

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6002984号  
(P6002984)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月16日(2016.9.16)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C09J 175/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/06
<b>C09J 167/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 167/02
<b>C09J 167/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 167/06
<b>C09J 11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 11/04
<b>C09J 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 11/08

請求項の数 24 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2011-281327 (P2011-281327)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成23年12月22日(2011.12.22)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2013-129779 (P2013-129779A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成25年7月4日(2013.7.4)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成26年10月7日(2014.10.7)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	尾園 圭一
			東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D I C株式会社 東京工場内
		(72) 発明者	下口 睦弘
			千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社 総合研究所内
		(72) 発明者	大久保 智雄
			千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社 総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイソリッド型接着剤用樹脂組成物、及び接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(A)と2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート(B)を含有してなる接着剤用樹脂組成物であって、ポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート(B)の固形分の合計が、接着剤用樹脂組成物の総質量中50質量%以上であることを特徴とする接着剤用樹脂組成物であり、

ポリエステルポリオール(A)が、オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の少なくとも1種を含む多価カルボン酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、及びグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルポリオール(A4)である接着剤用樹脂組成物。

【請求項2】

オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物が、オルトフタル酸またはその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸またはその無水物、アントラキノン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、及び2,3-アントラセンジカルボン酸またはその無水物から成る群から選ばれる少なくとも1つの多価カルボン酸またはその無水物である請求項1に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項3】

オルト配向芳香族ジカルボン酸又はその無水物の、多価カルボン酸全成分に対する含有率

が70～100質量%である請求項1又は2に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項4】

ポリエステルポリオール(A)が、3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールにカルボン酸無水物又はポリカルボン酸を反応させることにより得られる少なくとも1個のカルボキシ基と2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(A1)である請求項1に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項5】

ポリエステルポリオール(A1)の水酸基価が20～250であり、酸価が0～200である請求項4に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項6】

ポリエステルポリオール(A)が、分子内に重合性炭素-炭素二重結合を有するポリエステルポリオール(A2)である請求項1に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項7】

ポリエステルポリオール(A2)を構成する重合性炭素-炭素二重結合を有するモノマー成分が、マレイン酸、無水マレイン酸、又はフマル酸である請求項6に記載の接着剤用樹脂組成物。

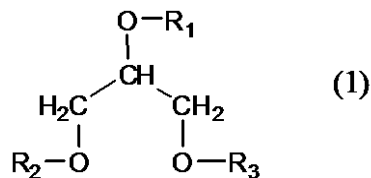
【請求項8】

ポリエステルポリオール(A2)を構成する全モノマー成分100質量部に対して、重合性炭素-炭素二重結合を有するモノマー成分が、5～60質量部である請求項6又は7に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項9】

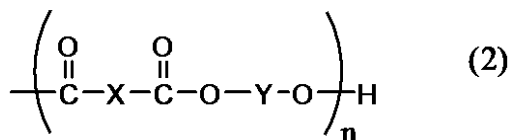
ポリエステルポリオール(A)が、一般式(1)で表されるポリエステルポリオール(A3)である請求項1に記載の接着剤用樹脂組成物。

【化1】



(式(1)中、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は、各々独立に、水素原子、又は一般式(2)

【化2】



(式(2)中、nは1～5の整数を表し、Xは、置換基を有してもよい1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基、及び2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基を表し、Yは炭素原子数2～6のアルキレン基を表す)で表される基を表す。但し、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>のうち少なくとも一つは、一般式(2)で表される基を表す。)

【請求項10】

前記一般式(1)で表されるポリエステルポリオール(A3)のグリセロール残基を、ポリエステル樹脂組成物中に5質量%以上含有する請求項9に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項11】

ポリエステルポリオール(A)が、一般式(3)で表されるイソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A5)である請求項1に記載の接着剤用樹脂組成物。

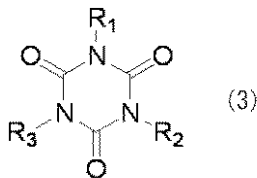
10

20

30

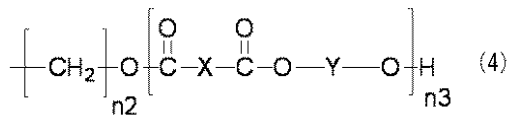
40

## 【化 3】



(一般式(3)中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>3</sub>は各々独立して、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-OH(但しn1は2~4の整数を表す)、又は一般式(4)

## 【化 4】



(一般式(4)中、n<sub>2</sub>は2~4の整数を表し、n<sub>3</sub>は1~5の整数を表し、Xは1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基、及び2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Yは炭素原子数2~6のアルキレン基を表す。)で表される基を表す。但しR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも1つは前記一般式(4)で表される基である。)

## 【請求項 1 2】

ポリイソシアネート(B)が、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、及びメタキシレンジイソシアネートからなる群から選ばれる単量体(C)、該単量体(C)から誘導されたイソシアヌレート、ビュレット、及びアロファネートからなる群から選ばれる多官能ポリイソシアネート化合物(D)、又は前記ポリエステルポリオール(A)、トリメチロールプロパン、及びグリセリンからなる群から選ばれる2官能以上のポリオール化合物と、前記単量体(C)或いは前記多官能ポリイソシアネート化合物(D)との反応により得られるポリイソシアネートである請求項1~11の何れかに記載の接着剤用樹脂組成物。

## 【請求項 1 3】

ポリイソシアネート(B)が、芳香族環、または脂肪族環を有するポリイソシアネートを含有するものである請求項1~12の何れかに記載の接着剤用樹脂組成物。

## 【請求項 1 4】

芳香族環を有するポリイソシアネートが、メタキシレンジイソシアネート、又はメタキシレンジイソシアネートと2個以上の水酸基を有するアルコールとの反応生成物である請求項13に記載の接着剤用樹脂組成物。

## 【請求項 1 5】

接着剤用樹脂組成物が、更に結晶性ポリエステルを含有する請求項1~14の何れかに記載の接着剤用樹脂組成物。

## 【請求項 1 6】

接着剤用樹脂組成物が、更に層間が非イオン性であるか、或いは水に対して非膨潤性である板状無機化合物(E)を含有する請求項1~15の何れかに記載の接着剤用樹脂組成物。

## 【請求項 1 7】

ポリエステルポリオール(A)、ポリイソシアネート(B)、及び板状無機化合物(E)の総質量を100質量部とした場合、板状無機化合物(E)の含有量が5~50質量部である請求項16に記載の接着剤用樹脂組成物。

## 【請求項 1 8】

板状無機化合物(E)が、粒径が0.1µm以上の粒子を含有するものである請求項16

10

20

30

40

50

又は17に記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項19】

請求項1～18の何れかに記載の接着剤用樹脂組成物が酸素バリア性を有するものである酸素バリア性接着剤用樹脂組成物。

【請求項20】

酸素バリア性接着剤用樹脂組成物が、  
ポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート(B)から得られる硬化塗膜の塗布量が略 $5\text{ g/m}^2$ である場合において、該硬化塗膜の23湿度90%における酸素透過性が $50\text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である、請求項19に記載の酸素バリア性接着剤用樹脂組成物。

10

【請求項21】

ポリエステルポリオール(A)を、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、又はケトン系溶剤若しくはエステル系溶剤を含有する混合溶剤に溶解させて得られる接着剤用樹脂組成物を含有する請求項1～18の何れかに記載の接着剤用樹脂組成物。

【請求項22】

請求項1～18の何れかに記載の接着剤用樹脂組成物を硬化させてなる接着剤。

【請求項23】

請求項19又は20に記載の酸素バリア性接着剤用樹脂組成物を硬化させてなる酸素バリア性接着剤。

【請求項24】

フィルムラミネート用接着剤として使用する請求項22又は23に記載の接着剤。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハイソリッド型接着剤用樹脂組成物、及び接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

食品や飲料等の包装材料は、様々な流通、冷蔵等の保存や加熱殺菌などの処理等から内容物を保護するため、強度や割れにくさ、耐レトルト性、耐熱性といった機能ばかりでなく、内容物を確認できるよう透明性に優れるなど多岐に渡る機能が要求されている。

30

【0003】

その一方で、ヒートシールにより袋を密閉する場合には、熱加工性に優れる無延伸のポリオレフィン類フィルムが必須であるが、無延伸ポリオレフィンフィルムには包装材料として不足している機能も多い。

【0004】

このようなことから前記包装材料は、異種のポリマー材料を組み合わせた複合フレキシブルフィルムが広く用いられている。一般に複合フレキシブルフィルムは、商品保護や意匠性、各種機能を有する外層となる熱可塑性プラスチックフィルム層等と、シーラント層となる熱可塑性プラスチックフィルム層等からなり、これらの貼り合わせには、外層用熱可塑性プラスチックと、接着剤と、シーラント層用熱可塑性プラスチックとを3層溶融押し出しし未延伸積層シートを成形後延伸する方法もあるが(例えば特許文献1参照)、ラミネートフィルム層に接着剤を塗布してシーラント層を接着させることで多層フィルムを製造するドライラミネート法(例えば特許文献2参照)が簡便であり、主流となっている。しかしながら、本用途に用いられる接着剤は一般に異種フィルム間を接着する機能のみしか持たないことが多い。

40

【0005】

近年では多層フィルムに対するさらなる高機能化が求められており、食品の風味の維持、内容物の保持、酸化防止による消費期間の延長や、微生物類やカビ類の繁殖防止、色素の劣化等を目的とした場合、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガスを包装内に封入することが広く行われる。こうした包装類の場合、酸素の進入を防止するため、酸素ガスバリア機

50

能が要求されている。バリア機能を多層フィルムに付与する際、内層（シーラント側）に用いる無延伸ポリオレフィンフィルム類はガスバリア性に乏しい上、コーティングや蒸着によりバリア機能を付与することが困難である。そのため、外層側に用いている各種フィルム（ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）等のポリエステル系樹脂や、ポリアミド樹脂、延伸ポリオレフィン樹脂）にバリア機能を付与することが多い。

#### 【0006】

これらの外層側フィルムにコーティングによりガスバリア機能を付与する場合、ガスバリアコーティング材料としては、酸素バリア性及び、水蒸気バリア性が高い（すなわち、物質移動を妨げやすい）塩化ビニリデンが多用されてきたが、廃棄の焼成時にダイオキシンが発生する等の問題がある上、光にさらされることにより黄変する問題がある。また、ポリビニルアルコール樹脂やエチレン-ポリビニルアルコール共重合体をガスバリアコーティング材料として用いた場合には低湿度下でのガスバリア性は高いが、高湿度下のガスバリア性に劣る問題点がある。一方、アルミニウム等の金属蒸着層をガスバリア層として設けたフィルムは不透明で内部が視認できない上、電子レンジ使用ができない問題がある。また、シリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層をガスバリア層として設けたフィルムは高価な上、柔軟性に乏しくクラック、ピンホールによりガスバリア性能がばらつく問題点がある。

10

#### 【0007】

一方、ラミネート時に使用する接着剤にガスバリア機能を付与する方法も知られている。この方法は、積層フィルムを作製するのに必須の工程及び構成により、特殊なガスバリア機能付与済みのフィルムを使用しなくともガスバリア用多層フィルムを製造できる利点を持つ。その一方で接着剤には必須な柔軟な分子構造では一般にガス透過性が高い。そのため、接着能とガスバリア機能とはトレードオフの関係にある事が多く、この解消が技術的な難易度を高めている。

20

#### 【0008】

このような、ガスバリア遮断性積層フィルムを用いた容器として、例えば特許文献3や特許文献4では外層となる熱可塑性プラスチックフィルム層等と、シーラント層となる熱可塑性プラスチックフィルム層との間を、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物で接着させたガスバリア性積層フィルムが記載されている。

30

#### 【0009】

しかしながら多層フィルム用ラミネート接着剤としてエポキシ系接着剤は殆ど用いられていない一方、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの反応系が最も広範囲に用いられている。したがって、汎用接着剤からの品番切り替えの場合には、溶媒の共通性や、材料が残存した場合の混合性等の観点から、エポキシ系ではない接着剤が強く求められてきた。また、特に食品が内容物とする袋状容器の場合は化合物の安全性の観点からエポキシ系以外の材料が求められてきた。

#### 【0010】

また、接着剤に対しては更に使用時の有機溶剤の低減が求められる場合がある。有機溶剤をまったく使用しない接着剤として、無溶剤型ラミネート用接着剤が知られているが、この場合、無溶剤接着剤専用のラミネーターが必要となる。無溶剤専用のラミネーターは日本国内では多く普及していない。従って、一般に広く普及している溶剤型接着剤対応のドライラミネーターが使用でき、且つ溶剤の使用量がすくない高樹脂含有率（ハイソリッド）の接着剤に対するニーズは高い。例えば特許文献5には、有機溶剤の使用が少なく済む、数平均分子量が10,000以下であり、一分子当り1.4～1.8個の水酸基を有するポリオール成分並びにイソシアネート硬化剤成分とからなるハイソリッド型接着剤について記載があるが、当該接着剤がガスバリア性を有することについての記載はない。

40

#### 【0011】

以上のように、上記バリア機能が要求される一方で、労働環境改善、大気へのVOC放出規制等の環境負荷低減のニーズから低溶剤化要望が強いが、これまでの所、環境に優しく、且つ接着力が強く、上記機能を有するガスバリア性接着剤樹脂用組成物が提供に至っ

50

ていないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2006-341423号公報

【特許文献2】特開2003-13032号公報

【特許文献3】特許4092549号公報

【特許文献4】特許4366563号公報

【特許文献5】特許4530704号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明が解決しようとする課題は、有機溶剤放出による環境負荷が低減され、ガスバリア性を有するとともに、高い接着力を有する接着剤を提供することのできる接着剤用樹脂組成物、及び該組成物を硬化させてなる接着剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(A)と2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート(B)を含有してなる接着剤用樹脂組成物であって、

ポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート(B)の固形分の合計が、接着剤用樹脂組成物総質量中50質量%以上であることを特徴とする接着剤用樹脂組成物により上記課題を解決した。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、溶剤の排出による環境負荷が低減されかつ汎用のドライラミネーターが使用できるとともに、ガスバリア性を有し、且つ高い接着力を有する接着剤を提供することのできる接着剤用樹脂組成物、及び該組成物を硬化させてなる接着剤を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

[2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(A)]

本発明で使用するポリエステルポリオール(A)は、2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールであって、多価カルボン酸と多価アルコールとを重縮合反応することにより得られ、本発明の目的とする接着性とガスバリア性を発現させうるものであれば特に限定はない。

【0017】

(多価カルボン酸)

本発明のポリエステルポリオール(A)は、多価カルボン酸成分として具体的には、脂肪族多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を、脂環族多価カルボン酸としては1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等を、芳香族多価カルボン酸としては、オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物或いはエステル形成性誘導体; p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の多塩基酸を単独で或いは二種以上の混合物で使用することができる。また、これらの酸無水物も使用することができる。中でも、ガスバリア性を得る為にはコハク酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、オルトフタル酸

10

20

30

40

50

、オルトフタル酸の酸無水物、イソフタル酸が好ましく、更にはオルトフタル酸及びその酸無水物がより好ましい。

【0018】

(多価アルコール成分)

本発明で使用する多価アルコールは、具体的には、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、芳香族多価フェノールとして、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、ピフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルピフェノールや、これらの、エチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族を例示することができる。中でも酸素原子間の炭素原子数が少ないほど、分子鎖が過剰に柔軟にならずに、酸素透過しにくいと推定されることから、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及びシクロヘキサジメタノールが好ましく、更にはエチレングリコールがより好ましい。多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合反応は、公知慣用の方法で行うことができる。

10

【0019】

本発明の2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(A)として、より具体的には、

20

- ・3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールにカルボン酸無水物又はポリカルボン酸を反応させることにより得られるポリエステルポリオール(A1)、
- ・重合性炭素-炭素二重結合を有するポリエステルポリオール(A2)、
- ・グリセロール骨格を有するポリエステルポリオール(A3)、
- ・オルト配向多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルポリオール(A4)、
- ・イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A5)、

等を挙げることができる。

以下、各ポリエステルポリオールについて説明する。

30

【0020】

[3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールにカルボン酸無水物又はポリカルボン酸を反応させることにより得られるポリエステルポリオール(A1)]

本発明で使用するポリエステルポリオール(A1)は、3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(I)にカルボン酸無水物又は多価カルボン酸を反応させることにより得られる少なくとも1個のカルボキシ基と2個以上の水酸基を有するものである。3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(I)は多価カルボン酸または多価アルコールの一部を三価以上とすることで得られる。

【0021】

ポリエステルポリオール(A1)の多価アルコール成分および多価アルコール成分として、好ましくは、オルトフタル酸及びその無水物を少なくとも1種以上含む多価カルボン酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及びシクロヘキサジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む多価アルコール成分からなる3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(I)に、カルボン酸無水物又は多価カルボン酸を反応させることにより得られ、少なくとも1個のカルボキシ基と2個以上の水酸基を有するものである。

40

【0022】

(オルトフタル酸及びその無水物)

オルトフタル酸及びその無水物は、骨格が非対称構造である。従って、得られるポリエステルの分子鎖の回転抑制が生じると推定され、これによりガスバリア性に優れると推定

50

している。また、この非対称構造に起因して非結晶性を示し、十分な基材密着性が付与され、接着力とガスバリア性に優れると推定される。さらにドライラミネート接着剤として用いる場合には必須である溶媒溶解性も高いことで取扱い性にも優れる特徴を持つ。

#### 【0023】

(多価カルボン酸 その他の成分)

3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(I)を合成する際に、多価カルボン酸成分により分岐構造を導入する場合には、三価以上のカルボン酸を少なくとも一部に有する必要がある。これらの化合物としては、トリメリット酸およびその酸無水物、ピロメリット酸及びその酸無水物等があげられるが、合成時のゲル化を防ぐ為には三価以上の多価カルボン酸としては三価カルボン酸が好ましい。

これ以外の成分として本発明のポリエステルポリオール(I)は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の多価カルボン酸成分を共重合させてもよい。具体的には、脂肪族多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を、不飽和結合含有多価カルボン酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等を、脂環族多価カルボン酸としては1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等を、芳香族多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物或いはエステル形成性誘導体; p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の多塩基酸を単独で或いは二種以上の混合物で使用することができる。中でも、コハク酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、イソフタル酸が好ましい。

#### 【0024】

(多価アルコール成分)

本発明で使用する多価アルコールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。中でも、酸素原子間の炭素原子数が少ないほど、分子鎖が過剰に柔軟にならずに、酸素透過しにくいと推定されることから、エチレングリコールを使用することが最も好ましい。

#### 【0025】

(多価アルコール その他の成分)

3個以上の水酸基を有するポリエステルポリオール(I)を合成する際に、多価アルコール成分により分岐構造を導入する場合には、三価以上の多価アルコールを少なくとも一部に有する必要がある。これらの化合物としてはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等があげられるが、合成時のゲル化を防ぐ為には三価以上の多価アルコールとしては三価アルコールが好ましい。

これ以外の成分として本発明では前述の多価アルコール成分は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の多価カルボン酸成分を共重合させてもよい。具体的には、脂肪族ジオールとしては1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、芳香族多価フェノールとして、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、ビフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルビフェノールや、これらの、エチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族を例示することができる。

#### 【0026】

次に、本発明のポリエステルポリオール(I)とカルボン酸無水物又は多価カルボン酸

10

20

30

40

50



との反応は、以下の様にして行う。

【 0 0 2 7 】

即ち、前記ポリエステルポリオール ( I ) に、多価カルボン酸又はその酸無水物をポリエステルポリオール ( I ) の水酸基と反応させることにより得ることができる。ポリエステルポリオール ( I ) と多価カルボン酸との比率は反応後のポリエステルポリオール ( A ) の水酸基が 2 個以上必要であることより、多価カルボン酸はポリエステルポリオール ( I ) の水酸基の 1 / 3 以下と反応させることが好ましい。ここで用いられるカルボン酸無水物又は多価カルボン酸に制限はないが、多価カルボン酸とポリエステルポリオール ( I ) との反応時のゲル化を考慮すると、二価或いは三価のカルボン酸無水物を使用することが好ましい。二価のカルボン酸無水物としては無水コハク酸、無水マレイン酸、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸無水物、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物、無水フタル酸、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物等が使用でき、三価のカルボン酸無水物としてはトリメリット酸無水物等が使用できる。

10

【 0 0 2 8 】

前記ポリエステルポリオール ( A 1 ) の水酸基価が 2 0 ~ 2 5 0 m g K O H / g であり、酸価が 2 0 ~ 2 0 0 m g K O H / g であることが好ましい。水酸基価は J I S - K 0 0 7 0 に記載の水酸基価測定方法にて、酸価は J I S - K 0 0 7 0 に記載の酸価測定法にて、測定することができる。水酸基価が 2 0 m g K O H / g より小さい場合、分子量が大きすぎる為に粘度が高くなり、良好な塗工適性が得られない。逆に水酸基価が 2 5 0 m g K O H / g を超える場合、分子量が小さくなりすぎる為、硬化塗膜の架橋密度が高くなりすぎ、良好な接着強度が得られない。酸価が 2 0 m g K O H / g より小さい場合、分子間の相互作用が小さくなり、良好なガスバリア性、良好な初期凝集力が得られない。逆に酸価が 2 0 0 m g K O H / g を超える場合、ポリエステルポリオール ( A ) とポリイソシアネート ( B ) との反応が早くなり過ぎ、良好な塗工適性が得られない。

20

【 0 0 2 9 】

[ 重合性炭素 - 炭素二重結合を有するポリエステルポリオール ( A 2 ) ]

また、本発明のポリエステルポリオール ( A 2 ) として、更に、分子内に重合性炭素 - 炭素二重結合を有するものを挙げることができる。

本発明で使用するポリエステルポリオール ( A 2 ) は、多価カルボン酸と多価アルコールを反応することにより得られ、多価カルボン酸、多価アルコールの成分として重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ成分を使用することにより、ポリエステルポリオール ( A 2 ) の分子内に重合性炭素 - 炭素二重結合を導入することができる。

30

【 0 0 3 0 】

( 多価カルボン酸 )

本発明のポリエステルポリオール ( A 2 ) は、多価カルボン酸成分として具体的には、脂肪族多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を、脂環族多価カルボン酸としては 1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸等を、芳香族多価カルボン酸としては、オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、2, 5 - ナフタレンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、1, 2 - ビス ( フェノキシ ) エタン - p, p ' - ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物或いはエステル形成性誘導体 ; p - ヒドロキシ安息香酸、p - ( 2 - ヒドロキシエトキシ ) 安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の多塩基酸を単独で或いは二種以上の混合物で使用することができる。また、これらの酸無水物も使用することができる。中でも、バリア性を得る為にはコハク酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、オルトフタル酸、オルトフタル酸の酸無水物、イソフタル酸が好ましく、更にはオルトフタル酸及びその酸無水物がより好ましい。

40

【 0 0 3 1 】

50

(重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ多価カルボン酸)

多価カルボン酸において重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ多価カルボン酸として無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸及びその酸無水物、3 - メチル - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸及びその無水物等があげられる。中でも、炭素原子数が少ないほど、分子鎖が過剰に柔軟にならずに、ガスが透過しにくいと推定されることから、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸が好ましい。

【0032】

(多価アルコール成分)

本発明で使用する多価アルコールは、具体的には、脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、芳香族多価フェノールとして、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、ピフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルピフェノールや、これらの、エチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族を例示することができる。中でも酸素原子間の炭素原子数が少ないほど、分子鎖が過剰に柔軟にならずに、酸素透過しにくいと推定されることから、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリ  
10  
20

【0033】

(重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ多価アルコール)

多価アルコールにおいて重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ多価アルコールとして2 - ブテン - 1, 4 - ジオール等があげられる。

【0034】

また、上記ポリエステルポリオール(A2)では、重合性炭素 - 炭素二重結合をもつ多価カルボン酸、多価アルコールを使用することによりポリエステルポリオール(A2)に重合性二重結合を導入したが、水酸基を有するポリエステルポリオールと重合性二重結合を有するカルボン酸、又はカルボン酸無水物との反応であってもよい。この場合のカルボン酸としてはマレイン酸、無水マレイン酸、又はフマル酸等の重合性二重結合を有するカルボン酸、オレイン酸、ソルビン酸等の不飽和脂肪酸等を用いることができる。この場合のポリエステルポリオールとしては2個以上の水酸基を有するポリエステルポリオールで好ましいが、ポリイソシアネートとの架橋により分子伸長を考慮すると、水酸基は3個以上有することがより好ましい。ポリエステルポリオールの水酸基が1又は2個の場合、重合成二重結合を有するカルボン酸を反応することにより得たポリエステルポリオール(A2)の水酸基が0又は1個となり、ポリイソシアネート(B)との反応による分子伸長が起こり難くなり、接着剤としてのラミネート強度やシール強度、耐熱性等の特性が得られ  
30  
40

【0035】

前記ポリエステルポリオール(A2)の水酸基価が20 ~ 250 mg KOH / g、酸価が0 ~ 200 mg KOH / gであることが好ましい。水酸基価はJIS - K0070に記載の水酸基価測定方法にて、酸価はJIS - K0070に記載の酸価測定法にて、測定することができる。水酸基価が20 mg KOH / gより小さい場合、分子量が大きすぎる為に粘度が高くなり、良好な塗工適性が得られない。逆に水酸基価が250 mg KOH / gを超える場合、分子量が小さくなりすぎる為、硬化塗膜の架橋密度が高くなりすぎ、良好な接着強度が得られない。

【0036】

また、ポリエステルポリオール(A2)を構成する全モノマー成分100質量部に対し

10

20

30

40

50

て、重合性炭素 - 炭素二重結合を有するモノマー成分が、5 ~ 60 質量部であることに特徴を有する。

【0037】

この範囲より低いと重合性二重結合間の架橋点が少なくなり、バリア性が得られ難くなり、高いと架橋点が多くなることにより硬化塗膜の柔軟性が著しく低下してラミネート強度が得られ難くなり好ましくない。

【0038】

なお本願においてポリエステルポリオール(A2)中の重合性炭素 - 炭素二重結合を有するモノマー成分量(二重結合成分比率)は、式(a)を用いて計算する。

【0039】

【数1】

$$\text{二重結合成分比率} = \frac{\text{二重結合成分(モノマー)の質量}}{\text{全成分(モノマー)の質量}} \times 100 \quad (a)$$

【0040】

ここでモノマーとは前記の多価カルボン酸、多価アルコールを指す。

【0041】

また、本発明のポリエステルポリオール(A2)として、炭素 - 炭素二重結合を有する公知慣用の乾性油、又は半乾性油を挙げることができる。

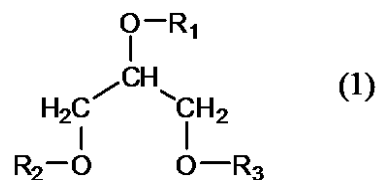
【0042】

[グリセロール骨格を有するポリエステルポリオール(A3)]

本発明のポリエステルポリオール(A3)として、更に、一般式(1)で表されるグリセロール骨格を有するポリエステルポリオールを挙げることができる。

【0043】

【化1】

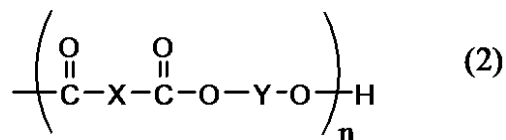


【0044】

(式(1)中、 $R_1 \sim R_3$ は、各々独立に、水素原子、又は一般式(2))

【0045】

【化2】



【0046】

(式(2)中、 $n$ は1~5の整数を表し、 $X$ は、置換基を有してもよい1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基、及び2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれるアリーレン基を表し、 $Y$ は炭素原子数2~6のアルキレン基を表す)で表される基を表す。但し、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも一つは、一般式(2)で表される基を表す。)

【0047】

前記一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の少なくとも一つは前記一般式(2)で表される基である必要がある。中でも、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ 全てが前記一般式(2)で表される基であることが好ましい。

【0048】

また、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のいずれか一つが前記一般式(2)で表される基である化合物と、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のいずれか二つが前記一般式(2)で表される基である化合物

10

20

30

40

50

と、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  の全てが前記一般式 (2) で表される基である化合物の、いずれか2つ以上の化合物が混合物となってもよい。

【0049】

Xは、1, 2 - フェニレン基、1, 2 - ナフチレン基、2, 3 - ナフチレン基、2, 3 - アントラキノンジイル基、及び2, 3 - アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。Xが置換基によって置換されている場合、1又は複数の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、X上の、遊離基とは異なる任意の炭素原子に結合している。該置換基としては、クロロ基、プロモ基、メチル基、エチル基、i - プロピル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、N - エチルカルバモイル基、フェニル基又はナフチル基等が挙げられる。

10

【0050】

前記一般式 (2) において、Yは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、1, 5 - ペンチレン基、3 - メチル - 1, 5 - ペンチレン基、1, 6 - ヘキシレン基、メチルペンチレン基、ジメチルブチレン基等の、炭素原子数2 ~ 6のアルキレン基を表す。Yは、中でも、プロピレン基、エチレン基が好ましくエチレン基が最も好ましい。

【0051】

前記一般式 (1) で表されるグリセロール骨格を有するポリエステル樹脂化合物は、グリセロールと、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸又はその無水物と、多価アルコール成分とを必須成分として反応させて得る。

20

【0052】

カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸又はその無水物としては、オルトフタル酸又はその無水物、ナフタレン2, 3 - ジカルボン酸又はその無水物、ナフタレン1, 2 - ジカルボン酸又はその無水物、アントラキノン2, 3 - ジカルボン酸又はその無水物、及び2, 3 - アントラセンカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。これらの化合物は、芳香環の任意の炭素原子に置換基を有していても良い。該置換基としては、クロロ基、プロモ基、メチル基、エチル基、i - プロピル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、N - エチルカルバモイル基、フェニル基又はナフチル基等が挙げられる。

30

【0053】

また、多価アルコール成分としては炭素原子数2 ~ 6のアルキレンジオールが挙げられる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール等のジオールを例示することができる。

【0054】

なお、本願においてグリセロール骨格の含有量は、本願のガスバリア性接着剤用有機樹脂組成物全固形分の質量に対して、前記一般式 (1) における  $R_1 \sim R_3$  を除いた残基 ( $C_3H_5O_3 = 89.07$ ) がどのくらい含まれるかを、式 (b) を用いて計算する。

40

【0055】

【数2】

{[(P1分子中に含まれるグリセロール骨格モル数 $\times 89.07$  / P1分子中の数平均分子量)]  
 $\times$  Pの使用重量 / ガスバリア性接着剤用有機樹脂組成物固形分全重量}  $\times 100$  (b)

【0056】

P : グリセロール骨格を有するポリエステルポリオール (A3) を表す。

50

## 【 0 0 5 7 】

本発明では、高いガスバリア性を発現するため、ガスバリア性接着剤用有機樹脂組成物中に5質量%以上のグリセロール残基を有することに特徴がある。

## 【 0 0 5 8 】

(接着剤用有機樹脂組成物固形分の質量算出方法)

接着剤用樹脂組成物の質量部から希釈溶剤質量、硬化剤に含まれる揮発成分質量、無機成分を除く質量を接着剤用有機樹脂全固形分の質量とする。

## 【 0 0 5 9 】

一方、ポリエステル成分の原料であるアシル基がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸又はその無水物は、骨格が非対称構造である。従って、得られるポリエステルの分子鎖の回転抑制が生じると推定され、これによりガスバリア性に優れると推定している。また、この非対称構造に起因して基材密着性を阻害する結晶性が低いために酢酸エチルやメチルエチルケトン等の溶剤にも高い溶解性を示し且つガスバリア性に優れると推定される。

## 【 0 0 6 0 】

(多価アルコール)

本発明で使用するポリエステルポリオール(A3)は、多価アルコールとして、炭素原子数2~6のアルキレンジオール以外の多価アルコール成分を、本発明の効果を損なわない範囲において共重合させてもよい。具体的には、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリトール、ジペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール等の脂環族多価アルコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、ピフェノール、ビスフェノールA、ヒスフェノールF、テトラメチルピフェノール等の芳香族多価フェノール、或いはこれらのエチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族を例示することができる。

## 【 0 0 6 1 】

(多価カルボン酸)

本発明のポリエステルポリオール(A3)は、多価カルボン酸成分としてカルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸又はその無水物を必須とするが、本発明の効果を損なわない範囲において、他の多価カルボン酸成分を共重合させてもよい。具体的には、脂肪族多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を、不飽和結合含有多価カルボン酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等を、脂環族多価カルボン酸としては1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸等を、芳香族多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、ジフェン酸及びその無水物、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物或いはエステル形成性誘導体; p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の多塩基酸を単独で或いは二種以上の混合物で使用することができる。

## 【 0 0 6 2 】

中でも、コハク酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタル酸、ジフェン酸が好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

[オルト配向多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分を重縮合して得られるポリエステルポリオール(A4)]

本発明で使用するポリエステルポリオール(A4)は、オルトフタル酸及びその無水物を少なくとも1種以上含む多価カルボン酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリ

10

20

30

40

50

コール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む多価アルコール成分からなる。特に、前記オルトフタル酸及びその無水物の、多価カルボン酸全成分に対する含有率が70~100質量%であるポリエステルポリオールが好ましい。

【0064】

(多価カルボン酸 その他の成分)

本発明のポリエステルポリオール(A4)は、多価カルボン酸成分として前記オルトフタル酸及びその無水物を必須とするが、本発明の効果を損なわない範囲において、他の多価カルボン酸成分を共重合させてもよい。具体的には、脂肪族多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等を、不飽和結合含有多価カルボン酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等を、脂環族多価カルボン酸としては1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等を、芳香族多価カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の無水物或いはエステル形成性誘導体;p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の多塩基酸を単独で或いは二種以上の混合物で使用することができる。中でも、コハク酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、イソフタル酸が好ましい。

【0065】

多価アルコール成分及びその他の成分としては、前記のものを挙げるができる。

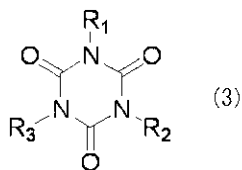
【0066】

[イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A5)]

本発明のポリエステルポリオール(A)は、下記一般式(3)で表されるイソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A5)を含むと更に好ましい。

【0067】

【化3】

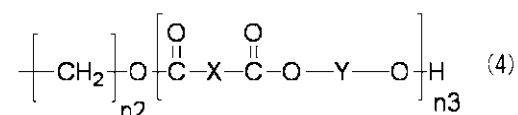


【0068】

(一般式(3)中、R<sub>1</sub>~R<sub>3</sub>は各々独立して、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n1</sub>-OH(但しn1は2~4の整数を表す)、又は一般式(4)

【0069】

【化4】



【0070】

(一般式(4)中、n2は2~4の整数を表し、n3は1~5の整数を表し、Xは1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基、及び2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、Yは炭素原子数2~6のアルキレン基を表す)で表される基を表す。但しR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも1つは前記一般式(4)で表される基である)

【0071】

10

20

30

40

50

前記一般式(3)において、 $-(CH_2)_{n_1}-$ で表されるアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状でもよい。 $n_1$ は、中でも2又は3が好ましく、2が最も好ましい。

## 【0072】

前記一般式(4)において、 $n_2$ は2~4の整数を表し、 $n_3$ は1~5の整数を表す。

Xは1,2-フェニレン基、1,2-ナフチレン基、2,3-ナフチレン基、2,3-アントラキノンジイル基、及び2,3-アントラセンジイル基から成る群から選ばれ、置換基を有していてもよいアリーレン基を表す。

## 【0073】

Xが置換基によって置換されている場合、1または複数の置換基で置換されていてもよく、該置換基は、X上の、遊離基とは異なる任意の炭素原子に結合している。該置換基としては、クロロ基、プロモ基、メチル基、エチル基、i-プロピル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基またはナフチル基等が挙げられる。

10

## 【0074】

Xの置換基は、中でもヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基、が好ましくヒドロキシル基、フェノキシ基、シアノ基、ニトロ基、フタルイミド基、フェニル基が最も好ましい。

## 【0075】

前記一般式(4)において、Yは、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ネオペンチレン基、1,5-ペンチレン基、3-メチル-1,5-ペンチレン基、1,6-ヘキシレン基、メチルペンチレン基、ジメチルブチレン基等の、炭素原子数2~6のアルキレン基を表す。Yは、中でも、プロピレン基、エチレン基が好ましくエチレン基が最も好ましい。

20

## 【0076】

前記一般式(3)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の少なくとも1つは前記一般式(4)で表される基である。中でも、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ 全てが前記一般式(4)で表される基であることが好ましい。

## 【0077】

また、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のいずれか1つが前記一般式(4)で表される基である化合物と、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ のいずれか2つが前記一般式(4)で表される基である化合物と、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の全てが前記一般式(4)で表される基である化合物の、いずれか2つ以上の化合物が混合物となってもよい。

30

## 【0078】

前記一般式(3)で表されるイソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A5)は、イソシアヌル環を有するトリオールと、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物と、多価アルコール成分とを必須成分として反応させて得る。

## 【0079】

イソシアヌル環を有するトリオールとしては、例えば、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸等のイソシアヌル酸のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

40

## 【0080】

また、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物としては、オルトフタル酸またはその無水物、ナフタレン2,3-ジカルボン酸またはその無水物、ナフタレン1,2-ジカルボン酸またはその無水物、アントラキノ2,3-ジカルボン酸またはその無水物、及び2,3-アントラセンカルボン酸またはその無水物等が挙げられる。これらの化合物は、芳香環の任意の炭素原子に置換基を有していても良い。

## 【0081】

該置換基としては、クロロ基、プロモ基、メチル基、エチル基、i-プロピル基、ヒド

50

ロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、N-エチルカルバモイル基、フェニル基またはナフチル基等が挙げられる。

【0082】

また、多価アルコール成分としては炭素原子数2～6のアルキレンジオールが挙げられる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール等のジオールを例示することができる。

【0083】

中でも、イソシアヌル環を有するトリオール化合物として1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、または1,3,5-トリス(2-ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸を使用し、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物としてオルトフタル酸無水物を使用し、多価アルコールとしてエチレングリコールを使用したイソシアヌル環を有するポリエステルポリオール化合物が、ガスバリア性や接着性に特に優れ好ましい。

【0084】

イソシアヌル環は高極性であり且つ3官能である。従って系全体を高極性化させることができ、且つ、架橋密度を高めることが可能である。このような観点からイソシアヌル環を接着剤樹脂全固形分に対し5質量%以上含有することが好ましい。

【0085】

イソシアヌル環を有する本発明の接着剤が、ガスバリア性とドライラミネート接着性とを担保できる理由としては次のように推定している。

【0086】

イソシアヌル環は高極性であり、且つ水素結合を形成しない。一般に接着性を高める手法として、水酸基、ウレタン結合、ウレイド結合、アミド結合などの高極性の官能基を配合させる方法が知られているが、これらの結合を有する樹脂は分子間水素結合を形成しやすく、ドライラミネート接着剤に良く使用される酢酸エチル、2-ブタノン溶剤への溶解性を損ねてしまうことがあるが、イソシアヌル環を有するポリエステル樹脂は該溶解性を損なわないので、容易に希釈可能である。

【0087】

また、イソシアヌル環は3官能であるため、イソシアヌル環を樹脂骨格の中心とし、且つその分岐鎖に特定の構造のポリエステル骨格を有するポリエステルポリオール化合物は高い架橋密度を得ることができる。架橋密度を高めることで、酸素等のガスが通過する隙間を減らすことができると推定される。このように、イソシアヌル環は分子間水素結合を形成せず高極性であり且つ高い架橋密度が得られるので、ガスバリア性とドライラミネート接着性とを担保できると推定している。

【0088】

なお本願においてイソシアヌル環の含有量は、本願の接着剤樹脂全固形分の質量に対して、前記一般式(3)における $R_1 \sim R_3$ を除いた残基( $C_3N_3O_3 = 126.05$ )がどのくらい含まれるかを、式(c)を用いて計算する。

【0089】

【数3】

$$\left\{ \frac{[(P1分子中に含まれるイソシアヌル環モル数) \times 126.05 / P1分子中の数平均分子量]}{\times Pの使用重量 / ガスバリア性接着剤用有機樹脂組成物固形分全重量} \right\} \times 100 \quad (c)$$

【0090】

P：イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A5)を表す。

【0091】



(接着剤用樹脂組成物有機全固形分の質量算出方法)

ガスバリア性接着剤用樹脂組成物の質量部から希釈溶剤質量、硬化剤に含まれる揮発成分質量、無機成分を除く質量を接着剤用有機樹脂全固形分の質量とする。

【0092】

イソシアヌル環を有するポリエステルポリオールは、公知のポリエステルの製造方法により得ることができる。具体的には、触媒共存下、反応温度200～220 で、生成する水を系外へ取り除きながら反応させる製造方法にて合成できる。

【0093】

具体的な一例を示すと、原材料として用いるイソシアヌル環を有するトリオールと、カルボン酸がオルト位に置換された芳香族多価カルボン酸またはその無水物と、多価アルコール成分を一括して仕込んだ後、攪拌混合しながら昇温し、脱水縮合反応させる。JIS-K0070に記載の酸価測定法にて1mg KOH/g以下、同じくJIS-K0070に記載の水酸基価測定方法にて得られる水酸基価Z mg KOH/gが下記式(d)の右辺の数値(mg KOH/g)の±5%以内に入るまで反応を継続することで目的とするポリエステルポリオールを得ることができる。

【0094】

【数4】

$$Z = 3 / \left( (\text{水酸化カリウムの分子量}) \times 1000 \times Mn \right) \quad (d)$$

【0095】

(式(d)中、Mnは所定の3官能ポリエステル樹脂の設定数平均分子量を表す。)

【0096】

或いは、各々の原料を多段階に分けて反応させてもよい。また、反応温度にて揮発してしまったジオール成分を追加しながら、水酸基価を±5%以内に入るように調製してもよい。

【0097】

反応に用いられる触媒としては、モノブチル酸化錫、ジブチル酸化錫等錫系触媒、テトラ-イソプロピル-チタネート、テトラ-ブチル-チタネート等のチタン系触媒、テトラ-ブチル-ジルコネート等のジルコニア系触媒等の酸触媒が挙げられる。エステル反応に対する活性が高い、テトラ-イソプロピル-チタネート、テトラ-ブチル-チタネート等の上記チタン系触媒と上記ジルコニア触媒を組み合わせ用いることが好ましい。前記触媒量は、使用する反応原料全質量に対して1～1000ppm用いられ、より好ましくは10～100ppmである。1ppmを下回ると触媒としての効果が得られにくく、1000ppmを上回ると後のウレタン化の反応を阻害する傾向がある。

【0098】

これらのポリエステルポリオール(A)の数平均分子量は450～5000であると接着能とガスバリア機能とのバランスに優れる程度の架橋密度が得られるため特に好ましい。より好ましくは数平均分子量が500～3000である。また硬化剤としては、後述のポリイソシアネートが最も好ましく、適度な反応時間を付与でき、接着強度とガスバリア機能に特に優れる。分子量が450より小さい場合、塗工時の接着剤の凝集力が小さくなりすぎ、ラミネート時にフィルムがズレたり、貼り合せたフィルムが浮き上がるといった不具合が起こり、逆に分子量が5000よりも高い場合、塗工時の粘度が高くなり過ぎて塗工が出来ないことや、粘着性が低い事よりラミネートができないといった不具合が発生する。また、数平均分子量は得られた水酸基価と設計上の水酸基の官能基数から計算により求めた。

【0099】

本発明で使用するポリエステルポリオール(A)は、ガラス転移温度が-30～80の範囲が好ましい。より好ましくは0～60である。更に好ましくは25～60である。ガラス転移温度が80よりも高すぎる場合、室温付近でのポリエステルポリオールの柔軟性が低くなることにより、基材への密着性が劣ることによって接着力が低下するお

10

20

30

40

50

それがある。一方 - 30 よりも低すぎる場合、常温付近でのポリエステルポリオール  
の分子運動が激しいことにより十分なガスバリア性が出ないおそれがある。

【0100】

更にポリエステルポリオール(A)をジイソシアネート化合物との反応によるウレタン  
伸長により数平均分子量1000~15000としたポリオールを接着剤として用いても  
良い。該ポリオールには一定以上の分子量成分とウレタン結合とが存在するために、優れ  
たガスバリア性を持つ上、初期凝集力に優れ、ラミネート時に使用する接着剤としてさら  
に優れる。

【0101】

(接着剤 硬化剤)

本発明で使用する硬化剤は、前記ポリエステルポリオール(A)の水酸基と反応しうる  
硬化剤であれば特に限定はなく、ポリイソシアネートやエポキシ化合物等の公知の硬化剤  
を使用できる。中でも、接着性や耐レトルト性の観点から、ポリイソシアネートを使用す  
ることが好ましい。

【0102】

ポリイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリ  
イソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、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、トルエンジイソシア  
ネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート  
、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソ  
シアネート或いはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネ  
ート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、メタキシリ  
レンアルコール、1,3-ビスヒドロキシエチルベンゼン、1,4-ビスヒドロキシエチ  
ルベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、エリスリ  
トール、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン  
、トリエタノールアミン、メタキシリレンジアミンなどの低分子活性水素化合物およびそ  
のアルキレンオキシド付加物、各種ポリエステル樹脂類、ポリエーテルポリオール類、ポ  
リアミド類の高分子活性水素化合物などと反応させて得られるアダクト体が挙げられる。

【0103】

イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであってもよい。イソシアネ  
ートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール  
、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノ  
ール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム  
、シクロヘキサノンオキシムなそのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール  
、ブタノールなどのアルコール類、エチレンクロロヒドリン、1,3-ジクロロ-2-プロ  
パノールなどのハロゲン置換アルコール類、t-ブタノール、t-ペンタノール、などの  
第3級アルコール類、 $\gamma$ -カプロラクタム、 $\epsilon$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、  
 $\epsilon$ -プロピロラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド  
類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレ  
ン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなど  
も挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネ  
ートブロック化剤とを公知慣用の適宜の方法より付加反応させて得られる。

【0104】

中でも、キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートの含芳香族イソシア  
ネート、水素化キシリレンジイソシアネートが好ましく、メタキシリレンジイソシアネ  
ート、メタ水素化キシリレンジイソシアネートが最も好ましい。

【0105】

本発明のポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート(B)との硬化塗膜のガ  
ラス転移温度が-30~80の範囲が好ましい。より好ましくは0~70である  
。更に好ましくは25~70である。ガラス転移温度が80よりも高い場合、室温

10

20

30

40

50

付近での硬化塗膜の柔軟性が低くなることにより、基材への密着性が劣ることで接着力が低下するおそれがある。一方、 $30^\circ\text{C}$  よりも低い場合、常温付近での硬化塗膜の分子運動が激しいことにより十分なガスバリア性が出ないおそれがある。

【0106】

中でも、硬化剤が芳香族環を有するポリイソシアネートであることが好ましく、前記メタキシレン骨格を含むポリイソシアネートであると、ウレタン基の水素結合だけでなく芳香環同士のπ-πスタッキングによってガスバリア性を向上させることができるという理由から好ましい。

【0107】

前記メタキシレン骨格を含むポリイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネートの3量体、アミンとの反応により合成されるビュレット体、アルコールと反応してなるアダクト体があるが、3量体、ビュレット体と比べ、ポリイソシアネートのドライラミネート接着剤に用いられる有機溶剤への溶解性が得られやすいという理由からアダクト体がより好ましい。アダクト体としては、上記の低分子活性水素化合物の中から適宜選択されるアルコールと反応してなるアダクト体を使用できるが、中でも、トリメチロールプロパン、グリセロール、トリエタノールアミン、メタキシレンジアミンのエチレンオキサイド付加物とのアダクト体が特に好ましい。

【0108】

前記ポリエステルポリオール(A)と前記ポリイソシアネート(B)硬化剤とは、ポリエステルポリオール(A)と硬化剤との割合がポリエステルポリオール(A)の水酸基と硬化剤の反応成分とが $1/0.5 \sim 1/10$ (当量比)となるように配合することが好ましく、より好ましくは $1/1 \sim 1/5$ である。該範囲を超えて硬化剤成分が過剰な場合、余剰な硬化剤成分が残留することで接着後に接着層からブリードアウトするおそれがあり、一方、硬化剤成分が不足の場合には接着強度不足のおそれがある。

【0109】

また、本発明で用いるポリエステルポリオール(A)の末端にカルボン酸が残存した場合には、エポキシ化合物も硬化剤としてポリイソシアネート(B)と併用しても差し支えない。エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

【0110】

エポキシ化合物を硬化剤として併用する場合には、硬化を促進する目的で汎用公知のエポキシ硬化促進剤を本発明の目的であるガスバリア性が損なわれない範囲で適宜添加してもよい。

【0111】

重合性炭素-二重結合の重合を促進する為の触媒として公知の重合触媒を使用することができる。重合触媒としては遷移金属錯体があげられる。遷移金属錯体は、重合性二重結合を酸化重合させる能力を備える化合物であれば特に限定しないが、種々の金属或いはその錯体を用いることができる。例えば、コバルト、マンガン、鉛、カルシウム、セリウム

10

20

30

40

50

、ジルコニウム、亜鉛、鉄、銅等の金属と、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、ステアリン酸、樹脂酸、トール油脂肪酸、桐油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸等との塩を用いることができる。遷移金属錯体はポリエステルポリオール(A)に対して0~10質量部が好ましく、より好ましくは0~3質量部である。

【0112】

前記硬化剤は、その種類に応じて選択された公知の硬化剤或いは促進剤を併用することもできる。例えば接着促進剤としては、加水分解性アルコキシシラン化合物等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤は、各種フィルム材料に対する接着剤を向上させる意味でも好ましい。

10

【0113】

(接着剤で生物由来成分)

本発明での接着剤の樹脂成分には非石油成分、特に植物由来成分がふくまれていると低VOC材料に加え、更に環境対応型材料となり好ましい。特にポリエステルポリオール(A)の合成用モノマーとして、多価アルコール成分として、エチレングリコール、グリセリン

、プロピレングリコール、ブチレングリコール等が、多価カルボン酸としてコハク酸は現在植物由来成分が工業用レベルで市販されている。これらのモノマーが用いられると、ガスバリア機能も高くとくに好ましい。

【0114】

(接着剤 その他の成分)

本発明の接着剤は、ガスバリア性を損なわない範囲で、各種の添加剤を配合してもよい。添加剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、アルミニウムフレーク、ガラスフレークなどの無機充填剤、安定剤(酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等)、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、フィラー、結晶核剤等が例示できる。

20

【0115】

(板状無機化合物)

本発明の接着剤用樹脂組成物では、板状無機化合物を含有させても良い。本発明に板状無機化合物が用いられる場合には、接着剤用樹脂組成物を硬化させてなる接着剤のラミネート強度とガスバリア性を向上させる効果を有する。

30

【0116】

板状無機化合物を併用した場合には形状が板状であることによりラミネート強度とバリア性が向上する特徴がある。板状無機化合物の層間の電荷はバリア性に直接大きく影響しないが、樹脂組成物に対する分散性が、イオン性無機化合物、或いは水に対して膨潤性無機化合物では大幅に劣り、添加量を増加させると樹脂組成物の増粘やチキソ性となることより塗工適性が課題となる。これに対して、無電荷(非イオン性)、或いは水に対して非膨潤性の場合には、添加量を増加させても、増粘やチキソ性となり難く塗工適性が確保できる。本発明で使用される板状無機化合物としては、例えば、板状無機化合物としては、例えば、含水ケイ酸塩(フィロケイ酸塩鉱物等)、カオリナイト-蛇紋族粘土鉱物(ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディッカイト、ナクライト等、アンチゴライト、クリソタイル等)、パイロフィライト-タルク族(パイロフィライト、タルク、ケロライ等)、スメクタイト族粘土鉱物(モンモリロナイト、パイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト等)、パーミキュライト族粘土鉱物(パーミキュライト等)、雲母又はマイカ族粘土鉱物(白雲母、金雲母等の雲母、マーガライト、テトラシリリックマイカ、テニオライト等)、緑泥石族(クッケアイト、スターアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト等)、ハイドロタルサイト、板状硫酸バリウム、ベーマイト、ポリリン酸アルミニウム等が挙げられる。これらの鉱物は天然粘土鉱物であっても合成粘土鉱物であってもよい。無機層状化合物は単独で又は二種以上組み合わせ使用される。

40

【0117】

50

また、本発明で用いられる板状無機化合物は、層間電化を持たない非イオン性であることが好ましい。

【0118】

このような本発明で使用される板状無機化合物としては、例えば、カオリナイト - 蛇紋族粘土鉱物（ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディッカイト、ナクライト等、アンチゴライト、クリソタイル等）、パイロフィライト - タルク族（パイロフィライト、タルク、ケロライ等）等を挙げるができる。

【0119】

また、本発明で用いられる板状無機化合物は、水に対して非膨潤性であることが好ましい。

10

【0120】

このような本発明で使用される板状無機化合物としては、例えば、カオリナイト - 蛇紋族粘土鉱物（ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディッカイト、ナクライト等、アンチゴライト、クリソタイル等）、パイロフィライト - タルク族（パイロフィライト、タルク、ケロライ等）、雲母又はマイカ族粘土鉱物（白雲母、金雲母等の雲母、マーガライト、テトラシリリックマイカ、テニオライト等）、緑泥石族（クッケアイト、スドーアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト等）、ハイドロタルサイト、板状硫酸バリウム等を挙げるができる。

【0121】

本発明での平均粒径とは、ある板状無機化合物の粒度分布を光散乱式測定装置で測定した場合の出現頻度が最も高い粒径を意味する。本発明で用いる板状無機化合物での平均粒径は特に限定はないが、好ましくは0.1 μm以上であり、更に好ましくは1 μm以上である。平均粒径が0.1 μm以下であると、長辺の長さが短いことにより、酸素分子の迂回経路が長くならずにガスバリア機能を向上させにくい問題がでる。平均粒径の大きい側は特に限定されない。ラミネートの方法により大きな板状無機化合物を含有することで塗工面にスジ等の欠陥が生じる場合は、好ましくは平均粒径100 μm以下、更に好ましくは20 μm以下の材料を用いると良い。

20

【0122】

本発明で使用される板状無機化合物のアスペクト比はガス成分分子の迷路効果によるバリア能の向上のためには高い方が好ましい。具体的には3以上が好ましく、更に好ましくは10以上、最も好ましくは40以上である。また板状無機化合物の含有率は任意であるが50質量部以下であることが好ましい。50質量部を超えるとラミネート操作がしにくくなったり、接着力が不十分になる可能性があるためである。無機化合物の含有率（配合粒のPWC）は下記式（e）により求めることができる。

30

【0123】

【数5】

配合物のPWC（%）＝無機化合物の含有量（固形分重量）／（ポリエステルポリオールの含有量（固形分重量）＋ポリイソシアネートの含有量（固形分重量）＋無機化合物の含有量（固形分重量））×100 (e)

40

【0124】

本発明で資料される無機化合物を接着剤樹脂組成物に分散させる方法としては公知の分散方法が利用できる。例えば、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントコンディショナー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノミル、ディスパーマツト、ナノミル、SCミル、ナノマイザー等を挙げることができ、更により好ましくは、高い剪断力を発生させることのできる機器として、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、パンパリーミキサー、プラネタリーミキサー、二本ロール、三本ロール等が上げられる。これらのうちの1つを単独で用いてもよく、2種類以上装置を組み合わせて用いてもよい。

【0125】

50

また、接着剤層の耐酸性を向上させる方法として公知の酸無水物を添加剤として併用することもできる。酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、コハク酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラプロムフタル酸無水物、テトラクロルフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノテトラカルボン酸無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタリンテトラカルボン酸 2 無水物、5 - (2, 5 - オキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、スチレン無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0126】

また、必要に応じて、更に酸素捕捉機能を有する化合物等を添加してもよい。酸素捕捉機能を有する化合物としては、例えば、ヒンダードフェノール類、ビタミンC、ビタミンE、有機燐化合物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物等が挙げられる。

10

【0127】

また、塗布直後の各種フィルム材料に対する粘着性を向上させるために、必要に応じてキシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂などの粘着付与剤を添加しても良い。これらを添加する場合には、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤の総量100質量部に対して0.01~5質量部の範囲が好ましい。

【0128】

また、重合性二重結合を反応させる方法として活性エネルギー線を使用することもできる。活性エネルギー線としては公知の技術が使用でき、電子線、紫外線、或いは線等の電離放射線等を照射して硬化させることができる。紫外線で硬化させる場合、高圧水銀灯、エキシマランプ、メタルハライドランプ等を備えた公知の紫外線照射装置を使用することができる。

20

【0129】

紫外線を照射して硬化させる場合には、必要に応じて、紫外線の照射によりラジカル等を発生する光(重合)開始剤をポリエステルポリオール(A)100質量部に対して0.1~20質量部程度添加することが好ましい。

【0130】

ラジカル発生型の光(重合)開始剤としては、ベンジル、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等の水素引き抜きタイプや、ベンゾインエチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチルフェニルケトン等の光開裂タイプが挙げられる。これらの中から単独或いは複数のものを組み合わせて使用することができる。

30

【0131】

(ハイソリッド型接着剤用樹脂組成物)

本発明の接着剤用樹脂組成物は、ポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート(B)の固形分の合計が、接着剤用樹脂組成物総質量中50質量%以上であるハイソリッド型であることに特徴を有する。

40

【0132】

接着剤用樹脂組成物総量に含まれる質量%は、有機溶剤の使用が抑えられ、環境負荷の低減にとっては、高ければ高いほど好ましいが、一般に80質量%を超えると、塗工において粘度が向上しすぎて、好ましくない。

また、剤用樹脂組成物総質量中50質量%以下であると、含まれる揮発成分の除去を行わねばならず、使用済みの有機溶剤が多量に発生し、環境負荷の低減の観点からは好ましくなく、またガスバリア性にも乏しい。

このため、好ましい範囲として、50~80質量%を挙げることができる。

【0133】

ここで、ポリエステルポリオール(A)とポリイソシアネート(B)の固形分の算出は

50

、前記した接着剤用有機樹脂組成物固形分の質量算出方法による。

【0134】

(ガスバリア機能)

本発明の接着剤用樹脂組成物は各種ガスに対するガスバリア機能を持つ。遮断できるガスの対象としては、酸素の他、不活性ガス、アルコール、香り成分が挙げられる。

(対象となる不活性ガス)

本発明多層フィルムが遮断することを対象としている不活性ガスとは、食品等に対して不活性であり一般的な化学変化を起こしにくいことより、食品周囲への酸素や水蒸気の接触を防ぐ等の機能により、食品の風味の維持、内容物の保持、酸化防止の役に立つガスのことである。具体的には、窒素、炭酸ガスの他、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンの希ガスが例示できる。中でも、窒素、アルゴン、炭酸ガスが不活性ガスとしては広く用いられる。

10

【0135】

(対象となるアルコール)

本発明の多層フィルムが遮断することを対象としているアルコールとは、少なくとも一箇所にアルキル鎖に対して水酸基が結合している構造を持つ、一般的にアルコール類に分類される材料類であれば特に制限がない。また、一価のアルコールでも多価のアルコールでも差し支えない。一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ネオペンチルグリコール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール等を例示できる。また、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチルプロパン等が例示できる。更には、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン等のアミノアルコール類の他、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のエーテル基含有のアルコール化合物等も用いることができる。

20

【0136】

また、アルコール化合物の状態としては、常温領域で気体から液体である材料が本発明の有効性が高く好適である。

【0137】

更に、本発明の多層フィルムは、香り成分の保香用バリア性多層フィルムとして用いることが可能である。本発明で対象とする香り成分は、食品やお茶等の嗜好品に含まれる香り、シャンプー、リンス、洗剤、柔軟剤、石鹸等の香り成分を含むサニタリー分野の製品中に含まれる香り、ペットフード、防虫剤、芳香剤、毛染め類、香水、農薬類、各種有機溶剤類等の香りや低分子成分の放出を妨げたい分野の軟包装材料に好適に用いることができる。

30

また、本発明の多層フィルムは、水蒸気バリア性を有することから、水蒸気バリア性多層フィルムとして用いることが可能である。

【0138】

(接着剤の形態)

本発明の接着剤は、溶剤型である必要がある。接着剤用の溶剤はポリエステルポリオール及び硬化剤の製造時に反応媒体として使用してもよい。更に塗装時に希釈剤として使用される。使用できる溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。これらのうち通常は酢酸エチルやメチルエチルケトンを使用するのが好ましい。

40

【0139】

本発明の接着剤は、ガスバリア性接着剤として、ポリマー、紙、金属などに対し、ガスバリア性を必要とする各種用途の接着剤として使用できる。

50

## 【0140】

以下具体的用途の1つとしてフィルムラミネート用接着剤について説明する。

## 【0141】

本発明の接着剤は、フィルムラミネート用接着剤として使用できる。ラミネートされた積層フィルムは、不ガスバリア性に優れるため、ガスバリア用積層フィルムとして使用できる。

## 【0142】

本発明で使用する積層用のフィルムは、特に限定はなく、所望の用途に応じた熱可塑性樹脂フィルムを適宜選択することができる。例えば食品包装用としては、PETフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリエチレンフィルム（LLDPE：低密度ポリエチレンフィルム、HDPE：高密度ポリエチレンフィルム）やポリプロピレンフィルム（CPP：無延伸ポリプロピレンフィルム、OPP：二軸延伸ポリプロピレンフィルム）等のポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム等が挙げられる。これらは延伸処理を施してあってもよい。延伸処理方法としては、押出成膜法等で樹脂を溶融押出してシート状にした後、同時二軸延伸或いは逐次二軸延伸を行うことが一般的である。また逐次二軸延伸の場合は、はじめに縦延伸処理を行い、次に横延伸を行うことが一般的である。具体的にはロール間の速度差を利用した縦延伸とテンターを用いた横延伸を組み合わせる方法が多く用いられる。但し、接着剤の両側にガスバリア性の高い透明蒸着フィルム等を使用した場合、接着剤成分のポリエステルポリオール（A2）の重合性二重結合の重合が阻害され、良好なバリア性が発現しない場合がある。従って、ガスバリア用積層フィルムの酸素バリア性としては少なくとも一種のラミネートフィルムの酸素透過率が $0.1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以上であることが好ましい。

## 【0143】

本発明の接着剤は、同種または異種の複数の樹脂フィルムを接着してなる積層フィルム用の接着剤として好ましく使用できる。樹脂フィルムは、目的に応じて適宜選択すればよいが、例えば包装材として使用する際は、最外層をPET、OPP、ポリアミドから選ばれた熱可塑性樹脂フィルムを使用し、最内層を無延伸ポリプロピレン（以下CPPと略す）、低密度ポリエチレンフィルム（以下LLDPEと略す）から選ばれる熱可塑性樹脂フィルムを使用した2層からなる複合フィルム、或いは、例えばPET、ポリアミド、OPPから選ばれた最外層を形成する熱可塑性樹脂フィルムと、OPP、PET、ポリアミドから選ばれた中間層を形成する熱可塑性樹脂フィルム、CPP、LLDPEから選ばれた最内層を形成する熱可塑性樹脂フィルムを使用した3層からなる複合フィルム、さらに、例えばOPP、PET、ポリアミドから選ばれた最外層を形成する熱可塑性樹脂フィルムと、PET、ナイロンから選ばれた第1中間層を形成する熱可塑性樹脂フィルムとPET、ポリアミドから選ばれた第2中間層を形成する熱可塑性樹脂フィルム、LLDPE、CPPから選ばれた最内層を形成する熱可塑性樹脂フィルムを使用した4層からなる複合フィルムは、ガスバリア用フィルムとして、食品包装材として好ましく使用できる。

## 【0144】

また、フィルム表面には、膜切れやはじきなどの欠陥のない接着層が形成されるように必要に応じて火炎処理やコロナ放電処理などの各種表面処理を施してもよい。

## 【0145】

前記熱可塑性樹脂フィルム的一方に本発明の接着剤を塗工後、もう一方の熱可塑性樹脂フィルムを重ねてラミネーションにより貼り合わせることで、本発明のガスバリア用積層フィルムが得られる。ラミネーション方法には、ドライラミネーション、ノンソルベントラミネーション、押しラミネーション等公知のラミネーションを用いることが可能である。

ドライラミネーション方法は、具体的には、基材フィルム的一方に本発明の接着剤をグラビアロール方式で塗工後、もう一方の基材フィルムを重ねてドライラミネーション（乾式積層法）により貼り合わせる。ラミネートロールの温度は室温～60程度が好ましい。



## 【0146】

また、本発明のガスバリア用積層フィルムは、作製後エージングを行うことが好ましい。エージング条件は、硬化剤としてポリイソシアネートを使用する場合であれば、室温～80で、12～240時間の間であり、この間に接着強度が生じる。

## 【0147】

本発明の接着剤は高いガスバリア性を有することを特徴としていることから、該接着剤により形成されるラミネートフィルムは、PVCコート層やポリビニルアルコール(PVA)コート層、エチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)フィルム層、メタキシリレンアジパミドフィルム層、アルミナやシリカなどを蒸着した無機蒸着フィルム層などの一般に使用されているガスバリア性材料を使用することなく非常に高いレベルのガスバリア性が発現する。

10

## 【0148】

本発明では、さらに高いバリア機能を付与するために、必要に応じてアルミニウム等の金属、或いはシリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層したフィルムや、ポリビニルアルコールや、エチレン・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等のガスバリア層を含有するバリア性フィルムを併用して、よりガスバリア機能を増しても良い。

## 【実施例】

## 【0149】

次に、本発明を、実施例及び比較例により具体的に説明する。例中断りのない限り、「部」「%」は質量基準である。

20

## 【0150】

(製造例1) ポリエステルポリオール(A): Gly(OPAEG)2MAの製造例

本ポリエステルは、ポリエステル(A1)、(A2)、(A3)、(A4)の構造を併せ持つ接着剤の主剤である。攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸1316.8部、エチレングリコール573.9部、グリセリン409.3部及びチタニウムテトライソプロポキシドを多価カルボン酸と多価アルコールとの合計量に対して100ppmに相当する量を仕込み、精留管上部温度が100を超えないように徐々に加熱して内温を220に保持した。酸価が1mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、水酸基価339.9mg KOH/gのポリエステルポリオールを得た。次いで温度を120まで下げ、これに無水マレイン酸421.8部を仕込み120を保持した。酸価が無水マレイン酸の仕込み量から計算した酸価の概ね半分になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量約520、水酸基価216.6mg KOH/g、酸価96.2mg KOH/gのポリエステルポリオールを得た。ポリエステルポリオール(A)1分子当たりの設計上の官能基の数 水酸基: 2個、カルボキシ基: 1個である。

30

## 【0151】

(製造例2) ポリエステルポリオール(A): THEI(OPAEG)3の製造例

本ポリエステルは、ポリエステル(A5)の構造を持つ接着剤の主剤である。

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸1136.5部、エチレングリコール495.3部、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート668.1部及びチタニウムテトライソプロポキシドを多価カルボン酸と多価アルコールとの合計量に対して100ppmに相当する量を仕込み、精留管上部温度が100を超えないように徐々に加熱して内温を220に保持した。酸価が1mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量約860、水酸基価195.4mg KOH/g、酸価0.9mg KOH/gのポリエステルポリオールを得た。ポリエステルポリオール(A)1分子当たりの設計上の官能基の数 水酸基: 3個、カルボキシ基: 0個である。

40

## 【0152】

(製造例3) ポリエステルポリオール(A): OPAEGの製造例

本ポリエステルは、ポリエステル(A4)の構造を持つ接着剤の主剤である。

50

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、無水フタル酸 148.1 部、植物成分由来のエチレングリコール 84.2 部及びチタニウムテトライソプロポキシド 0.03 部を仕込み、精留管上部温度が 100 を超えないように徐々に加熱して内温を 205 に保持した。酸価が 1 mg KOH / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量 600 の非晶性ポリエステルポリオールを得た。このポリエステルポリオールは水酸基価 190 mg KOH / g、酸価 1.0 mg KOH / g であった。またこのポリエステルポリオール 1 分子当たりの設計上の官能基の数水酸基：2 個、カルボキシ基：0 個である。

### 【0153】

(接着剤用硬化剤)

三井化学製「タケネート D-110N」(メタキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、不揮発分 75 質量%)と三井化学製「タケネート 500」(メタキシリレンジイソシアネート 100 質量%)を各々単独または併用して用いた。使用するポリエステルポリオール(A)に対して、これらの使用量(配合比)を表 1 に記した

### 【0154】

(実施例 1~5) ガスバリア用多層フィルム用のハイソリッド型接着剤

表 1 中の実施例 1~5 の配合比に従い、ポリエステルポリオール、硬化剤を混合し、溶剤型接着剤を得た。本接着剤は下記の塗工方法 1 の方法で塗工しラミネートを実施し本発明のガスバリア用積層フィルムを得た。尚、一部の接着剤に使用したマイカとはマイカ粉末「HM6040」(Heng Hao 社製、白雲母/非膨潤性、層間イオン性、板状、平均粒径 / 20 μm、アスペクト比 / 約 100)である。各実施例の不揮発成分含有率、及び各評価結果を表 1 に記した。

### 【0155】

(比較例 1)

溶剤型ラミネート用接着剤主剤であるディックドライ L X - 703 VL (DIC グラフィックス社製：ポリエステルポリオール、不揮発分 / 約 62%)と、溶剤型接着剤用硬化剤を表 2 の通りに混合して、溶剤型接着剤を得た。本接着剤は下記の塗工方法 1 の方法で塗工しラミネートを実施し、本発明に対する比較用フィルムを得た。

### 【0156】

(塗工、エージング方法)

前記溶剤型接着剤を、パーコーターを用いて、塗布量 5.0 g / m<sup>2</sup> (固形分)となるように厚さ 12 μm のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (東洋紡績 (株) 製「E-5102」) のコロナ処理面に塗布し、温度 70 に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥し、接着剤が塗布された PET フィルムの接着剤面と、塗布面を厚さ 70 μm の未延伸ポリプロピレン (CPP) フィルム (東レ (株) 製「ZK93KM」) のコロナ処理面をラミネートし、PET フィルム / 接着層 / CPP フィルムの層構成を有する複合フィルムを作成した。次いで、この複合フィルムを 40 / 3 日間のエージングを行い、接着剤の硬化を行って、本発明のハイソリッド型ガスバリア接着剤を用いた、ガスバリア用積層フィルムを得た。

### 【0157】

(評価方法)

(1) 接着強度

エージングが終了したガスバリア用積層フィルムを、塗工方向と平行に 15 mm 幅に切断し、PET フィルムと CPP フィルムとの間を、(株)オリエンテック製テンシロン万能試験機を用いて、雰囲気温度 25、剥離速度を 300 mm / 分に設定し、180 度剥離方法で剥離した際の引っ張り強度を接着強度とした。接着強度の単位は N / 15 mm とした。

### 【0158】

(2) 酸素透過率

エージングが終了したバリア用積層フィルムを、モコン社製酸素透過率測定装置 O X -

10

20

30

40

50

TRAN2/21MHを用いてJIS-K7126(等圧法)に準じ、23 90%RHの雰囲気下で測定した。なおRHとは、湿度を表す。なお、各実施例、比較例で用いたPETフィルムの本条件での測定値は $100\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。また、CPPフィルムでは本測定装置での測定レンジ $400\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ をオーバーし実質的にバリア機能を持たなかった。

【0159】

(3) 塗工粘度測定

各種実施例、比較例で作製した塗工ラミネート直前の接着剤液の粘度を、主剤、硬化剤を混合したのち直ちに、RICOSHA製ザーンカップ粘度計#3で測定を行った。粘度計で接着剤が完全に通過するまでの秒数が13~20秒の範囲に入れば塗工ラミネート適性を有する溶剤型接着剤であることを意味する。

10

【0160】

各実施例のフィルムで接着剤の配合、及び評価結果を表1に、比較例1の結果を表2に示した。

【0161】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
Gly(EGoPA)2MA	70	-	-	-	23
THEI(EGoPA)3	-	70	-	-	-
EGoPA600	-	-	70	23	-
マイカ(HM6040)	-	-	-	35	32
硬化剤(D-110N)	60	52	51	57	40
硬化剤(D500)	20	18	18	-	7
溶剤(酢酸エチル)	70	70	70	35	36
不揮発性分率(質量%)	61	60	55	54	60
酸素透過率(90%RH) ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )	18	20	22	9	8
ラミネート強度 (N/15mm)	8	7	5	6	7
ザーンカップ#3粘度 (秒)	19.2	17.5	16.0	14.1	13.7

20

30

【0162】

【表 2】

	比較例 1
LX-703VL	100
硬化剤 (D-110N)	9
溶剤 (酢酸エチル)	130
不揮発成分率 (質量%)	30
酸素透過率 (90%RH) (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)	90
ラミネート強度 (N/15mm)	8
ザーンカップ#3粘度 (秒)	14.0

10

## 【0163】

以上、実施例1～5では不揮発成分率が54質量%以上と高く、塗工ラミネート時に揮発する溶剤が少ない低VOC型の接着剤であることに加え、ドライラミネーターでの塗工適性に適した範囲のザーンカップ粘度を有した。加えて高い酸素バリア機能を持った上、ラミネート強度も十分に実用範囲であった。一方比較例で示した汎用接着剤を用いた場合には、塗工適性のある粘度範囲にするためには、不揮発成分を30質量%と低くする必要があった上、酸素透過率も高く、ガスバリア機能を有しなかった。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0164】

本発明の接着剤はラミネート時の低VOCを達成しつつ、強い接着力とガスバリア性を有するため、環境対応性に優れた食品包装材等に使用が可能なフィルムラミネート用接着剤としての利用が可能である。具体的な用途としては各種食品、飲料類の包装材料の他、各種の香りや酸素劣化成分を持つ食品やお茶類等の嗜好品、シャンプー、リンス、洗剤、柔軟剤、石鹼等の香り成分を含むサニタリー分野、ペットフード、防虫剤、芳香剤、毛染め類、香水、農薬類、各種有機溶剤類等の香りや低分子成分の放出を妨げたい分野の軟包装材料に好適に用いることができる。さらに、軟包装材料以外でも、酸素を中心としたガスバリア特性を付与したい材料に塗布、スプレー、浸せき、滴下等の手段によりガスバリア性を付与できる塗料として用いることもできる。例えば太陽電池用保護フィルム用の接着剤や表示素子用ガスバリア性基板の接着剤、建築材料用接着剤、工業材料用接着剤等、酸素等のガスバリア性を所望される用途であれば好適に使用できる。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 武田 博之  
千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 宮野 英和  
千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社 総合研究所内

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開2007-008999(JP,A)  
特開2008-045101(JP,A)  
特開2010-235767(JP,A)  
特開2004-035595(JP,A)  
特開2011-001484(JP,A)  
特開2003-321664(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09J 1/00 - 201/10