

(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
2023年3月23日(23.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/042735 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 175/04 (2006.01) C09J 175/08 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01) C09J 7/35 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033640

(22) 国際出願日: 2022年9月8日(08.09.2022)

(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 2021-150991 2021年9月16日(16.09.2021) 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: 手島 常行 (TESHIMA Tsuneyuki);
〒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). 廣田 安信(HIROTA Yasunobu); 〒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). 宇野 誠一(UNO Seiichi); 〒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).

(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, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 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))

(54) Title: ADHESIVE AGENT, LAMINATED BODY, AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: 接着剤、積層体、包装材

(57) Abstract: Provided is a two-pack curable adhesive agent having a rapid PAA reduction rate and excellent storage stability. The two-pack curable adhesive agent comprises: an isocyanate composition (X) which comprises a urethane prepolymer that is a reaction product of an isocyanate composition (i) having a 4,4'-MDI content of 75.0% by mass or more, a 2,2'-MDI content of 0.5% by mass or less and a 2,4'-MDI content of 5.0% by mass or less with a polyol composition (ii), a biuret derivative of 4,4'-MDI, and a urea derivative of 4,4'-MDI, in which the content of the biuret derivative is 0.4% by mass to 20.0% by mass inclusive and the content of the biuret derivative is 1.0 time or more larger than the content of the urea derivative; and a polyol composition (Y) which contains a polyol compound.

(57) 要約: PAAの減少速度が速く、貯蔵安定性に優れた2液硬化型接着剤を提供する。4, 4'-MDIの含有量が75.0質量%以上であり、2, 2'-MDIの含有量が0.5質量%以下であり、2, 4'-MDIの含有量が5.0質量%以下であるイソシアネート組成物(i)と、ポリオール組成物(ii)との反応生成物であるウレタンプレポリマーと、4, 4'-MDIのビウレット誘導体と、4, 4'-MDIのウレア誘導体とを含み、ビウレット誘導体の含有量が0.4質量%以上20.0質量%以下であり、ビウレット誘導体の含有量が前記ウレア誘導体の含有量の1.0倍以上であるイソシアネート組成物(X)と、ポリオール化合物を含むポリオール組成物(Y)と、を含む2液硬化型接着剤。

WO 2023/042735 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤、積層体、包装材

技術分野

[0001] 本発明は2液硬化型接着剤、積層体、包装材に関する。

背景技術

[0002] 各種包装材、ラベル等に用いられる積層体は、各種多種多様なプラスチックフィルム、金属箔、紙等の基材のラミネートにより、意匠性、機能性、保存性、利便性、耐輸送性等が付与される。該積層体を袋状に成形してなる包装材は、食品、医薬品、洗剤等の包装材として使用されている。

[0003] 従来、包装材に用いられる積層体は、揮発性の有機溶剤に溶解した接着剤（溶剤型ラミネート接着剤と称される場合がある）を基材に塗工し、オーブンを通過する過程で有機溶剤を揮発させ、別の基材を貼り合わせるドライラミネーション方式により得るものが主流であったが、近年、環境負荷の低減および作業環境の改善の観点から、揮発性の有機溶剤を含有しない、反応型2液タイプのラミネート接着剤（以下無溶剤型接着剤と称する）の需要も高まりつつある（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-159548号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このような2液型のウレタン系接着剤を用いて食品包装用の積層体を製造する場合、接着層に残存するイソシアネートモノマーが問題になることがある。接着層に芳香族イソシアネートモノマーが残存する場合、周囲に存在する水と反応して一級芳香族アミン（PAA）となる。生じたPAAは、フィルムを移行し内容物（食品）へ溶出する恐れがある。PAAは人体に対する有害性が懸念されており、欧州委員会が食品接触用のプラスチック材料およ

び製品に関する規則においてその検出限界を定めるなど、各種規制が設けられている。

[0006] 芳香族イソシアネートと水との反応により生じたPAAは、さらに水と反応するため、接着層に芳香族イソシアネートが残存する場合であっても、PAAの濃度は徐々に低下しいずれ検出限界を下回る。食品包装用の積層体を製造するにあたっては、PAA濃度の低下速度が速い方が好ましい。このような観点からは、接着剤のイソシアネート成分として相対的に反応性に優れる4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを原料とすることが好ましい。しかしながら4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートは結晶性が高く、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が高いウレタンプレポリマーは、室温でも貯蔵中に結晶化したり、濁りが生じたりするなど貯蔵安定性に劣る。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、PAAの減少速度が速く、貯蔵安定性に優れた2液硬化型接着剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が75.0質量%以上であり、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が0.5質量%以下であり、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が5.0質量%以下であるイソシアネート組成物(i)と、ポリオール組成物(ii)との反応生成物であるウレタンプレポリマーと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのビウレット誘導体と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのウレア誘導体とを含み、前記ビウレット誘導体の含有量が0.4質量%以上20.0質量%以下であり、ビウレット誘導体の含有量がウレア誘導体の含有量の1.0倍以上であるイソシアネート組成物(X)と、ポリオール化合物を含むポリオール組成物(Y)と、を含む2液硬化型接着剤に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の接着剤によれば、PAAの減少速度が速く、貯蔵安定性に優れた2液硬化型接着剤を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] <接着剤>

本発明の接着剤は、ポリイソシアネート組成物(X)とポリオール組成物(Y)とを含む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述する。

[0011] (ポリイソシアネート組成物(X))

本発明の接着剤に用いられるポリイソシアネート組成物(X)は、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下4,4'-MDI)の含有量が75.0質量%以上であり、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下2,2'-MDI)の含有量が0.5質量%以下であり、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下2,4'-MDI)の含有量が5.0質量%以下であるイソシアネート組成物(i)と、ポリオール組成物(ii)との反応生成物であるウレタンプレポリマーと、4,4'-MDIのビウレット誘導体(以下、ビウレット誘導体)と4,4'-MDIのウレア誘導体(以下ウレア誘導体)とを含み、ビウレット誘導体の含有量がポリイソシアネート組成物(X)全量の0.4質量%以上20.0質量%以下であり、ビウレット誘導体の含有量(質量%)がウレア誘導体の含有量(質量%)の1.0倍以上である。

[0012] このようなウレタンプレポリマーは、反応性に優れる4,4'-MDIを主成分として合成されているためPAAの減少速度が速く、特に食品包装用の積層体の製造に好適である。イソシアネート組成物(i)に占める4,4'-MDIの配合量は80質量%以上であることがより好ましい。なお2,2'-MDI、2,4'-MDIは4,4'-MDIに比べて反応性が低く、PAAの減少速度が相対的に遅いためその含有量が少ないことが好ましいが、4,4'-MDIを合成、単離する際に不純物として混入し得る。上記程度の含有量であれば、PAAの減少速度に大きな影響は与えない。

- [0013] また、ビウレット誘導体およびウレア誘導体を上記範囲で含むことにより、結晶化や白濁の発生が抑制された、保存安定性に優れたウレタンプレポリマーとなる。ビウレット誘導体の含有量が0.4質量%未満ではウレタンプレポリマーの結晶化や白濁を抑制する効果が弱く、20.0質量%を超えるとウレタンプレポリマーの粘度が高くなり、塗工適性に劣る。またビウレット誘導体の含有量がウレア誘導体の含有量の1.0倍を下回ると白濁を抑制する効果が弱くなる。ビウレット誘導体とウレア誘導体との配合量の比の上限は特に限定されないが、一例としてウレア誘導体の10倍以下である。
- [0014] イソシアネート組成物(X)にウレア誘導体およびビウレット誘導体を導入する方法としては、イソシアネート組成物(i)として、ウレア誘導体、ビウレット誘導体を含むものを用いる方法、ポリオール組成物(ii)として水やアミン化合物を含むものを用い、反応温度を制御してウレタン化と同時に合成する方法、イソシアネート組成物(i)とポリオール組成物(ii)の反応生成物であるウレタンプレポリマーにウレア誘導体、ビウレット誘導体を添加する方法等が挙げられるがこれに限定されない。
- [0015] ウレア誘導体は例えば、4,4'-MDIと水および/またはアミン化合物とを65~85℃程度で反応させることにより合成することができる。ビウレット誘導体は例えば、ウレア誘導体と4,4'-MDIとを95~110℃程度で反応させることにより合成することができる。ウレア誘導体、ビウレット誘導体の合成に好適に用いられるアミン化合物としては、後述する一級または二級のモノアミン化合物が挙げられる。
- [0016] ウレタンプレポリマーの合成に用いられるイソシアネート組成物(i)は、4,4'-MDI、2,2'-MDI、2,4'-MDI以外のイソシアネート化合物を含んでいてもよい。これらのイソシアネートと併用するイソシアネート化合物は、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、その誘導体(ビウレット体、ヌレート体、アダクト体、アロファネート体)等の非芳香族イソシアネート化合物であることが好ましい。

- [0017] 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。
- [0018] 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：HD I）、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。
- [0019] 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。
- [0020] イソシアネート組成物（i）が非芳香族イソシアネートを含む場合、接着剤の反応速度等の観点から、配合量はイソシアネート組成物（i）全量の20質量%以下であることが好ましい。
- [0021] ウレタンプレポリマーの合成に用いられるポリオール組成物（ii）は、ポリオール化合物を含む。ポリオール化合物としては特に限定されず、ウレタンプレポリマーの合成に通常使用され得るものを適宜用いることができる。例えばエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、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

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、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；

[0023] 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前記グリコール、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多価アルコールとの反応物であるポリエステルポリオール（1）；

前記グリコール、ダイマージオール、又は前記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官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸と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官能の脂肪族アルコールと、多

価カルボン酸と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）；

[0024] 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；

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。

[0025] ポリエステルポリオール（２）～（４）の合成に用いられる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；

[0026] 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；

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；

[0027] 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-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、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。

[0028] ポリウレタンポリオール合成に用いられるイソシアネート化合物のうち、非芳香族イソシアネートとしてはイソシアネート組成物(i)に用い得るものと同様のものを用いることができる。芳香族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イソシアネート、これらジイソシアネートの誘導体(ビウレット体、ヌレート体、アダクト体、アロファネート体)等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0029] ポリオール化合物は、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールの少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0030] ポリオール化合物の数平均分子量は特に限定されないが、一例として30

0以上4000以下であることが好ましい。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。

- [0031] 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-8020mode111
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（100μl）

- [0032] ポリオール組成物（ii）に水を含ませることでウレタンプレポリマーにウレア誘導体、ビウレット誘導体を導入する場合、ポリオール組成物（ii）は、含水量が0.01質量%以上0.5質量%以下であることが好ましい。これにより、4,4'-MDIを主成分として用いて合成した場合であっても結晶化や白濁のない、保存安定性に優れたウレタンプレポリマーを得ることができる。ポリオール組成物の含水量が少ない場合は水を添加すればよい。ポリオールの含水量が多い場合には、80~100℃に加温し、減圧脱水すればよい。

- [0033] ポリオール組成物（ii）にアミン化合物を用いることでウレタンプレポリマーにウレア誘導体、ビウレット誘導体を導入する場合に用いられるアミン化合物は、一級または二級のモノアミン化合物を含んでいることも好ましい。これにより、4,4'-MDIを主成分として用いて合成した場合であ

っても結晶化や白濁のなく、保存安定性に優れるとともに、フィルムラミネートに適した粘度のウレタンプレポリマーとすることができる。

[0034] 一級モノアミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン（ラウリルアミン）、トリドデシルアミン、テトラデシルアミン（ミリスチルアミン）、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ココアルキルアミン、牛脂アルキルアミン、硬化牛脂アルキルアミン、アリルアミン等の脂肪族不飽和1級アミン、アニリン、ベンジルアミン等が挙げられる。

[0035] 二級モノアミン化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジアリルアミン等の脂肪族不飽和2級アミン、メチルアニリン、エチルアニリン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジココアルキルアミン、ジ硬化牛脂アルキルアミン、ジステアリルアミン等が挙げられる。

[0036] ウレタンプレポリマーの結晶化、白濁抑制と、接着事剤の反応性とのバランスの観点から、モノアミン化合物の配合量は、ポリオール組成物（i i）全量の40質量%以下であることが好ましい。

[0037] ウレタンプレポリマーは、イソシアネート組成物（i）と、ポリオール組成物（i i）とを、ポリオール組成物（i i）に含まれる活性水素基に対してイソシアネート基（i）に含まれるイソシアネート基が過剰となる条件下で反応させて得られる。ポリオール組成物（i i）に含まれる活性水素基に対するイソシアネート基の当量比 $[NCO] / [活性水素基]$ は、目的に応じて適宜調整され得るが、一例として2.0以上20.0以下である。

[0038] 合成したウレタンプレポリマーは、そのまま使用してもよいし、さらにイソシアネート化合物を加えて粘度を調整するなどしてもよい。ここでイソシアネート化合物としては、非芳香族イソシアネートやその誘導体、非芳香

族イソシアネートとポリオールから得られるウレタンプレポリマー、カルボジイミド修飾ジフェニルメタンジイソシアネート、アロファネート修飾ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0039] 非芳香族イソシアネートやその誘導体としては、イソシアネート組成物 (i) に併用しうるものとして例示したのと同様のものを用いることができる。非芳香族イソシアネートとポリオールから得られるウレタンプレポリマーの合成に用いられるポリオールとしては、ポリオール組成物 (ii) に用いるポリオール化合物として例示したのと同様のものを用いることができる。

[0040] カルボジイミド修飾ジフェニルメタンジイソシアネート、アロファネート修飾ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートは通常モノマーのジフェニルメタンジイソシアネートを含む。本発明では、2, 2'-MDIの含有量が2.0質量%以下、2, 4'-MDIの含有量が5.0質量%以下のものを用いる。

[0041] 本発明の接着剤が無溶剤型として用いられる場合は、ポリイソシアネート組成物 (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、25℃における粘度が1000~10000 mPa s、より好ましくは1000~5000 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 (X) の粘度は、一例としてウレタンプレポリマーやイソシアネートモノマーの配合量により調整することができる。

[0042] (ポリオール組成物 (Y))

ポリオール組成物 (Y) は、複数の水酸基を有するポリオール化合物を含む。ポリオール化合物としては、ポリオール組成物 (ii) で用い得るポリオール化合物として例示したのと同様のものを用いることができる。ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ひまし油系ポリオールの少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0043] 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 (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、40℃における粘度が100～5000 mPa s、より好ましくは100～3000 mPa sの範囲になるよう調整される。ポリオール組成物（Y）の粘度は、ポリオール化合物の骨格や、後述する可塑剤等により調整することができる。ポリオール化合物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。

[0044] （接着剤のその他の成分）

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。その他の成分は、ポリイソシアネート組成物（X）、ポリオール組成物（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イソシアネート組成物（X）、ポリオール組成物（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。

[0045] （触媒）

触媒としては、金属系触媒、アミン系触媒、脂肪族環状アミド化合物等が例示される。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] (酸無水物)

酸無水物としては、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が挙げられ、1種または2種以上を組み合わせる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、トリアルキルトetra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-ジカルボキシー-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-3,4-ジカルボキシー-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。

[0052] 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。

[0053] (カップリング剤)

カップリング剤としては、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が挙げられる。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] (顔料)

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などが挙げられる。

[0058] 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。

[0059] 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4R等の、各種の不溶性アゾ顔料；レーキッドC、カーミン6B、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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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）の不揮発分総量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。

[0064] （可塑剤）

可塑剤としては、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などが挙げられる。

[0065] 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。

[0066] 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-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-（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。

- [0067] 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 n -オクチルトリメリテート、トリー n -デシルトリメリテート、トリー n -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。
- [0068] 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。
- [0069] 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。
- [0070] 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。
- [0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] (リン酸化合物)

リン酸化合物(C6)としては、リン酸、ピロリン酸、トリリン酸、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、イソドデシルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートアシッドホスフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等が挙げられる。

[0075] (接着剤の形態)

本発明の接着剤は、溶剤型または無溶剤型のいずれの形態であってもよいが、特に有機溶剤を含まないために、4, 4'-MDIを主成分として合成したウレタンプレポリマーの貯蔵安定性が不十分となりやすい無溶剤型の場合に好適である。なお本明細書において「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。ポリイソシアネート組成物(X)、ポリオール組成物(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イソシアネート組成物(X)、ポリオール組成物(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。

[0076] 有機溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセター

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。ポリイソシアネート組成物（X）、ポリオール組成物（Y）の構成成分の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が、更に塗装時に希釈剤として使用される場合もある。

[0077] 本明細書において「無溶剤型」の接着剤とは、ポリイソシアネート組成物（X）及びポリオール組成物（Y）が酢酸エチル、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の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、オーブ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。ポリイソシアネート組成物（X）またはポリオール組成物（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、ポリイソシアネート組成物（X）、ポリオール組成物（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（Y）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（X）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。

[0078] 本発明の接着剤は、ポリイソシアネート組成物（X）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（Y）に含まれる水酸基のモル数 $[OH]$ との比 $[NCO] / [OH]$ が 1.0～3.0 となるよう配

合して用いることが好ましい。これにより、塗工時の環境湿度に依存することなく適切な硬化性を得ることができる。

[0079] <積層体>

本発明の接着剤は、積層体、特に食品包装用の積層体の製造に好適に用いることができる。このような積層体は、複数の基材（フィルムあるいは紙）を、上述の接着剤を用い、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）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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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有するフィルムが知られている。

[0083] 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。

[0084] 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有する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-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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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「SBC 818」「SPB 608」「SBF 0323HC」「STN 7006」「SEB 853」「SPB 681」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。

[0088] 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。

[0089] 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。

- [0090] 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熔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。
- [0091] 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。
- [0092] 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。
- [0093] 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。
- [0094] 本発明の特性が発揮される、積層体のより具体的な、好ましい構成としては、例えばPETフィルム／接着層／アルミ箔／接着層／CPPフィルム

、PETフィルム／接着層’／Nyフィルム／接着層”／アルミ箔／接着層／CPPフィルム、PETフィルム／接着層’／アルミ箔／接着層／Nyフィルム／接着層／CPPフィルム等が挙げられる。これらの積層体はしばしばボイル処理やレトルト処理が必要な包装材に用いられる。ボイル処理、レトルト処理時に接着層から内容物へPAAが移行しやすくなるため、このような処理を行う積層体に用いられる接着剤はPAAの減少速度が速いことが求められる。本発明の接着剤は、このような要求に応えるものである。アルミニウム箔とシーラントフィルムとの間に配置される接着層に本発明の接着剤を用いることが好ましい。接着層’、接着層”は本発明の接着剤を用いて形成されていてもよい、そうでなくてもよい。

[0095] その他の好ましい構成例としてはOPPフィルム／接着層／CPPフィルム、OPPフィルム／接着層／LLDPEフィルム、OPP／接着層／アルミ蒸着CPPフィルム、PETフィルム／接着層／LLDPEフィルム、PETフィルム／接着層／アルミ蒸着CPPフィルム、Nyフィルム／接着層／LLDPEフィルム、OPPフィルム／接着層’／アルミ蒸着PETフィルム／接着層／LLDPEフィルム、PETフィルム／接着層’／アルミ蒸着PETフィルム／接着層／LLDPEフィルム、Nyフィルム／接着層’／アルミ蒸着PETフィルム／接着層／LLDPEフィルム等が挙げられるがこれに限定されない。なお上記の構成において接着層とは本発明の接着剤の硬化塗膜である。接着層’は、本発明の接着剤の硬化塗膜であってもよいし、他の接着剤の硬化塗膜であってもよい。

[0096] 積層体は、接着層と基材（通常は内容物に対して最外層となる基材）との間に印刷層が設けられていてもよい。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、従来フィルム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。

[0097] 接着剤が溶剤型である場合、一方の基材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、オープ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～80℃、エージング時間は12～240時間が好ましい。

[0098] 接着剤が無溶剤型である場合、一方の基材に予め40℃～100℃程度に加熱しておいた本発明の接着剤をコート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～70℃、エージング時間は6～240時間が好ましい。

[0099] 接着剤の塗布量は、適宜調整される。溶剤型接着剤の場合、一例として固形分量が1g/m²以上10g/m²以下、好ましくは2g/m²以上5g/m²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1g/m²以上5g/m²以下、好ましくは1g/m²以上3g/m²以下である。

[0100] 積層体は、2つの基材を本発明の接着剤で貼り合わせたものであってもよいし、必要に応じて他の基材を含んでいてもよい。他の基材を積層する方法としては公知の方法、例えばドライラミネート法、ノンソルベントラミネート法、熱ラミネート法、ヒートシール法、押出しラミネート法などにより積層すればよい。この際用いられる接着剤は、上述のものであってもよいし、そうでなくてもよい。他の基材としては、上述した基材と同様のものを用いることができる。

[0101] <包装材>

上述の積層体は、包装材、特に食品包装用の包装材として好適に用いることができる。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、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。

[0102] 本発明の包装材は、主に食品用途はもちろんのこと、洗剤、薬剤を充填する包装材として好適に使用することができる。具体的な用途としては、洗剤、薬剤として、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、医薬用タブレット等が挙げられる。また、上記の容器を包装する2次包装材にも使用できる。

実施例

[0103] 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。

[0104] <ポリイソシアネート組成物(X)の調製>

(合成例1)

[ポリエステルポリオールAの合成]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサーを備えたポリエステル反応容器に、エチレングリコール122部、ネオペンチルグリコール267部、トリメチロールプロパン6部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80℃に加熱した。更に攪拌しながらアジピン酸516部とイソフタル酸90部を反応容器に仕込み、スナイダー管上部温度が100℃を超えないように徐々に昇温しながら240℃まで加熱してエステル化反応を行った。酸価が5mg KOH/g以下になったところで反応容器を徐々に減圧し、1mmHg以下、240℃で2時間反応させ、酸価0.8mg KOH/g、分子量約1650、水酸基価約68mg KOH/g、含水量0.016質量%のポリエステルポリオールAを得た。

[0105] [ポリイソシアネート組成物(X-1)の調製]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、2, 2-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が0.1質量%、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が0.8質量%、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含有量が80.8質量%、スミジュール

N3300（住化コベストロウレタン社製）の含有量が18.3質量%であるイソシアネート組成物（i-1）48.6部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら60℃まで加熱した。ここに、ポリエステルポリオールAを26.4部、数平均分子量2000のポリプロピレングリコール（以下ではPPG2000とする）11.9部、りん酸0.00264部、含水率0.042質量%のポリオール組成物（ii-1）を数回に分けて滴下し、更に加熱して内温80℃で3時間保持してウレタン化反応を行った。さらに1時間かけて100℃まで加熱した後、3時間保持して反応を行いウレタンプレポリマーを得た。

[0106] 反応容器中のウレタンプレポリマーを50℃に冷却し、そこにカルボジイミド修飾ジフェニルメタンジイソシアネート（製品名ルプラネートMM103、BASF社製）13.1部を加えて均一になるまで攪拌し、NCO%が16.7%、ウレア誘導体の含有量が0.3質量%、ビウレット誘導体の含有量が0.6質量%、25℃における粘度が2380 mPa・sの合成例1のポリイソシアネート組成物（X-1）を得た。

[0107] （合成例2）－（合成例5）

用いるイソシアネート組成物（i）、ポリオール組成物（ii）、ウレタンプレポリマーに加えるイソシアネート化合物の添加量を表1のように変更した以外は合成例1と同様にして、合成例2－合成例5のポリイソシアネート組成物（X-2）－（X-5）を得た。

[0108] （合成例6）

用いるイソシアネート組成物（i）、ポリオール組成物（ii）、ウレタンプレポリマーに加えるイソシアネート化合物の添加量を表2のように変更し、さらにウレタンプレポリマーの100℃保持時間を8時間に変更した以外は合成例1と同様にして合成例6のポリイソシアネート組成物（X-6）を合成した。

[0109] （合成例7）

用いるイソシアネート組成物（i）、ポリオール組成物（ii）、ウレタ

ンプレポリマーに加えるイソシアネート化合物の添加量を表2のように変更した以外は合成例1と同様にして、合成例7のポリイソシアネート組成物(X-7)を調製した。なおイソシアネート組成物(i)に用いたウレア体は4,4'-MDIと水から合成した4,4'-MDIのウレア体であり、ビウレット体は4,4'-MDIと水から合成した4,4'-MDIのビウレット体である。

[0110] (合成例8)

用いるイソシアネート組成物(i)、ポリオール組成物(ii)、ウレタンプレポリマーに加えるイソシアネート化合物の添加量を表2のように変更した以外は合成例1と同様にして、合成例8のポリイソシアネート組成物(X-8)を調製した。なお合成したウレタンプレポリマーに添加したウレア体は4,4'-MDIと水から合成した4,4'-MDIのウレア体であり、ビウレット体は4,4'-MDIと水から合成した4,4'-MDIのビウレット体である。

[0111] (合成例9)

カルボジイミド修飾ジフェニルメタンジイソシアネートを加えない以外は合成例1と同様にして合成例9のポリイソシアネート組成物(X-9)を調製した。

[0112] (合成例10)

[ポリエステルポリオールBの合成]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、スナイダー管、コンデンサー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503部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80℃に加熱した。更に攪拌しながらアジピン酸595部とジブチル錫ジラウレート0.1部を反応容器に仕込み、スナイダー管上部温度が100℃を超えないように徐々に昇温しながら240℃まで加熱してエステル化反応を行った。酸価が5mg KOH/g以下になったところで反応容器を徐々に減圧し、1mmHg以下、240℃で2時間反応させ、酸価0.8mg KOH/g、分子量約1520、水酸基価約74mg KO

H/g、含水量0.018質量%のポリエステルポリオールBを得た。

[0113] [ポリイソシアネート組成物(X-10)の調製]

用いるイソシアネート組成物(i)、ポリオール組成物(ii)、ウレタンプレポリマーに加えるイソシアネート化合物の添加量を表3のように変更し、さらにウレタンプレポリマーの100℃保持時間を8時間に変更した以外は合成例1と同様にして合成例10のポリイソシアネート組成物(X-10)を合成した。なお表中におけるPPG1000は数平均分子量が1000のポリプロピレングリコールである。

[0114] (合成例11)

用いるイソシアネート組成物(i)、ポリオール組成物(ii)、ウレタンプレポリマーに加えるイソシアネート化合物の添加量を表3のように変更した以外は合成例1と同様にして合成例11のポリイソシアネート組成物(X-11)を合成した。なお表中におけるPPG400は数平均分子量が400のポリプロピレングリコールである。

[0115] (合成例12)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、2,2-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が0.1質量%、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が0.8質量%、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含有量が80.8質量%、スミジュールN3300(住化コベストロウレタン社製)の含有量が18.3質量%であるイソシアネート組成物(i-12)48.6部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら60℃まで加熱した。ここに、ポリエステルポリオールAを26.4部、PPG2000を11.9部、りん酸0.00264部、含水率0.042質量%のポリオール組成物(ii-9)を数回に分けて滴下し、更に加熱して内温80℃で3時間保持してウレタン化反応を行い、ウレア誘導体の含有量が0.6質量%、ビウレット誘導体の含有量が0.1質量%のウレタンプレポリマーを得た。

[0116] 反応容器中のウレタンプレポリマーを50℃に冷却し、そこにカルボジイ

ミド修飾ジフェニルメタンジイソシアネート（製品名ルプラネートMM103、BASF社製）13.1部を加えて均一になるまで攪拌し、NCO%が16.7%の合成例9のポリイソシアネート組成物（X-12）を得た。

[0117]（合成例13）

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、2,2-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が1.0質量%、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が35.7質量%、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート含有量が45.0質量%、スミジュールN3300（住化コベストロウレタン社製）の含有量が18.3質量%であるイソシアネート組成物（i-13）48.6部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら60℃まで加熱した。ここに、ポリエステルポリオールAを26.4部、PPG2000を11.9部、りん酸0.00264部、含水率0.042質量%のポリオール組成物（ii-13）を数回に分けて滴下し、更に加熱して内温80℃で3時間保持してウレタン化反応を行い、ウレア誘導体の含有量が0.6質量%、ビウレット誘導体の含有量が0.1質量%のウレタンプレポリマーを得た。

[0118] 反応容器中のウレタンプレポリマーを50℃に冷却し、そこにカルボジイミド修飾ジフェニルメタンジイソシアネート（製品名ルプラネートMM103、BASF社製）13.1部を加えて均一になるまで攪拌し、NCO%が16.7%の合成例13のポリイソシアネート組成物（X-13）を得た。

[0119] なおポリイソシアネート組成物（X）のウレア誘導体、ビウレット誘導体の含有量は下記条件の液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析計（LC-QTOF-MS）により測定した。

[0120] 測定装置 : Waters製 ACQUITY UPLC H-Class、Synapt G2-S MS
カラム : Waters製 ACQUITY UPLC HSS-T3 C18 Column
流速 : 0.3 mL/min

移動相 A : アセトニトリル／THF (80／20 重量比)

移動相 B : 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液

質量測定範囲 (m/z) : 50 - 1800

[0121] [表1]

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5
	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5
ウレタンプレポリマー					
ポリイソシアネート組成物 (i)					
2,2'-MDI	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %
2,4'-MDI	0.8 %	0.8 %	1.0 %	1.0 %	1.0 %
4,4'-MDI	80.8 %	80.8 %	98.9 %	98.9 %	98.9 %
N3300	18.3 %	18.3 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %
MDI-ウレア体	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %
MDI-ビウレット体	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %
配合量	48.6	48.6	46.1	45.8	46.7
ポリオール組成物 (ii)					
ポリエステルポリオール A	26.4	26.4	29.1	28.9	28.0
ポリエステルポリオール B	0	0	0	0	0
PPG400	0	0	0	0	0
PPG1000	0	0	0	0	0
PPG2000	11.9	11.9	12.3	12.3	11.9
ジエチルアミン	0	0	0	0.66	1.28
ジブチルアミン	0	0	0	0	0
りん酸	0.00264	0.00264	0.00291	0.00289	0.0028
含水率(%)	0.042	0.100	0.425	0.042	0.042
ウレタンプレポリマーに添加されるイソシアネート化合物					
MM103	13.1	13.1	12.5	13.0	13.4
MDI-ウレア体	0	0	0	0	0
MDI-ビウレット体	0	0	0	0	0
NCO%	16.7 %	16.4 %	16.2 %	16.3 %	16.2 %
ウレア誘導体	0.3 %	0.4 %	1.7 %	2.7 %	3.9 %
ビウレット誘導体	0.6 %	0.9 %	2.6 %	3.5 %	4.3 %
粘度(mPa.s)	2380	2700	4125	2270	2310

[0122]

[表2]

	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9
	X-6	X-7	X-8	X-9
ウレタンプレポリマー				
ポリイソシアネート組成物 (i)				
2,2'-MDI	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %
2,4'-MDI	1.0 %	0.8 %	1.0 %	0.8 %
4,4'-MDI	98.9 %	84.1 %	98.9 %	80.8 %
N3300	0.0 %	0.0 %	0.0 %	18.3 %
MDI-ウレア体	0.0 %	7.1 %	0.0 %	0.0 %
MDI-ビウレット体	0.0 %	7.9 %	0.0 %	0.0 %
配合量	56.6	54.9	46.7	48.6
ポリオール組成物 (ii)				
ポリエステルリオール A	25.0	28.0	28.0	26.4
ポリエステルリオール B	0	0	0	0
PPG400	0	0	0	0
PPG1000	0	0	0	0
PPG2000	0	11.9	11.9	11.9
ジエチルアミン	0	0	0	0
ジブチルアミン	8.78	0	0	0
りん酸	0.0025	0.0028	0.0028	0.00264
含水率(%)	0.026	0.100	0.425	0.042
ウレタンプレポリマーに添加されるイソシアネート化合物				
MM103	18.4	13.4	13.4	0
MDI-ウレア体	0	0	3.9	0
MDI-ビウレット体	0	0	4.3	0
NCO%	16.7 %	16.2 %	16.2 %	14.7%
ウレア誘導体	15.2 %	3.9 %	3.9 %	0.3 %
ビウレット誘導体	16.9 %	4.3 %	4.3 %	0.6 %
粘度(mPa.s)	5970	2210	2210	4377

[0123]

[表3]

	合成例 10	合成例 11	合成例 12	合成例 13
	X-10	X-11	X-12	X-13
ウレタンプレポリマー				
ポリイソシアネート組成物 (i)				
2,2'-MDI	0.1 %	0.1 %	0.1 %	1.0 %
2,4'-MDI	1.0 %	1.0 %	0.8 %	35.7 %
4,4'-MDI	98.9 %	98.9 %	80.8 %	45.0 %
N3300	0.0 %	0.0 %	18.3 %	18.3 %
MDI-ウレア体	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %
MDI-ビウレット体	0.0 %	0.0 %	0.0 %	0.0 %
配合量	50.4	55.6	48.6	48.6
ポリオール組成物 (ii)				
ポリエステルポリオール A	0	0	26.4	26.4
ポリエステルポリオール B	35.2	0	0	0
PPG400	0	12.4	0	0
PPG1000	3.9	24.8	0	0
PPG2000	0	7.2	11.9	11.9
ジエチルアミン	0	0	0	0
ジブチルアミン	1.99	0	0	0
りん酸	0.0264	0	0.00264	0.00264
含水率(%)	0.037	0.098	0.042	0.042
ウレタンプレポリマーに添加されるイソシアネート化合物				
MM103	10.5	0	13.1	13.1
MDI-ウレア体	0	0	0	0
MDI-ビウレット体	0	0	0	0
NCO%	16.3 %	13.4 %	16.7 %	16.7 %
ウレア誘導体	2.4 %	0.5 %	0.6 %	0.6 %
ビウレット誘導体	3.7 %	0.5 %	0.1 %	0.1 %
粘度(mPa.s)	2085	4504	2220	2100

[0124] <ポリオール組成物 (Y) の調製>

[ポリエステルポリオールの合成]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管、水分分離器等を備えたフラスコに、ジエチレングルコール 36.7 部、2-メチル-1,3-プロパンジオール 12.2 部、トリメチロールプロパン 5.5 部を仕込み、窒素ガス気流下

で攪拌しながら80℃まで加熱した。更に攪拌しながらアジピン酸50.4部を反応容器に仕込み、精留管上部温度が100℃を越えないように徐々に加熱して内温を220℃に保持し、エステル化反応を行った。酸価が5.0 mg KOH/g以下になったところで反応容器内部を徐々に減圧し、40 Torr以下で反応させ、酸価1.0 mg KOH/g、水酸基価200 mg KOH/gの両末端に水酸基を有するポリエステルポリオールを得た。これをポリオール組成物(Y)として用いた。

[0125] <接着剤の調製>

40℃に加温したポリイソシアネート組成物(X)、ポリオール組成物(Y)を表6~8に従い配合し、実施例1~11、比較例1、2の無溶剤型の接着剤を調製した。

[0126] <評価>

(ポリイソシアネート組成物(X)の貯蔵安定性)

15 mL入り目のガラス瓶をポリイソシアネート組成物(X)で満たし、常温で一定期間保管後、目視で外観の濁りを以下の基準に従い3段階で評価し、評価し、表4、5にまとめた。

◎：2カ月以上濁らない

○：1~2カ月で濁り発生

×：1カ月以内に濁り発生

[0127] (PAA溶出量)

実施例または比較例の組み合わせで配合した2液型接着剤を、PETフィルムに、塗布量が固形分3.0 g/m²となるように塗布し、ラミネーターでこのフィルムの塗布面とCPPフィルムと貼合し、積層フィルムを作製した。この積層フィルムを40℃の恒温槽に3日間保存した。この積層フィルムを120 mm×220 mmで切り取り、CPPフィルムが内側になるように折り曲げ、3方方向を10 mm幅で1 atm、190℃、1秒間でヒートシールして、内容物が2 dm²接触するパウチを作製した。内容物として3%酢酸酢溶液を充填したパウチを121℃、0.5 hrの条件でレトルト殺菌後

、PAAをLC/MS/MSにて測定した。評価は次の通りとした。

○：10ppb未満

×：10ppb以上

[0128] (ラミネート強度)

印刷インキュニピアNT (DIC製) で図柄をグラビア印刷したNyフィルムに、実施例または比較例の組み合わせで配合した2液型接着剤を、塗布量が固形分3.0g/m²となるように塗布した。その後ラミネーターで、該フィルムの塗布面とLLDPEフィルムと貼合し、積層フィルムを作製した。この積層フィルムを40℃の恒温槽に3日間保存し、ラミネート強度試験用の積層フィルムを作成した。該積層フィルムから試験片を15mm幅で切り取り、引張り試験機を使用して、180度剥離により剥離速度300mm/minで、接着強度(N/15mm)を測定した。評価は次の通りとした。

○：5N/15mm以上

×：5N/15mm未満

[0129] [表4]

	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7
貯蔵安定性	◎	◎	○	○	◎	◎	◎

[0130] [表5]

	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13
貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	×	◎

[0131]

[表6]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ポリイソシアネート組成物(X-1)	100				
ポリイソシアネート組成物(X-2)		100			
ポリイソシアネート組成物(X-3)			100		
ポリイソシアネート組成物(X-4)				100	
ポリイソシアネート組成物(X-5)					100
ポリオール組成物(Y)	70	70	70	70	70
PAA溶出量	○	○	○	○	○
ラミネート強度	○	○	○	○	○

[0132] [表7]

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリイソシアネート組成物(X-6)	100			
ポリイソシアネート組成物(X-7)		100		
ポリイソシアネート組成物(X-8)			100	
ポリイソシアネート組成物(X-9)				100
ポリオール組成物(Y)	70	70	70	70
PAA溶出量	○	○	○	○
ラミネート強度	○	○	○	○

[0133] [表8]

	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2
ポリイソシアネート組成物(X-10)	100			
ポリイソシアネート組成物(X-11)		100		
ポリイソシアネート組成物(X-12)			100	
ポリイソシアネート組成物(X-13)				100
ポリオール組成物(Y)	70	50	70	70
PAA溶出量	○	○	○	×
ラミネート強度	○	○	○	○

請求の範囲

- [請求項1] 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が75.0質量%以上であり、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が0.5質量%以下であり、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの含有量が5.0質量%以下であるイソシアネート組成物(i)と、ポリオール組成物(ii)との反応生成物であるウレタンプレポリマーと、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのビウレット誘導体と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのウレア誘導体とを含み、前記ビウレット誘導体の含有量が0.4質量%以上20.0質量%以下であり、前記ビウレット誘導体の含有量が前記ウレア誘導体の含有量の1.0倍以上であるイソシアネート組成物(X)と、
- ポリオール化合物を含むポリオール組成物(Y)と、を含む2液硬化型接着剤。
- [請求項2] 前記ポリオール組成物(ii)がポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールの少なくとも一種を含む請求項1に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項3] 前記ポリオール化合物がポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールの少なくとも一種を含む請求項1または2のいずれか一項に記載の2液硬化型接着剤。
- [請求項4] 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を貼り合わせる接着層とを有し、前記接着層が請求項1～3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。
- [請求項5] 請求項4に記載の積層体からなる包装材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 175/04</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/08</i> (2006.01)i; <i>C09J 7/35</i> (2018.01)i FI: C09J175/04; C09J7/35; C09J175/06; C09J175/08		
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) C09J175/04; C09J175/06; C09J175/08; C09J7/35		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
A	JP 2018-27658 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 22 February 2018 (2018-02-22) claims 1, 5	1-5
A	JP 2019-77794 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 23 May 2019 (2019-05-23) claims 1, 10, paragraphs [0024]-[0046], [0073], example 1	1-5
A	JP 10-511727 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 10 November 1998 (1998-11-10) claim 1, examples 1, 2	1-5
<input 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 "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 21 November 2022		Date of mailing of the international search report 06 December 2022
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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/033640

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-27658 A	22 February 2018	(Family: none)	
JP 2019-77794 A	23 May 2019	(Family: none)	
JP 10-511727 A	10 November 1998	US 5587448 A claim 1, examples 1, 2	
		WO 1996/020967 A1	
		EP 800544 A1	
		HK 1004678 A	
		CN 1171123 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 175/04(2006.01)i; C09J 175/06(2006.01)i; C09J 175/08(2006.01)i; C09J 7/35(2018.01)i FI: C09J175/04; C09J7/35; C09J175/06; C09J175/08</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J175/04; C09J175/06; C09J175/08; C09J7/35</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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								
A	JP 2018-27658 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）22.02.2018（2018 - 02 - 22） 請求項1、5	1-5								
A	JP 2019-77794 A（DIC株式会社）23.05.2019（2019 - 05 - 23） 請求項1、10、段落24-46、73、実施例1	1-5								
A	JP 10-511727 A（ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー）10.11.1998（1998 - 11 - 10） 請求項1、実施例1、2	1-5								
<p><input 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。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “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</p>										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
21.11.2022	06.12.2022									
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） 桜田 政美 4Z 3771 電話番号 03-3581-1101 内線 3480									

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/JP2022/033640

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-27658	A	22.02.2018	(ファミリーなし)			
JP	2019-77794	A	23.05.2019	(ファミリーなし)			
JP	10-511727	A	10.11.1998	US	5587448	A	
				claim 1, EXAMPLES 1, 2			
				WO	1996/020967	A1	
				EP	800544	A1	
				HK	1004678	A	
				CN	1171123	A	