

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月27日(27.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/135514 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 175/06 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044775

(22) 国際出願日: 2023年12月14日(14.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-203108 2022年12月20日(20.12.2022) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寺村 美里 (TERAMURA Misato);
〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 原野 千翔(HARANO Chika); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通1番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 三原 崇(MIHARA Takashi); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通1番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 岡田 勝彦(OKADA Katsuhiko); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 渡邊 敏生(WATANABE Toshio); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 木村 竜二(KIMURA Ryoji); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 甲斐 英知(KAI

Hidetomo); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 宮脇 敦久(MIYAWAKI Atsuhisa); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 稲垣 翔(INAGAKI Sho); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大野 孝幸(ONO Takayuki); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: TWO-PART CURABLE ADHESIVE, MULTILAYER BODY AND PACKAGE

(54) 発明の名称: 2液硬化型接着剤、積層体、包装材

(57) Abstract: Provided are: a two-part curable adhesive which contains a polyol composition (X) containing a polyester polyol compound (A), and also contains a polyisocyanate composition (Y) containing a polyisocyanate compound (B), wherein the number-average molecular weight of the polyester polyol compound (A) is within the range of 500-20,000, and one or more compounds among the polyester polyol compound (A) and the polyisocyanate compound (B) are a reaction product of an aliphatic alcohol which has a quaternary carbon atom and a hydroxyl group having a valance of three or higher; a multilayer body; and a package.

(57) 要約: ポリエステルポリオール化合物(A)を含むポリオール組成物(X)と、ポリイソシアネート化合物(B)を含むポリイソシアネート組成物(Y)とを含む2液硬化型接着剤であって、前記ポリエステルポリオール化合物(A)の数平均分子量が500~20,000の範囲であり、前記ポリエステルポリオール化合物(A)又は前記ポリイソシアネート化合物(B)のいずれか又は両方が、第4級炭素原子を有し3個以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物である2液硬化型接着剤、積層体、包装材。



WO 2024/135514 A1

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 2液硬化型接着剤、積層体、包装材

技術分野

[0001] 本発明はラミネート用の2液硬化型接着剤に関し、生分解性を有し且つアルカリ処理液によるリサイクル可能な積層体、包装材に関する。

背景技術

[0002] 合成樹脂の多くは自然環境中で簡単には分解しないため、合成樹脂による自然環境の悪化が問題となっている。例えば、廃棄された合成樹脂は海洋中で太陽の紫外線や波によって壊れたり、削られて、最終的にはマイクロプラスチックとなって海洋中の動植物の環境を破壊して汚染している。このような合成樹脂の大量廃棄による地球環境悪化の社会課題に対し、リサイクル可能な材料、あるいはあらゆる環境下（海水、淡水、土壌、コンポスト等）で生分解性を有する樹脂を材料とした、サステナブルな製品群（包装材料、フィルム等）の需要が高まっている。

[0003] 従来一般的な包装材料は、アルミニウム箔などの金属箔あるいは金属蒸着フィルムとポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ポリエステル、ナイロンなどのプラスチックフィルムとを、ポリオール組成物とポリイソシアネート組成物からなるラミネート用の2液硬化型接着剤を用いて多層ラミネートされた積層体であることが多い（例えば特許文献1参照）。プラスチックフィルムのみならず、ポリオールやポリイソシアネートあるいはこれらの硬化物のいずれも合成樹脂であり、これら廃棄物中の合成樹脂を分別し再利用すること、あるいは自然環境中での分解性（生分解性）を付与する工夫は急務である。

[0004] 一方で現在、廃棄物中の合成樹脂を分別し再利用するか、それとも生分解性を期待して土壌に埋めるかどうかは、国や自治体により運用が異なっている。更に包装材料を使用する消費者は、使用した後の（廃棄する）ラミネートされた包装材料が、再利用可能かそれとも生分解性を有するのか、判断せず

に廃棄することも多い。従って、再利用可能で且つ生分解性を有するラミネートされた包装材料が、求められている。

[0005] 生分解性を示すポリオール組成物とポリイソシアネート組成物からなるラミネート用の2液硬化型接着剤として、例えば、分岐構造を有するジオール(a)を含む水酸基成分(A)、および炭素数が2~12の脂肪族ジカルボン酸(b)を含むカルボン酸成分(B)の反応生成物であり特定の数平均分子量を有するポリエステルポリオール(AB)と、ラクチド(C)と、環状モノマー(D)との重合体であるポリエステルポリオールを含有する接着剤が知られている(例えば特許文献2参照)。

[0006] プラスチック系複合廃棄物に混在する反応性接着剤でラミネート接着された積層フィルムを容易に単層フィルムに分離することが可能な積層フィルムの分離回収方法としては、例えば、使用する反応性接着剤に酸性基を有する化合物を含有させることが知られている(例えば特許文献3参照)

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2014-101422号公報
特許文献2：特開2022-166901号公報
特許文献3：WO2020/66652

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、包装材料用ラミネート接着剤としての十分な性能を有しつつ、生分解性、及び、アルカリ水溶液に浸漬させた際の脱離性に優れた、ラミネート用の2液硬化型接着剤、当該接着剤を用いて得られる生分解性を有し且つアルカリ処理液によるリサイクル可能な積層体、及び包装材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、特定のポリエステルポリオール化合物(A)を含むポリオ

ール組成物（X）と、ポリイソシアネート化合物（B）を含むポリイソシアネート組成物（Y）とを含む2液硬化型接着剤が、上記課題を解決することを見出した。

[0010] 即ち本発明は、 ポリエステルポリオール化合物（A）を含むポリオール組成物（X）と、ポリイソシアネート化合物（B）を含むポリイソシアネート組成物（Y）とを含む2液硬化型接着剤であって、前記ポリエステルポリオール化合物（A）の数平均分子量が500～20,000の範囲であり、前記ポリエステルポリオール化合物（A）又は前記ポリイソシアネート化合物（B）のいずれか又は両方が、第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物である2液硬化型接着剤を提供する。

[0011] また本発明は、第一の基材と、第二の基材と、前記第一の基材と前記第二の基材との間に配置された接着層とを含み、前記接着層が前記記載の2液硬化型接着剤の硬化塗膜である積層体を提供する。

[0012] また本発明は、前記記載の積層体を使用する包装材を提供する。

[0013] また本発明は、第一の基材と、第二の基材と、前記第一の基材と前記第二の基材との間に配置された接着層とを含み、前記接着層が前記記載の2液硬化型接着剤の硬化塗膜である積層体を、剥離液に浸漬し積層体を各層に分離する工程と、分離した各層を回収する工程とを有する、積層体のリサイクル方法を提供する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、包装材料用ラミネート接着剤としての十分な性能を有しつつ、生分解性、及び、アルカリ水溶液に浸漬させた際の脱離性に優れた、ラミネート用の2液硬化型接着剤の提供、及び、当該接着剤を用いて得られる生分解性を有し且つアルカリ処理液によるリサイクル可能な積層体の提供が可能となる。

発明を実施するための形態

[0015] <接着剤>

本発明の接着剤は、ポリエステルポリオール化合物（A）を含むポリオー

ル組成物（X）と、ポリイソシアネート化合物（B）を含むポリイソシアネート組成物（Y）とを含む2液硬化型接着剤であって、前記ポリエステルポリオール（A）の数平均分子量が500～20,000の範囲であり、前記ポリエステルポリオール化合物又は前記ポリイソシアネート化合物（B）のいずれか又は両方が第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物である2液硬化型接着剤である。以下本発明の接着剤について詳細に説明する。

[0016] （ポリオール組成物（X））

（ポリエステルポリオール化合物（A））

本発明の接着剤に用いられるポリオール組成物（X）は、ポリエステルポリオール化合物（A）を含む。

[0017] ポリエステルポリオール化合物（A）は、数平均分子量が500～20,000の範囲である。この範囲であることでコンポスト条件下での分解性に優れる。中でも2000～10000の範囲がなお好ましい。

なお本明細書における数平均分子量は下記条件のゲルパーミアエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される値である。

[0018] 測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8320GPC

カラム ; 東ソー株式会社製 TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

検出器 ; RI（示差屈折計）

データ処理 ; 東ソー株式会社製 マルチステーションGPC-8020model11

測定条件 ; カラム温度 40℃

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 0.35ml/分

標準 ; 単分散ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で0.2質量%のテトラヒドロフラン溶液を

マイクロフィルターでろ過したもの（100 μ l）

[0019] 本発明で使用するポリエステルポリオール化合物（A）としては、例えば以下のものが挙げられる。

プロピオラクトン、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトン、 β -メチル- σ -バレロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルとグリコール、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脂肪族多価アルコールを原料としこれらの反応物であるポリエステルポリオール（1）；

グリコール、ダイマージオール、又はビスフェノール等の2官能型ポリオールと、多価カルボン酸とを原料としこれらを反応させて得られるポリエステルポリオール（2）；

3官能又は4官能の脂肪族多価アルコールと、多価カルボン酸とを原料としこれらを反応させて得られるポリエステルポリオール（3）；

2官能型ポリオールと、前記3官能又は4官能の脂肪族多価アルコールと、多価カルボン酸とを原料としこれらを反応させて得られるポリエステルポリオール（4）；

ジメチロールプロピオン酸、ひまし油脂肪酸等のヒドロキシル酸の重合体である、ポリエステルポリオール（5）；

[0020] あるいは、これらポリエステルポリオール（1）～（5）の少なくとも一種とポリエーテルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオール；

ポリエステルポリオール（1）～（5）をイソシアネート化合物で高分子量化して得られるポリエステルポリウレタンポリオール；等が挙げられる。ポリエステルポリオール化合物（A）は1種でも複数を組み合わせて使用してもよい。

[0021] 前記ポリエステルポリオール化合物（A）の原料として使用する前記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール

ール、1, 2-ヘプタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、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、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のグリコール；

[0022] グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3官能又は4官能の多価脂肪族アルコール；

ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF等のビスフェノール；ダイマージオール；

前記グリコール、3官能又は4官能の脂肪族多価アルコール等の重合開始剤の存在下にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のアルキレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール；

ポリエーテルポリオールを更にイソシアネート化合物で高分子量化したポリエーテルウレタンポリオール；

ひまし油、脱水ひまし油、ひまし油の水素添加物であるヒマシ硬化油、ひまし油のアルキレンオキサイド5～50モル付加体等のひまし油系ポリオール等、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0023] 前記ポリエステルポリオール化合物(A)の原料として使用する前記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、無水フタル酸、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、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、ナフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット

酸、無水ピロメリット酸、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、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸等の芳香族多塩基酸；

ジメチルテレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等の芳香族多塩基酸のメチルエステル化物；

[0024] マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族多塩基酸；ダイマー酸（植物油系油脂を原料とするC18不飽和脂肪酸の二量化によって生成されたC36二塩基酸を主成分とし、一塩基酸、三塩基酸をも含有する液状脂肪酸）；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジエチル、セバシン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等の脂肪族多塩基酸のアルキルエステル化物；

[0025] 1, 1-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物、無水ハイミック酸、無水ヘット酸等の脂環族多塩基酸；等が挙げられ、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

[0026] 前記ポリオール、前記多価カルボン酸のうち、脂肪族ポリオールと脂肪族多価カルボン酸とを反応させたポリエステルポリオールは、より生分解性に優れることから好ましく使用できる。

脂肪族ポリオールとしては、中でも1, 2-アルカンジオールが好ましい。

1, 2-アルカンジオールとしては、前述の、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 2-ヘプタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール等が挙げられる。

[0027] 本発明においては、中でも、1, 2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、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、又は2-メチルプロパンジオールを使用することが好ましく、脂肪族多価カルボン酸としてはアジピン酸が好ましい。特にジエチレングリコールとアジピン酸、1, 2-プロパンジオールとアジピン酸、1, 2-ブタンジオールとアジピン酸、1, 2-ペンタンジオールとアジピン酸、の組み合わせは特に生分解性に優れる。

これら脂肪族ポリオールと脂肪族多価カルボン酸の使用量は、合計重量がポリエステルポリオール全重量に対し50～100重量%となるように使用することが好ましい。

[0028] 前記ポリエステルポリオール化合物(A)の水酸基価は、5～250mg KOH/gの範囲であることが好ましく、より好ましくは5～100mg KOH/g以上であり、さらに好ましくは5～50mg KOH/g以下である。また水酸基価はJIS-K0070に記載の方法にて測定することができる。

[0029] 本発明において、ポリオール組成物(X)は、前記ポリエステルポリオール化合物(A)以外の各種ポリオールを含んでいてもよい。

かかる各種ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリエーテル(ポリウレタン)ポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリヒドロキシアルカン、ひまし油又はそれらの混合物から選ばれるポリマーポリオール等を挙げることができる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物

を、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の低分量ポリオールを開始剤として重合して得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。ポリエーテルエステルポリオールとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸等の二塩基酸若しくはそれらのジアルキルエステル又はそれらの混合物と、上記ポリエーテルポリオールを反応させて得られるポリエーテルエステルポリオールが挙げられる。

[0030] ポリウレタンポリオールとしては、1分子中にウレタン結合を有するポリオールであり、例えば、数平均分子量200~20,000のポリエーテルポリオールと有機ポリイソシアネートとの反応物で、NCO/OHが1未満が好ましく、より好ましくは0.9以下のものを挙げる事ができる。有機ポリイソシアネートは後述のポリイソシアネート化合物、特にジイソシアネート化合物を使用することができる。

[0031] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,8-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールAの中から選ばれた1種又は2種以上のグリコールをジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、エチレンカーボネート、ホスゲン等との反応によって得られたものが挙げられる。

[0032] 本発明の接着剤が無溶剤型として用いられる場合は、ポリオール組成物(X)の粘度はノンソルベントラミネート法に適した範囲に調整される。一例として、30~80℃における粘度が100~5000mPas、より好ましくは100~3000mPasの範囲になるよう調整される。ポリオール組成物(X)の粘度は、ポリエステルポリオール化合物(A)の骨格や、後述する可塑剤等により調整することができる。ポリエステルポリオール化合

物（A）の骨格で調整する場合は、例えば、ポリプロピレングリコールや、脂肪族カルボン酸とポリオールとの反応により得られるポリエステルポリオールを用いることにより粘度を低下させることができる。あるいは、芳香族カルボン酸とポリオールとの反応により得られるポリエステルポリオールを用いることにより粘度を高くすることができる。

[0033] 本発明の接着剤が溶剤型として用いられる場合は、ポリオール組成物（X）の粘度は溶剤で希釈することにより塗工に適した粘度に調整される。

[0034] 本発明で使用するポリエステルポリオール化合物（A）が、第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物である場合、第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、ペンタエリトリールの3官能又は4官能の多価アルコール等が挙げられる。

[0035] 第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物であるポリエステルポリオール化合物（A）の具体的な例としては、例えば、

- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールとアジピン酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物

- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールとアジピン酸とイソフタル酸の反応生成物であるポリエステルポリオール化合物

- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールとアジピン酸とイソフタル酸と無水トリメリット酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物

- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールとアジピン酸とイソフタル酸と無水ピロメリット酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物

- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールとアジピン酸とイソフタル酸と無水フタル酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物

- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールとアジピン酸とイソフタル酸と無コハク酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンと1,2プロパンジオールとアジピン酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸の反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸と無水トリメリット酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸と無水ピロメリット酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸と無水フタル酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸と無水コハク酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールと1,2プロパンジオールとアジピン酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸と無水トリメリット酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸と無水ピロメリット酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物
- ・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールと1,2プロパンジオールと

アジピン酸とイソフタル酸と無水フタル酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物

・トリメチロールプロパンとジエチレングリコールと1,2プロパンジオールとアジピン酸とイソフタル酸と無水コハク酸との反応生成物であるポリエステルポリオール化合物

等が挙げられる。

[0036] また前記ポリエステルポリオール化合物（A）は、酸変性されていることが好ましく、より優れた生分解性を示す。酸変性されたポリエステルポリオール化合物（A）とは具体的には、ポリオール分子中に酸性基を有するポリオールであり、酸性基としては、カルボキシル基、リン酸基等が挙げられるが、なかでも製造の容易さの点でカルボキシル基が好ましい。

酸変性されたポリエステルポリオール化合物（A）の製造方法としては、特に限定はないが、各種ポリオールの水酸基に酸無水基含有化合物を付加してカルボキシル基を導入する方法が好ましく用いられる。各種ポリオールに付加させる酸無水基含有化合物としては、無水トリメリット酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられるが、なかでも無水トリメリット酸の使用が好ましい。

また、水酸基とカルボキシル基の両方を有するように組成を調整することによっても製造できる。

[0037] ポリエステルポリオール化合物（A）の酸価は特に限定はないが、5～50mg KOH/g、好ましくは10～30mg KOH/gであることが好ましい。酸価がこの範囲内であれば生分解性がより向上する。酸価はJIS-K0070に記載の方法にて測定することができる。

[0038] 前記第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物であるポリエステルポリオール化合物（A）以外に、ポリエステルポリオール化合物（A）の具体的態様として好ましいものとしては、例えば、ジエチレングリコールとアジピン酸とフタル酸とを反応原料とするポリ

エステルポリオール（A）、等が挙げられる。

[0039]（ポリイソシアネート組成物（Y））

ポリイソシアネート組成物（Y）は、複数のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（B）を含む。ポリイソシアネート化合物（B）としては特に限定されず、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、及びこれらジイソシアネートのビュレット体、ヌレート体、アダクト体、アロファネート体、カルボジイミド変性体、ポリメリック体、ウレトジオン変性体、これらポリイソシアネートとポリオールを反応させたウレタンプレポリマー等が挙げられ、これらを単独でまたは複数組み合わせる使用することができる。

[0040] 芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、2, 2'-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、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI、あるいはクルードMDIとも称される）、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、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'-トリレンジイソシアネート、2, 4, 6-トリレンジイソシアネートトルエン、1, 3, 5-トリレンジイソシアネートベンゼン、ジアニ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レンジイソシアネート等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0041] 芳香脂肪族ジイソシアネートとは、分子中に1つ以上の芳香環を有する脂肪族イソシアネートを意味し、m-又はp-キシリレンジイソシアネート（別名：XD I）、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（別名：TMXD I）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0042] 脂肪族ジ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（別名：H

D1)、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が、これらに限定されない。

[0043] 脂環族ジイソシアネートとしては、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(別名:IPDI)、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が、これらに限定されない。

[0044] ウレタンプレポリマーの合成に用いるポリオールとしては、ポリオール組成物(X)として例示したものと同様のものを用いることができる。接着剤の低粘度化を図りつつ、接着強度を高めることができることから、ポリアルキレングリコール又はポリエステルポリオールの少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0045] ポリアルキレングリコールとしては、数平均分子量が200~6,000の範囲にあるものが好ましい。ポリエステルポリオールは、ポリアルキレングリコールと炭素原子数2~30の脂肪族多価カルボン酸とを反応させて得られるものが好ましい。また、ポリエステルポリオールはその原料アルコール成分として、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官能以上のアルコールを該ポリオール成分中10質量%以下となる割合で用いてもよい。

[0046] 軟包装基材用としては芳香族ポリイソシアネートと数平均分子量200~6,000の範囲にあるポリアルキレングリコールとを反応させて得られるポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートと数平均分子量200~3

、000の範囲にあるポリエステルポリオールとを反応させて得られるポリイソシアネートが硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から好ましい。滴定法（ジ-n-ブチルアミン使用）によるイソシアネート含有率が5～20質量%のものが適正な樹脂粘度となって塗工性に優れる点から好ましい。

[0047] 一方、硬質基材用では芳香族ポリイソシアネートと数平均分子量200～3,000の範囲にあるポリエステルポリオールとを反応させて得られるポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートと、数平均分子量200～3,000の範囲にあるポリエステルポリオールと、数平均分子量200～6,000の範囲にあるポリアルキレングリコールの混合物とを反応させて得られるポリイソシアネートが接着強度に優れる点から好ましい。定法（ジ-n-ブチルアミン使用）によるイソシアネート含有率が5～20質量%のものが、やはり適正な樹脂粘度となって塗工性に優れる点から好ましい。

[0048] ポリイソシアネート化合物（B）がウレタンプレポリマーである場合、反応に供されるイソシアネート基と水酸基との当量比 $[NCO] / [OH]$ は1.2～10.0の範囲であることが、接着剤の粘度が適正範囲となって塗工性が良好となる点から好ましい。

[0049] 本発明の接着剤が無溶剤型である場合、ポリイソシアネート組成物（Y）の粘度はノンソルベントラミネート法に適した範囲に調整される。一例として、30～80℃における粘度が500～5000 mPa s、より好ましくは500～3000 mPa sの範囲になるよう調整される。ポリイソシアネート組成物（Y）の粘度は、一例としてウレタンプレポリマーの配合量や、低分子量のイソシアネート化合物の配合量により調整することができる。

[0050] 本発明の接着剤が溶剤型として用いられる場合は、ポリイソシアネート組成物（Y）の粘度は溶剤で希釈することにより塗工に適した粘度に調整される。

[0051] 本発明で使用するポリイソシアネート化合物（B）が、第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物である場合、第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールとしては

、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールブタン、ペンタエリトリール等が挙げられる。

[0052] 第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物であるポリイソシアネート化合物（B）の具体的な例としては、例えば、

（1）トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物であるポリイソシアネート化合物

（2）トリメチロールプロパンとトルエンジイソシアネートとの反応生成物であるポリイソシアネート化合物

（3）トリメチロールプロパンとイソホロンジイソシアネートとの反応生成物であるポリイソシアネート化合物

（4）トリメチロールプロパンとキシリレンジイソシアネートとの反応生成物であるポリイソシアネート化合物

等が挙げられる。

[0053] 本発明においては、前記ポリエステルポリオール化合物（A）又は前記ポリイソシアネート化合物（B）のいずれか又は両方が第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物であることが必須であるが、中でも、前記ポリイソシアネート化合物（B）が第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物であることが、より良好な生分解性を得ることができるため好ましい。

[0054] （芳香族環及び／または脂肪族環）

本発明においては、本発明の2液硬化型接着剤が良好な接着性能を発現するために、接着剤の成分であるポリオール組成物（X）及び／又はポリイソシアネート組成物（Y）が芳香族環及び／または脂肪族環を含むことが好ましい。これら芳香族環及び／または脂肪族環を接着組成物中に導入する方法としては、例えばポリエステルポリオール化合物（A）の原料である前記ポリオールや前記多価カルボン酸として芳香族環及び／または脂肪族環を有する前記ポリオールや前記多価カルボン酸を使用する方法が挙げられる。また

、ポリエステルポリオール化合物（A）がポリエステルポリウレタンポリオールである場合には、ウレタン化反応に使用するポリイソシアネートとして、芳香族環及び／または脂肪族環を有するポリイソシアネートを使用してもよく、特に限定はない。

また、ポリイソシアネート化合物（B）として、芳香族環及び／または脂肪族環を有するポリイソシアネートを使用することもできる。

[0055] 一方で、前記芳香族環及び／または脂肪族環の含有量が高くなりすぎると、生分解性やアルカリ水溶液に浸漬させた際の脱離性に劣る傾向にある。従って本発明において、より好ましい前記芳香族環及び／または脂肪族環の含有量は、本発明の接着剤全質量に対して、 $0.63 \sim 2.8 \text{ meq/g}$ 含有することが好ましく、 $0.65 \sim 2.0 \text{ meq/g}$ 含有することが最も好ましい。なお本発明において、前記芳香族環及び／または脂肪族環の含有量は、次式で求められる。

[0056] 接着剤全質量中の芳香族環、脂肪族環含有量（ meq/g ）＝

$$\frac{(\text{芳香族環 (eq)} + \text{脂肪族環 (eq)})}{(\text{ポリオール組成物 (X) 重量 (固形分) (g)} + \text{ポリイソシアネート組成物 (Y) 重量 (固形分) (g)})} \times 1000$$

[0057] (ウレタン結合濃度)

本発明においては、コンポスト条件下での生分解性やアルカリ水溶液に浸漬させた際の脱離性の観点から本発明の接着剤全質量（固形分）に対するウレタン結合濃度とウレア結合濃度の合計が $0.1 \sim 2.0 \text{ meq/g}$ であることが好ましい。ウレタン結合濃度とウレア結合濃度の合計は中でも $0.2 \sim 1.0 \text{ meq/g}$ であることがなお好ましい。

なおウレタン結合濃度とウレア結合濃度は、次式により算出される値である。式中OHは水酸基、NCOはイソシアネート基を表す。

[0058] 接着剤全質量中のウレタン結合濃度（ meq/g ）＝

$$\frac{\text{OH (eq)}}{[\text{ポリオール組成物 (X) 重量 (固形分) (g)} + \text{ポリイソシアネート組成物 (Y) 重量 (固形分) (g)}]} \times 1000$$

[0059] 接着剤全質量中のウレア結合濃度 (meq/g) =

$$\left(\left[\text{NCO (eq)} - \text{OH (eq)} \right] / 2 \right) / \left[\text{ポリオール組成物 (X) 重量 (固形分) (g)} + \text{ポリイソシアネート組成物 (Y) 重量 (固形分) (g)} \right] \times 1000$$

[0060] $\text{OH (eq)} = \left(\text{ポリオール水酸基価 (固形分)} / 56.1 \right) \times \left(\text{ポリオール組成物 (X) 重量 (固形分)} / 1000 \right)$

[0061] $\text{NCO (eq)} = \left(\text{NCO\% (固形分)} / 4202 \right) \times \left(\text{ポリイソシアネート組成物 (Y) 重量 (固形分)} \right)$

[0062] (接着剤全質量中の第4級炭素原子と3価以上の水酸基を有する脂肪族多価アルコール量)

本発明においては、接着剤全質量中の第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの含有量が高くなると生分解性が高まる傾向にあり好ましい。「接着剤全質量中の第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコール量 (mmol/g)」として、次式により算出された値であり、本発明の接着剤全質量に対して、0.05~1.0mmol/g含有することが好ましく、0.1~0.5mmol/g含有することが最も好ましい。

[0063] 接着剤全質量中の第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコール量 (mmol/g) =

第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコール量 (mol) / [ポリオール組成物 (X) 重量 (固形分) (g) + ポリイソシアネート組成物 (Y) 重量 (固形分) (g)] × 1000

[0064] 本発明においては、本発明の接着剤全質量中の前記芳香族環及び／または脂肪族環の含有量や、前記ウレタン結合濃度、前記第4級炭素原子を有し3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコール量のバランスをとることが好ましい。

[0065] (接着剤のその他の成分 (D))

本発明の接着剤は、上述の成分以外の成分を含んでいてもよい。その他の

成分（D）は、ポリオール組成物（X）またはポリイソシアネート組成物（Y）のいずれかまたは両方に含まれていてもよいし、これらとは別に調整しておき、接着剤の塗工直前にポリオール組成物（X）、ポリイソシアネート組成物（Y）とともに混合して用いてもよい。以下、各成分について説明する。

[0066]（ヒドロキシ酸の脱水縮合物（C））

本発明の接着剤は、ヒドロキシ基とカルボキシル基を持つ分子（ヒドロキシカルボン酸）の分子内脱水縮合により生成する化合物を含有することができる。当該化合物としては、ラクトン、ラクチド等が挙げられる。中でも良好な生分解性を付与できることから、ラクチドの使用が好ましい。

ラクトンとしては、例えば ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等の如き環状ラクトン化合物がある。

ラクチドは、2分子のヒドロキシ酸においてそれぞれのヒドロキシ基とカルボキシル基が脱水縮合した分子内にエステル結合を2個有する環状化合物である。具体的には例えば、グリコリド、3,6-ジメチル-1,4-ジオキサソ-2,5-ジオン（2-ヒドロキシプロピオン酸（乳酸）由来）、1,6-ジオキサシクロデカン-2,7-ジオン（4-ヒドロキシブタン酸由来）等が挙げられる。これらの中でも、いわゆる乳酸由来のラクチドは光学活性物質である場合もあり、L-ラクチド、D-ラクチド、*meso*-ラクチドがある。これらの中でも、L-ラクチド、*meso*-ラクチドは、入手がしやすいだけでなく、植物由来原料であるため、生分解性だけでなく、バイオマス度を高くすることができるために好ましい。乳酸骨格を有するポリエステルは、土壌中において微生物から分泌される酵素により分解されるため、環境への負荷が小さいものとすることができる。

[0067] ヒドロキシ酸の脱水縮合物（C）は、本発明の接着剤固形分全量に対して1～10質量%含有することが好ましく、この範囲において生分解性の発現が達成できる。より好ましくは2～5質量%である。ラクチドの添加量が多

すぎると接着性能の低下を招き好ましくない。

またヒドロキシ酸の脱水縮合物（C）は、前記ポリオール組成物（X）又は前記ポリイソシアネート組成物（Y）のいずれか一方に含有していても、あるいは両方に含有していても構わないが、保存安定性の点からポリオール組成物に含有していることが好ましい。

[0068] （触媒）

本発明の接着剤は、触媒として、金属系触媒、アミン系触媒、脂肪族環状アミド化合物等を含有することができる。

[0069] 金属系触媒としては、金属錯体系、無機金属系、有機金属系の触媒が挙げられる。金属錯体系の触媒としては、Fe（鉄）、Mn（マンガン）、Cu（銅）、Zr（ジルコニウム）、Th（トリウム）、Ti（チタン）、Al（アルミニウム）、Co（コバルト）からなる群より選ばれる金属のアセチルアセトナート塩、例えば鉄アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、銅アセチルアセトネート、ジルコニアアセチルアセトネート等が例示される。

[0070] 無機金属系の触媒としては、Sn、Fe、Mn、Cu、Zr、Th、Ti、Al、Co等から選ばれるものが挙げられる。

[0071] 有機金属系触媒としては、オクチル酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジクロライド等の有機錫化合物、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル等の有機ニッケル化合物、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト等の有機コバルト化合物、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等の有機ビスマス化合物、テトライソプロピルオキシチタネート、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド、脂肪族ジケトン、芳香族ジケトン、炭素原子数2～10のアルコールの少なくとも1種をリガンドとする

チタンキレート錯体等のチタン系化合物等が挙げられる。

[0072] アミン系触媒としては、トリエチレンジアミン、2-メチルトリエチレンジアミン、キヌクリジン、2-メチルキヌクリジン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエレントリアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチル- (3-アミノプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N' - テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス (2-ジメチルアミノエチル) エーテル、ジメチルエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N-ジメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N-ジメチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) プロパンジアミン、ビス (ジメチルアミノプロピル) アミン、ビス (ジメチルアミノプロピル) イソプロパノールアミン、3-キヌクリジノール、N, N, N', N' - テトラメチルグアニジン、1, 3, 5-トリス (N, N-ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7、N-メチル-N' - (2-ジメチルアミノエチル) ピペラジン、N, N' - ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール、N, N-ジメチルヘキサノールアミン、N-メチル-N' - (2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1- (2-ヒドロキシエチル) イミダゾール、1- (2-ヒドロキシプロピル) イミダゾール、1- (2-ヒドロキシエチル) - 2-メチルイミダゾール、1- (2-ヒドロキシプロピル) - 2-メチルイミダゾール等が挙げられる。

[0073] 脂肪族環状アミド化合物としては、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントールラクタム、 η -カプリルラクタム、 β -プロピオラクタム等が挙げられる。これらの中でも ϵ -カプロラクタムが硬化促進によ

り効果的である。

[0074] (酸無水物)

本発明の接着剤は、酸無水物として、環状脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、不飽和カルボン酸無水物等を含むことができ、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。より具体的には、例えば、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、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物、ポリ(フェニルヘキサデカン二酸)無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルハイミック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、ヘット酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1-メチル-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

[0075] また、酸無水物として上述した化合物をグリコールで変性したものを用いてもよい。変性に用いることができるグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポチテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール類等が挙げられる。更には、これらのうちの2種類以上のグリコール及び／又はポリエーテルグリコールの共重合ポリエーテルグリコールを用いることもできる。

[0076] (カップリング剤)

本発明の接着剤は、カップリング剤として、シランカップリング剤、チタ

ネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等を含有することができる。

[0077] シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、 N -フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン； β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン；ビニルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0078] チタネート系カップリング剤としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ- n -ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンラクテート、テトラオクチレングリコールチタネート、チタンラクテート、テトラステアロキシチタン等が挙げられる。

[0079] アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

[0080] (顔料)

本発明の接着剤は、顔料としては特に制限はなく、塗料原料便覧1970年度版(日本塗料工業会編)に記載されている体質顔料、白顔料、黒顔料、灰色顔料、赤色顔料、茶色顔料、緑色顔料、青顔料、金属粉顔料、発光顔料、真珠色顔料等の有機顔料や無機顔料、さらにはプラスチック顔料等を含有することができる。

[0081] 体質顔料としては、例えば、沈降性硫酸バリウム、ご粉、沈降炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、寒水石、アルミナ白、シリカ、含水微粉シリカ(

ホワイトカーボン)、超微粉無水シリカ(アエロジル)、珪砂(シリカサンド)、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、ベントナイト、クレイ、カオリン、黄土などが挙げられる。

[0082] 有機顔料の具体例としては、ベンチジンエロー、ハンザエロー、レーキッド4 R等の、各種の不溶性アゾ顔料；レーキッドC、カーミン6 B、ボルドー10等の溶性アゾ顔料；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の各種(銅)フタロシアニン系顔料；ローダミンレーキ、メチルバイオレットレーキ等の各種の塩素性染め付けレーキ；キノリンレーキ、ファストスカイブルー等の各種の媒染染料系顔料；アンスラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料等の各種の建染染料系顔料；シンカシアレッドB等の各種のキナクリドン系顔料；デオキサジンバイオレット等の各種のデオキサジン系顔料；クロモフタル等の各種の縮合アゾ顔料；アニリンブラックなどが挙げられる。

[0083] 無機顔料としては、黄鉛、ジंकクロメート、モリブデートオレンジ等の如き、各種のクロム酸塩；紺青等の各種のフェロシアン化合物；酸化チタン、亜鉛華、マピコエロー、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロームグリーン、酸化ジルコニウム等の各種の金属酸化物；カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化水銀等の各種の硫化物ないしはセレン化物；硫酸バリウム、硫酸鉛等の各種の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、群青等の各種のケイ酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の各種の炭酸塩；コバルトバイオレット、マンガン紫等の各種の燐酸塩；アルミニウム粉、金粉、銀粉、銅粉、ブロンズ粉、真鍮粉等の各種の金属粉末顔料；これら金属のフレーク顔料、マイカ・フレーク顔料；金属酸化物を被覆した形のマイカ・フレーク顔料、雲母状酸化鉄顔料等のメタリック顔料やパール顔料；黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。

[0084] プラスチック顔料としては、例えば、DIC(株)製「グランドールPP-1000」、「PP-2000S」等が挙げられる。

[0085] 用いる顔料については目的に応じて適宜選択すればよいが、例えば耐久性

、対候性、意匠性に優れることから白色顔料としては酸化チタン、亜鉛華等の無機酸化物を用いることが好ましく、黒色顔料としてはカーボンブラックを用いることが好ましい。

[0086] 顔料の配合量は、一例としてポリオール組成物（X）とポリイソシアネート組成物（Y）の固形分総量100質量部に対して1～400質量部であり、接着性、耐ブロッキング性をより良好なものとするため10～300質量部とすることがより好ましい。

[0087] （可塑剤）

本発明の接着剤は、可塑剤として、例えば、フタル酸系可塑剤、脂肪酸系可塑剤、芳香族ポリカルボン酸系可塑剤、リン酸系可塑剤、ポリオール系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、カーボネート系可塑剤等を含むことができる。

[0088] フタル酸系可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジステアリルフタレート、ジフェニルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレートなどのフタル酸エステル系可塑剤、例えば、ジ（2-エチルヘキシル）テトラヒドロフタレート、ジ-n-オクチルテトラヒドロフタレート、ジイソデシルテトラヒドロフタレートなどのテトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤が挙げられる。

[0089] 脂肪酸系可塑剤としては、例えば、ジ-n-ブチルアジペート、ジ（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジ（C6-C10アルキル）アジペート、ジブチルジグリコール

アジペートなどのアジピン酸系可塑剤、例えば、ジ-*n*-ヘキシルアゼレート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジイソオクチルアゼレートなどのアゼライン酸系可塑剤、例えば、ジ-*n*-ブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジイソノニルセバケートなどのセバシン酸系可塑剤、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジ-*n*-ブチルマレート、ジ-(2-エチルヘキシル)マレートなどのマレイン酸系可塑剤、例えば、ジ-*n*-ブチルフマレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フマレートなどのフマル酸系可塑剤、例えば、モノメチルイタコネート、モノブチルイタコネート、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジ-(2-エチルヘキシル)イタコネートなどのイタコン酸系可塑剤、例えば、*n*-ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレートなどのステアリン酸系可塑剤、例えば、ブチルオレート、グリセリルモノオレート、ジエチレングリコールモノオレートなどのオレイン酸系可塑剤、例えば、トリエチルシトレート、トリー-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、アセチルトリー-(2-エチルヘキシル)シトレートなどのクエン酸系可塑剤、例えば、メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレートなどのリシノール酸系可塑剤、および、ジエチレングリコールモノラウレート、ジエチレングリコールジペラルゴネート、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルなどのその他の脂肪酸系可塑剤などが挙げられる。

[0090] 芳香族ポリカルボン酸系可塑剤としては、例えば、トリー-*n*-ヘキシルトリメリテート、トリー-(2-エチルヘキシル)トリメリテート、トリー-*n*-オクチルトリメリテート、トリーイソオクチルトリメリテート、トリーイソノニルトリメリテート、トリーデシルトリメリテート、トリーソデシルトリメリテートなどのトリメリット酸系可塑剤、例えば、テトラ-(2-エチルヘキシル)ピロメリテート、テトラ-*n*-オクチルピロメリテートなどのピロメリット酸系可塑剤などが挙げられる。

- [0091] リン酸系可塑剤としては、例えば、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリー（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェートなどが挙げられる。
- [0092] ポリオール系可塑剤としては、例えば、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ（2-エチルブチレート）、トリエチレングリコールジ（2-エチルヘキソエート）、ジブチルメチレンビスチオグリコレートなどのグリコール系可塑剤、例えば、グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリブチレートなどのグリセリン系可塑剤などが挙げられる。
- [0093] エポキシ系可塑剤としては、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸デシルなどが挙げられる。
- [0094] ポリエステル系可塑剤としては、例えば、アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステルなどが挙げられる。
- [0095] カーボネート系可塑剤としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどが挙げられる。
- [0096] また、可塑剤としては、その他に、部分水添ターフェニル、接着性可塑剤、さらには、ジアリルフタレート、アクリル系モノマーやオリゴマーなどの重合性可塑剤などが挙げられる。これら可塑剤は、単独または2種以上併用することができる。

[0097] (接着剤の形態)

本発明の接着剤は、溶剤型又は無溶剤型のいずれの形態であってもよい。本発明でいう「溶剤型」の接着剤とは、接着剤を基材に塗工した後に、オープン等で加熱して塗膜中の有機溶剤を揮発させた後に他の基材と貼り合せる方法、いわゆるドライラミネート法に用いられる形態をいう。ポリオール組成物(X)、ポリイソシアネート組成物(Y)のいずれか一方、もしくは両方が、本発明で使用するポリオール組成物(X)の構成成分、ポリイソシアネート組成物(Y)の構成成分を溶解(希釈)することが可能な有機溶剤を含む。

[0098] 有機溶剤としては、例えば酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸ジメチル、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。

[0099] 本明細書において「無溶剤型」の接着剤とは、ポリオール組成物(X)及びポリイソシアネート組成物(Y)が上述したような溶解性の高い有機溶剤、特に酢酸エチル又はメチルエチルケトンを実質的に含まず、接着剤を基材に塗工した後に、オープン等で加熱して溶剤を揮発させる工程を経ずに他の基材と貼り合せる方法、いわゆるノンソルベントラミネート法に用いられる接着剤の形態を指す。ポリオール組成物(X)及びポリイソシアネート組成物(Y)の構成成分や、その原料の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が除去しきれずに、ポリオール組成物(X)及びポリイソシアネート組成物(Y)中に微量の有機溶剤が残留してしまっている場合は、有機溶剤を実質的に含まないと解される。また、ポリオール組成物(X)が低分子量アルコールを含む場合、低分子量アルコールはポリイソシアネート組成物(Y)と反応して塗膜の一部となるため、塗工後に揮発させる必要はない。従ってこのような形態も無溶剤型接着剤として扱い、低分子量アルコールは有機

溶剤とはみなされない。

[0100] 本発明の接着剤は、ポリイソシアネート組成物（Y）に含まれるイソシアネート基のモル数 [NCO] とポリオール組成物（X）に含まれる水酸基のモル数 [OH] との比 [NCO] / [OH] が 0.8～5.0、好ましくは 1.0～5.0 となるよう配合して用いることが好ましい。

[0101] （生分解性）

本発明の2液硬化型接着剤は、生分解性を示す。本発明において生分解性は J I S K 6 9 5 3 1 : 2 0 1 1 に準拠した方法で求めた値である。具体的には、培養温度は 5 8 °C、培養期間は 2 8 日間で評価している。

この条件下において、本発明の2液硬化型接着剤のコンポスト条件下におけるコンポスト分解率は、20%以上であるとより好ましく、30%以上であると更に好ましく、40%以上が特に好ましい。

[0102] <積層体>

本発明の積層体は、複数の基材（フィルムあるいは紙）を、本発明の接着剤を用い、ドライラミネート法またはノンソルベントラミネート法にて貼り合わせて得られる。用いるフィルムに特に制限はなく、用途に応じた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、ポリエチレンテレフタレート（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、MDPE：一軸延伸ポリエチレンフィルム、OPE：二軸延伸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、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム等が挙げられる。

[0103] また、バイオマス由来成分を含有する材料で形成された、バイオマスフィルムを用いることも好ましい。バイオマスフィルムは各社から販売されているほか、例えば、一般財団法人日本有機資源協会に記載のバイオマス認定商

品一覧に挙げられるようなシートを使用することができる。

[0104] 具体的によく知られているバイオマスフィルムとしては、バイオマス由来のエチレングリコールを原料とするものが挙げられる。バイオマス由来のエチレングリコールは、バイオマスを原料として製造されたエタノール（バイオマスエタノール）を原料としたものである。例えば、バイオマスエタノールを、従来公知の方法により、エチレンオキサイドを経由してエチレングリコールを生成する方法等により、バイオマス由来のエチレングリコールを得ることができる。また、市販のバイオマスエチレングリコールを使用してもよく、例えば、インディアグライコール社から市販されているバイオマスエチレングリコールを好適に使用することができる。

[0105] 例えば、従来の石油系原料を使用したポリエチレンテレフタレートフィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールをジオール単位とし、化石燃料由来のジカルボン酸をジカルボン酸単位とするバイオマスポリエステル、バイオマスポリエチレンテレフタレート等を含むフィルムが知られている。

[0106] バイオマスポリエステルのジカルボン酸単位は、化石燃料由来のジカルボン酸を使用する。ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの誘導体を制限なく使用することができる。

また、上記のジオール成分とジカルボン酸成分に加えて、2官能のオキシカルボン酸や、架橋構造を形成するために3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸及び／又はその無水物並びに3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能化合物等の第3成分として共重合成分を加えた共重合ポリエステルであっても良い。

[0107] また、例えば、従来の石油系原料を使用したポリオレフィン系フィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールを原料とするポリエチレン系樹脂を含むバイオマスポリエチレン系フィルム、バイオマスポリエチレンーポリプロピレン系フィルム等のバイオマスポリオレフィン系フィルムも知られている。

ポリエチレン系樹脂は、原料の一部に前記バイオマス由来のエチレングリコールを使用する以外は特に限定されず、エチレンの単独重合体、エチレンを主成分とするエチレンと α -オレフィンとの共重合体（エチレン単位を90質量%以上含有するエチレン- α -オレフィン共重合体）などが挙げられ、これらを1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0108] なお、エチレンと α -オレフィンとの共重合体を構成する α -オレフィンは特に限定されず、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン及び1-オクテンなどの炭素原子数4乃至8の α -オレフィンが挙げられる。低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂及び直鎖状低密度ポリエチレン樹脂などの公知のポリエチレン樹脂を用いることができる。中でも、フィルム同士が擦れても、穴開きや破けなどの損傷を一段と生じにくくする観点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（LLDPE）（エチレンと1-ヘキセンとの共重合体、又はエチレンと1-オクテンとの共重合体）が好ましく、密度が0.910乃至0.925 g/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン樹脂がより好ましい。

[0109] バイオマスフィルムとしては、ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチック度で区別されたバイオマス原料を使用したものも流通している。大気中では1012個に1個の割合で放射性炭素¹⁴Cが存在し、この割合は大気中の二酸化炭素でも変わらないので、この二酸化炭素を光合成で固定化した植物の中でも、この割合は変わらない。このため、植物由来樹脂の炭素には放射性炭素¹⁴Cが含まれる。これに対し、化石燃料由来樹脂の炭素には放射性炭素¹⁴Cがほとんど含まれない。そこで、加速器質量分析器で樹脂中の放射性炭素¹⁴Cの濃度を測定することにより、樹脂中の植物由来樹脂の含有割合、すなわちバイオマスプラスチック度を求めることができる。

[0110] ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチック度が80%以上、好ましくは90%以上であるバイオマスプラス

チックである植物由来の低密度ポリエチレンとしては、例えば、Braskem社製の商品名「SBC818」「SPB608」「SBF0323HC」「STN7006」「SEB853」「SPB681」等が挙げられ、これらを原料として使用したフィルムを好適に使用することができる。

[0111] また、バイオマス原料であるデンプンや、ポリ乳酸を配合したフィルムやシートも知られている。これらは用途に応じて適宜選択し使用することができる。

[0112] バイオマスフィルムは、複数のバイオマスフィルムを積層させた積層体であってもよいし、従来の石油系フィルムとバイオマスフィルムとの積層体であってもよい。またこれらのバイオマスフィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよく、その製法も限定されるものではない。

[0113] また、生分解性を有するフィルムも好ましい。前述のバイオマス原料であるデンプンや、ポリ乳酸を配合したフィルムやシートは生分解性を有することが知られている。これらは用途に応じて適宜選択し使用することができる。

[0114] フィルムは延伸処理を施されたものであってもよい。延伸処理方法としては、押出製膜法等で樹脂を溶融押出してシート状にした後、同時二軸延伸あるいは逐次二軸延伸を行うことが一版的である。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。

[0115] フィルム表面には、膜切れやはじき等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等の各種表面処理を施してもよい。

[0116] あるいは、アルミニウム等の金属、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、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用いてもよい。このようなフィルムを用いることで、水蒸気、酸素、アルコール、不活性ガス、揮発性有機物（香り）等に対するバリア性を備えた

積層体とすることができる。

[0117] 紙としては、特に限定なく公知の紙基材を使用することができる。具体的には、木材パルプ等の製紙用天然繊維を用いて公知の抄紙機にて製造されるが、その抄紙条件は特に規定されるものではない。製紙用天然繊維としては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等の木材パルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、亜麻パルプ等の非木材パルプ、およびそれらのパルプに化学変性を施したパルプ等が挙げられる。パルプの種類としては、硫酸塩蒸解法、酸性・中性・アルカリ性亜硫酸塩蒸解法、ソーダ塩蒸解法等による化学パルプ、グランドパルプ、ケミグランドパルプ、サーモメカニカルパルプ等を使用することができる。また、市販の各種上質紙やコート紙、裏打ち紙、含浸紙、ボール紙や板紙などを用いることもできる。

[0118] より具体的な積層体の構成としては、

- (1) 基材フィルム1 / 接着層1 / シーラントフィルム
 - (2) 基材フィルム1 / 接着層1 / 金属蒸着未延伸フィルム
 - (3) 基材フィルム1 / 接着層1 / 金属蒸着延伸フィルム
 - (4) 透明蒸着延伸フィルム / 接着層1 / シーラントフィルム
 - (5) 基材フィルム1 / 接着層1 / 基材フィルム2 / 接着層2 / シーラントフィルム
 - (6) 基材フィルム1 / 接着層1 / 金属蒸着延伸フィルム / 接着層2 / シーラントフィルム
 - (7) 基材フィルム1 / 接着層1 / 透明蒸着延伸フィルム / 接着層2 / シーラントフィルム
 - (8) 基材フィルム1 / 接着層1 / 金属層 / 接着層2 / シーラントフィルム
 - (9) 基材フィルム1 / 接着層1 / 基材フィルム2 / 接着層2 / 金属層 / 接着層3 / シーラントフィルム
 - (10) 基材フィルム1 / 接着層1 / 金属層 / 接着層2 / 基材フィルム2 / 接着層3 / シーラントフィルム
- 等が挙げられるがこれに限定されない。

[0119] 構成（１）に用いられる基材１としては、MDOPEフィルム、OPEフィルム、OPPフィルム、PETフィルム、ナイロンフィルム、各種生分解性の基材、例えば、紙、セロハンフィルム等が挙げられる。また、基材１としてガスバリア性や、後述する印刷層を設ける際のインキ受容性の向上等を目的としたコーティングが施されたものを用いてもよい。コーティングが施された基材フィルム１の市販品としては、K-OPPフィルムやK-PETフィルム等が挙げられる。接着層１は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムとしては、CPPフィルム、LLDPEフィルム、ガスバリア性ヒートシールフィルム、各種生分解性の基材、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸等が挙げられる。基材１の接着層１側の面（基材フィルム１としてコーティングが施されたものを用いる場合には、コーティング層の接着層１側の面）または接着層１とは反対側の面に、後述の印刷層を設けてもよい。印刷層は、グラビアインキ、フレキソインキ、オフセットインキ、孔版インキ、インクジェットインク等各種印刷インキにより、従来ポリマーフィルムや紙への印刷に用いられてきた一般的な印刷方法で形成される。

[0120] 構成（２）、（３）に用いられる基材１としては、MDOPEフィルム、OPEフィルム、OPPフィルムやPETフィルム、紙等が挙げられる。接着層１は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。金属蒸着未延伸フィルムとしては、CPPフィルムやLLDPEフィルム、ガスバリア性ヒートシールフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-CPPフィルム、VM-LLDPEフィルム等を、金属蒸着延伸フィルムとしては、MDOPEフィルム、OPEフィルム、OPPフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-MDOPEフィルム、VM-OPEフィルム、VM-OPPフィルムを用いることができる。構成（１）と同様にして、基材１のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

[0121] 構成（４）に用いられる透明蒸着延伸フィルムとしては、MDOPEフィルム、OPEフィルム、OPPフィルム、PETフィルム、ナイロンフィル

ム等にシリカやアルミナ蒸着を施したフィルムが挙げられる。シリカやアルミナの無機蒸着層の保護等を目的として、蒸着層上にコーティングが施されたフィルムを用いてもよい。接着層1は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成(1)と同様のものが挙げられる。透明蒸着延伸フィルムの接着層1側の面(無機蒸着層上にコーティングが施されたものを用いる場合には、コーティング層の接着層1側の面)に印刷層を設けてもよい。印刷層の形成方法は構成(1)と同様である。

[0122] 構成(5)に用いられる基材1としては、PETフィルム、紙等が挙げられる。基材2としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。接着層1、接着層2の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成(1)と同様のものが挙げられる。構成(1)と同様にして、基材1のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

[0123] 構成(6)の基材1としては、構成(2)、(3)と同様のものが挙げられる。金属蒸着延伸フィルムとしては、MDPEフィルム、OPEフィルム、OPPフィルムやPETフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-MDPEフィルム、VM-OPEフィルム、VM-OPPフィルムやVM-PETフィルムが挙げられる。接着層1、接着層2の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成(1)と同様のものが挙げられる。構成(1)と同様にして、基材1のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

[0124] 構成(7)の基材1としては、PETフィルム、紙等が挙げられる。透明蒸着延伸フィルムとしては、構成(4)と同様のものが挙げられる。接着層1、2の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成(1)と同様のものが挙げられる。構成(1)と同様にして、基材1のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

[0125] 構成(8)の基材1としては、PETフィルム、紙等が挙げられる。金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。接着層1、2の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成(1)と

同様のものが挙げられる。構成（１）と同様にして、基材１のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

[0126] 構成（９）、（１０）の基材１としては、PETフィルム、紙等が挙げられる。基材２としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。接着層１、２、３の少なくとも一層は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（１）と同様のものが挙げられる。構成（１）と同様にして、基材１のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

[0127] 本発明の接着剤は、通常２液型の接着剤として使用する。従って使用する直前にポリオール組成物（X）と、ポリイソシアネート組成物（Y）とを混合して使用することが好ましい。配合比は前述の通り、ポリイソシアネート組成物（Y）に含まれるイソシアネート基のモル数 $[NCO]$ とポリオール組成物（X）に含まれる水酸基のモル数 $[OH]$ との比 $[NCO] / [OH]$ が $0.8 \sim 5.0$ 、好ましくは $1.0 \sim 5.0$ となるよう配合して用いることが好ましい。

[0128] 本発明の接着剤が溶剤型である場合、基材となるフィルム材料に本発明の接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布し、オーブン等での加熱により有機溶剤を揮発させた後、他方の基材を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後に、エージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温 $\sim 80^{\circ}C$ 、エージング時間は $12 \sim 240$ 時間が好ましい。

[0129] 本発明の接着剤が無溶剤型である場合、基材となるフィルム材料に予め $40^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 程度に加熱しておいた本発明の接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布した後、直ちに他方の基材を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後に、エージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温 $\sim 70^{\circ}C$ 、エージング時間は $6 \sim 240$ 時間が好ましい。

[0130] 接着剤の塗布量は、適宜調整する。溶剤型接着剤の場合、一例として固形分量が $1 g / m^2$ 以上 $10 g / m^2$ 以下、好ましくは $2 g / m^2$ 以上 $5 g / m^2$ 以下となるよう調整する。無溶剤型接着剤の場合、接着剤の塗布量が一例と

して $1 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下、好ましくは $1 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $3 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である。

[0131] (印刷層)

印刷層は、文字、図形、記号、その他所望の絵柄等が印刷された層である。印刷方法や印刷インキには特に限定されず、公知の印刷方法や印刷インキを用いることができる。前記の基材として使用するフィルムに多用されるのは、グラビア印刷方法、フレキソ印刷方法、平版オフセット印刷方法、インクジェット記録印刷方法等を使用した印刷インキが多い。またこれらの印刷方法と、紫外線 (UV) や、LED、電子線 (EB) 等の活性エネルギー線で硬化させる方法や、熱で硬化させる方法等を組み合わせた印刷インキも使用される。また、使用する溶剤により、水性インキ、有機溶剤型インキという言い方をする場合もある。

[0132] 具体的には、グラビア印刷インキやフレキソ印刷インキ (業界により、グラビア印刷インキとフレキソ印刷インキをリキッド印刷インキと称することがある)、平版オフセット印刷用紫外線硬化型インキ、平版オフセット印刷用電子線硬化型インキ、インクジェット記録印刷用紫外線硬化型インキ、インクジェット記録印刷用電子線硬化型インキ、等が挙げられる。

[0133] 本発明の積層体は、上述した構成 (1) ~ (10) に加えて、更に他のフィルムや基材を含んでいてもよい。他の基材としては、上述した延伸フィルム、未延伸フィルム、透明蒸着フィルムに加え、後述の紙、木材、皮革等の多孔質の基材を使用することもできる。他の基材を貼り合わせる際に用いる接着剤は、本発明の接着剤であってもよいし、そうでなくてもよい。

[0134] 「他の層」は、公知の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、易接着コート剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤などを含んでいてもよい。また「他の層」は、その他の材料と積層する場合の密着性を向上させるために、前処理としてフィルムの表面をコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、薬品処理、溶剤処理などしたものであってもよい。

[0135] <包装材>

本発明の包装材は、上述の積層体を袋状に成形し、ヒートシールすることにより包装材の形態としたものである。包装材の態様としては、三方シール袋、四方シール袋、ガセット包装袋、ピロー包装袋、ゲーベルトップ型の有底容器、テトラクラシック、ブリュックタイプ、チューブ容器、紙カップ、蓋材、など種々ある。また、本発明の包装材に易開封処理や再封性手段を適宜設けてあってもよい。

[0136] 本発明の包装材は、主に食品、洗剤、薬剤を充填する包装材として工業的に使用することができる。充填される内容物として、例えば食品としては、米菓、豆菓子、ナッツ類、ビスケット・クッキー、ウェハース菓子、マシュマロ、パイ、半生ケーキ、キャンディ、スナック菓子などの菓子類、パン、スナックめん、即席めん、乾めん、パスタ、無菌包装米飯、ぞうすい、おかゆ、包装もち、シリアルフーズなどのステープル類、漬物、煮豆、納豆、味噌、凍豆腐、豆腐、なめ茸、こんにゃく、山菜加工品、ジャム類、ピーナツクリーム、サラダ類、冷凍野菜、ポテト加工品などの農産加工品、ハム類、ベーコン、ソーセージ類、チキン加工品、コンビーフ類などの畜産加工品、魚肉ハム・ソーセージ、水産練製品、かまぼこ、のり、佃煮、かつおぶし、塩辛、スモークサーモン、辛子明太子などの水産加工品、桃、みかん、パイナップル、りんご、洋ナシ、さくらんぼなどの果肉類、コーン、アスパラガス、マッシュルーム、玉ねぎ、人参、大根、じゃがいもなどの野菜類、ハンバーグ、ミートボール、水産フライ、ギョーザ、コロケなどを代表とする冷凍惣菜、チルド惣菜などの調理済食品、バター、マーガリン、チーズ、クリーム、インスタントクリーミーパウダー、育児用調整粉乳などの乳製品、液体調味料、レトルトカレー、ペットフードなどの食品類が挙げられる。

[0137] また非食品としては、タバコ、使い捨てカイロ、輸液パック等の医薬品、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹼、液体シャンプー、液体コンディショナー、化粧水や乳液等の化粧品、真空断熱材、電池等、様々な包装材料としても使用され得る。

[0138] <積層体の分離回収方法>

本発明の積層体や、積層体を使用した包装材は、現在最も汎用のリサイクル処理であるアルカリ溶液を使用した処理で、積層体を各々の基材に分離し回収することが可能である。例えば、積層体を20～90℃で加熱攪拌させながらアルカリ溶液等の剥離液に積層体を浸漬することで積層体を各層に分離する工程と、分離した各層を回収する工程とを有するリサイクル方法で、分離回収することができる。

[0139] 分離回収方法で使用するアルカリ溶液は、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液等が好ましい。水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液は0.5質量%～10質量%の濃度の水溶液が好ましく1質量%～5質量%の濃度の水溶液がなお好ましい。またPHは10以上が好ましい。

[0140] アルカリ溶液は、水溶性有機溶剤を含有していてもよい。水溶性有機溶剤としては例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（セロソルブ）、エチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルセロソルブ）、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（メチルカルビトール）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（カルビトール）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（ジエチルカルビトール）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（ブチルカルビトール）、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、メチレンジメチルエーテル（メチラール）、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、ジアセトンアルコール、アセトニルアセトン、アセチルアセトン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（メチルセロソルブアセテート）、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（メチルカルビトールアセテート）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（カルビトールアセテート）

）、エチルヒドロキシイソブチレートおよび乳酸エチルなどを例示することができ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0141] アルカリ溶液における水溶性有機溶剤の含有量は30質量%～70質量%であることが好ましく、40質量%～60質量%であることがより好ましい。

[0142] アルカリ溶液は、非水溶性有機溶剤を含有していてもよい。非水溶性有機溶剤としては、*n*-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、オクタノールなどのアルコール系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、ノルマルパラフィンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルキルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤、塩化メチレン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、3-クロロブタン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、エチルエーテル、ブチルエーテルなどのエーテル系溶剤等が挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0143] アルカリ溶液は、界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0144] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これら具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスル

ホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げるができる。

[0145] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

[0146] その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコーン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスポール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

[0147] これらの界面活性剤は、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできる。界面活性剤を添加する場合は、その添加量はアルカリ溶液全量に対し0.001～2質量%の範囲が好ましく、0.001～1

。5質量%であることがより好ましく、0.01~1質量%の範囲であることがさらに好ましい。

[0148] アルカリ溶液は、テルペン系化合物を含んでいることも好ましい。テルペン系化合物としては、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、 β -フェランドレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、オーシメン、ミルセン、カンフェン、テルピノレン、シルベストレン、サビネン、カレン、トリシクレン、フェンチエンなどのモノテルペン類、ロンギフォレン、カリオフィレン、ビザボレン、サンタレン、ジンギベレン、クルクメン、カジネン、セスキベニヘン、セドレンなどのセスキテルペン類、カンフォレン、ポドカルプレン、ミレン、フィロクラデン、トタレンなどのジテルペン類などのテルペン系炭化水素、

[0149] β -シトロネロール、ゲラニオール、ネロール、リナロール、テルピネオール、カルペオール、ツイルアルコール、ピノカンフェオール、フェンチルアルコール等のモノテルペンアルコール類、ファルネソール、ネロリドール、カジノール、オイデスマール、グアヨール、バチュリアルコール、カロトール、ランセオール、ケツソグリコールなどのセスキテルペンアルコール類、フィトール、スクラレオール、マノール、ヒノキチオール、フェルギノール、トタロール等のジテルペンアルコールなどのテルペンアルコール、

[0150] シトロネラール、シトラール、シクロシトラール、サフラナール、フェランドラール、ペリルアルデヒドなどのテルペンアルデヒド、

[0151] ダゲトン、ヨノン、イロン、カルボメントン、カルボタナセトン、ピペリテノン、ツヨン、カロンのモノテルペンケトン類、シペロン、エレモフィロン、ゼルンボンなどのセスキテルペンケトン類、スギオール、ケトマノイルオキシド等のジテルペンケトン類などのテルペンケトン等が挙げられる。

[0152] これらは単独または2種以上を組合わせて用いることができる。テルペン系炭化水素を用いることが好ましく、リモネンを用いることがより好ましい。

- [0153] テルペン系化合物の含有量は適宜調整され得るが、一例としてアルカリ溶液の0.1質量%以上90質量%以下であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。またテルペン系化合物の含有量はアルカリ溶液の50質量%以下であることがより好ましい。
- [0154] 処理槽中で、20～90℃に加熱したアルカリ溶液に積層体を浸漬させる。加熱方法としては特に限定なく、熱線、赤外線、マイクロ波等による公知の加熱方法が採用できる。浸漬中は超音波による振動が加えられていてもよい。例えば処理槽に超音波振動子を取り付け前記アルカリ溶液に超音波振動を付与する方法が採用できる。
- [0155] 積層体の浸漬時にはアルカリ液は攪拌されていることが好ましい。攪拌方法としては、処理槽内に収容した積層体の分散液を、攪拌羽根により機械的攪拌する方法、水流ポンプにより水流攪拌する方法、窒素ガス等の不活性ガス等によるバブリング方法などが挙げられ、積層体を効率的に剥離させるためにこれらの方法を併用しても良い。
- [0156] 積層体をアルカリ溶液に浸漬させる時間は、積層体の構成にもよるが一般的には2分～48時間の範囲であることが多い。浸漬時間が2分未満であると、接着剤の層が積層体から完全に剥離せずに一部残存するおそれがある。アルカリ溶液に浸漬させる回数は、1回でも数回に分けて行ってもよい。
- [0157] 積層体には、接着剤の他、商品名等の表示や装飾性を付与するための印刷インキ層を設けている場合が殆どであるが、積層体をアルカリ溶液に浸漬させることで、該印刷インキ層も剥離あるいは溶解させることができる。また積層体はアルミニウム等の金属の箔や蒸着膜が積層している場合もあるが、本発明においては金属の箔や蒸着膜も剥離あるいは溶解させることができる。
- [0158] 分離回収方法で使用するアルカリ溶液は、積層体と接着剤や印刷インキとの界面に作用しその接着力を著しく低減させることで、積層体と接着剤や印刷インキとの界面剥離を生じさせると推定される。通常反応型接着剤等の架

橋後の塗膜はいかなる溶液にも溶解することは殆どないが、本発明では溶解させるわけではなく界面剥離を生じさせているので、短時間で効率よく分離回収が行えるものと推定される。

[0159] (リサイクルプラスチック)

本発明の2液硬化型接着剤を使用した積層体や包装体を、前記分離回収方法により分離回収した各々の基材は、各種公知のリサイクルプラスチック加工方法で加工しリサイクルプラスチックを製造することができる。

あるいは、得られるリサイクルプラスチックの色相等に別段の要求がない場合、本発明の2液硬化型接着剤を使用した積層体や包装体を、そのまま各種公知のリサイクルプラスチック加工方法で加工しリサイクルプラスチックを製造することもできる。

[0160] 具体的態様の一例としては、本発明の積層体を各々の基材に分離した回収物、あるいは本発明の積層体や包装体を破砕する工程と、破砕したフィルム片を熔融混練する工程と、熔融混練した混練物をペレット化する工程と、を有する製造方法により、リサイクルプラスチックを得ることができる。

[0161] 破砕(粉碎)の際に使用する破砕機は公知の粉碎機を使用すればよく特に限定はない。

粉碎した後のフィルム片は、熔融混練、溶媒キャストブレンド、ラテックスブレンド、ポリマーコンプレックス等で物理的にブレンドする。特に熔融混練法が一般的である。混練するための装置としては、タンブラ、ヘンシェルミキサ、ロータリーミキサ、スーパーミキサ、リボンタンブラ、Vブレンダ等が挙げられる。このような混練装置によって熔融混練した上で、ペレット化する。熔融混練ペレット化には単軸、または多軸押出機を用いるのが一般的で、フィルム片のまま投入しても、加熱または非加熱で圧縮減容処理した後に投入してもよい。更にこれら押出機以外に、バンバリーミキサ、ローラ、コ・ニーダ、ブラストミル、プラベンダーブラウトグラフ等を用いることもでき、これらは回分的、または連続的に運転される。また、熔融混練はせずに、成形用樹脂として使用し成形機加熱筒内で熔融混練する方法でもよ

い。

実施例

[0162] 以下、本発明を具体的な合成例、実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ表す。

[0163] <ポリオール合成>

(合成例1)

攪拌機、窒素ガス導入管、精留管、及び水分分離器等を備えたポリエステル反応容器に、ジエチレングリコール (DEG) 41.8部、アジピン酸 (AA) 43.2部、イソフタル酸 (IPA) 15部とチタニウムテトライソプロポキシド (TIPT) を50ppm仕込み、窒素気流下精留管上部温度が100℃を超えないように徐々に加熱して内温を230℃に保持した。酸価が規定値を下回った後さらに1時間反応を続けた。30mmHgに減圧し、2mg KOH/g以下になったところで反応を終了させポリエステルポリオールA-1を得た。

[0164] (合成例2)

合成例1と同様にポリエステルポリオールを得た後、190℃で無水トリメリット酸2部を加えA-5を得た。

[0165] (合成例3~11)

配合量を表1に示す通りに変更した以外は、合成例1又は合成例2と同様にしてポリエステルポリオールA-2~A-4、A-6~A-11を得た。表1にポリオールの原料と物性値を示す。なお空欄は未配合を表す。

[0166]

[表1]

表1	ポリエステルポリオール(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
原料	ジエチレングリコール	41.8	42	33.5	41.8	40			35	18	12	
	トリスチロールプロパント			1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2	1.9		
	エチレングリコール			4.8							1.2	
	ネオペンチルグリコール								5		1.5	
	1,2-ブタンジオール						3.0			1.8		
	1,2-ブタンジオール							3.6				
	2,4-ジエチルヘンタンジオール											5.0
	アジピン酸	43.2	28	29.8	56.3	28.1	43	43	45	5.0	2.0	3.3
	イソフタル酸	15	3.0	3.0		3.0	1.5	1.5	1.0	1.0	2.5	1.0
	テレフタル酸										2.5	
	無水トリメリット酸					2				2		
	無水ピロメリット酸						2					
無水フタル酸							2					
無水コハク酸								2				
数平均分子量	9000	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	4000	5000	5700	3000
水酸基価 mgKOH/g	12.5	32.1	40.1	40.1	35	39.7	41.2	35.3	28.1	17.5	36.5	
酸価 mgKOH/g	2	1.05	2.09	2.1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.16	2	

[0167] <接着剤の調製>

ポリオール組成物 (X) と、ポリイソシアネート組成物 (Y) を、表 2 に示す配合で混合して実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 3 の接着剤を調製した。

[0168] <コンポスト生分解性評価>

(方法 1)

ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、実施例または比較例の組み合わせで配合した 2 液硬化型接着剤 (固形分は 3 g / m²) を塗工し、50℃で 72 時間エージングし、生分解性評価用塗膜フィルムを得た。接着剤単体では粘着性が高く、塗膜形状を維持できないため、ポリエチレンテレフタレートフィルム上の薄膜として評価した。

JIS K 6953-1:2011 に準拠した方法により、コンポスト分解性を測定した。

*培養温度: 58℃、培養期間: 28日

*評価基準:

A: コンポスト分解率 40%以上

B: コンポスト分解率 30%以上 40%未満

C: コンポスト分解率 20%以上 30%未満

D: コンポスト分解率 10%以上 20%未満 (実用下限)

E: コンポスト分解率 10%未満

[0169] (方法2)

前記コンポスト生分解性評価の方法1において、ポリエチレンテレフタレートフィルムを、片艶晒クラフト紙（日本製紙、キャピタルラップ）に置き換えた以外は方法1と同様にして、実施例3、5～10の接着剤についてコンポスト分解性を測定した。

[0170] (方法3)

前記コンポスト生分解性評価の方法1において、ポリエチレンテレフタレートフィルムを、生分解性シーラントフィルム：ポリブチレンサクシネートフィルム（三菱ケミカル社、BioPBS™ FD92）に置き換えた以外は方法1と同様にして、実施例1、実施例3、5～10の接着剤についてコンポスト分解性を測定した。

[0171] <脱ラミネート評価>

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡社製、P2161 OPPフィルム）と無延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡社製、P1128 CPPフィルム）とを、実施例または比較例の組み合わせで配合した2液硬化型接着剤（固形分は3g/m²）を塗工し貼り合わせ、積層体を得た。

上記で得られた積層体を20mm×20mmにカットして試験片とした。70℃に加熱し剥離剤に試験片を浸漬し、400rpmで攪拌した。浸漬後、試験片を取り出し、イオン交換水で洗浄・乾燥させ、ネオカーミンによる呈色で接着剤の剥離面積（%）を調べた。完全に剥離している場合は100%である。浸漬時間は3時間とした。剥離液は、水48部とエタノール50部の混合溶液に、水酸化ナトリウム2部を溶解させたものを用いた。

- A（最優）：剥離面積が100%
- B（優）：剥離面積が90～100%未満
- C（良）：剥離面積が80～90%未満
- D（可）：剥離面積が70～79%未満
- E（不可）：剥離面積が70%未満

[0172] <接着強度評価>

(方法1)

セロハンフィルム（フタムラ社製；NATUREFLEX NP 23 μ m）とシーラントフィルムとしてPBSフィルム（三菱ケミカル社製；BioPBSフィルム 30 μ m）を、実施例または比較例の組み合わせで配合した2液硬化型接着剤（固形分は3 g / m²）にて貼り合わせ、50℃で72時間エージングし、積層体を得た。

雰囲気温度25℃で、島津製作所の引張り試験機を用いて、剥離速度を300 mm / 分に設定し、接着強度測定試料の両末端を引っ張り測定した際の引張り強度のピークを接着強度とした。接着強度の単位は、N / 15 mmである。

*評価基準：

- A（最優）：接着強度が2.0 N以上
- B（優）：接着強度が1.5 N以上2.0 N未満
- C（良）：接着強度が1.0 N以上1.5 N未満
- D（可）：接着強度が0.5 N以上1.0 N未満（実用下限）
- E（不可）：接着強度が0.5 N未満（実用に適さない）

[0173] (方法2)

前記接着強度評価の方法1において、セロハンフィルムを片艶晒クラフト紙（日本製紙、キャピタルラップ）に置き換え、2液硬化型接着剤の塗布量を（固形分は5 g / m²）にて貼り合わせた以外は方法1と同様にして、積層体の接着強度を測定した。

[0174] 結果を表2に示す。なお空欄は未配合を表す。

[0175]

[表2]

表2		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
ホリエステル ホリオール	A-1	12.5												
	A-2		5	5										
	A-3				4									
	A-4					4								
	A-5						4.5							
	A-6							4						
	A-7								3.8					
	A-8									4.5				
	A-9										5.5			
	A-10											13	12	
	A-11													5.5
ホリウツア ネート	HDI-TMP	1	1	1	1		1	1	1	1				
	TDI-TMP					1								
	HDI-nurate										1	1		
	HDI-Biuret												1	1
添加剤			0.25											
接着剤組 成物	接着剤硬化塗膜中の接着 剤組成物の芳香族環、脂 肪族環含有量(meq/g)	0.87	1.74	1.67	1.68	0.83	1.77	1.02	0.88	0.71	0.70	3.00	2.88	0.62
	接着剤硬化塗膜中のウレ タン+ウレア基濃度(meq/g)	0.25	0.57	0.57	0.68	0.70	0.62	0.68	0.71	0.62	0.52	0.33	0.33	0.66
	接着剤全質量中の第4級 炭素原子と3価以上の水酸 基を有する脂肪族多価ア ルコール量(mmol/g)	0.10	0.22	0.21	0.40	0.41	0.37	0.41	0.41	0.38	0.14	0.00	0.00	0.00
評価結果	コンポスト生分解性評価 方法1	C	C	B	C	B	B	B	B	B	B	E	E	E
	コンポスト生分解性評価 方法2	未実施	未実施	B	未実施	B	B	B	B	B	B	未実施	未実施	未実施
	コンポスト生分解性評価 方法3	未実施	未実施	B	未実施	B	B	B	B	B	B	未実施	未実施	未実施
	脱ラミネート評価	B	C	B	C	B	A	A	A	A	B	D	D	D
	接着強度評価 方法1	B	A	B	A	C	A	B	B	B	B	A	A	A
	接着強度評価 方法2	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊	紙凝集 破壊

[0176] 表2中、略語は次の通りである。

HDI-TMP : Covestro社製のスミジュールHT (ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) のトリメチロールプロパン (TMP) アダクト体。トリメチロールプロパンは第4級炭素原子と3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールである)

TDI-TMP : Covestro社製のデスモジュールL-75 (トルエンジイソシアネート (TDI) のトリメチロールプロパン (TMP) アダクト体。トリメチロールプロパンは第4級炭素原子と3価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールである)

HDI-nurate : Covestro社製のスミジュールN3300 (ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) のヌレート体)

HDI-Biuret : 旭化成社製のデュラネート24A-100 (ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) のビュレット体)

[0177] この結果、実施例 1～10 の 2 液硬化型接着剤は、実用上十分な接着強度を維持しながら、優れたコンポスト生分解度と脱ラミネート性が得られた。一方比較例 1～3 は前記ポリエステルポリオール化合物（A）又は前記ポリイソシアネート化合物（B）の両方が第 4 級炭素原子を有し 3 価以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物ではない例であるが、コンポスト生分解性、脱ラミネート性に劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] ポリエステルポリオール化合物（A）を含むポリオール組成物（X）と、ポリイソシアネート化合物（B）を含むポリイソシアネート組成物（Y）とを含む2液硬化型接着剤であって、
前記ポリエステルポリオール化合物（A）の数平均分子量が500～20,000の範囲であり、
前記ポリエステルポリオール化合物（A）又は前記ポリイソシアネート化合物（B）のいずれか又は両方が、第4級炭素原子を有し3個以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物であることを特徴とする2液硬化型接着剤。
- [請求項2] 前記ポリエステルポリオール化合物（A）が酸変性されている請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項3] 前記ポリイソシアネート化合物（B）が第4級炭素原子を有し3個以上の水酸基を有する脂肪族アルコールの反応生成物である請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項4] 前記ポリエステルポリオール化合物（A）が、ジエチレングリコールあるいは1,2-アルカンジオールを原料の一部として使用して得られる反応生成物である請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項5] 前記2液硬化型接着剤全質量中の、前記第4級炭素原子を有し3個以上の水酸基を有する脂肪族アルコール量が、0.05～1.0mmol/gである請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項6] 前記2液硬化型接着剤全質量中の、芳香族環及び／または脂肪族環の含有量が、0.63～2.8meq/gである請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項7] ヒドロキシカルボン酸の脱水縮合物（C）を含有する請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項8] 第一の基材と、第二の基材と、前記第一の基材と前記第二の基材との間に配置された接着層とを含み、前記接着層が請求項1～7のいずれ

れか一項に記載の2液硬化型接着剤の硬化塗膜であることを特徴とする積層体。

[請求項9] 請求項8に記載の積層体を使用する包装材。

[請求項10] 第一の基材と、第二の基材と、前記第一の基材と前記第二の基材との間に配置された接着層とを含み、前記接着層が請求項1～7のいずれか一項に記載の2液硬化型接着剤の硬化塗膜である積層体を、剥離液に浸漬し積層体を各層に分離する工程と、分離した各層を回収する工程とを有する、積層体のリサイクル方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 175/06</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/40</i> (2006.01)i; <i>B65D 65/40</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/08</i> (2006.01)i FI: C09J175/06; B32B27/40; C09J11/08; C09J11/06; B65D65/40 D		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J175/06; B32B27/40; B65D65/40; C09J11/06; C09J11/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/204065 A1 (DIC CORP.) 22 December 2016 (2016-12-22) claims, paragraphs [0007], [0018]-[0032], [0042]-[0044], [0046]-[0048], [0050], [0053], [0058], [0063]-[0065], [0080]-[0092], examples	1-6, 8-9
Y		10
X	JP 2019-099629 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 24 June 2019 (2019-06-24) claims, paragraphs [0008], [0014]-[0015], [0018], examples	1-6, 8-9
Y		10
X	JP 6809658 B1 (DIC CORP.) 06 January 2021 (2021-01-06) claims, paragraphs [0005], [0017], [0020], [0023], [0025], [0027], [0040], [0054], [0097], examples	1-6, 8-9
Y		10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044775

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/094341 A1 (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES, INC.) 23 August 2007 (2007-08-23) claims, paragraphs [0007], [0012]-[0014], [0018]-[0021], [0037], [0041], [0044]-[0045], examples	1-9
Y		10
X	JP 2021-088184 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 10 June 2021 (2021-06-10) claims, paragraphs [0001], [0009], [0024]-[0027], [0029]-[0041], [0057]-[0065], [0068]- [0072], examples	1-6, 8-10
Y		10
Y	WO 2020/066652 A1 (DIC CORP.) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, paragraphs [0007], [0015]-[0017], [0030], [0043]-[0045], [0048]-[0049], examples	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/044775

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/204065	A1	22 December 2016	US 2018/0297344 A1 claims, paragraphs [0013], [0028]-[0045], [0055]-[0057], [0061]-[0072], [0076], [0082], [0087]-[0088], [0096]-[0099], [0117]-[0135], examples EP 3312208 A1 CN 107636035 A JP 2018-87326 A	
JP	2019-099629	A	24 June 2019	(Family: none)	
JP	6809658	B1	06 January 2021	CN 113825817 A claims, examples	
WO	2007/094341	A1	23 August 2007	US 2010/0242798 A1 claims, paragraphs [0010], [0016]-[0020], [0026]-[0031], [0057], [0066], [0071]-[0072], examples EP 1985679 A1 KR 10-2008-0096668 A CN 101370890 A	
JP	2021-088184	A	10 June 2021	EP 3888908 A1 claims, paragraphs [0001], [0011], [0027]-[0051], [0105]-[0131], examples WO 2020/111226 A1	
WO	2020/066652	A1	02 April 2020	US 2021/0178744 A1 claims, paragraphs [0012], [0020]-[0023], [0037]-[0041], [0061]-[0065], [0068]-[0069], examples EP 3858908 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 175/06(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i FI: C09J175/06; B32B27/40; C09J11/08; C09J11/06; B65D65/40 D		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J175/06; B32B27/40; B65D65/40; C09J11/06; C09J11/08 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/204065 A1 (D I C株式会社) 22.12.2016 (2016-12-22) 請求の範囲, 段落[0007], [0018]-[0032], [0042]-[0044], [0046]-[0048], [0050], [0053], [0058], [0063]-[0065], [0080]-[0092], 実施例	1-6, 8-9
Y		10
X	JP 2019-099629 A (東洋インキS Cホールディングス株式会社) 24.06.2019 (2019-06-24) 特許請求の範囲, 段落[0008], [0014]-[0015], [0018], 実施例	1-6, 8-9
Y		10
X	JP 6809658 B1 (D I C株式会社) 06.01.2021 (2021-01-06) 特許請求の範囲, 段落[0005], [0017], [0020], [0023], [0025], [0027], [0040], [0054], [0097], 実施例	1-6, 8-9
Y		10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.02.2024	国際調査報告の発送日 27.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 仁科 努 4Z 4079 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2007/094341 A1 (三井化学ポリウレタン株式会社) 23.08.2007 (2007 - 08 - 23) 請求の範囲, 段落[0007], [0012]-[0014], [0018]-[0021], [0037], [0041], [0044]-[0045], 実施例	1-9
Y		10
X	JP 2021-088184 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 10.06.2021 (2021 - 06 - 10) 特許請求の範囲, 段落[0001], [0009], [0024]-[0027], [0029]-[0041], [0057]-[0065], [0068]-[0072], 実施例	1-6, 8-10
Y		10
Y	WO 2020/066652 A1 (D I C株式会社) 02.04.2020 (2020 - 04 - 02) 請求の範囲, 段落[0007], [0015]-[0017], [0030], [0043]-[0045], [0048]- [0049], 実施例	10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044775

引用文献	公表日	特許請求の範囲	実施例
WO 2016/204065 A1	22.12.2016	US 2018/0297344 A1 特許請求の範囲, 段落 [0013], [0028]-[0045], [0055]-[0057], [0061]- [0072], [0076], [0082], [0087]-[0088], [0096]- [0099], [0117]-[0135], 実 施例	EP 3312208 A1 CN 107636035 A JP 2018-87326 A
JP 2019-099629 A	24.06.2019	(ファミリーなし)	
JP 6809658 B1	06.01.2021	CN 113825817 A 特許請求の範囲, 実施例	
WO 2007/094341 A1	23.08.2007	US 2010/0242798 A1 特許請求の範囲, 段落 [0010], [0016]-[0020], [0026]-[0031], [0057], [0066], [0071]-[0072], 実 施例	EP 1985679 A1 KR 10-2008-0096668 A CN 101370890 A
JP 2021-088184 A	10.06.2021	EP 3888908 A1 特許請求の範囲, 段落 [0001], [0011], [0027]- [0051], [0105]-[0131], 実 施例	WO 2020/111226 A1
WO 2020/066652 A1	02.04.2020	US 2021/0178744 A1 特許請求の範囲, 段落 [0012], [0020]-[0023], [0037]-[0041], [0061]- [0065], [0068]-[0069], 実 施例	EP 3858908 A1