(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6029584号
(P6029584)

(45)発行日　平成28年11月24日(2016.11.24)　(24)登録日　平成28年10月28日(2016.10.28)

(51)Int.Cl.		F I		
C09J 175/06	(2006.01)	C09J	175/06	
C09J 7/02	(2006.01)	C09J	7/02	Z
C09J 11/06	(2006.01)	C09J	11/06	
B32B 7/12	(2006.01)	B32B	7/12	
B32B 29/00	(2006.01)	B32B	29/00	

請求項の数 11　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2013-521054 (P2013-521054)
(86)(22)出願日　平成23年7月14日 (2011.7.14)
(65)公表番号　特表2013-537574 (P2013-537574A)
(43)公表日　平成25年10月3日 (2013.10.3)
(86)国際出願番号　PCT/EP2011/062016
(87)国際公開番号　WO2012/013506
(87)国際公開日　平成24年2月2日 (2012.2.2)
審査請求日　平成26年7月11日 (2014.7.11)
(31)優先権主張番号　10171237.0
(32)優先日　平成22年7月29日 (2010.7.29)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　(番地なし)
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100116975
弁理士　礒山　朝美
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】生物学的に崩壊可能な複合フィルム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
生物学的に崩壊可能な複合フィルムを製造するための水性ポリウレタン分散液接着剤の使用であって、少なくとも１つの第１の基材を、水性ポリウレタン分散液接着剤の使用下で少なくとも１つの第２の基材と接着し、前記基材の少なくとも１つは、生物学的に崩壊可能なポリマーフィルムであり、
前記ポリウレタンは少なくとも６０質量％が、
（ａ）少なくとも１つのジイソシアナート、
（ｂ）少なくとも１つのポリエステルジオール及び
（ｃ）ジヒドロキシカルボン酸及びジアミノカルボン酸から選択される少なくとも１つの二官能性カルボン酸、
から構成されており、
前記水性ポリウレタン分散液接着剤は生物学的に分解可能であり、
ここで、生物学的に崩壊可能とは、ＥＮ　１３４３２（２０００）の規格によって測定して、最長で１２週間の好気性コンポスト化の後に、２ｍｍ超の篩い分けで、前記生物学的に崩壊可能な複合フィルム又は前記生物学的に崩壊可能なポリマーフィルムの試験当初の乾燥質量の最大で１０％が見られることを意味し、及び
生物学的に分解可能とは、ＩＳＯ　１４８５５（２００５）の規格によって測定して、２０日後に、使用された材料の全炭素含有量に対するCO_2の形で放出されたガス状の炭素の割合が、前記生物学的に分解可能な水性ポリウレタン分散液接着剤について、少なく

とも３０％であることを意味する、
前記水性ポリウレタン分散液接着剤の使用。
【請求項２】
前記ポリウレタンは少なくとも８０質量％が、少なくとも１つのポリエステルジオール（ｂ）から構成されていることを特徴とする、請求項１記載の使用。
【請求項３】
少なくとも１つのポリエステルジオール（ｂ）は少なくとも８０質量％が、少なくとも１つの脂肪族ジカルボン酸及び少なくとも１つの脂肪族ジオールから構成されていることを特徴とする、請求項１又は２記載の使用。
【請求項４】
前記ポリウレタンが、
（ａ）少なくとも１つのジイソシアナート、
（ｂ）少なくとも１つのジオール、前記ジオール（ｂ）の内で、
（$ｂ_1$）前記ジオール（ｂ）の全体量に対して１０～１００ｍｏｌ％が、５００～５０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有するポリエステルジオールであり、
（$ｂ_2$）前記ジオール（ｂ）の全体量に対して０～９０ｍｏｌ％が、６０～５００ｇ／ｍｏｌの分子量を有し、
（ｃ）ジヒドロキシカルボン酸及びジアミノカルボン酸から選択される少なくとも１つの二官能性カルボン酸、
（ｄ）任意に、前記モノマー（ａ）～（ｃ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第１級又は第２級アミノ基又はイソシアナート基である反応性基を有する他の多官能性の化合物及び
（ｅ）任意に、前記モノマー（ａ）～（ｄ）とは異なる、アルコール性ヒドロキシル基、第１級又は第２級アミノ基又はイソシアナート基である反応性基を有する一官能性の化合物
から構成されていることを特徴とする、請求項１から３までのいずれか１項記載の使用。
【請求項５】
前記ポリウレタン分散液接着剤は少なくとも１つの外部架橋剤を含有することを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項記載の使用。
【請求項６】
前記架橋剤は、少なくとも２つのイソシアナート基を有する、ジイソシアナートから形成されたイソシアヌラート、少なくとも１つのカルボジイミド基を有する化合物、化学的にブロックされたイソシアナート、キャップされたイソシアナート、キャップされたウレトジオン、ビウレット、アロファナート、アジリジン、オキサゾリン、エポキシド及び前記物質の混合物から選択されることを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項記載の使用。
【請求項７】
第１の基材の材料は、リグニン、デンプン、セルロース材料、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、脂肪族ポリエステル、脂肪族芳香族コポリエステル、ポリヒドロキシアルカノアート、ポリプロピレンカーボネート及び前記材料の混合物から選択され、かつ第２の基材の材料は、紙、リグニン、デンプン、セルロース材料、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、脂肪族ポリエステル、脂肪族芳香族コポリエステル、ポリヒドロキシアルカノアート、ポリプロピレンカーボネート及び前記材料の混合物から選択されることを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項記載の使用。
【請求項８】
第１の基材の材料は紙であり、第２の基材の材料はポリ乳酸又はポリ乳酸と脂肪族芳香族コポリエステルとを有する混合物であることを特徴とする、請求項１から７までのいずれか１項記載の使用。
【請求項９】

フレキシブルな包装材料の製造のための、請求項１から８までのいずれか１項記載の使用。

【請求項１０】

ポリウレタンに関して請求項１から６までのいずれか１項に記載の特徴を有する水性ポリウレタン分散液接着剤を準備し、少なくとも２つの基材を、前記水性ポリウレタン分散液接着剤の使用下で相互に接着し、前記基材の少なくとも一方が生物学的に崩壊可能なポリマーフィルムであることを特徴とする、複合フィルムの製造方法。

【請求項１１】

第１の基材を準備し、次に中間層として、ポリウレタンに関して請求項１から６までのいずれか１項に記載の特徴を有する水性ポリウレタン分散液接着剤を塗工し、そして、前記中間層の上に、第２の基材である生物学的に崩壊可能なポリマーを押出被覆により塗工することを特徴とする、複合フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、生物学的に崩壊可能な複合フィルムを製造するための水性ポリウレタン分散液接着剤の使用に関する。本発明は、複合フィルムの製造方法並びにこの方法により製造された複合フィルムにも関する。

【０００２】

フレキシブルな包装材料は、頻繁に、適切な接着剤で相互に接着されていて、この相互に接着されたフィルムの少なくとも１つがポリマーフィルムである複合フィルムからなる。分解可能な複合フィルム包装材料に対する多大な需要が生じている、この場合、分解可能な材料とは生物学的条件下で分解、つまり崩壊する又はコンポスト化可能な材料であると解釈される。

【０００３】

この大きな挑戦は、必要な機能性及び安定性を提供するが、生物学的に活性の環境の促進のもとで、できる限り迅速にかつできる限り十分に崩壊するか又は分解する材料を提供することである。この分解の発端は、ポリマーの主鎖の特別な位置での微生物による、加水分解による又は酸化による分解であることができる。全ての分解生成物は、できる限り安全でかつ無毒でかつ自然界に蓄積されない、つまり生物学的に完全分解されるのが好ましい。生物学的に崩壊性の影響は、このフィルムの接着のために使用された接着剤にも及ぶ。この接着剤は、一方で安定な接着を保証すべきであり、他方ではフィルム複合材料の分解性、つまり崩壊も促進される。根本的に対立する要求を同時に満たしかつ最適化することは極めて困難である。

【０００４】

WO 96/35733からは、分解可能なかつコンポスト化可能な成形品（平面構造物を含む）は公知である。この製造のために、尿素基を有するポリウレタンの水性分散液が使用される。このポリウレタンは、ジイソシアナート成分、ジオール成分、ジアミノスルホナートの形のジアミン成分及び場合により親水性ポリエーテルアルコールから構成されている。

【０００５】

この生物学的な崩壊性は、それぞれの観点においてまだ十分とはいえない。この課題は、できる限り良好な接着特性を有しかつ同時にできる限り良好な生物学的な崩壊性を有する、できる限り簡単に製造可能である、分解可能な又は崩壊可能な複合フィルム用の、特にフレキシブルな包装材料用の分解可能な又は崩壊可能な複合フィルム用の他の材料を提供することにある。

【０００６】

前記課題は、次に記載されたポリウレタン接着剤分散液の使用により解決できることが見出された。本発明の主題は、生物学的に崩壊可能な複合フィルムを製造するための水性ポリウレタン分散液接着剤の使用であり、少なくとも１つの第１の基材を、ポリウレタン分散液接着剤の使用下で少なくとも１つの第２の基材に接着し、前記基材の少なくとも１

つは生物学的に崩壊可能なポリマーフィルムであり、前記ポリウレタンは少なくとも６０質量％が、
（ａ）　ジイソシアナート、
（ｂ）　ポリエステルジオール及び
（ｃ）　ジヒドロキシカルボン酸及びジアミノカルボン酸から選択される少なくとも１つの二官能性カルボン酸
から構成されている。
【０００７】
本発明の主題は、本発明により使用されるべきポリウレタンを基礎とする水性ポリウレタン分散液接着剤が提供され、前記水性ポリウレタン分散液接着剤の使用下で少なくとも２つの基材を相互に接着し、その際、前記基材の少なくとも１つは生物学的に崩壊可能なポリマーフィルムである、複合フィルムの製造方法でもある。本発明の主題は、本発明による方法により製造された複合フィルムでもある。
【０００８】
本願発明の意味範囲で、生物学的に崩壊性とは、例えば、ＥＮ １３４３２（２０００）の規格によって測定して、最長で１２週間の好気性コンポスト化の後に、２ｍｍ超の篩い分けで、試験材料の当初の乾燥質量の最大１０％が見られる場合が適切である。
【０００９】
本発明により使用されるべき接着剤は、主に、ポリマーの結合剤として水中に分散された少なくとも１つのポリウレタン及び場合により添加剤、例えば充填剤、増粘剤、消泡剤などからなる。このポリマー結合剤は、好ましくは水中の分散液として又は水と、好ましくは１５０℃の沸点（１ｂａｒ）を有する水溶性有機溶剤との混合物中の分散液として存在する。特に、唯一の溶剤として水が好ましい。この接着剤の組成についての質量の表示において、水又はその他の溶剤は一緒に計算されない。
【００１０】
好ましくは、ポリウレタン分散液接着剤は生物学的に分解可能である。本願発明の意味範囲で、生物学的に崩壊性とは、例えば、ＩＳＯ １４８５５（２００５）の規格によって測定して、２０日後に、使用された材料の全炭素含有量に対するCO_2の形で放出されたガス状の炭素の割合が少なくとも３０％、好ましくは少なくとも６０％又は少なくとも８０％である場合が適切である。
【００１１】
このポリウレタンは、大部分が、一方で好ましくはポリイソシアナート、特にジイソシアナートからなり、他方が反応体としてポリエステルジオール並びに二官能性カルボン酸からなる。このポリウレタンは、好ましくは少なくとも４０質量％、特に好ましくは少なくとも６０質量％、さらに特に好ましくは少なくとも８０質量％が、ジイソシアナート、ポリエステルジオール及び二官能性カルボン酸から構成されている。
【００１２】
このポリウレタンは非晶質であるか又は部分結晶性であることができる。このポリウレタンが部分結晶性である場合に、この融点は好ましくは８０℃未満である。好ましくは、このポリウレタンは、更にポリエステルジオールを、このポリウレタンに対して１０質量％より多く、５０質量％より多く、又は少なくとも８０質量％の量で含有する。
【００１３】
全体として、このポリウレタンは好ましくは次のものから構成されている：
ａ）　ジイソシアナート、
ｂ）　ジオール、このうち、
b_1）　ジオール（ｂ）の全体量に対して１０～１００ｍｏｌ％は、ポリエステルジオールであり、かつ５００～５０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有し、
b_2）　ジオール（ｂ）の全体量に対して０～９０ｍｏｌ％は、６０～５００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する、
ｃ）　ジヒドロキシカルボン酸及びジアミノカルボン酸から選択された、少なくとも１つ

の２官能性カルボン酸、
ｄ）　任意に、アルコール性のヒドロキシル基、第１級もしくは第２級アミノ基又はイソシアナート基である反応性基を有する、他の、前記モノマー（ａ）～（ｃ）とは異なる多官能性の化合物及び
ｅ）　任意に、アルコール性ヒドロキシル基、第１級もしくは第２級アミノ基又はイソシアナート基である反応性基を有する、前記モノマー（ａ）～（ｄ）とは異なる一官能性の化合物。
【００１４】
特に、モノマー（ａ）としては、ジイソシアナートＸ（ＮＣＯ）$_2$を挙げることができ、前記式中、Ｘは４～１５個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素基、６～１５個の炭素原子を有する脂環式又は芳香族炭化水素基又は７～１５個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基を表す。この種のジイソシアナートの例は、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、１，４－ジイソシアナトシクロヘキサン、１－イソシアナト－３，５，５－トリメチル－５－イソシアナトメチルシクロヘキサン（ＩＰＤｌ）、２，２－ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）－プロパン、トリメチルヘキサンジイソシアナート、１，４－ジイソシアナトベンゼン、２，４－ジイソシアナトトルエン、２，６－ジイソシアナトトルエン、４，４′－ジイソシアナト－ジフェニルメタン、２，４′－ジイソシアナト－ジフェニルメタン、ｐ－キシリレンジイソシアナート、テトラメチルキシリレン－ジイソシアナート（ＴＭＸＤＩ）、ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン（ＨＭＤＩ）の異性体、例えばトランス／トランス異性体、シス／シス異性体及びシス／トランス異性体並びにこれらの化合物からなる混合物である。この種のジイソシアナートは市場で入手可能である。このイソシアナートの混合物として、特に、ジイソシアナトトルエン及びジイソシアナトジフェニルメタンのそれぞれの構造異性体の混合物が重要であり、特に、２、４－ジイソシアナトトルエン８０ｍｏｌ％と２、６－ジイソシアナトトルエン２０ｍｏｌ％とからなる混合物が適している。更に、芳香族イソシアナート、例えば２，４ジイソシアナトトルエン及び／又は２，６－ジイソシアナトトルエンと脂肪族又は脂環式イソシアナート、例えばヘキサメチレンジイソシアナート又はＩＰＤＩとの混合物が特に好ましく、この場合に、脂肪族イソシアナート対芳香族イソシアナートの好ましい混合比は、４：１～１：４である。ポリウレタンの構成のために、上記以外の化合物として、遊離イソシアナート基の他に、他のキャップされたイソシアナート基、例えばウレトジオン基を有するイソシアナートも使用できる。
【００１５】
良好な皮膜形成及び弾性に関して、ジオール（ｂ）として特に、約５００～５０００、好ましくは約１０００～３０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する高分子ジオール（ｂ$_1$）が挙げられる。これは数平均分子量Ｍｎである。Ｍｎは末端基の数（ＯＨ価）の決定により得られる。このジオール（ｂ$_1$）は、例えばUllmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie,第４版,第１９巻,第６２頁～第６５頁から公知のポリエステルポリオールであることができる。好ましくは、二官能性アルコールと二官能性カルボン酸の反応により得られるポリエステルポリオールが使用される。遊離ポリカルボン酸の代わりに、相応するポリカルボン酸無水物又は低級アルコール又は低級アルコールの混合物の相応するポリカルボン酸エステルもポリエステルポリオールの製造のために使用することができる。このポリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族又は複素環式であることができ、場合により、例えばハロゲン原子により置換され及び／又は不飽和であることができる。この例として、次のものが挙げられる：スベリン酸、アゼライン酸、フタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ダイマー脂肪酸。一般式ＨＯＯＣ－（ＣＨ$_2$）$_y$－ＣＯＯＨのジカルボン酸が好ましく、ｙは１～２０の数、好ましくは２～２０の偶数であり、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びドデカンジカルボン酸である。

【００１６】
多官能性アルコールとして、例えばエチレングリコール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、ブタン－１，３－ジオール、ブテン－１，４－ジオール、ブチン－１，４－ジオール、ペンタン－１，５－ジオール、ネオペンチルグリコール、ビス－（ヒドロキシメチル）－シクロヘキサン例えば１，４－ビス－（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、２－メチルプロパン－１，３－ジオール、メチルペンタンジオール、更に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、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコールが挙げられる。一般式ＨＯ－（CH_2）$_x$－ＯＨのアルコールが好ましく、ｘは１～２０の数、好ましくは２～２０の偶数である。この例は、エチレングリコール、ブタン－１，４－ジオール、ヘキサン－１，６－ジオール、オクタン－１，８－ジオール及びドデカン－１，１２－ジオールである。更に、ネオペンチルグリコールが好ましい。

【００１７】
任意に、例えば、ホスゲンと、ポリエステルポリオール用の構成成分として述べた低分子アルコールの過剰量との反応により得ることができるポリカーボネートジオールも挙げられる。

【００１８】
ラクトンを基礎とするポリエステルジオールも単独で又は上述のポリエステルジオールと組み合わせて使用することもでき、これはラクトンの単独重合体又は共重合体、好ましくはラクトンを適切な二官能性出発分子に付加した末端にヒドロキシル基を有する付加生成物である。ラクトンとして、好ましくは、一般式ＨＯ－（CH_2）$_z$－ＣＯＯＨの化合物から誘導されるラクトンも挙げられ、ｚは１～２０の数であり、メチレン単位のＨ原子はC_1～C_4－アルキル基によって置き換えられていてもよい。この例は、ε－カプロラクトン、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン及び／又はメチル－ε－カプロラクトン並びにこれらの混合物である。適切な出発成分は、例えばポリエステルポリオール用の構成成分として上述した低分子二官能性アルコールである。ε－カプロラクトンの相応する重合体が特に好ましい。低級ポリエステルジオール又はポリエーテルジオールも、ラクトン重合体の製造のためのスターターとして使用することができる。ラクトンの重合体の代わりに、このラクトンに相応するヒドロキシカルボン酸の相応する化学的に等価の重縮合体も使用できる。

【００１９】
ポリエステルジオールに対してさらに、任意にポリエーテルジオールを併用することもできる。ポリエーテルジオールは、特に、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレン、テトラヒドロフラン、酸化スチレン又はエピクロロヒドリン自体を、例えばBF_3の存在で重合させることによるか、又は前記化合物を、場合により混合した形で又は連続して、反応性の水素原子を有する開始成分、例えばアルコール又はアミン、例えば、水、エチレングリコール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－プロパン又はアニリンに付加することにより得られる。ポリエーテルジオールは、例えば２４０～５０００、特に５００～４５００ｇ／ｍｏｌの分子量のポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフランである。しかしながら、好ましくはポリウレタン用の構成成分としてポリエーテルジオールは使用されない。

【００２０】
任意に、ポリヒドロキシオレフィン、好ましくは２つの末端のヒドロキシル基を有するポリヒドロキシオレフィン、例えばα，ω－ジヒドロキシポリブタジエン、α，ω－ジヒドロキシポリメタクリルエステル又はα，ω－ジヒドロキシポリアクリルエステルも併用することができる。他の適切なポリオールは、ポリアセタール、ポリシロキサン及びアルキド樹脂である。

【００２１】
好ましくは、このジオールb_1）の少なくとも９５ｍｏｌ％、又は１００ｍｏｌ％がポ

リエステルジオールである。特に好ましくは、ジオールb_1）としてもっぱらポリエステルジオールを使用する。

【００２２】

ポリウレタンの硬度及び弾性率は、ジオール（ｂ）として、ジオール（b_1）の他に、約６０～５００、好ましくは６２～２００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する低分子ジオール（b_2）を使用する場合に高めることができる。モノマー（b_2）として、一般に、ポリエステルポリオールの製造のために述べられた短鎖のアルカンジオールの構成成分が使用され、この場合に、２～１２個のＣ原子を有しかつ偶数のＣ原子の数を有する非分枝のジオール及びペンタン－１，５－ジオール及びネオペンチルグリコールが好ましい。ジオールb_2）として、例えばエチレングリコール、プロパン－１，２－ジオール、プロパン－１，３－ジオール、ブタン－１，３－ジオール、ブテン－１，４－ジオール、ブチン－１，４－ジオール、ペンタン－１，５－ジオール、ネオペンチルグリコール、ビス－（ヒドロキシメチル）－シクロヘキサン例えば１，４－ビス－（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、２－メチルプロパン－１，３－ジオール、メチルペンタンジオール、更に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、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール及びポリブチレングリコールが挙げられる。一般式ＨＯ－（CH_2）$_x$－ＯＨのアルコールが好ましく、ｘは１～２０の数、好ましくは２～２０の偶数が好ましい。この例は、エチレングリコール、ブタン－１，４－ジオール、ヘキサン－１，６－ジオール、オクタン－１，８－ジオール及びドデカン－１，１２－ジオールである。更に、ネオペンチルグリコールが好ましい。

【００２３】

好ましくは、ジオール（ｂ）の全体量に対するジオール（b_1）の割合は、１０～１００ｍｏｌ％又は６０～１００ｍｏｌ％であり、ジオール（ｂ）の全体量に対するモノマー（b_2）の割合は、０～９０ｍｏｌ％又は０～４０ｍｏｌ％である。

【００２４】

ポリウレタンの水分散性を達成するため及び生分解性を改善するために、このポリウレタンは、ジヒドロキシカルボン酸及びジアミノカルボン酸から選択される少なくとも１つの二官能性カルボン酸を含有する。任意に、更に、少なくとも１つのイソシアナート基又は少なくとも１つの、イソシアナート基に対して反応性の基及び更に少なくとも１つの親水基又は親水基に移行することができる基を有する分散性を促進する他の親水性構成成分を使用することができる。以後の文面中で、「親水基又は潜在的親水基」の概念は、「（潜在的）親水基」と省略される。これらの（潜在的）親水基は、ポリマー主鎖の構築のために利用されるモノマーの官能基よりも本質的にゆっくりとイソシアナートと反応する。

【００２５】

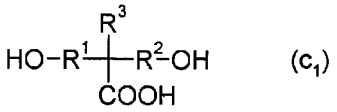
成分（ａ）～（ｆ）の全体量に関する（潜在的）親水基を有する成分の割合は、一般に、全てのモノマー（ａ）～（ｆ）の質量に対する（潜在的）親水基のモル量が、３０～１０００、好ましくは５０～５００、特に好ましくは８０～３００ｍｍｏｌ／ｋｇであるように算定される。これらの（潜在的）親水基は、非イオン性の又は好ましくは（潜在的）イオン性の親水基であることができる。非イオン性の親水基として、特に、好ましくは５～１００、特に１０～８０個の酸化エチレン繰り返し単位からなるポリエチレングリコールエーテルが挙げられる。ポリエチレンオキシド単位の含有率は、全てのモノマー（ａ）～（ｆ）の質量に対して、一般に０～１０、好ましくは０～６質量％である。非イオン性の親水基を有するモノマーは、例えば少なくとも２０質量％の酸化エチレンを有するポリエチレンオキシドジオール、ポリエチレンオキシドモノオール並びにポリエチレングリコールと、末端がエーテル化されたポリエチレングリコール基を有するジイソシアナートとからの反応生成物である。この種のジイソシアナート並びにその製造方法は、特許文献US-A 3 905 929及びUS-A 3 920 598に記載されている。

【００２６】

二官能性カルボン酸として、通常では、少なくとも２つのヒドロキシル基又は２つの第

１級もしくは第２級アミノ基を有する脂肪族、脂環式、芳香脂肪族又は芳香族カルボン酸が挙げられる。US-A 3 412 054にも記載されているような、特に３～１０個の炭素原子を有するジヒドロキシアルキルカルボン酸が好ましい。特に、一般式（c_1）

【化１】



（c_1）

［式中、R^1及びR^2は、C_1～C_4－アルカンジイル（単位）を表し、R^3はC_1～C_4－アルキル（単位）を表す］の化合物、特に次メチロールプロピオン酸（ＤＭＰＡ）が好ましい。

【００２７】

その他の点で、DE-A 3 911 827から公知の５００～１００００ｇ／ｍｏｌの分子量を有し、少なくとも２個のカルボキシラート基を有するジヒドロキシル化合物が適している。この化合物は、２：１～１．０５：１のモル比で重付加反応で、ジヒドロキシ化合物とテトラカルボン酸二無水物、例えばピロメリト酸二無水物又はシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物との反応により得られる。ジヒドロキシル化合物として、特に鎖長延長剤として挙げられたモノマー（b_2）並びにジオール（b_1）が適している。

【００２８】

イソシアナートに対して反応性のアミノ基を有するモノマー（ｃ）として、ジアミノカルボン酸又はDE-A 2034479に挙げられた、脂肪族のジプライマリージアミンと、α，β－不飽和カルボン酸との付加物が挙げられる。このような化合物は、例えば式（c_2）

$H_2N－R^4－NH－R^5－X$　　（c_2）

［式中、R^4及びR^5は、互いに無関係に、C_1～C_6－アルカンジイル単位、好ましくはエチレンを表し、ＸはＣＯＯＨを表す］に従う。式（c_2）の特に好ましい化合物は、Ｎ－（２－アミノエチル）－２－アミノエタンカルボン酸又は相応するアルカリ金属塩であり、この場合、Ｎａが対イオンとして特に好ましい。

【００２９】

二官能性カルボン酸の他に、任意になお親水基を有する他のモノマー、例えば相応するジヒドロキシスルホン酸及びジヒドロキシホスホン酸、例えば２，３－ジヒドロキシプロパンホスホン酸又はジアミノスルホン酸を使用することができる。しかしながら、二官能性スルホン酸又はホスホン酸を使用しないのが好ましい。

【００３０】

イオン性の親水基は、特に、アニオン性基、例えばアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の形のスルホナート基、カルボキシラート基及びホスファート基、並びにカチオン性基、例えばアンモニウム基、特にプロトン化された第３級アミノ基又は第４級アンモニウム基である。潜在的にイオン性の親水基は、特に、簡単な中和反応、加水分解反応又は四級化反応により、上記のイオン性の親水基に移行することができるような基であり、つまり例えばカルボン酸基又は第３級アミノ基である。（潜在的に）イオン性のモノマーは、例えばUllmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie,第４版,第１９巻,第３１１頁～第３１３頁及び例えばDE-A 1 495 745に詳細に記載されている。

【００３１】

（潜在的に）カチオン性のモノマー（ｃ）として、特に、第３級アミノ基を有するモノマー、例えば、トリス－（ヒドロキシアルキル）－アミン、Ｎ，Ｎ′－ビス（ヒドロキシアルキル）－アルキルアミン、Ｎ－ヒドロキシアルキル－ジアルキルアミン、トリス－（アミノアルキル）－アミン、Ｎ，Ｎ′－ビス（アミノアルキル）－アルキルアミン、Ｎ－アミノアルキル－ジアルキルアミンが特に実際に重要であり、この場合、この第３級アミンのアルキル基及びアルカンジイル単位は、相互に無関係に１～６個の炭素原子からなる。更に、好ましくは２つの末端のヒドロキシル基を有する、第３級窒素原子を有するポリエーテル（例えば２つのアミン窒素に結合した水素原子を有するアミン、例えばメチルア

ミン、アニリン又はＮ，Ｎ′－ジメチルヒドラジンのアルコキシル化によりそれ自体通常のように得られる）が挙げられる。この種のポリエーテルは、一般に５００～６０００ｇ／ｍｏｌの分子量を有する。この第３級アミンは、酸、好ましくは強い鉱酸、例えばリン酸、硫酸、ハロゲン化水素酸、又は強い有機酸を用いて、又は適切な四級化剤、例えばC_1～C_6－アルキルハロゲン化物又はベンジルハロゲン化物、例えば臭化物又は塩化物との反応によりアンモニウム塩に移行される。

【００３２】

潜在的にイオン性の基を有するモノマーを使用する限り、イオン性の形へのこの移行は、イソシアナート重付加の前、イソシアナート重付加の間、しかしながら好ましくはイソシアナート重付加の後で行うことができる、それというのもこのイオン性モノマーは反応混合物中で頻繁に溶解しにくいためである。カルボキシラート基が対イオンとしてのアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンとの塩の形で存在することが特に好ましい。

【００３３】

モノマー（ａ）～（ｃ）とは異なりかつ場合によりポリウレタンの構成成分でもあるモノマー（ｄ）は、一般に架橋のため又は鎖長延長のために用いられる。これは、一般に、２より大きい官能性の非フェノール系のアルコール、２又はそれ以上の第１級及び／又は第２級アミノ基を有するアミン並びに１つ又はそれ以上のアルコール性ヒドロキシル基の他に１つ又はそれ以上の第１級及び／又は第２級アミノ基を有する化合物である。所定の分枝度又は架橋度の調節のために利用できる２より高い官能性を有するアルコールは、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン又は糖である。更に、ヒドロキシル基の他に、イソシアナートに対して反応性の他の基を有するモノアルコール、例えば１つ又はそれ以上の第１級及び／又は第２級アミノ基を有するモノアルコール、例えばモノエタノールアミンが挙げられる。

【００３４】

２つ又はそれ以上の第１級及び／又は第２級アミノ基を有するポリアミンは、水の存在で鎖長延長又は架橋が行われる場合に特に使用される、それというのも、アミンは一般にアルコール又は水よりも早くイソシアナートと反応するためである。これらは、架橋されたポリウレタン又は高い分子量を有するポリウレタンの水性分散液が望ましい場合に頻繁に必要とされる。このような場合に、イソシアナート基を有するプレポリマーを製造し、これを迅速に水中に分散させ、引き続きイソシアナートに対して反応性の複数のアミノ基を有する化合物の添加により鎖長延長又は架橋させることが行われる。このために適したアミンは、一般に、第１級及び第２級アミノ基の群から選択される少なくとも２つのアミノ基を有する、３２～５００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは６０～３００ｇ／ｍｏｌの分子量範囲の多官能性アミンである。この例は、ジアミン、例えばジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノヘキサン、ピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、アミノ－３－アミノメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジアミン、ＩＰＤＡ）４，４′－ジアミノジシクロヘキシルメタン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ヒドラジンヒドラート又はトリアミン、例えばジエチレントリアミン又は１，８－ジアミノ－４－アミノメチルオクタンである。

【００３５】

これらのアミンは、ブロックされた形、例えば相応するケチミン（例えばCA-A 1 129 128参照）、ケタジン（例えばUS-A 4 269 748参照）又はアミン塩（US-A 4 292 226参照）の形で使用することもできる。例えばUS-A 4 192 937で使用されているようなオキサゾリジンはキャップされたポリアミンであり、このポリアミンは本発明によるポリウレタンの製造のために、プレポリマーの鎖長延長のために使用することができる。この種のキャップされたポリアミンを使用する場合に、これは一般にプレポリマーと、水の不在で混合され、引き続きこの混合物を分散水又は分散水の一部と混合するので、相応するポリアミンが加水分解により放出される。

【００３６】

好ましくはジアミンとトリアミンとの混合物が、特に好ましくはイソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）とジエチレントリアミン（ＤＥＴＡ）の混合物が使用される。

【００３７】

これらのポリウレタンは、モノマー（ｄ）として、イソシアナートに対して反応性の少なくとも２つのアミノ基を有するポリアミンを、成分（ｂ）及び（ｄ）の全体量に対して、好ましくは１～３０ｍｏｌ％、特に好ましくは４～２５ｍｏｌ％含有する。同じ目的のために、モノマー（ｄ）として、２よりも高い官能性のイソシアナートを使用することもできる。市販の化合物は、例えばヘキサメチレンジイソシアナートのイソシアヌラート又はビウレットである。

【００３８】

場合により併用されるモノマー（ｅ）は、モノイソシアナート、モノアルコール及びモノ第１級アミン及びモノ第２級アミンである。一般に、この割合は、モノマーの全体のモル量に対して、最大１０ｍｏｌ％である。この単官能性化合物は、通常では他の官能基、例えばオレフィン性基又はカルボニル基を有し、かつポリウレタン中に、このポリウレタンの分散又は架橋又は他の等重合度反応を可能にする官能基を導入するために用いられる。このために、モノマー、例えばイソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアナート（ＴＭＩ）及びアクリル酸又はメタクリル酸のエステル、例えばヒドロキシエチルアクリラート又はヒドロキシエチルメタクリラートが挙げられる。

【００３９】

特に良好な特性プロフィールを有する接着剤が、特に、モノマー（ａ）として主に脂肪族ジイソシアナート、脂環式ジイソシアナート又は芳香脂肪族ジイソシアナートだけを使用する場合に得られる。このモノマーの組合せには、特に、成分（ｃ）として，ジヒドロキシ－又はジアミノモノカルボン酸アルカリ金属塩が追加され、この場合Ｎａ塩が最も適している。

【００４０】

ポリウレタン化学の分野では，一般に、ポリウレタンの分子量は、相互に反応するモノマーの割合の選択及び１分子当たりの反応性の官能基の数の算術平均の選択により調節できることは公知である。通常では、成分（ａ）～（ｅ）並びにそれらのそれぞれのモル量は、Ａ：Ｂの比で、０．５：１～２：１、好ましくは０．８：１～１．５、特に好ましくは０．９：１～１．２：１であり、その際，Ａはイソシアナート基のモル量であり、Ｂは、ヒドロキシル基のモル量と、付加反応においてイソシアナートと反応することができる官能基のモル量の合計である。さらに特に、この比Ａ：Ｂはできる限り１：１に近いのが好ましい。

【００４１】

これらの使用されたモノマー（ａ）～（ｅ）は、平均して通常で１．５～２．５個、好ましくは１．９～２．１個、特に好ましくは２．０個のイソシアナート基又は付加反応においてイソシアナートと反応することができる官能基を有する。

【００４２】

ポリウレタンの製造のためのこれらの構成成分の重付加は、好ましくは１８０℃までの、好ましくは１５０℃までの反応温度で、常圧又は自生する圧力で行われる。ポリウレタン又は水性ポリウレタン分散液の製造は当業者に公知である。このポリウレタンは好ましくは水性分散液として存在し、この形で使用される。ポリマー分散液のｐＨ値は、好ましくは、５を越えるｐＨ、特に５．５～８．５のｐＨ値に調節される。

【００４３】

本発明により使用されるべき接着剤は、カルボキシラート基及び好ましくは、相互に又は外部架橋剤と架橋反応することができる他の反応性基を有する。この反応性基は、好ましくは接着剤１００ｇ当たり０．０００１～０．５モル、特に好ましくは０．０００５～０．５モルの量で存在する。カルボキシル基は鹸化反応によっても形成されるので、ポリウレタン中のカルボキシル基の初期の含有量なしでも架橋を生じさせることもできる。

【００４４】

本発明の実施態様の場合に、このポリウレタン分散液接着剤は、少なくとも１つの外部架橋剤を含有する。適切な架橋剤は、例えば少なくとも２つのイソシアナート基を有するポリイソシアナート、例えばジイソシアナートから形成されたイソシアヌラート、少なくとも１つのカルボジイミド基を有する化合物、化学的にブロックされたイソシアナート、キャップされたイソシアナート、キャップされたウレトジオン、ビウレット又はアロファナートである。アジリジン、オキサゾリン及びエポキシドも適している。この外部架橋剤は、好ましくは、分散液の固体含有率に対して０．５～１０質量％の量で使用される。外部架橋剤は、架橋反応の前ではポリウレタンに結合しておらず、ポリウレタン分散液中に溶解又は分散している化合物である。しかしながら、このポリウレタンに結合している架橋剤（内部架橋剤）も挙げられる。

【００４５】

本発明によるポリウレタン分散液は、本発明の場合に、水性接着剤調製物の形で、ラミネートの製造のために、つまり水性貼り合わせ接着剤調製物の形で大きな面積の基材の接着のために、特に複合フィルムの製造のために使用される。

【００４６】

従って、本発明は、本発明による少なくとも１つのポリマー分散液を有する水性接着剤調製物を使用する、複合フィルムの製造方法にも関する。この場合、水性ポリマー分散液はそれ自体又は通常の助剤により仕上げられた後に使用することができる。通常の助剤は、例えば湿潤剤、増粘剤、保護コロイド、光保護安定剤、殺菌剤、消泡剤などである。本発明による接着調製物は、可塑化する樹脂（粘着付与剤）又は他の可塑剤の添加を必要としない。複合フィルムの製造方法の場合に、少なくとも２つの基材がこの水性ポリマー分散液の使用下で相互に接着される。これらの基材は、大面積の、フレキシブルな構成部材であり、このうちの少なくとも１つ、好ましくは２つがポリマーフィルムである。

【００４７】

本発明による、複合フィルムの製造方法の場合に、本発明によるポリマー分散液又は相応する仕上げられた調製物は、接着されるべき基材に、好ましくは０．１～２０ｇ／m^2、特に好ましくは１～７ｇ／m^2の層厚で、例えばブレード、刷毛などによって塗布される。通常の被覆方法、例えばローラ塗布、逆回転ローラ塗布、グラビアローラ塗布、逆回転グラビアローラ塗布、ブラシ塗布、ロッド塗布、吹き付け塗布、エアブラシ塗布、メニスカス塗布、カーテン塗布又は浸漬塗布を使用することができる。分散水の排気のための短時間後（好ましくは１～６０秒後）に、被覆された基材を次で第２の基材と貼り合わせることができ、この場合、温度は、例えば２０～２００℃、好ましくは２０～１００℃であり、圧力は、例えば１００～３０００ｋＮ／m^2、好ましくは３００～２０００ｋＮ／m^2であることができる。

【００４８】

この実施態様の場合に、本発明によるポリマー分散液は一成分剤として適用され、つまり、付加的な架橋剤、特にイソシアネート架橋剤なしで適用される。しかしながら、本発明によるポリマー分散液は、二成分接着剤としても使用することができ、その場合、架橋剤成分、例えば水に乳化可能なイソシアナートを添加することができる。基材の少なくとも１つは、接着剤で被覆された側が印刷されるか又は金属被覆されていてもよい。基材の少なくとも１つ、好ましくは両方の基材は、生物学的に崩壊可能である。

【００４９】

生物学的に崩壊可能なポリマー（第１の基材）を押出被覆により第２の基材に被着させることも利点である。上述の水性貼り合わせ接着剤調製物（ポリマー分散液）は、中間層として塗布される。押出被覆の際の貼り合わせ接着剤調製物の使用における利点は、押出温度を低減することができることに理由づけることができる。この温和な運転法はエネルギーを節約し、生物学的に崩壊可能なポリマーの場合による分解を妨げる。

【００５０】

本発明の意味範囲で、材料又は材料混合物にとってこの「生物学的に崩壊可能又は分解可能」の特徴は、この材料又は材料混合物が、DIN EN 13432に基づいて少なくとも９０％

の生物学的分解の百分率による度合いを有する場合に満たされる。

【００５１】

一般に、この生分解性は、ポリエステル（混合物）が適切な及び検出できる期間内で崩壊することにもたらす。この分解は、酵素により、加水分解により、酸化により及び／又は電磁放射線、例えばＵＶ線の作用により行うことができ、大抵は大部分が微生物、例えば細菌、酵母、真菌及び藻類の作用によって引き起こされる。この生分解性は、例えば、ポリエステルをコンポストと混合しかつ所定の時間貯蔵することにより定量化することができる。例えば、DIN EN 13432によると、CO_2不含の空気をコンポスト化の間に成熟したコンポストを通して流し、このコンポストを定義された温度プログラムにかける。ここで、この生分解性は、試料の正味のCO_2放出量（試料なしのコンポストによるCO_2放出量を引いた後）の、試料の最大CO_2放出量（試料の炭素含有量から計算）に対する割合によって、生分解性のパーセントによる度合いとして定義される。生分解可能なポリエステル（混合物）は、一般に、コンポスト化の数日後にすでに明らかな生分解現象、例えば真菌の繁殖、亀裂形成及び孔形成を示す。

【００５２】

生分解性を決定する他の方法は、例えばASTM D 5338及びASTM D 6400-4に記載されている。

【００５３】

基材として、例えば、リグニン、デンプン、セルロース材料、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ポリ乳酸ステレオコンプレックス（ＰＬＬＡ－ＰＤＬＡ）、ポリグリコール酸（ＰＧＡ）、脂肪族ポリエステル、脂肪族芳香族コポリエステル、ポリヒドロキシアルカノアート、セロファン、ポリプロピレンカーボネート（ＰＰＣ）及び上記の材料の混合物からなるフィルムが適している。脂肪族ポリエステルは、例えばポリブチレンスクシナート（ＰＢＳ）、ポリブチレンスクシナート－コ－ブチレンアジパート（ＰＢＳＡ）、ポリブチレンスクシナート－コ－ブチレンセバカート（ＰＢＳＳｅ）、ポリカプロラクトン（ＰＣＬ）及びポリペンタデカノリドである。脂肪族芳香族コポリエステルは、例えばポリブチレンアジパート－コ－ブチレンテレフタラート（ＰＢＡＴ）、ポリブチレンセバカート－コ－ブチレンテレフタラート（ＰＢＳｅＴ）、ポリブチレンアゼラート－コ－ブチレンテレフタラート（ＰＢＡｚｅＴ）、ポリブチレンブラシラート－コ－ブチレンテレフタラート（ＰＢＢｒａｓＴ）である。特に、例えばEcoflex（登録商標）フィルム、例えばEcoflex（登録商標） F又はEcoflex（登録商標） FSが適している。ポリヒドロキシアルカノアートは、例えば、ポリ－３－ヒドロキシブチラート（ＰＨＢ）、ポリ－３－ヒドロキシブチラート－コ－３－ヒドロキシバレラート（Ｐ（３ＨＢ）－ｃｏ－Ｐ（３ＨＶ））、ポリ－３－ヒドロキシブチラート－コ－４－ヒドロキシブチラート（Ｐ（３ＨＢ）－ｃｏ－Ｐ（４ＨＢ））、ポリ－３－ヒドロキシブチラート－コ－３－ヒドロキシヘキサノアート（Ｐ（３ＨＢ）－ｃｏ－Ｐ（３ＨＨ）である。適切な混合物、特に脂肪族芳香族コポリエステルとＰＬＡとの混合物（例えばEcovio（登録商標）フィルム）又は脂肪族ポリエステル、脂肪族芳香族コポリエステル又はポリビニルアルコールとデンプンとの混合物（例えばMater-Bi（登録商標）フィルム）である。

【００５４】

このフィルムは、金属、例えばアルミニウム、被覆された（蒸着された）ポリマーフィルム（省略して：金属被覆フィルム）であることもできる。上述のフィルムは、例えば印刷インキで印刷されていても良い。好ましくは、第１の基材の材料は、リグニン、デンプン、セルロース材料、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、脂肪族ポリエステル、脂肪族芳香族コポリエステル、ポリヒドロキシアルカノアート、ポリプロピレンカーボネート及び前記材料の混合物から選択され、第２の基材の材料は、紙、リグニン、デンプン、セルロース材料、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、脂肪族ポリエステル、脂肪族芳香族コポリエステル、ポリヒドロキシアルカノアート、ポリプロピレンカーボネート及び前記材料の混合物から選択される。

【００５５】

本発明の実施態様の場合に、第１のフィルム及び／又は第２のフィルムは本発明によるポリマー分散液で被覆された側に印刷又は金属被覆されている。この基材フィルムの厚さは、例えば５～１００μｍ、好ましくは５～４０μｍであることができる。

【００５６】

複合フィルムが特に好ましく、この場合、第１の基材の材料は紙であり、第２の基材の材料はポリ乳酸又はポリ乳酸と脂肪族芳香族ポリエステルとを有する混合物である。

【００５７】

この複合フィルムは、上述のように、ラミネート法又は押出法により製造される。紙被覆のための好ましい押出法及びそのために好ましい生物学的に崩壊可能なポリマーは、WO 2010/034712に記載されていて、ここでこの明細書を明確に参照する。WO 2010/034712による押出被覆は、第１の基材と第２の基材との間の本発明による貼り合わせ接着剤層だけが補われる。

【００５８】

分散剤被覆は、この適用の前に加熱を必要としない。この塗工技術は、平面の被覆が問題となる場合には溶融接着剤の塗工技術と比較可能である。このウェブ速度（Bahngeschwindigkeit）は、最高でも３０００ｍ／ｍｉｎである。従って、分散剤被覆は、抄紙機にオンラインでも可能である。

【００５９】

薄層の場合に、ホットメルトとしての生物学的に崩壊可能のポリマーの塗工も、ある意味で、押出被覆又は分散液塗工の特別な場合として考慮される。この方法は、Ullmann, TSE Troller Coatingに記載されている。この溶融接着剤（ホットメルト）は、約１５０～２００℃に予熱された貯蔵容器からノズル内へ圧送され、このノズルを介して表面塗工が行われる。

【００６０】

この押出被覆は、薄いポリマー層をフレキシブルな基材、例えば紙、厚紙又は金属層を備えた多層フィルムに１００～６００ｍ／ｍｉｎの高いウェブ速度で塗工するために開発された。この生物学的に崩壊可能なポリマーは、ポリエチレン用の存在する押出被覆装置で加工することができる（J. Nentwig著: Kunststofffolien, Hanser Verlag, Muenchen 2006, 第195頁；H. J. Saechtling著: Kunststoff Taschenbuch, Hanser Verlag, Muenchen 2007, 第256頁；C. Rauwendaal著:L Polymer Extrusion, Hanser Verlag, Muenchen 2004, 第547頁）。

【００６１】

基材として、「紙製品」が使用される。「紙製品」の概念は、本発明の意味範囲で、全ての種類の紙、特に厚紙及びボール紙である。

【００６２】

この紙製品を製造のための繊維材料として、全体としてこのために使用される品質、例えば木材パルプ、さらしパルプ、未ざらしパルプ、全ての一年草からの紙料並びに古紙（廃棄品、塗工並びに非塗工の）が挙げられる。これらの繊維材料は、単独で又は相互の任意の混合物の形で、紙製品を製造するパルプの製造のために使用することができる。木材パルプには、例えば砕木パルプ、サーモメカニカルパルプ（ＴＭＰ）、ケミサーモメカニカルパルプ（ＣＴＭＰ）、加圧式砕木パルプ、セミケミカルパルプ、高収率パルプ及び叩解機械パルプ（ＲＭＰ）が属する。パルプとして、例えば硫酸塩パルプ、亜硫酸パルプ及びソーダパルプが挙げられる。紙料を製造するための適切な一年草は、コメ、麦、サトウキビ及びケナフである。

【００６３】

通常では、このパルプに、乾燥した紙料に対して、サイズ剤を０．０１～３質量％、好ましくは０．０５～１質量％の量でそれぞれ固体で添加し、仕上げられた紙の所望のサイズ度に合わせる。更に、この紙原材料は、他の材料、例えばデンプン、顔料、着色剤、蛍光増白剤、殺菌剤、紙用凝固剤、固定剤、消泡剤、歩留まり向上剤及び／又は脱水剤を含有することができる。

【００６４】
製造されたクラフトライナ（複合フィルム）は、好ましくは次のように構成されている：
ｉ）　坪量３０～６００ｇ／m^2、好ましくは４０～４００ｇ／m^2、特に好ましくは５０～１５０ｇ／m^2の紙原材料、
ｉｉ）　１～１００μｍ、好ましくは５～８０μｍ、特に好ましくは１０～６０μｍの厚さの生物学的に崩壊可能なポリマー層。
【００６５】
この紙層のために、極めて多様な材料、例えば白色又は褐色クラフトライナ、半成紙料、古紙、段ボール材（Weilenstoff）、スクリーン滓紙料が挙げられる。
【００６６】
一般に、この紙フィルム複合材料は、３１～１０００ｇ／m^2の全体の厚さを有する。好ましくは、ラミネーションにより８０～５００μｍの紙フィルム複合材料を製造でき、特に好ましくは、押出被覆により５０～３００μｍの紙フィルム複合材料を製造できる。
【００６７】
フィルム基材の表面処理は、本発明によるポリマー分散液での被覆の前に無条件に必要なわけではない。しかしながらより良好な結果は、このフィルム基材の表面を被覆の前に変性する場合に得ることができる。この場合、付着作用の増強のために、通常の表面処理、例えばコロナ処理を適用することができる。このコロナ処理又は他の表面処理は、被覆組成物による十分な濡れ性のために必要となる程度で実施される。通常では、この目的のために、１平方メートル及び１分当たり約１０ワットのコロナ処理で十分である。これとは別に又は付加的に、任意に、フィルム基材と接着剤被覆との間にプライマー又は中間層を使用することもできる。更に、この複合フィルムは、他の付加的機能層、例えばバリア層、印刷層、着色層又は塗装層又は保護層を有することができる。これらの機能層は、この場合、外側、つまりフィルム基材の接着剤で被覆された側とは反対側又は内側、つまりフィルム基材と接着剤層との間に存在することができる。
【００６８】
本発明による複合フィルムにおいて、第２の基材（例えば紙）は、油、鉱油、脂肪及び湿分から保護される、それというのも第１の基材（例えば崩壊可能なポリマー基材）は相応するバリア機能を果たすためである。反対に、食品包装材料のために複合フィルムを使用する場合、例えば古紙中に含まれる鉱油及び鉱物材料から食品を保護する、それというのも、第１の基材（例えば生物学的に崩壊可能なポリマーフィルム）はこのバリア機能を果たすためである。更に、この複合フィルムは、それ自体又は紙、厚紙及び金属と溶接可能であることによって、例えばコーヒーマグ、飲料用紙パック又は冷凍食品用紙パックの製造が可能である。
【００６９】
特に、この複合フィルムは、乾燥した食品、例えば、コーヒー、紅茶、粉末スープ、粉末ソースのため紙製袋；液体、例えば化粧品、洗剤、飲料のための紙製袋；ラミネートチューブ；紙製手提げ袋；アイスクリーム、菓子（例えばチョコレートバー及びミューズリーバー）の紙製ラミネート及び同時押出物；紙製接着テープ；紙製容器（紙コップ）、ヨーグルト容器；メニュートレー；巻き付け成形された厚紙製容器（ケース、樽）、包装用の耐湿厚紙（ワイン瓶、食品）；被覆された厚紙製の果実用の箱；ファーストフードプレート；クランプシェル（Clamp Shells）；飲料用厚紙製容器及び液体、例えば洗剤及び洗浄剤用の厚紙製容器、冷凍食品用厚紙容器、アイスクリーム用パッケージ（例えばアイスクリーム用カップ、コーン型アイスクリームワッフル用の包装材）；紙製ラベル；フラワーポット及び植木鉢の製造のために適している。
【００７０】
本発明により製造された複合フィルムは、特に、フレキシブルな包装材料の製造のために、特に食品包装材料のために適している。
【００７１】

本発明の利点は、本発明により使用されたポリウレタン接着剤分散液が多様な基材を相互に良好に接着でき、その際、接着された複合材料の高い強度がもたらされることである。更に、本発明により製造された複合フィルムは、良好な生分解性により傑出している。

【００７２】

実施例

実施例１

アジピン酸及びブタンジオール－１，４からなるポリエステルジオール（ＯＨ価＝４３．９）９９６．７７ｇ及びチタン酸テトラブチル（ＴＢＯＴ）０．１３ｇを、アセトン２６０ｇ中に溶かし、６０℃に加熱し、トルイレンジイソシアナート４６．２ｇと６５℃で１時間反応させ；その後で、更にヘキサメチレンジイソシアナート４４．６ｇを６６℃で３．５時間反応させる。次いで、アセトン１０４０ｇで希釈し、５０℃に冷却する。ＮＣＯ含有率は、０．５％である。アミノエチルアミノプロピオン酸のナトリウム塩の４０％の水溶液５１．２ｇで１５分間鎖長延長し、完全脱塩水１６３８ｇで分散させる。アセトンを真空中で４３℃までの温度で留去し、４０％の固体含有率に調節する。

【００７３】

分析値：ＬＤ：８７．５；粘度：３２ｍＰａｓ；Ｋ値：５１；ｐＨ：８．０。

【００７４】

実施例２

１：１のアジピン酸とイソフタル酸の混合物及び１，６－ヘキサンジオールからなるポリエステルジオール（ＯＨ価：５６）４００ｇを、ジメチロールプロピオン酸２０．１ｇ及びアセトン１５０ｇと４０℃で撹拌し、ヘキサメチレンジイソシアナート１１２ｇと９０℃の外部温度で３時間反応させる。次いで、アセトン５５０ｇで希釈し、３０℃に冷却する。ＮＣＯ含有率は２％である。トリエチルアミン１２ｇで中和し、イソホロンジアミン３４ｇで鎖長延長する。次いで、完全脱塩水６５０ｇで分散させ、その後即座に、完全脱塩水１００ｇ中に溶かしたジエチレントリアミン８．２ｇを添加する。アセトンを真空中で４２℃までの温度で留去する。

【００７５】

分析値：固体含有率４４％；ＬＤ：８０；粘度：２１ｍＰａｓ。

【００７６】

実施例３（比較例、非分解性）

ポリプロピレンオキシドジオール（ＯＨ価５６）８０１ｇを、ジメチロールプロピオン酸６４．４ｇ及びトルエンジイソシアナート１５３．３ｇとアセトン７０ｇ中で１００℃で６時間反応させる。次いで、アセトン８００ｇで希釈し、３０℃に冷却する。ＮＣＯ含有率は＜０．２％である。これをＮａＯＨ（５０％）８．６４ｇと混合し、完全脱塩水５０ｇで中和し、完全脱塩水６５０ｇで分散させる。アセトンを真空中で４２℃までの温度で留去し、この分散液を固体含有率６０％に調節する。

【００７７】

分析値：ＬＤ：４２；粘度：１８５ｍＰａｓ；Ｋ値：４２；ｐＨ：６．４。

【００７８】

実施例４（WO 96/35733、実施例３による比較）

アジピン酸と１，６－ヘキサンジオール／ネオペンチルグリコール２：１とからなるポリエステルジオール（ＯＨ価＝５７）５１０ｇを、真空中で外側温度１２０℃で脱水し、窒素雰囲気下で塩化ベンゾイル０．６ｇ及びヘキサメチレンジイソシアナート９０．３ｇを添加し、内部温度１１５℃で３０分間反応させる。アセトン１５００ｇで希釈し、この場合５０℃に冷却する。ＮＣＯ含有率は、１％である。これを、アミノエチルアミノエタンスルホン酸のナトリウム塩の５０％の水溶液２９．０８ｇ、エチレンジアミン４．５ｇ及び完全脱塩水６０ｇからなる混合物で１５分間鎖長延長し、完全脱塩水９００ｇで１５分間分散させる。アセトンを真空中で５１℃までの温度で留去する。

【００７９】

分析値：固体含有率：４６％；ＬＤ：４４；粘度１６．４ｍＰａｓ；Ｋ値：７７；ｐＨ６．４。

【００８０】

実施例５（架橋剤を用いる）

実施例１による分散液に、ヘキサメチレンジイソシアナートを基礎とするイソシアヌラートを３質量％の量（使用した固体に対して７．５質量％に相当）で添加する。

【００８１】

コンポスト化試験

実施例１及び４の分散液から、ガラスシャーレ中で６０℃で乾燥することによりフィルムを製造した。このフィルムは直径４．５ｃｍ及び厚さ１ｍｍを有する。このフィルムをコンポスト中に埋め込み、５８℃でインキュベーションした。このフィルムを、規則的な間隔で視覚的に評価し、秤量した。

【００８２】

開始：

実施例１：質量：１００％

実施例４：質量：１００％

３週間後：

実施例１：質量：約９０％、粗く平坦でない表面、ほとんど孔だらけ、明らかに分解

実施例４：質量：約９６％、表面は粗面化、極めて軽度に分解

６週間後：

実施例１：質量：約７０％、極めて平坦でない表面、５ｍｍまでの大きさの多くの孔を有する；極めて著しく分解

実施例４：質量：約９３％；３週間後の評価と視覚的に差異はない。

【００８３】

ポリウレタン分散液の生分解性：

生分解性に関する試験は、実施例１、２、３及び５の水性分散液について、ISO 14855(2005)による放出された二酸化炭素の分析によって行った。パーセントで測定された生分解の程度は、CO_2の形で放出されたガス状の炭素の、使用された材料の全炭素含有量に対する割合として定義される。この結果は、表１にまとめられている。

【００８４】

表１：ポリウレタン分散液の生分解

【表１】

実施例	２０日後の分解率［%］	２８日後の分解率［%］
実施例　1	70	79
実施例　2	34	39
実施例　3	0	0
実施例　5	90	95

【００８５】

複合フィルムの崩壊：

ＥＮ　１３４３２（２０００）の規格によると、包装材料は、最長で１２週間の好気性コンポスト化の後に、２ｍｍ超の篩い分けで、試験材料の当初の乾燥質量の最大１０％が見られる場合に、崩壊によって十分に分解可能である。

【００８６】

複合フィルムは、ポリ乳酸からなるフィルムを実施例１によるポリウレタン分散液で被覆し、ポリ乳酸からなる第２のフィルムと接着することにより製造した。この複合フィルムは、４９マイクロメートルの全体の厚さを有していた。この崩壊をＥＮ　１３４３２（２０００）により測定した。

【００８７】

この複合フィルムについて、最長で１２週間後に、２ｍｍの篩い分けのために８．２％の残留率が見られた。このフィルムは、従って、コンポスト化による崩壊に関してＥＮ１３４３２の規格の条件を満たし、従って良好に分解可能である。

フロントページの続き

(72)発明者　コルネリス　ペトルス　バイアース
南アフリカ国　ステレンボッシュ　ユニヴァーシティー　オブ　ステレンボッシュ
(72)発明者　ハイコ　ディール
ドイツ連邦共和国　マンハイム　テオドアーシュトルム　シュトラーセ　４
(72)発明者　シュテファン　ダーメン
ドイツ連邦共和国　フラインスハイム　ヘアツォークシュトラーセ　１
(72)発明者　フォルカー　クリーギッシュ
ドイツ連邦共和国　ショーヌンゲン　マインブリック　２８
(72)発明者　ウルリケ　リヒト
ドイツ連邦共和国　マンハイム　プラウエナー　ヴェーク　２６
(72)発明者　アクセル　マイアー
ドイツ連邦共和国　ハイデルベルク　ファンゲローシュトラーセ　２／４
(72)発明者　山本　基儀
ドイツ連邦共和国　マンハイム　タンホイザーリング　８３－８５

審査官　菅野　芳男

(56)参考文献　特開平０９－３２４１６９（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０７６０１３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／１２０６８８（WO，Ａ１）
特表２００９－５２３８７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０４３５１９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｊ　１７５／０６
Ｂ３２Ｂ　　７／１２
Ｂ３２Ｂ　２９／００
Ｃ０９Ｊ　　７／０２
Ｃ０９Ｊ　１１／０６