製造例 1 で得た (B-1) 70 部、水 (C) 0.6 部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら 50 で 10 分加熱して溶解した。次いで、合成例 1 で得たポリイソシアネート (A-1) 100 部を容器に仕込み、50 で 1 分混合して、無溶剤型積層シート用樹脂組成物 (S-1) を得た。この積層シート接合用樹脂組成物の 50 における溶融粘度を、均一混合後 1 分経過した時に測定したところ、1240 mPa・s であった。なお、前記無溶剤型積層シート用樹脂組成物は、水の含有量は、ポリオール成分中の水分量および添加した水の合計値より、0.405 重量%、ポリイソシアネート (A) 中のイソシアネート基とポリオール (B) 中の水酸基との当量比は、1.474、ポリオール (B) 中の水酸基と水の当量比は 6.399、ポリイソシアネート (A) 中のイソシアネート基と、ポリオール (A) 中の水酸基および水の合計当量との当量比は 1.275 であった。得られた無溶剤積層シート接合用樹脂組成物 (S-1) に関して、ポットライフ、積層体外観、接着力、イソシアネート残存量を以下の方法にて評価した。

## 【0095】

## &lt;ポットライフの評価方法&gt;

得られた積層シート接合用樹脂組成物について、50 の水浴にて 15 分および 30 分静置し、B 型粘度計 (東京計器社製) を用い、20 rpm、2 分間回転の条件で測定し、可使用時間 (ポットライフ) を 4 段階で評価した。

: 「30 分までの粘度上昇率が 5 倍未満。」実用上問題なし。

: 「15 分までの粘度上昇率が 5 倍未満かつ 30 分での粘度上昇率が 10 倍未満。」実用上問題なし。

: 「15 分までの粘度上昇率が 10 倍未満かつ 30 分で流動性あり」実用上問題なし。



×：「30分で流動性無し」実用上問題あり。

尚、実施例1では15分での粘度上昇率は3.8倍、30分の粘度上昇率は8倍であり、良好であった。

【0096】

[積層体の作製]

50に調整した上記各実施例または比較例で得られた無溶剤積層シート用樹脂組成物(S-1)を、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム(厚さ:12 $\mu$ m)の表面に、無溶剤テストコーターで50にて塗布し(塗布量:2.0g/m<sup>2</sup>)、この塗布面にアルミニウム蒸着無延伸ポリプロピレンフィルム(VMCP、厚さ:25 $\mu$ m)の蒸着面を重ね、準備段階の積層体(プレ積層体)を得た。

これらプレ積層体を30、湿度20%RHまたは80%RHの環境下にて、1日間または2日間養生し、積層体を作成した。得られた各積層体について、積層体の外観および接着力を下記の要領で観察・測定を行った。

<積層体外観の評価方法>

得られた積層体の養生後の状態について目視にて観察し、3段階で評価した。

：「蒸着面に、ゆず肌状の模様や発泡による斑点模様や白濁がなく、積層シート接合用樹脂組成物層が均一である。」

：「蒸着面に、ゆず肌状の模様や発泡による斑点模様や白濁が多少観測される」使用上問題ないレベル。

×：「蒸着面に、ゆず肌状の模様や発泡による斑点模様や白濁が多数観察された。」使用上問題あり。

なお、実施例1はゆず肌状の模様や発泡による斑点模様や白濁はなく、非常に良好であった。

【0097】

(接着力)

積層体を長さ300mm、幅15mmに切り取り、テストピースとした。インストロン型引張試験機を使用し、25の環境下にて、剥離速度300mm/分の剥離速度で引張り、PET/VMCP間のT型剥離強度(N/15mm)を測定した。この試験を5回を行い、その平均値を求めた。

得られた積層体の剥離強度について、4段階で評価した。

：「剥離強度が、2N以上であり、良好な剥離強度である。」

○：「剥離強度が、1.5N以上、2N未満である。」使用上問題ないレベル。

：「剥離強度が、1N以上、1.5N未満である。」使用上問題ないレベル。

×：「剥離強度が、1N未満」使用上問題あり。

なお、実施例1は30、20%RHの養生1日の条件において、剥離強度は2.1Nであり、非常に良好であった。

【0098】

<反応性化合物反応性の評価方法>

得られた積層体について、30、20%RHの条件にて、1日および2日養生後のイソシアネート基の反応率を評価した。PerkinElmer社製のSpectrum Oneを用いてIR測定を行い、イソシアネート基の吸収スペクトル(2270~2250cm<sup>-1</sup>)と、エステル結合C=O伸縮振動の吸収スペクトル(1750~1725cm<sup>-1</sup>)のピーク高さ比から養生前後の反応性化合物の反応率を評価した。具体的な式は以下のようにして求め、4段階で評価した。反応率(%)=(養生後のイソシアネート基の吸収/養生後のC=O吸収スペクトル)/(養生前のイソシアネート基の吸収/養生前のC=O吸収スペクトル)×100

：「養生1日後でイソシアネート基の反応率80%以上であり、養生2日後ではイソシアネート基の吸収が見られない。硬化反応性は非常に良好である」

：「養生1日後で反応率60%以上であり、養生2日後では反応率90%以上であり

10

20

30

40

50

、硬化反応性は良好である」

：「養生1日後での反応率40%以上60%以下であり、養生2日後で反応率75~90%であり、硬化反応性はやや不足。」実用上問題あり。

×：「養生2日後で反応率、75%未満であり、硬化反応性不足。」実用上問題あり。

なお、実施例1は養生後1日後にて反応率は88%であり、養生後2日後では反応性官能基の吸収スペクトルは観測されず硬化反応性は非常に良好であった。

【0099】

(実施例2~16)

実施例1と同様にして、積層シート接合用樹脂組成物(S-2~16)(実施例2~16)を得た。実施例1と同様の評価を実施した結果を表4に示す。

10

【0100】

【表4】

表4: 実施例 添加重量部

Table with 16 columns for examples (A1-A16, B1-B16, C, Adhesive) and rows for various properties like weight, isocyanate, water, and curing results.

20

【0101】

(比較例1~8)

実施例1と同様にして、積層シート接合用樹脂組成物(比較-1~8)(比較例1~8)を得た。実施例1と同様の評価を実施した結果を表5に示す。

尚、比較樹脂B-1については、アミノ基を含有することから、イソシアネートと、アミノ基との当量比(NCO/(NH2))およびイソシアネートと、アミノ基、水の合計モルとの当量比(NCO/(NH2+水))を表6に示す。

30

【0102】

【表5】

表5: 比較例 添加重量部

Table with 10 columns for examples (A1-A10, B1-B10, C, Adhesive) and rows for various properties like weight, isocyanate, water, and curing results.

40

50

## 【0103】

表4に示されるように、実施例の積層シート接合用樹脂組成物は、優れた塗工性能を有し、かつ蒸着面の積層シート接合用樹脂組成物層の状態が良好であり、接着強度にも優れていることがわかる。特に実施例1、5はエージング時の環境湿度の影響が少なく、短時間のエージングで同等以上の接着性能を発現できる。これは、イソシアネートと水との反応により生成したウレア結合による高い凝集力の発現と、イソシアネートと反応できる化合物の比率および官能基の種類が適切であったためと考えられる。

水の含有量を最適化することで、NCOの反応性を調整することが可能であり、ポットライフと、養生後のNCO残存量および凝集力の調整が可能となることがわかる（実施例13～16）。また、イソシアネートと水が反応を起こすと脱炭酸反応を起こし、気泡が発生する。発生した気泡により、外観が悪化する場合があるが、イソシアネートと反応性が高い1級水酸基を使用することで、積層シート接合用樹脂組成物層の凝集力を効率よく高めることで、気泡の膨張を抑えられ外観を良好に保つことができる（実施例2、4、10～12）。

## 【0104】

これに対し、比較例1および5は、水が少ない量の場合の結果を示したが、ポットライフは良好であるものの、硬化反応性が低く、イソシアネートの残存および硬化反応が進行していないため、接着強度が著しく劣っていることがわかる。また、積層シート接合用樹脂組成物中に含有する水の量が微量の場合でも、エージング環境下の水分によりイソシアネートと硬化反応が進行するが、今回の積層体は、PETおよびVMCPの構成であり、水分透過性が低く硬化反応に時間がかかり、作業性や塗膜の硬化反応速度の調整が困難である。

比較例2～4、6は、水の量が請求項の範囲外で多く含有した場合の評価結果である。水を多く添加するとNCO残存率は低く硬化反応性は向上しているが、発泡が多く発生し、外観が悪化してしまう。また、発泡により、基材との接触面積が低下したことで接着強度も劣る結果となった。

## 【0105】

本発明では、前述したとおり、イソシアネートと水との反応後に生成するウレア結合により凝集力を高め、高い接着強度が得られることが特徴であるが、比較例7～10では、ウレアをアミノ化合物から生成させた場合を示している。比較例7、8では、イソシアネートとアミノ化合物との反応性が高く、混合直後に硬化反応が進行し、塗工を行うことが困難であった。比較例9、10では、ポリイソシアネート側にウレアを導入した場合であるが、ウレア結合の高い水素結合により、積層シート接合用樹脂組成物の粘度が高く優れた塗工適性を確保することができなかつた。また、相溶性が悪化し、塗膜の白濁が起きてしまい、優れた外観を得ることができないという結果であった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0106】

本発明に係る積層シート用接合用樹脂組成物は、同一または異なる素材に合わせて、積層シート接合用樹脂組成物中の(A)、(B)及び(C)の比率を変化させることで、各種フィルムを接合するために用いるものである。

例えば、プラスチック系素材と金属系処理素材との多層積層体の接合に好適に用いられる。勿論、プラスチック系フィルム同士、金属系フィルム同士の接合にも好適に使用される。また、積層シート接合用樹脂組成物中に水を所定量含有させることで、イソシアネートと水との反応により生成するウレアの凝集力の活用による高い接着強度の発現や、短時間のエージングで同等以上の接着性能を発現できること、さらにはエージング環境による湿度の影響が少ない積層シート用接合用樹脂組成物として好適に使用することができる。

## 【0107】

また、水との反応を活用しウレア結合を形成させ、凝集力を向上させるという本発明における効果は、ウレタン系の反応を用いた樹脂組成物全てに応用することが可能である。例えば、感圧式接着剤組成物や、コーティング剤、インキ等への利用も可能である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA04 CA05 CC03 CE01 DA01 DB04 DB05 DC02  
DF01 DF02 DF11 DF12 DF16 DF17 DF20 DG03 DG04 DG05  
DG06 DG16 DQ02 HA01 HA07 HA08 HB11 HC03 HC08 HC12  
HC17 HC22 HC34 HC35 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67  
HC71 HC73 QA02 QA03 QA05 RA08  
4J040 EF111 EF131 EF282 HA366 JA01 JB01 KA23 LA06 MA02 MA10  
MB03 NA08