

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7332075号
(P7332075)

(45)発行日 令和5年8月23日(2023.8.23)

(24)登録日 令和5年8月15日(2023.8.15)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 9 J 175/06 (2006.01)	C 0 9 J 175/06	
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	M
B 3 2 B 37/12 (2006.01)	B 3 2 B 37/12	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
請求項の数 8 (全27頁)		

(21)出願番号	特願2023-512752(P2023-512752)	(73)特許権者	000002886
(86)(22)出願日	令和4年10月27日(2022.10.27)		D I C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/040067		東京都板橋区坂下3丁目3番5号
審査請求日	令和5年2月21日(2023.2.21)	(74)代理人	100149445
(31)優先権主張番号	特願2021-183983(P2021-183983)		弁理士 大野 孝幸
(32)優先日	令和3年11月11日(2021.11.11)	(74)代理人	100163290
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 岩本 明洋
早期審査対象出願		(74)代理人	100214673
			弁理士 菅谷 英史
		(74)代理人	100186646
			弁理士 丹羽 雅裕
		(72)発明者	徳永 千勇
			東京都板橋区坂下三丁目3番5号
			D I C 株式会社 東京工場内
		(72)発明者	手島 常行
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着剤、積層体、包装材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステルポリオール(A)と、イソシアネート化合物(B)と、エステル系の有機溶剤(C)と、イソソルビド、イソマンニド、イソイジド、トリアセチンからなる群から選ばれる少なくとも一種の乾燥助剤(D)とを含む2液硬化型接着剤。

【請求項2】

前記乾燥助剤(D)の配合量が、前記接着剤の固形分の0.5質量%以上50質量%以下である請求項1に記載の2液硬化型接着剤。

【請求項3】

前記乾燥助剤(D)がイソソルビドである請求項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】

前記ポリエステルポリオールがオルト配向性芳香族多価カルボン酸を含む多価カルボン酸と、多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステルポリオール(A2)、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A3)、重合性炭素-炭素二重結合を有するポリエステルポリオール(A4)の少なくとも一種を含む請求項1~3のいずれか一項に記載の2液硬化型接着剤。

【請求項5】

前記有機溶剤(C)が酢酸エチルである請求項1~4のいずれか一項に記載の2液硬化型接着剤。

10

20

【請求項 6】

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する積層体の製造方法であって、

前記第一の基材に、ポリエステルポリオール(A)と、イソシアネート化合物(B)と、エステル系の有機溶剤(C)と、イソソルビド、イソマンニド、イソイジド、トリアセチンからなる群から選ばれる少なくとも一種の乾燥助剤(D)とを含む2液硬化型接着剤の塗膜を設ける工程と、

前記第一の基材を乾燥装置に搬送し、加熱して前記接着剤の塗膜から前記有機溶剤(C)を揮発させる工程と、

前記接着剤の塗膜を介して前記第一の基材と前記第二の基材とを貼り合わせる工程と、

前記接着剤の塗膜を硬化させて前記接着層を形成する工程と、を含む積層体の製造方法。

10

【請求項 7】

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 ~ 5 のいずれか一項に記載の接着剤の硬化塗膜である積層体。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の積層体からなる包装材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は接着剤、当該接着剤を用いて得られる積層体、包装材に関する。

20

【背景技術】

【0002】

食品、医療品、化粧品、日用品等の包装材料として、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を多層ラミネートして複合化したものが用いられている。これらの積層体は、各々用途での要求特性に応じて、各種あるプラスチックフィルム、金属蒸着フィルムあるいは金属箔を適宜組み合わせ、接着剤で貼り合わせたものである。接着剤としては、一般的に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2液硬化型のものが用いられる(例えば特許文献1)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2018-172492号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1に記載の接着剤のようにポリエステルポリオールを主成分とする溶剤型の接着剤は、ポリエーテルポリオールを主成分とする接着剤と比べて耐熱性や耐湿性に優れる一方、ポリエステルポリオールと希釈用の有機溶剤との親和性が高いため、基材に塗布した接着剤塗膜の溶剤離脱性が悪く、接着剤硬化塗膜に有機溶剤が残留しやすい傾向にある。接着剤硬化塗膜に残留した有機溶剤は、フィルムを通過し、内容物に溶剤臭が移るおそれがある。

40

【0005】

本発明はこのような事情に鑑みなされたものであって、ポリエステルポリオールを主成分とする溶剤型接着剤を用いた場合であっても接着剤塗膜中の残留有機溶剤量の少ない2液硬化型接着剤、積層体、包装材に関する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、本発明の接着剤は、ポリエステルポリオール(A)と、イソシアネート化合

50

物（Ｂ）と、有機溶剤（Ｃ）と、乾燥助剤（Ｄ）とを含む２液硬化型接着剤、当該接着剤を用いて得られる積層体、包装材に関する。

【発明の効果】

【０００７】

本発明によれば、ポリエステルポリオールを主成分とする溶剤型接着剤を用いた場合であっても接着剤の硬化塗膜中の残留有機溶剤量の少ない積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【０００８】

【図１】本発明の積層体の製造に用いるラミネート装置の一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

<接着剤>

本発明の接着剤は、ポリエステルポリオール（Ａ）と、イソシアネート化合物（Ｂ）と、有機溶剤（Ｃ）と、乾燥助剤（Ｄ）とを含む２液硬化型接着剤である。乾燥助剤（Ｄ）はポリエステルポリオール（Ａ）とともにポリオール組成物（Ｉ）中に存在していてもよいし、ポリオール組成物（Ｉ）、ポリイソシアネート組成物（ＩＩ）とは別に用意しておき、塗工直前にこれらと混合して用いてもよい。有機溶剤（Ｃ）は、ポリオール組成物（Ｉ）またはポリイソシアネート組成物（ＩＩ）のいずれか一方のみに含まれていてもよいし、両方に存在していてもよい。

【００１０】

（ポリエステルポリオール（Ａ））

ポリエステルポリオール（Ａ）は多価カルボン酸と多価アルコールとを含むモノマー組成物（Ａ'）の反応生成物である。ポリエステルポリオール（Ａ）の調整に用いられる多価カルボン酸としては、マロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、２，２-ジメチルコハク酸、無水コハク酸、アルケニル無水コハク酸、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、ダイマー酸、トリマー酸等の脂肪族多価カルボン酸；

【００１１】

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価カルボン酸のアルキルエステル化物；

【００１２】

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価カルボン酸；

【００１３】

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、ピフェニルジカルボン酸、１，２-ビス（フェノキシ）エタン-p，p'-ジカルボン酸、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、テトラブプロモ無水フタル酸等の芳香族多価カルボン酸；

【００１４】

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価カルボン酸のメチルエステル化物；等が挙げられ、１種または２種以上を組み合わせ用いる

10

20

30

40

50

ことができる。

【 0 0 1 5 】

ポリエステルポリオール（A）の調整に用いる多価アルコールとしては、ジオールでも、3官能以上のポリオールでもよく、前記ジオールは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2, 2 - トリメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジメチル - 3 - イソプロピル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - 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、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘサン、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、ダイマージオール等の脂肪族ジオール；

10

【 0 0 1 6 】

ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等のエーテルグリコール；

【 0 0 1 7 】

前記脂肪族ジオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られる変性ポリエーテルジオール；

【 0 0 1 8 】

前記脂肪族ジオールと、 ϵ -カプロラクトン等の種々のラクトン類との重縮合反応によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール；

20

【 0 0 1 9 】

ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール；

【 0 0 2 0 】

ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加して得られるビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

【 0 0 2 1 】

前記3官能以上のポリオールは、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール；

30

【 0 0 2 2 】

前記脂肪族ポリオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られる変性ポリエーテルポリオール；

【 0 0 2 3 】

前記脂肪族ポリオールと、 ϵ -カプロラクトン等の種々のラクトン類との重縮合反応によって得られるラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【 0 0 2 4 】

ポリエステルポリオール（A）は上述した多価カルボン酸と多価アルコールに加え、ポリイソシアネートを必須の原料とするポリエステルポリウレタンポリオール（A1）であってもよい。あるいはポリエステルポリオール（A）はポリエステルポリオール（A）とポリエステルポリウレタンポリオール（A1）の混合物であってもよい。ポリエステルポリウレタンポリオール（A1）の調整に用いるポリイソシアネートは、後述するイソシアネート化合物（B）として例示するものと同様のものを、単独で、または複数を組み合わせて用いることができる。

40

【 0 0 2 5 】

ポリエステルポリウレタンポリオール（A1）は、前駆体としてポリエステルポリオールを合成した後、ウレタン伸長したものであってもよいし、多価カルボン酸、多価アルコ

50

ール、ポリイソシアネートを含むモノマー組成物を一括で反応させたものであってもよい。

【0026】

本発明は、ポリエステルポリオール(A)が、オルト配向性芳香族多価カルボン酸を含む多価カルボン酸と、多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステルポリオール(A2)、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール(A3)、重合性炭素-炭素二重結合を有するポリエステルポリオール(A4)の少なくとも一種を含む場合により有用である。このようなポリエステルポリオール(A)を用いた接着剤はガスバリア性に優れるため、積層体をガスバリア性に優れたものとすることができる反面、その優れたガスバリア性に起因して有機溶剤の揮発を妨げやすい傾向にある。本発明によれば、このような接着剤であっても接着層への有機溶剤の残留を抑制することができる。なおポリエステルポリオール(A)は、ポリエステルポリオール(A2)~(A4)の複数または全てに当てはまってもよい。例えば、オルト配向性芳香族多価カルボン酸と、イソシアヌル環を有する化合物とを含むモノマー組成(A')の反応生成物であってもよい。

10

【0027】

ポリエステルポリオール(A2)の合成に用いられるオルト配向性芳香族多価カルボン酸としては、上記で例示したようなものを用いることができる。ガスバリア性の観点から、モノマー組成物(A')に占めるオルト配向性芳香族多価カルボン酸の配合量は20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましい。上限については特に限定されないが、一例として50質量%以下である。

【0028】

ポリエステルポリオール(A)として、ポリエステルポリオール(A2)、(A3)、(A4)のようなものを用いる場合、多価アル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、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及びシクロヘキサンジメタノールからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、エチレングリコールを用いることがより好ましい。これらの多価アルコールを用いることで、よりガスバリア性に優れた接着剤とすることができる。モノマー組成物(A')に占めるこれらの多価アルコールの配合量は5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。上限としては特に限定されないが、一例として50質量%以下である。

20

【0029】

ポリエステルポリオール(A)として、ポリエステルポリオール(A2)、(A3)、(A4)のようなものを用いる場合、多価アルコールとしてグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1,2,4-ブタントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の三価以上の多価アルコールを用いることも好ましい。モノマー組成物(A')に占める三価以上の多価アルコールの配合量は適宜調整され得るが、一例として5質量%であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。上限としては特に限定されないが、一例として60質量%以下である。

30

【0030】

ポリエステルポリオール(A3)にイソシアヌル環を導入する場合に用いられる化合物としては、分子内にイソシアヌル環と、カルボキシル基およびヒドロキシル基の少なくとも一方と反応可能な官能基を2以上備え、イソシアヌル環と官能基とをつなぐ最短のメチレン鎖の炭素原子数が4以下であるものが好ましい。メチレン鎖の炭素原子数が4を超えるとガスバリア性が低下する傾向にある。カルボキシル基およびヒドロキシル基の少なくとも一方と反応可能な官能基は、メチレン鎖を介してイソシアヌル環にそれぞれ独立に結合していてもよいし、イソシアヌル環に結合した一つのメチレン鎖に複数結合したようなものであってもよい。一つのメチレン鎖に結合した複数の官能基のうち、イソシアヌル環に最も近い官能基とイソシアヌル環との間のメチレン鎖の炭素原子数が4以下であればよいが、複数の官能基間をつなぐメチレン鎖の炭素原子数は1以上4以下であることが好ましい。

40

【0031】

50

このような化合物としては例えば、1, 3, 5 - トリス(アミノメチル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(2 - アミノエチル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2 - アミノエチル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2 - アミノエチル) - 5 - エチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2 - アミノエチル) - 5 - プロピル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2 - アミノエチル) - 5 - ブチル - イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(3 - アミノプロピル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸等のアミノ基を有するイソシアヌル酸、

【0032】

1, 3, 5 - トリス(ヒドロキシメチル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 5 - エチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 5 - ブチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 5 - フェニル - イソシアヌル酸、1 - (ヒドロキシエチル) - 3, 5 - ビス(ヒドロキシメチル) - イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(1 - ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 5 - (2 - ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 5 - (2 - ヒドロキシ - 1 - メチルプロピル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(ヒドロキシメチル) - 5 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 5 - エチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - 5 - (1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(3 - ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(2 - ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(4 - ヒドロキシブチル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(3 - ヒドロキシブチル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(1, 2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(2, 3 - ヒドロキシプロピル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2, 4 - ヒドロキシブチル) - 5 - (ヒドロキシメチル)イソシアヌル酸等のヒドロキシル基を有するイソシアヌル酸、

【0033】

1, 3, 5 - トリス(2, 3 - エポキシプロピル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - 5 - エチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(2, 3 - エポキシプロピル) - 5 - プロピル - イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(3, 4 - エポキシブチル)イソシアヌル酸等のグリシジル基を有するイソシアヌル酸、

【0034】

1, 3, 5 - トリス(カルボキシ)イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(カルボキシメチル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシメチル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシメチル) - 5 - エチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシメチル) - 5 - ブチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシメチル) - 5 - フェニル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシエチル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシエチル) - 5 - エチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシプロピル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシエチル) - 5 - ブチル - イソシアヌル酸、1, 3, 5 - トリス(カルボキシプロピル)イソシアヌル酸、1, 3 - ビス(カルボキシプロピル) - 5 - メチル - イソシアヌル酸等のカルボキシル基を有するイソシアヌル酸、等が挙げられるがこれに限定されない。これらの化合物はいずれか1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

ガスバリア性の観点からは、これらイソシアヌル環を有する化合物がモノマー組成物(A')に占める割合が5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましい。塗工適性の観点から、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0036】

ポリエステルポリオール(A)の数平均分子量(Mn)は特に限定されないが、一例として500~100,000であり、より好ましくは500~50,000である。また重量平均分子量(Mw)は一例として1,000~300,000であり、より好ましくは2,000~200,000である。なお、本明細書において数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)は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。

【0037】

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-8020modelII
 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)

【0038】

ポリエステルポリオール(A)の水酸基価は、1~350mg KOH/gの範囲であることが好ましく、より好ましくは50mg KOH/g以上であり、300mg KOH/g以下である。またポリエステルポリオール(A)の酸価は特に限定はないが、10.0mg KOH/g以下であることが好ましい。下限について特に制限はないが、一例として0.5mg KOH/g以上である。0mg KOH/gであってもよい。水酸基価、酸価はJIS-K0070に記載の方法にて測定することができる。

【0039】

(イソシアネート化合物(B))

イソシアネート化合物(B)は複数のイソシアネート基を備える公知の化合物を特に制限なく用いることができる。このようなイソシアネート化合物(B)としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の分子構造内に芳香族構造を持つポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミドで変性した化合物;

【0040】

イソホロ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)、1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン等の分子構造内に脂環式構造を持つポリイソシアネート;

【0041】

1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ペンタメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の直鎖状脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートのNCO基の一部をカルボジイミドで変性した化合物;

【0042】

これらポリイソシアネートのイソシアヌレート体;これらポリイソシアネートのアロファネート体;これらポリイソシアネートのピウレット体;これらのポリイソシアネートをトリメチロルプロパン変性したアダクト体;これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物であるポリウレタンポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0043】

イソシアネート化合物 (B) としてポリウレタンポリイソシアネートを用いる場合、接着剤塗膜の凝集力と柔軟性のバランスの点から、上述したポリイソシアネートとポリオールとを、イソシアネート基と水酸基との当量比 $[NCO] / [OH]$ が 1.5 ~ 5.0 となる割合で反応させて得られるものが好ましい。

【 0 0 4 4 】

ポリウレタンポリイソシアネートの調整に用いるポリオールとしては、ポリエステルポリオール (A) の原料として例示した多価アルコールと同様のものを用いることができる。

【 0 0 4 5 】

良好なガスバリア性が得られることから、イソシアネート化合物 (B) は芳香環を有するイソシアネートまたはその誘導体 (B 1) を用いることが好ましい。イソシアネート化合物 (B 1) の具体例としては、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート由来の骨格を有するイソシアネート化合物等が挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

良好なガスバリア性が得られることから、イソシアネート化合物 (B) はポリエステルポリオール (A 2)、(A 3)、(A 4) から選ばれる少なくとも一種と芳香環を有するイソシアネートまたはその誘導体 (B 1) とを、イソシアネート基と水酸基との当量比 $[NCO] / [OH]$ が 1.5 ~ 5.0 となる割合で反応させて得られるポリウレタンポリイソシアネート (B 2) であることも好ましい。

【 0 0 4 7 】

20

(有機溶剤 (C))

本発明の接着剤は、ポリエステルポリオール (A) を希釈 (溶解) することが可能な有機溶剤 (C) を含む。有機溶剤 (C) としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類、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。ポリオール組成物 (I) またはポリイソシアネート組成物 (I I) 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。有機溶剤 (C) が酢酸エチルなどのエステル類の場合に本発明は特に効果を発揮する。

30

【 0 0 4 8 】

(乾燥助剤 (D))

乾燥助剤 (D) は、有機溶剤 (C) の揮発を促進する機能を有する。乾燥助剤 (D) としては、イソソルビド、イソマンニド、イソイジド、トリアセチン等が挙げられる。イソソルビドを用いることが好ましい。乾燥助剤 (D) を含むことにより、乾燥工程において有機溶剤 (C) が揮発しやすくなり、接着剤の硬化塗膜中に有機溶剤 (C) が残留し難くなる。

【 0 0 4 9 】

また、乾燥助剤 (D) は水酸基を有することが好ましい。これにより、イソシアネート化合物 (B) と反応して硬化塗膜に組み込まれるため、官能基を持たない添加剤と異なり時間の経過とともに接着層から他の層へ移行してしまうおそれがなく、接着層の物性に経時的に与える影響が小さい。なおここでいう乾燥工程とは、ポリオール組成物 (I) とポリイソシアネート組成物 (I I) とを混合、基材に塗布した後、オープンを通させ、接着剤の塗布膜中に含まれる有機溶剤 (C) を揮発させる工程をいう。

40

【 0 0 5 0 】

また、乾燥助剤 (D) が有する水酸基は、2級水酸基であることが好ましい。1級水酸基に比べてイソシアネート化合物 (B) との反応性が低いため、乾燥工程に至る前にイソシアネート化合物 (B) と反応してしまうことを効果的に抑制できる。

【 0 0 5 1 】

有機溶剤 (C) の残留を効果的に抑制する観点からは、乾燥助剤 (D) の配合量は接着

50

剤の固形分総量の、0.5質量%以上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い。接着剤溶液に対する乾燥助剤(D)の溶解性の観点からは50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

【0052】

(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もよい。これらの成分はポリオール組成物(I)またはポリイソシアネート組成物(II)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混合して用いてもよい。以下では各成分について説明する。

【0053】

(ポリオール(E))

ポリオール組成物(I)はポリエステルポリオール(A)以外のポリオール(E)を含んでもよい。ポリオール(E)としては、ポリエステルポリオール(A)の調整に用いられる多価アルコールとして例示したものが挙げられる。ポリオール組成物(I)がポリオール(E)を含む場合、その配合量はポリエステルポリオール(A)とポリオール(E)の配合量の合計100質量部に対して30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、10質量部以上であることがより好ましい。

【0054】

(触媒(F))

本発明の接着剤は必要に応じて触媒(F)を使用することにより硬化反応を促進することができる。触媒(F)としては、ポリオール組成物(I)とポリイソシアネート組成物(II)のウレタン化反応を促進するものであれば特に制限されず、金属系触媒、アミン系触媒、脂肪族環状アミド化合物、チタンキレート錯体等が例示される。

【0055】

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ネート塩、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。毒性と触媒活性の点から、鉄アセチルアセトネート(Fe(acac)₃)またはマンガンアセチルアセトネート(Mn(acac)₂)が好ましい。

【0056】

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。

【0057】

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等のチタン系化合物等が挙げられる。

【0058】

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''-ペンタメチルジエチレントリアミン、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

10

20

30

40

50

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。

10

【0059】

脂肪族環状アミド化合物は、例えば、 ϵ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -エナントールラクタム、 ϵ -カプリルラクタム、 ϵ -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。

【0060】

チタンキレート錯体は、紫外線照射により触媒活性が高められる化合物であり、脂肪族又は芳香族ジケトンを取りガンドとするチタンキレート錯体であることが硬化促進効果に優れる点から好ましい。又、本発明ではリガンドとして芳香族又は脂肪族ジケトンに加え、炭素原子数2~10のアルコールを持つものがより本発明の効果が顕著なものとなる点から好ましい。

20

【0061】

触媒(F)は単独または2種以上を組み合わせる用いることができる。触媒(F)の配合量は、ポリオール組成物(I)とポリイソシアネート組成物(II)の固形分総量100質量部に対して0.001~3質量部とすることが好ましく、0.01~2質量部とすることがより好ましい。

30

【0062】

(顔料(G))

本発明の接着剤は、必要に応じて顔料(G)を含んでいてもよい。用いられる顔料(G)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。

【0063】

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、クレー、カオリン、黄土などが挙げられる。

40

【0064】

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；チオキサジンバイオレット等の各種のチオキサジン系顔料；

50

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。

【0065】

無機顔料としては、黄鉛、ジンククロメート、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。

10

【0066】

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。

【0067】

用いる顔料（G）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。

【0068】

顔料（G）の配合量は、一例としてポリオール組成物（I）とポリイソシアネート組成物（II）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。

20

【0069】

（接着促進剤（H））

本発明の接着剤は、接着促進剤（H）を含んでいてもよい。接着促進剤（H）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のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0070】

シランカップリング剤としては、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
N - （アミノエチル） -
- 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 -
- アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン；
- （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、
- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- 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（
- 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、
- 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、
- 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。

30

【0071】

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、テトラスデアリルチタネート、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、テトラスデアロキシチタン等が挙げられる。

40

【0072】

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。

【0073】

エポキシ樹脂としては、一般的に市販されているエピビス型、ノボラック型、
- メチルエピクロ型、
環状オキシラン型、
グリシジルエーテル型、
グリシジルエステル型、
ポリグリコールエーテル型、
グリコールエーテル型、
エポキシ化脂肪酸エステル型、
多価カル

50

ボン酸エステル型、アミノグリシジル型、レゾルシン型等の各種エポキシ樹脂や、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、アクリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノールグリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテル等の化合物等が挙げられる。

【0074】

本発明の接着剤はリン酸類(I)を含んでいてもよい。リン酸類(I)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。本発明の接着剤がリン酸類(I)を含む場合、その配合量は接着剤の固形分全量の1ppm以上200ppm以下であることが好ましい。

【0075】

(その他の添加剤)

本発明の接着剤は、上述した成分以外に、レベリング剤、コロイド状シリカやアルミナゾルなどの無機微粒子、ポリメチルメタクリレート系の有機微粒子、消泡剤、タレ性防止剤、湿潤分散剤、粘性調整剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、過酸化物分解剤、難燃剤、補強剤、可塑剤、潤滑剤、防錆剤、蛍光性増白剤、無機系熱線吸収剤、防炎剤、帯電防止剤、脱水剤、公知慣用の熱可塑性エラストマー、粘着付与剤、メラミン樹脂、反応性エラストマー等を含んでいてもよい。これらの添加剤の配合量は、本発明の接着剤の希望を損なわない範囲で適宜調整される。

【0076】

(配合量)

ポリオール組成物(I)とポリイソシアネート組成物(II)とは、ポリイソシアネート組成物(II)中に含まれるイソシアネート基とポリオール組成物(I)中に含まれるヒドロキシル基とのモル比([NCO]/[OH])が0.3~6となるよう調整して用いることが好ましい。

【0077】

<積層体の製造方法>

続いて、本発明の積層体の製造方法について説明する。図1は、本発明の積層体の製造に用いるラミネート装置10の一例を示す概略構成図である。ラミネート装置10は、フィルム供給装置1、2と、コーティング装置3と、乾燥装置4と、貼り合わせ装置5と、巻取り装置6とを備える。巻取りR1には第一の基材W1が、巻取りR2には第二の基材W2がセットされる。

【0078】

コーティング装置3は、第1の基材W1に接着剤を塗布する装置である。コーティング装置3は、一例として接着剤転写ロール3aと、圧胴3bと、接着剤槽3cと、ドクターブレード3dと、スージングロール3eとを含む。接着剤槽3c、ドクターブレード3dに換えて、チャンバードクターを用いてもよい。接着剤槽3cに入った接着剤Gは、接着剤転写ロール3aを介して第1の基材W1に転写される。このときドクターブレード3dにより接着剤転写ロール3aに付着した余分な接着剤Gが掻き取られる。圧胴3bは、第1の基材W1を巻き付けながら接着剤転写ロール3aとの間で加圧して、接着剤転写ロール3aに付着した接着剤Gを第1の基材W1に付着させる回転体である。スージングロール3eは、第1の基材W1に転写された接着剤Gのコーティング面を平滑にする回転体であり、フィルムの走行方向とは逆方向に回転する。

10

20

30

40

50

【0079】

第1の基材W1、第2の基材W2の搬送速度は任意で設定されるが、一例として80m/min以上300m/min以下である。100m/min以上であることが好ましく、150m/min以上であることがより好ましく、250m/min以下であることが好ましく、200m/min以下であることがより好ましい。

【0080】

接着剤槽3cに入った接着剤Gは上記で説明したものであり、ポリエステルポリオール(A)と、イソシアネート化合物(B)と、有機溶剤(C)と、乾燥助剤(D)と、を含む2液型接着剤が混合されたものである。接着剤Gが乾燥助剤(D)を含むことにより、後述する接着層における有機溶剤(C)の残留量が極めて低減された積層体を得ることができる。

10

【0081】

接着剤Gの塗布量は適宜調整されるが、一例として固形分量が1g/m²以上10g/m²以下、好ましくは1g/m²以上5g/m²以下である。

【0082】

続いて第1の基材W1は乾燥装置4へと搬送される。乾燥装置4は加熱により第1の基材W1に転写した接着剤中の有機溶剤(C)を蒸発させるための装置である。加熱方法としては熱風吹き付け方式が広く用いられている。また乾燥装置4は一般的に、複数の乾燥炉を備える。乾燥装置4が複数の乾燥炉を備える場合、それぞれの乾燥炉は同じ温度に設定されていてもよいし、異なる温度に設定されていてもよい。

20

【0083】

乾燥炉を複数備え、それぞれ異なる温度に設定される場合、第1の基材W1の搬送方向に対して上流側に位置する乾燥炉から下流側に位置する乾燥炉に向けて徐々に乾燥炉の温度が高くなっていることが好ましい。乾燥炉の温度は50以上100以下であることが好ましい。

【0084】

乾燥装置4を通過した第1の基材W1は貼り合わせ装置5に搬送され、接着剤Gを介して第2の基材W2と貼り合わせられる。貼り合わせ装置5は一对のニップロール5a、5bを備え、ニップロール5aと5bの間で第1の基材W1と第2の基材W2とを加圧し貼り合わせる。ニップロール5aはゴムロールであり、ニップロール5bは金属ロールである。ニップロール5bは接着剤Gの温度を調節する図示しない加熱装置を内部に備える。ニップロール5a、5bで貼り合わせられた積層体W3は、冷却ロール5cを通り巻取り装置6に送られる。

30

【0085】

さらに貼り合わせ装置5は冷却ロール5cを備えていてもよい。冷却ロール5cはニップロール5a、5bと巻取り装置6との間に配置され、ロールを冷却する機構を備える。冷却機構としては、ロール内部に通水する方法等が挙げられる。冷却ロール5cによって積層体W3を冷却した後、巻取り装置6でテンションをかけて巻き上げる。これにより、積層体W3の巻き締めやカールを防止する。巻き取った積層体W3を室温~80、12~240時間エージングして本発明の積層体を得る。

40

【0086】

<積層体>

本発明の積層体は、複数の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)、エチレンビニル

50

アルコール共重合体や、ポリビニルアルコールなどのガスバリア性を有する樹脂の片面または両面にオレフィン系のヒートシール性の樹脂層を設けたガスバリア性ヒートシールフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム等が挙げられる。

【0087】

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。

【0088】

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。

【0089】

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。

【0090】

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。

【0091】

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-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で使用することができる。

【0092】

なお、エチレンとオレフィンとの共重合体を構成する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

10

20

30

40

50

． 9 1 0 乃至 0 . 9 2 5 g / c m ³ である直鎖状低密度ポリエチレン樹脂がより好ましい。

【 0 0 9 3 】

バイオマスフィルムとしては、I S O 1 6 6 2 0 または A S T M D 6 8 6 6 で規定されたバイオマスプラスチック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 1 0 1 2 個に 1 個の割合で放射性炭素 1 4 C 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 1 4 C 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 1 4 C 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 1 4 C 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。

10

【 0 0 9 4 】

I S O 1 6 6 2 0 または A S T M D 6 8 6 6 で規定されたバイオマスプラスチック度が 8 0 % 以上、好ましくは 9 0 % 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、B r a s k e m 社製の商品名「S B C 8 1 8」「S P B 6 0 8」「S B F 0 3 2 3 H C」「S T N 7 0 0 6」「S E B 8 5 3」「S P B 6 8 1」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。

【 0 0 9 5 】

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。

【 0 0 9 6 】

20

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。

【 0 0 9 7 】

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。

30

【 0 0 9 8 】

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。

【 0 0 9 9 】

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併用してもよい。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。

【 0 1 0 0 】

40

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。

【 0 1 0 1 】

50

より具体的な積層体の構成としては、

- (1) 基材 1 / 接着層 1 / シーラントフィルム
 - (2) 基材 1 / 接着層 1 / 金属蒸着未延伸フィルム
 - (3) 基材 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 1 / 接着層 1 / 基材 2 / 接着層 2 / シーラントフィルム
 - (6) 基材 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 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 1 / 接着層 1 / 金属層 / 接着層 2 / シーラントフィルム
 - (9) 基材 1 / 接着層 1 / 基材 2 / 接着層 2 / 金属層 / 接着層 3 / シーラントフィルム
 - (10) 基材 1 / 接着層 1 / 金属層 / 接着層 2 / 基材 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。

【 0 1 0 2 】

構成 (1) に用いられる基材 1 としては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルム、P E T フィルム、ナイロンフィルム、紙等が挙げられる。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 - O P P フィルムや K - P E T 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、C P P フィルム、L L D P E フィルム、ガスバリア性ヒートシールフィルム等が挙げられる。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、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キ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。

【 0 1 0 3 】

構成 (2) 、 (3) に用いられる基材 1 としては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルムや P E T 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、C P P フィルムや L L D P E 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 V M - C P P フィルム、V M - L L D P E フィルム等を、金属蒸着延伸フィルムとしては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施した V M - M D O P E フィルム、V M - O P E フィルム、V M - O P P 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。

【 0 1 0 4 】

構成 (4) に用いられる透明蒸着延伸フィルムとしては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルム、P E T 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。

【 0 1 0 5 】

構成 (5) に用いられる基材 1 としては、P E T 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。

【 0 1 0 6 】

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

10

20

30

40

50

着延伸フィルムとしては、MDOPEフィルム、OPEフィルム、OPPフィルムやPET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。

【0107】

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。

10

【0108】

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。

【0109】

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。

20

【0110】

本発明の積層体が、金属蒸着フィルム、透明蒸着フィルム、金属層の少なくとも一つを含む場合、金属蒸着層、透明蒸着層、金属層に接する接着層は、本発明の接着剤の硬化塗膜であることが好ましい。

【0111】

本発明の接着剤を接着補助剤として用いる場合、基材となるフィルム材料に本発明の接着補助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、押し出し機により熔融させたポリマー材料をラミネートすることにより本発明の積層体を得る。

30

【0112】

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。

【0113】

中でも本発明は、接着剤を塗布する基材がポリエチレンフィルムやポリプロピレンなどのオレフィンフィルムである場合に有用である。一般的に、オレフィンフィルムにポリエステルポリオールを主成分とする溶剤型の接着剤を塗布する場合、オレフィンフィルム以外の基材に塗布する場合と比べて接着剤塗膜中に有機溶剤が残留しやすい。しかしながら本発明の接着剤によればオレフィンフィルムにこのような接着剤を塗布する場合であっても残留有機溶剤量を削減でき、溶剤臭が少ない積層体を提供することができる。

40

【0114】

より具体的な構成としては、OPEフィルム/接着層/LLDPEフィルム、MDOPEフィルム/接着層/LLDPEフィルム、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、OPEフィルム/接着層/CPPフィルム、MDOPEフィルム/接着層/CPPフィルム等が挙げられる。これらの構成において、LLDPEフィルム、CPPフィルムの接着層側の面にアルミ蒸着層が設けられたフ

50

フィルム（VMCPPフィルム、VMLLDPEフィルム）であってもよい。

【0115】

あるいは、OPPフィルム/接着層/VM-OPPフィルム/接着層/ CPPフィルム、OPPフィルム/接着層/OPP-VMフィルム/接着層/ CPPフィルム、OPPフィルム//接着層/VM-OPPフィルム/接着層/VMCPPフィルム、OPPフィルム/接着層/OPP-VMフィルム/接着層/VMCPPフィルム、OPPフィルム/接着層/VM-OPPフィルム/接着層/LLDPEフィルム、OPPフィルム/接着層/OPP-VMフィルム/接着層/LLDPEフィルム、OPPフィルム//接着層/VM-OPPフィルム/接着層/VMLLDPEフィルム、OPPフィルム/接着層/OPP-VMフィルム/接着層/VMLLDPEフィルム等が挙げられる。LLDPEフィルムは透明であってもよいし、白く着色されたものであってもよい。

10

【0116】

あるいは、OPPフィルム/接着層/VM-OPPフィルム/ヒートシール層（ヒートシール剤を塗工して設けた層）、OPP-VMフィルム/接着層/ CPPフィルム、OPP-VMフィルム/接着層/VMCPPフィルムなども挙げられる。

【0117】

これらの構成例において「VM-OPPフィルム/接着層/ CPPフィルム」とあるのはOPPフィルムのCPPフィルムとは反対側の面にアルミ蒸着層が位置していることを意味し、「OPP-VMフィルム/接着層/ CPPフィルム」とあるのはOPPフィルムのCPPフィルム側の面にアルミ蒸着層が位置していることを意味する。以下でも同様である。また、これらの構成例において、内容物からみて最外層となるフィルムの任意の面に、印刷層が設けられていてもよいことはいうまでもない。

20

【0118】

また、本発明は接着剤を塗布する面に印刷層が設けられている場合にも有用である。印刷層に対してポリエステルポリオールを含む溶剤型の接着剤を塗布する場合、印刷層が設けられていない基材に対して同様に接着剤を塗布する場合と比べて接着層に有機溶剤が残留しやすい。しかしながら本発明によれば印刷層にこのような接着剤を塗布する場合であっても残留有機溶剤量を削減でき、溶剤臭が少ない積層体を提供することができる。

【0119】

「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。

30

【0120】

本発明の積層体は、様々な用途、例えば食品や医薬品、生活用品の包装材料や、蓋材、紙ストローや紙ナプキン、紙スプーン、紙皿、紙コップ等の紙製食器、防壁材、屋根材、太陽電池パネル材、電池用包装材、窓材、屋外フローリング材、照明保護材、自動車部材、看板、ステッカー等の屋外産業用途、射出成形同時加飾方法等に使用する加飾用シート、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等包装材料等として、好適に使用することができる。

40

【0121】

<包装材>

本発明の積層体は、食品や医薬品などの保護を目的とする多層包装材料として使用することができる。多層包装材料として使用する場合には、内容物や使用環境、使用形態に応じてその層構成は変化し得る。また、本発明の包装体に易開封処理や再封性手段を適宜設けてあってもよい。

【0122】

本発明の包装材は、本発明の積層体を使用し、積層体のシーラントフィルムの面を対向して重ね合わせた後、その周辺端部をヒートシールして袋状にして得られる。製袋方法としては、本発明の積層体を折り曲げるか、あるいは重ねあわせてその内層の面（シーラン

50

トフィルムの面)を対向させ、その周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、ガゼット型、その他のヒートシール型等の形態によりヒートシールする方法が挙げられる。本発明の包装材は内容物や使用環境、使用形態に応じて種々の形態をとり得る。自立性包装材(スタンディングパウチ)等も可能である。ヒートシールの方法としては、パーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。

【0123】

本発明の包装材に、その開口部から内容物を充填した後、開口部をヒートシールして本発明の包装材を使用した製品が製造される。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。

【0124】

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、浴用液体石鹸、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。

【実施例】

【0125】

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。

【0126】

<ポリエステルポリオール(A)の合成>

(合成例1)ポリエステルポリオール(A-1)の合成

攪拌機、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20.98部、グリセリン0.12部、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸50.94部、無水フタル酸50.41部を仕込み、精留管上部温度が100を超えないように徐々に加熱して内温を220に保持した。酸価が1mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量670のポリエステルポリオール(A-1)を得た。水酸基価は230.2mg KOH/gであった。

【0127】

(合成例2)ポリエステルポリオール(A-2)の合成

攪拌機、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48.56部、グリセリン0.12部、1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸16.54部、無水フタル酸66.88部を仕込み、精留管上部温度が100を超えないように徐々に加熱して内温を220に保持した。酸価が1mg KOH/g以下になったところでエステル化反応を終了し、りん酸を0.

0 1 5 部加え、数平均分子量 3 3 5 のポリエステルポリオール (A - 2) を得た。水酸基価は 3 6 0 . 0 m g K O H / g であった。

【 0 1 2 8 】

(合成例 3) ポリエステルポリオール (A - 3) の合成

攪拌機、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 2 8 . 9 8 部、グリセリン 0 . 1 6 部、1, 3, 5 - トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌル酸 8 4 . 5 6 部、無水フタル酸 5 7 . 5 4 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量 4 2 0 のポリエステルポリオール (A - 3) を得た。水酸基価は 3 7 8 . 3 m g K O H / g であった。

10

【 0 1 2 9 】

(合成例 4) ポリエステルポリオール (A - 4) の合成

攪拌機、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 3 5 . 1 7 部、グリセリン 1 5 . 4 0 部、無水フタル酸 8 4 . 1 7 部、チタンテトライソプロポキシド 0 . 0 1 3 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、数平均分子量 1 0 5 0 のポリエステルポリオール (A - 4) を得た。水酸基価は 1 9 0 . 0 m g K O H / g であった。

20

【 0 1 3 0 】

(合成例 5) ポリエステルポリオール (A - 5) の合成

攪拌機、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 5 6 . 5 3 部、無水フタル酸 7 9 . 4 8 部、チタンテトライソプロポキシド 0 . 0 0 7 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、りん酸を 0 . 0 1 部加え、数平均分子量 4 0 0 のポリエステルポリオール (A - 5) を得た。水酸基価は 2 8 0 . 0 m g K O H / g であった。

【 0 1 3 1 】

(合成例 6) ポリエステルポリオール (A - 6) の合成

攪拌機、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 5 1 . 0 6 部、無水フタル酸 6 3 . 3 0 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、りん酸を 0 . 0 1 部加え、数平均分子量 3 4 0 のポリエステルポリオール (A - 6) を得た。水酸基価は 3 3 1 . 0 m g K O H / g であった。

30

【 0 1 3 2 】

(合成例 7) ポリエステルポリオール (A - 7) の合成

攪拌機、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 6 1 . 4 5 部、無水フタル酸 6 6 . 6 6 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、りん酸を 0 . 0 1 部加え、数平均分子量 2 5 6 のポリエステルポリオール (A - 7) を得た。水酸基価は 4 3 8 . 0 m g K O H / g であった。

40

【 0 1 3 3 】

(合成例 8) ポリエステルポリオール (A - 8) の合成

攪拌機、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 1 7 . 5 8 部、1, 3, 5 - トリス (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌル酸 7 1 . 8 4 部、コハク酸 3 2 . 4 7 部を仕込み、精留管上部温度が 1 0 0 を超えないように徐々に加熱して内温を 2 2 0 に保持した。酸価が 1 m g K O H / g 以下になったところでエステル化反応を終了し、りん酸を 0 . 0 1 部加え、数平均分子量 4

50

20のポリエステルポリオール(A-8)を得た。水酸基価は410.3mg KOH/gであった。

【0134】

<イソシアネート化合物(B)の合成>

(合成例9)イソシアネート化合物(B-1)の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート136.00部を入れて70に加熱しながら攪拌し、ポリエステルポリオール(A-5)116.00部を、滴下漏斗を用いて2時間かけて滴下し、更に4時間攪拌し、イソシアネート化合物(B-1)を得た。JIS-K1603

10

に従い測定したNCO%は14.1%であった。

【0135】

(合成例10)イソシアネート化合物(B-2)の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート136.00部を入れて70に加熱しながら攪拌し、ポリエステルポリオール(A-5)99.50部を、滴下漏斗を用いて2時間かけて滴下し、更に4時間攪拌し、イソシアネート化合物(B-2)を得た。JIS-K1603に従い測定したNCO%は16.0%であった。

【0136】

(合成例11)イソシアネート化合物(B-3)の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート125.00部を入れて70に加熱しながら攪拌し、ポリエステルポリオール(A-6)82.00部を、滴下漏斗を用いて2時間かけて滴下し、更に4時間攪拌し、イソシアネート化合物(B-3)を得た。JIS-K1603に従い測定したNCO%は16.6%であった。

20

【0137】

(合成例12)イソシアネート化合物(B-4)の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート136.47部を入れて70に加熱しながら攪拌し、ポリエステルポリオール(A-2)85.69部を、滴下漏斗を用いて2時間かけて滴下し、更に4時間攪拌し、イソシアネート化合物(B-4)を得た。JIS-K1603に従い測定したNCO%は16.6%であった。

30

【0138】

(合成例13)イソシアネート化合物(B-5)の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート135.00部を入れて70に加熱しながら攪拌し、ポリエステルポリオール(A-7)75.00部を、滴下漏斗を用いて2時間かけて滴下し、更に4時間攪拌し、イソシアネート化合物(B-5)を得た。JIS-K1603に従い測定したNCO%は16.7%であった。

【0139】

(合成例14)イソシアネート化合物(B-6)の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート136.00部を入れて70に加熱しながら攪拌し、ポリエステルポリオール(A-2)96.00部を、滴下漏斗を用いて2時間かけて滴下し、更に4時間攪拌し、イソシアネート化合物(B-6)を得た。JIS-K1603に従い測定したNCO%は14.5%であった。

40

【0140】

(合成例15)イソシアネート化合物(B-7)の合成

攪拌機、窒素ガス導入管、スナイダー管、冷却コンデンサー、滴下漏斗を備えた反応容器にキシリレンジイソシアネート126.00部を入れて70に加熱しながら攪拌し、ポリエステルポリオール(A-8)75.00部を、滴下漏斗を用いて2時間かけて滴下

50

し、更に4時間攪拌し、イソシアネート化合物(B-7)を得た。JIS-K1603に従い測定したNCO%は15.7%であった。

【0141】

<接着剤の調製>

(実施例1)

ポリエステルポリオール(A-1):30.8部、イソシアネート化合物(B-1):84.0部、乾燥助剤(D)としてイソソルビド:7.7部を配合し、酢酸エチルで固形分53%に調整して実施例1の接着剤を調製した。

(実施例2)~(実施例22)

用いるポリエステルポリオール(A)、イソシアネート化合物(B)、乾燥助剤(D)とその配合を表1~4に示すものに変更した以外は実施例1と同様にして実施例2~実施例22の接着剤を調製した。

(比較例1)~(比較例4)

用いるポリエステルポリオール(A)、イソシアネート化合物(B)とその配合を表5に示すものに変更した以外は実施例1と同様にして比較例1~4の接着剤を調製した。

なお表中においてXDIはキシリレンジイソシアネート、XDI-TMPアダクト体は、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体である。

【0142】

<積層体の製造>

(実施例1)

第一の基材として、膜厚30 μ mのOPPフィルム(東洋紡社製、パイレンP2161)上に、フィナートR794 白G3を、乾燥塗膜の膜厚が1 μ mとなるように塗工したものを、第二の基材として膜厚30 μ mのCPPフィルム(東洋紡社製、パイレンP1128)を用意した。第一の基材、第二の基材の搬送速度を100m/分に、乾燥炉の温度を第一の基材の搬送方向の上流側からそれぞれ60、70、80に設定したDL-600DXドライラミネーター(オリエント総業社製)を用い、第一の基材の印刷面に、実施例1の接着剤を固形分量が3.0g/m²となるよう塗布し、第二の基材と貼り合わせた。40で3日間のエージングを行い、実施例1の積層体を得た。

【0143】

(実施例2)~(実施例22)、(比較例1)~(比較例4)

用いる第一の基材、第二の基材、接着剤、基材の搬送速度を表1~5に記載のものに変更した以外は実施例1と同様にして実施例2~22、比較例1~4の積層体を得た。なお表中に示す第一の基材の右側に接着剤を塗布し、第二の基材の左側と貼り合わせている。従って、例えば実施例6では第一の基材の印刷層側に接着剤を塗布し、第二の基材のアルミ蒸着層と貼り合わせている。実施例8、11、12で使用した第一の基材の印刷層は、実施例1と同様の方法で設けた。

【0144】

実施例、比較例で用いた基材は以下の通りである。

OPP:東洋紡社製、パイレンP2161、膜厚30 μ m

CPP(30):東洋紡社製、パイレンP1128、膜厚30 μ m

CPP(70):東レフィルム加工社製、ZK-207、膜厚70 μ m

VMCPP(25):東レフィルム加工社製、2203、膜厚25 μ m

VMCPP:東レフィルム加工社製、2703、膜厚30 μ m

PET:東洋紡社製、E5100、膜厚12 μ m

PET-ALOX:東レフィルム加工社製、バリアロック1011HG、膜厚12 μ m

PET-SiOx:三菱ケミカル社製、テックバリアTX、膜厚12 μ m

Ny:ユニチカ社製、エンブレムON、膜厚15 μ m

LLDPE:三井化学東セロ社製、T.U.X-HC、膜厚60 μ m

【0145】

<評価>

(残留溶剂量)

実施例、比較例の積層体を500ccのフラスコに入れて80 で30分間加熱した後、フラスコ内のガスをガスクロマトグラフィーにより測定し、積層体1m²あたりの溶剂量(mg/m²)に換算し、結果を表にまとめた。

【 0 1 4 6 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリエステルリオール(A-1)	30.8	33.6	33.6	50.0	33.6	33.6
イソシアネート化合物(B-1)	84.0					
イソシアネート化合物(B-2)		100.0				
イソシアネート化合物(B-3)			100.0	100.0		
イソシアネート化合物(B-4)					100.0	
イソシアネート化合物(B-5)						90.0
イソソルビド(D-1)	7.7	8.4	8.4	5.5	8.4	8.4
乾燥助剤(D)配合量(%)	6.3	5.9	5.9	3.5	5.9	6.4
固形分量(%)	53				60	48
塗工速度(m/分)	100					
第一の基材	OPP/ink					
第二の基材	CPP(30)					VMCPP
残留溶剂量(mg/m ²)	5.4	6.26	2.09	4.10	3.47	1.55

【 0 1 4 7 】

【 表 2 】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ポリエステルリオール(A-1)	30.8	30.8	30.8	30.8	30.8	30.8
イソシアネート化合物(B-1)	84.0	84.0	84.0	84.0	84.0	84.0
イソソルビド(D-1)	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7
乾燥助剤(D)配合量(%)	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
固形分量(%)	53					
塗工速度(m/分)	100					
第一の基材	OPP/ink	PET/ink	PET-AlOx	PET-SiOx	Ny/ink	
第二の基材	VMCPP(25)		CPP(70)			LLDPE
残留溶剂量(mg/m ²)	8.67	0.19	0.47	0.44	5.54	6.06

【 0 1 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
ポリエステルリオール(A-2)	10	25.2				
ポリエステルリオール(A-3)			10.0	10.0	30.8	28.0
イソシアネート化合物(B-2)						100.0
イソシアネート化合物(B-4)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
イソソルビド(D-1)	10.0	2.8	10.0	10.0	7.7	7.0
乾燥助剤(D)配合量(%)	8.3	2.2	8.3	8.3	5.6	5.2
固形分量(%)	55				60	53
塗工速度(m/分)	200			300	100	
第一の基材	OPP/ink					
第二の基材	CPP(30)					
残留溶剤量(mg/m ²)	4.35	5.57	1.23	1.46	2.70	3.23

10

【 0 1 4 9 】

【表 4】

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
ポリエステルリオール(A-1)			28.0	28.0	
ポリエステルリオール(A-3)	6.75	7.5			
ポリエステルリオール(A-4)					70.0
イソシアネート化合物(B-3)			42.0		
イソシアネート化合物(B-6)	77.0				
イソシアネート化合物(B-7)		80.0			
XDI-TMP ^{アダ} 外体			37.5	75.0	
XDI					20.0
イソソルビド(D-1)	6.75	7.5	7.0	7.0	
トリアセチン(D-2)					5.0
乾燥助剤(D)配合量(%)	7.5	7.9	6.1	6.4	5.3
固形分量(%)	55	50			49
塗工速度(m/分)	200		100		120
第一の基材	OPP/ink			OPP	
第二の基材	CPP(30)				VMCPP(30)
残留溶剤量(mg/m ²)	3.05	0.66	9.45	8.80	7.59

20

30

40

【 0 1 5 0 】

50

【表 5】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ホ [®] リエステル [®] リオール(A-1)	80.0	80.0	80.0	
ホ [®] リエステル [®] リオール(A-4)				70.0
イソソルビド				
イソシアネート化合物(B-1)	96.0	96.0	96.0	
XDI				20.0
乾燥助剤(D)配合量(%)	0	0	0	0
固形分量(%)	50			
塗工速度(m/分)	100	200		
第一の基材	OPP/ink			
第二の基材	CPP(30)		VMCPP	CPP(30)
残留溶剂量(mg/m ²)	23.34	47.96	48.77	34.79

10

【0151】

表 1 ~ 5 から明らかなように、本発明の接着剤は接着剤の硬化塗膜中への有機溶剤の残留を抑制することができる。

20

30

40

50

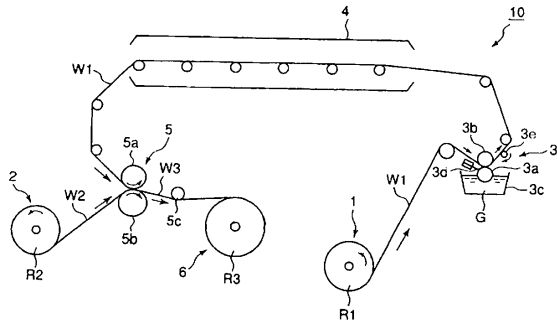
【要約】

ポリエステルポリオールを主成分とする溶剤型接着剤を用いた場合であっても、接着剤塗膜中の残留有機溶剤量が少なく、溶剤臭の懸念がない2液硬化型接着剤、これを用いた積層体、包装材を提供する。

ポリエステルポリオール（A）と、イソシアネート化合物（B）と、有機溶剤（C）と、乾燥助剤（D）とを含む2液硬化型接着剤、当該接着剤を用いた積層体の製造方法、当該接着剤を用いて得られる積層体、当該積層体を用いて製造された包装材。

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D I C株式会社 東京工場内

(72)発明者 新居 正光

東京都板橋区坂下三丁目35番58号 D I C株式会社 東京工場内

審査官 藤田 雅也

(56)参考文献 特表2019-520444(JP,A)

特開2002-356665(JP,A)

特開平11-43662(JP,A)

特開2016-121270(JP,A)

特開2009-155455(JP,A)

特許第7207617(JP,B1)

特表2017-519052(JP,A)

特表2021-500454(JP,A)

特表2022-517583(JP,A)

中国特許出願公開第110616059(CN,A)

中国特許出願公開第113736414(CN,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00

B65D 65/00 - 65/46

C09J 1/00 - 5/10

C09J 7/00 - 7/50

C09J 9/00 - 201/10