(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118973782 A
(43)申请公布日 2024.11.15

(21)申请号 202380031107.X
(22)申请日 2023.03.27
(30)优先权数据
2022-064642 2022.04.08 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/012308 2023.03.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/195376 JA 2023.10.12
(71)申请人 三菱瓦斯化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 河野和起 野平一树 小林菜穗子
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 石腾飞
(51)Int.Cl.
B29B 17/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书32页 附图1页

(54)发明名称

回收塑料薄膜的方法

(57)摘要

一种从层叠体回收塑料薄膜的方法,其中,前述层叠体包含:塑料薄膜(I);选自由硅氧化物、铝及铝氧化物组成的组中的至少1种的无机层(II);和树脂固化层(III),前述树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,所述环氧树脂组合物含有环氧树脂和包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂,前述方法具有使前述层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触的工序。

CN 118973782 A

1.一种从层叠体回收塑料薄膜的方法,其中,所述层叠体包含:

塑料薄膜(I);

选自由硅氧化物、铝及铝氧化物组成的组中的至少1种的无机层(II);和

树脂固化层(III),

所述树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,所述环氧树脂组合物含有环氧树脂和包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂,

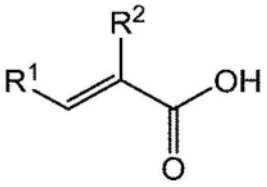
所述方法具有使所述层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触的工序。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述胺系固化剂包含下述胺系固化剂(i),

(i)下述(A)成分与(B)成分的反应产物:

(A)选自由间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少1种

(B)选自由下述通式(1)所示的不饱和羧酸及其衍生物组成的组中的至少1种,



(1)

式(1)中,R^1、R^2分别独立地表示氢原子、碳数1～8的烷基、碳数6～12的芳基、或碳数7～13的芳烷基。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中,所述无机层(II)为无机蒸镀层。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的方法,其中,所述无机层(II)为铝蒸镀层。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的方法,其中,所述层叠体包含2个以上塑料薄膜(I)。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的方法,其中,在所述环氧树脂组合物中,所述环氧树脂固化剂中的活性氢数相对于所述环氧树脂中的环氧基数之比(环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数)为0.2～8.0的范围。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的方法,其中,所述树脂固化层(III)的厚度为0.05～20μm。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的方法,其中,所述层叠体还包含墨层。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的方法,其具有使所述层叠体浸渍于酸水溶液的工序。

回收塑料薄膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种从层叠体回收塑料薄膜的方法。

背景技术

[0002] 在热塑性塑料薄膜上蒸镀氧化铝、二氧化硅等无机物而成的无机蒸镀薄膜具有高气体阻隔性,因此被用于气体阻隔性包装材料。气体阻隔性包装材料除了具有无机蒸镀薄膜之外,还具有印刷层。另外,还已知有将无机蒸镀薄膜与塑料薄膜借助粘接剂层层叠而成的层压薄膜形态的包装材料。

[0003] 但近年来,考虑到资源能量的有效利用于及环境污染问题,世界各国逐渐配备推进塑料材料的回收的法律。伴随于此,研究了从包含塑料薄膜的包装材料回收塑料薄膜的方法。

[0004] 例如专利文献1公开了一种回收基材制造方法,包括将层叠体浸渍于碱性水溶液中的工序,该层叠体依次具有塑料基材;含有选自由铝、氧化铝及二氧化硅组成的组中的至少一种脱离层;以及印刷层,且前述碱性水溶液的碱性化合物的浓度及水温在规定范围,该制造方法可从印刷物或层压而成的层叠体等有效率且简便地得到构成层叠体的塑料基材作为回收基材。

[0005] 专利文献2公开了一种包装材料,其具备第1基材、用于使第1基材脱离来回收第1基材的第1脱离层、以及第2基材、和用于使第2基材脱离来回收第2基材的第2脱离层,其中,前述第1脱离层形成组合物含有至少一种选自由铝、氧化铝及二氧化硅组成的组中的无机物质且以规定量来包含,前述第2脱离层形成组合物是包含规定的多元醇成分及多异氰酸酯成分的粘接剂组合物。并记载了该包装材料的作为包装材料的必要的基材粘接性优异,且不仅可去除包装体外侧的印刷层,内侧的印刷层也能去除,构成包装材料的2种两侧基材的脱离性优异,且适于塑料回收。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2020-175620号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2021-107159号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 专利文献1公开的技术中,作为脱离层所含有的粘结剂树脂例示出选自聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂、聚酯树脂及聚乙烯醇的树脂,作为粘接剂层例示出锚固层(anchor layer)、由熔融聚烯烃树脂形成的树脂层、氨基甲酸酯粘接剂层、丙烯酸系粘接剂等。另外,专利文献2公开的第2脱离层形成组合物是包含多元醇成分及多异氰酸酯成分的粘接剂组合物。

[0012] 但是,包含由这些树脂形成的层的层叠体有气体阻隔性不足、且塑料薄膜的回收

条件的自由度低的问题。期望特别是从具有2片以上塑料薄膜的层压形态的层叠体也可容易地回收塑料薄膜的技术。

[0013] 本发明的课题提供从包含塑料薄膜的层叠体有效率地回收塑料薄膜的方法。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人们发现通过具有下述工序的方法,可解决上述课题:使具有塑料薄膜及规定的层的层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触的工序。

[0016] 即,本发明涉及一种从层叠体回收塑料薄膜的方法,其中,前述层叠体包含:

[0017] 塑料薄膜(I);

[0018] 选自由硅氧化物、铝及铝氧化物组成的组中的至少1种的无机层(II);和

[0019] 树脂固化层(III);

[0020] 前述树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,所述环氧树脂组合物含有环氧树脂和包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂,

[0021] 前述方法具有使前述层叠体和酸水溶液或碱水溶液接触的工序。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明的方法,可有效率地从包含塑料薄膜的层叠体回收塑料薄膜。本发明的方法中,塑料薄膜的回收条件的自由度高,特别是从具有2片以上塑料薄膜的层压形态的层叠体也可容易地回收塑料薄膜。

附图说明

[0024] 图1是实施例32中利用干式粉碎机粉碎后的层叠体的照片。

具体实施方式

[0025] [回收塑料薄膜的方法]

[0026] 本发明是一种从层叠体回收塑料薄膜的方法(以下也称“本发明的方法”),其中,前述层叠体包含:

[0027] 塑料薄膜(I);

[0028] 选自由硅氧化物、铝及铝氧化物组成的组中的至少1种的无机层(II);和

[0029] 树脂固化层(III),前述树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,所述环氧树脂组合物含有环氧树脂和包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂,前述方法具有使前述层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触的工序。

[0030] 本发明的方法通过具有上述构成,从而可从包含塑料薄膜的层叠体有效率地回收塑料薄膜。其理由尚不明确,但认为如下。

[0031] 选自由硅氧化物、铝及铝氧化物组成的组中的至少1种的无机层(II)(以下也简称“无机层(II)”)若与酸水溶液或碱水溶液接触则会溶解。因此,容易从具有无机层(II)的层叠体回收塑料薄膜。但是,具有2片以上塑料薄膜的层压形态的层叠体会有酸或碱水溶液不易渗透至层间,而不易回收塑料薄膜的问题。

[0032] 具有2片以上塑料薄膜的层叠体中,该薄膜通常借助粘接剂层等树脂固化层而层叠。此外,该层叠体为包装材料时,会包含底漆层、锚固涂层、由着色墨形成的着色层、由不含着色剂的墨形成的介质(medium)层、用于表面保护的外涂层等多种层。

[0033] 根据本发明人等的研究,发现在从上述那样的包含多种层的层叠体回收塑料薄膜时,不仅是否具有无机层(II)会影响塑料薄膜的回收容易性,其他层、特别是树脂固化层的种类也会影响塑料薄膜的回收容易性。换言之,清楚了即使为包含相同的无机层(II)且具有相同的层构成的层叠体,根据树脂固化层的种类,塑料薄膜的回收容易性仍有差异。

[0034] 本发明中规定的层叠体具有树脂固化层(III),该树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,所述环氧树脂组合物含有环氧树脂和包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂。树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,因此与可溶解于酸或碱水溶液、溶剂等的树脂层不同。但认为若在环氧树脂组合物中使用包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂,则酸水溶液和碱水溶液容易渗透至所形成的树脂固化层(III)的层间,促进无机层(II)溶解,同时树脂固化层(III)的层间剥离也变得容易。与专利文献1、2公开的技术不同,本发明具有如下益处:不仅使层叠体与碱水溶液接触时可回收塑料薄膜,使层叠体与酸水溶液接触时也可回收塑料薄膜。

[0035] 据推测无机层(II)与树脂固化层(III)相邻或接近时,因树脂固化层(III)的存在,酸或碱水溶液更容易渗透进层叠体的层间,结果使塑料薄膜的回收变得容易。此处,“无机层(II)与树脂固化层(III)接近”是指无机层(II)与树脂固化层(III)间隔1个或2个层而存在。

[0036] 以下,针对本发明的方法进行说明。

[0037] ＜层叠体＞

[0038] 本发明中规定的层叠体包含:塑料薄膜(I);选自由硅氧化物、铝及铝氧化物组成的组中的至少1种的无机层(II);和树脂固化层(III),且树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,所述环氧树脂组合物含有环氧树脂和包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂。

[0039] (塑料薄膜(I))

[0040] 塑料薄膜(I)为通常用于包装材料等的塑料薄膜即可,例如可列举:低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系薄膜;聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯等聚酯系薄膜;尼龙6、尼龙6,6、聚己二酰间苯二甲胺(N-MXD6)等聚酰胺系薄膜;聚酰亚胺系薄膜;聚乳酸等生物降解性薄膜;聚丙烯腈系薄膜;聚(甲基)丙烯酸系薄膜;聚苯乙烯系薄膜;聚碳酸酯系薄膜;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(EVOH)系薄膜、聚乙烯醇系薄膜等。

[0041] 它们之中,出于层叠体的透明性、强度、耐热性、以及对酸或碱水溶液的耐性的观点,作为塑料薄膜,优选选自由聚烯烃系薄膜、聚酯系薄膜、聚酰胺系薄膜和聚酰亚胺系薄膜组成的组中的至少1种,更优选选自由聚烯烃系薄膜和聚酯系薄膜组成的组中的至少1种,进一步优选选自由聚丙烯薄膜和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜组成的组中的至少1种。

[0042] 上述薄膜可以为无拉伸,也可以为沿单轴或双轴方向进行了拉伸者。

[0043] 塑料薄膜(I)的厚度没有特别限制,出于透明性、强度、耐热性、以及对塑料薄膜(I)的回收中使用的酸或碱水溶液的耐性的观点,优选为5～300μm,更优选为5～100μm,进一步优选为5～50μm。上述厚度为每1片塑料薄膜(I)的厚度。

[0044] (无机层(II))

[0045] 无机层(II)为由选自由硅氧化物、铝及铝氧化物组成的组中的至少1种形成的层。

层叠体由于具有无机层(II),可通过使其与酸水溶液或碱水溶液接触从而容易地回收塑料薄膜(I)。

[0046] 硅氧化物可例示:二氧化硅(SiO_x);铝氧化物可例示:氧化铝(Al_2O_x)。

[0047] 出于基于酸性水溶液的塑料薄膜(I)的回收容易性的观点,无机层(II)优选为由选自由铝及铝氧化物(氧化铝)组成的组中的至少1种构成的层,更优选为由铝构成的层。另外,出于基于碱水溶液的塑料薄膜(I)的回收容易性的观点,无机层(II)优选为包含二氧化硅的层。作为包含二氧化硅的层,可列举:由二氧化硅构成的层和由二氧化硅-氧化铝构成的层等。

[0048] 无机层(II)可列举:由金属箔构成者、利用蒸镀法形成者等,出于可对层叠体赋予气体阻隔性等的观点,优选为利用蒸镀法形成的无机蒸镀层。即,无机层(II)更优选为选自由二氧化硅蒸镀层、铝蒸镀层、及氧化铝蒸镀层组成的组中的至少1种,出于基于酸性水溶液的塑料薄膜(I)的回收容易性的观点,进一步优选为选自由铝蒸镀层及氧化铝蒸镀层组成的组中的至少1种,更进一步优选为铝蒸镀层。出于基于碱水溶液的塑料薄膜(I)的回收容易性的观点,无机层(II)优选为包含二氧化硅的蒸镀层,更优选为选自由二氧化硅蒸镀层、和二氧化硅-氧化铝2元蒸镀层组成的组中的至少1种。

[0049] 无机层(II)的厚度没有特别限制,出于塑料薄膜(I)的回收容易性的观点及赋予气体阻隔性等的观点,优选为5nm以上。另外,无机层(II)为无机蒸镀层时,出于层叠体的透明性及耐弯曲性改善的观点以及经济性的观点,优选为100nm以下,更优选为50nm以下。上述厚度为每1层无机层(II)的厚度。

[0050] 无机层(II)的形成方法没有特别限制,例如作为蒸镀法可列举:真空蒸镀法、溅镀法、离子镀法等物理气相沉积法;或等离子体化学气相沉积法、热化学气相沉积法、光化学气相沉积法等化学气相沉积法等公知的蒸镀法。另外,也可将铝箔等金属箔和其他层进行层叠来形成无机层(II)。

[0051] (树脂固化层(III))

[0052] 树脂固化层(III)为环氧树脂组合物的固化物,所述环氧树脂组合物含有环氧树脂和包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂。以下,针对该环氧树脂组合物含有的成分进行说明。

[0053] 〔环氧树脂〕

[0054] 环氧树脂组合物中使用的环氧树脂可以为饱和或不饱和脂肪族化合物、脂环式化合物、芳香族化合物、或杂环状化合物中任意者。考虑到赋予气体阻隔性的情况,优选在分子内包含芳香环或脂环式结构的环氧树脂。

[0055] 作为该环氧树脂的具体例,可列举选自衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自对苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自1,3-双(氨基甲基)环己烷的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自1,4-双(氨基甲基)环己烷的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自二氨基二苯基甲烷的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自对氨基苯酚的具有缩水甘油基氨基和/或缩水甘油基氧基的环氧树脂、衍生自双酚A的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂、衍生自双酚F的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂、衍生自苯酚酚醛清漆的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂和衍生自间苯二酚的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂中的至少1种树脂。为了使柔软性、耐冲击性、耐湿热性等诸多性能改善,也

可将上述环氧树脂以适当比例混合使用2种以上。

[0056] 上述之中,出于赋予气体阻隔性的观点,环氧树脂优选以选自由衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、衍生自对苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂、和衍生自双酚F的具有缩水甘油基氧基的环氧树脂组成的组中的至少1种作为主成分者,更优选为以衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂作为主成分者。

[0057] 需要说明的是,此处所谓的“主成分”是指在不脱离本发明的主旨的范围内可包含其他成分,且优选为整体的50～100质量%,更优选为70～100质量%,进一步优选为90～100质量%。

[0058] 〔包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂〕

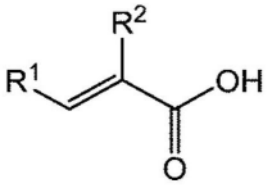
[0059] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点以及赋予气体阻隔性的观点,环氧树脂组合物中使用的环氧树脂固化剂包含胺系固化剂。

[0060] 胺系固化剂可使用以往用作环氧树脂固化剂的多胺或其改性物。出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点、粘接性改善的观点以及赋予气体阻隔性的观点,胺系固化剂优选为多胺的改性物,更优选为选自由下述胺系固化剂(i)和胺系固化剂(ii)组成的组中的至少1种,进一步优选包含下述胺系固化剂(i)。

[0061] (i)下述(A)成分与(B)成分的反应产物:

[0062] (A)选自由间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少1种

[0063] (B)选自由下述通式(1)所示的不饱和羧酸及其衍生物组成的组中的至少1种

[0064] 

(1)

[0065] (式(1)中,R^1、R^2分别独立地表示氢原子、碳数1～8的烷基、碳数6～12的芳基、或碳数7～13的芳烷基。)

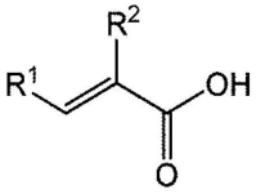
[0066] (ii)环氧氯丙烷与选自由间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少1种的反应产物

[0067] 《胺系固化剂(i)》

[0068] 胺系固化剂(i)为下述(A)成分与(B)成分的反应产物。本说明书中“X与Y的反应产物”是指除X与Y的反应产物(加成物)外,还包含该反应产物以外的副产物、未反应原料的X、Y等。

[0069] (A)选自由间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少1种

[0070] (B)选自由下述通式(1)所示的不饱和羧酸及其衍生物组成的组中的至少1种

[0071] 

(1)

[0072] (式(1)中,R^1、R^2分别独立地表示氢原子、碳数1～8的烷基、碳数6～12的芳基、或碳数7～13的芳烷基。)

[0073] 对于前述(A)成分,其是出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点、与其他层的粘接性改善和气体阻隔性改善的观点而使用的,出于气体阻隔性的观点,优选间苯二甲胺。(A)成分可单独使用1种,也可混合使用2种。

[0074] 前述(B)成分为选自由前述通式(1)所示的不饱和羧酸及其衍生物组成的组中的至少1种,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点、与其他层的粘接性改善和气体阻隔性改善的观点,前述通式(1)中的R^1优选为氢原子或碳数1~8的烷基,更优选为氢原子或碳数1~3的烷基,进一步优选为氢原子或甲基,更进一步优选为氢原子。

[0075] 另外,出于与上述同样的观点,前述通式(1)中的R^2优选为氢原子或碳数1~8的烷基,更优选为氢原子或碳数1~3的烷基,进一步优选为氢原子或甲基,更进一步优选为氢原子。

[0076] 作为前述通式(1)所示的不饱和羧酸的衍生物,例如可列举:该不饱和羧酸的酯、酰胺、酸酐、酰氯。作为不饱和羧酸的酯,优选烷基酯,出于得到良好的反应性的观点,该烷基碳数优选为1~6,更优选为1~3,进一步优选为1~2。

[0077] 作为前述通式(1)所示的不饱和羧酸及其衍生物,可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸、α-乙基丙烯酸、α-丙基丙烯酸、α-异丙基丙烯酸、α-正丁基丙烯酸、α-叔丁基丙烯酸、α-戊基丙烯酸、α-苯基丙烯酸、α-苄基丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、2-己烯酸、4-甲基-2-戊烯酸、2-庚烯酸、4-甲基-2-己烯酸、5-甲基-2-己烯酸、4,4-二甲基-2-戊烯酸、4-苯基-2-丁烯酸、肉桂酸、邻甲基肉桂酸、间甲基肉桂酸、对甲基肉桂酸、2-辛烯酸等不饱和羧酸及它们的酯、酰胺、酸酐、酰氯等。

[0078] 上述之中,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点、与其他层的粘接性改善和气体阻隔性改善的观点,前述(B)成分优选为选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及它们的衍生物组成的组中的至少1种,更优选为选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及它们的烷基酯组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由丙烯酸、甲基丙烯酸及它们的烷基酯组成的组中的至少1种,更进一步优选为丙烯酸的烷基酯,再进一步优选为丙烯酸甲酯。

[0079] (B)成分可单独使用1种,也可组合使用2种以上。

[0080] 对于前述(A)成分与前述(B)成分的反应,在使用不饱和羧酸、酯、酰胺作为前述(B)成分时,通过在0~100℃、更优选在0~70℃的条件下将(A)成分与(B)成分进行混合,并在100~300℃、优选在130~250℃的条件下进行迈克尔(Michael)加成反应及基于脱水、脱醇、脱胺的酰胺基形成反应,从而实施。

[0081] 此时,在酰胺基形成反应时,为了使反应结束,也可根据需要在反应的最终阶段对反应装置内进行减压处理。另外,也可根据需要使用非反应性的溶剂来进行稀释。进而,也可以添加亚磷酸酯类等催化剂作为脱水剂、脱醇剂。

[0082] 另一方面,使用不饱和羧酸的酸酐、酰氯作为前述(B)成分时,通过在0~150℃、优选在0~100℃的条件下进行混合后实施迈克尔加成反应及酰胺基形成反应来实施。此时,在酰胺基形成反应时,为了使反应结束,也可根据需要在反应的最终阶段对反应装置内进行减压处理。另外,也可根据需要使用非反应性的溶剂来进行稀释。进而,也可添加吡啶、甲基吡啶、二甲基吡啶、三烷基胺等叔胺。

[0083] 利用前述(A)成分与前述(B)成分的反应而形成的酰胺基部位具有高聚集力,因此使用含有该(A)成分与(B)成分的反应产物即环氧树脂固化剂的环氧树脂组合物而形成的

树脂固化层(III)具有高气体阻隔性和良好的粘接性。

[0084] 前述(B)成分相对于前述(A)成分的反应摩尔比[(B)/(A)]优选为0.3～1.0的范围。上述反应摩尔比若为0.3以上,则在环氧树脂固化剂中会生成足够量的酰胺基,并表现高水平的气体阻隔性。另一方面,上述反应摩尔比若为1.0以下的范围,则与环氧树脂中的环氧基的反应所需要的氨基量充足,且耐热性优异、在有机溶剂或水中的溶解性也优异。

[0085] 特别是考虑到气体阻隔性改善的情况下,前述(B)成分相对于前述(A)成分的反应摩尔比[(B)/(A)]更优选为0.6～1.0的范围。

[0086] 上述胺系固化剂也可以为前述(A)成分和(B)成分进一步与选自由下述(C)成分、(D)成分和(E)成分组成的组中的至少1种化合物的反应产物。

[0087] (C)选自由R^3-COOH所示的一元羧酸和其衍生物组成的组中的至少1种(R^3表示氢原子、任选具有羟基的碳数1～7的烷基或碳数6～12的芳基)

[0088] (D)环状碳酸酯

[0089] (E)碳数2～20的单环氧化合物

[0090] 前述(C)成分即R^3-COOH所示的一元羧酸和其衍生物是根据需要出于使环氧树脂固化剂和环氧树脂的反应性降低、改善作业性的观点而使用的。

[0091] R^3表示氢原子、任选具有羟基的碳数1～7的烷基或碳数6～12的芳基,R^3优选为碳数1～3的烷基或苯基。

[0092] 另外,作为R^3-COOH所示的一元羧酸的衍生物,例如可列举:该羧酸的酯、酰胺、酸酐、酰氯。作为该羧酸的酯,优选为烷基酯,该烷基碳数优选为1～6,更优选为1～3,进一步优选为1～2。

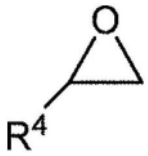
[0093] 作为前述(C)成分,可列举:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、乙醇酸、苯甲酸等一元羧酸和其衍生物。

[0094] 前述(C)成分可单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0095] 出于使环氧树脂固化剂和环氧树脂的反应性降低、改善作业性的观点,根据需要而使用前述(D)成分即环状碳酸酯,出于与前述(A)成分的反应性的观点,优选为六元环以下的环状碳酸酯。例如可列举:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甘油酯、碳酸-1,2-亚丁酯、碳酸亚乙烯基酯、4-乙烯基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-甲氧基甲基-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮等。它们之中,出于气体阻隔性改善的观点,优选为选自由碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸甘油酯组成的组中的至少1种。

[0096] 前述(D)成分可单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0097] 前述(E)成分即单环氧化合物为碳数2～20的单环氧化合物,出于使环氧树脂固化剂和环氧树脂的反应性降低、改善作业性的观点根据需要而使用。出于气体阻隔性的观点,优选为碳数2～10的单环氧化合物,更优选为下述式(2)所示的化合物。

[0098]  (2)

[0099] (式(2)中,R^4表示氢原子、碳数1～8的烷基、芳基、或R^5-O-CH_2-,R^5表示苯基或苄基。)

[0100] 作为前述式(2)所示的单环氧化合物可列举例如:环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、苯乙烯氧化物、苯基缩水甘油醚和苄基缩水甘油醚等。前述(E)成分可单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0101] 在上述胺系固化剂中使用前述(C)成分、(D)成分或(E)成分时,可单独使用选自由前述(C)成分、(D)成分和(E)成分组成的组中的任意1种化合物,也可以组合使用2种以上。

[0102] 需要说明的是,上述胺系固化剂也可以为除了使前述(A)~(E)成分进行反应之外,在不损害本发明的效果的范围内进一步与其他成分进行反应而成的反应产物。作为此处所谓的其他成分,例如可列举:芳香族二羧酸或其衍生物等。

[0103] 但是,该“其他成分”的使用量优选为构成上述胺系固化剂的反应成分的总量的30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下。

[0104] 对于前述(A)成分和(B)成分、进一步与选自由前述(C)成分、(D)成分和(E)成分组成的组中的至少1种化合物的反应产物,可将选自由前述(C)成分、(D)成分和(E)成分组成的组中的至少1种化合物与前述(B)成分组合使用,使其与多胺化合物即前述(A)成分进行反应来得到。对于该反应,可将前述(B)~(E)成分以任意顺序添加再与前述(A)成分进行反应,也可将前述(B)~(E)成分混合再与前述(A)成分进行反应。

[0105] 前述(A)成分与前述(C)成分的反应可以在和前述(A)成分与(B)成分的反应同样的条件下进行。使用前述(C)成分时,可将前述(B)成分和(C)成分混合再与前述(A)成分进行反应,也可先使前述(A)成分与(B)成分进行反应后再与前述(C)成分进行反应。

[0106] 另一方面,使用前述(D)成分和/或(E)成分时,优选先使前述(A)成分与(B)成分进行反应后,再与前述(D)成分和/或(E)成分进行反应。

[0107] 对于前述(A)成分与前述(D)成分和/或(E)成分的反应,通过在25~200℃的条件下将(A)成分与(D)成分和/或(E)成分混合,并在30~180℃、优选在40~170℃的条件下进行加成反应来实施。另外,可根据需要使用甲醇钠、乙醇钠、叔丁醇钾等催化剂。

[0108] 在上述反应时,为了促进反应,也可根据需要使(D)成分和/或(E)成分熔融、或用非反应性的溶剂进行稀释而使用。

[0109] 上述胺系固化剂为前述(A)成分和(B)成分进一步与选自由前述(C)成分、(D)成分和(E)成分组成的组中的至少1种化合物的反应产物时,前述(B)成分相对于前述(A)成分的反应摩尔比[(B)/(A)]也出于与前述相同的理由优选为0.3~1.0的范围,更优选为0.6~1.0的范围。另一方面,前述(C)成分、(D)成分和(E)成分相对于前述(A)成分的反应摩尔比{[(C)+(D)+(E)]/(A)}优选为0.05~3.1的范围,更优选为0.07~2.5的范围,进一步优选为0.1~2.0的范围。

[0110] 但是,出于气体阻隔性改善的观点,前述(B)~(E)成分相对于前述(A)成分的反应摩尔比{[(B)+(C)+(D)+(E)]/(A)}优选为0.35~2.5的范围,更优选为0.35~2.0的范围。

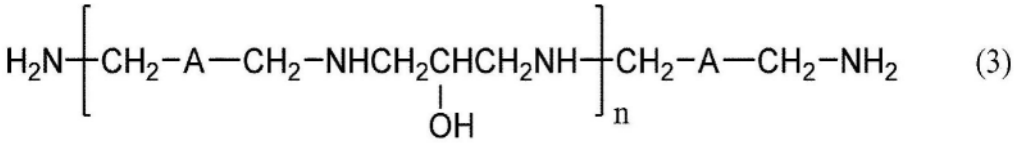
[0111] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点以及赋予气体阻隔性的观点,胺系固化剂(i)更优选为仅使前述(A)成分与(B)成分进行反应而得的反应产物。

[0112] (胺系固化剂(ii))

[0113] 胺系固化剂(ii)为环氧氯丙烷与选自由间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少1种的反应产物。

[0114] 胺系固化剂(ii)优选包含下述式(3)所示的化合物作为主成分。此处所谓的“主成

分”是指将胺系固化剂(ii)中的全部构成成分设为100质量%时含量为50质量%以上的成分。

[0115] 

(3)

[0116] (式(3)中,A为1,3-亚苯基或1,4-亚苯基。n为1～12的数。)

[0117] A更优选为1,3-亚苯基。

[0118] 胺系固化剂(ii)中,上述通式(3)所示的化合物的含量优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为75质量%以上,更进一步优选为85质量%以上。另外,上限为100质量%。

[0119] 出于得到作为固化剂的良好的固化性能的观点,上述通式(3)所示的化合物中,优选n＝1的化合物所占的比例高。胺系固化剂(ii)中,上述通式(3)所示的n＝1的化合物的含量优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为25质量%以上。另外,上限为100质量%。

[0120] 胺系固化剂(ii)中的上述通式(3)所示的化合物的含量和上述通式(3)所示的化合物的组成可利用GC分析和凝胶渗透色谱(GPC)分析来求出。

[0121] 胺系固化剂(ii)可通过使环氧氯丙烷与选自由间苯二甲胺和对苯二甲胺组成的组中的至少1种以常用方法进行加成反应来得到。

[0122] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点以及赋予气体阻隔性的观点,胺系固化剂中的胺系固化剂(i)和胺系固化剂(ii)的总计含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,且为100质量%以下。

[0123] 环氧树脂固化剂也可以含有胺系固化剂以外的固化剂成分,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点、与其他层的粘接性改善和气体阻隔性改善的观点,优选胺系固化剂的含量高。出于上述的观点,环氧树脂固化剂中的胺系固化剂的含量优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为90质量%以上,并且为100质量%以下。

[0124] 环氧树脂组合物中,对于环氧树脂与环氧树脂固化剂的含有比例,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点、与其他层的粘接性改善和气体阻隔性改善的观点,环氧树脂固化剂中的活性氢数相对于环氧树脂中的环氧基数的比(环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数)优选为0.2～12.0,更优选为0.2～10.0的范围,出于树脂固化层(III)与酸或碱水溶液接触时可容易从层叠体剥离、且可更容易地回收塑料薄膜(I)的观点,进一步优选为0.2～8.0,更进一步优选为0.2～5.0,更进一步优选为0.5～5.0,更进一步优选为0.8～5.0的范围。

[0125] 出于得到的树脂固化层(III)与其他层的粘接性改善的观点,环氧树脂组合物也可以进一步含有偶联剂。作为该偶联剂,可列举:硅烷偶联剂、钛酸酯系偶联剂、铝酸酯系偶联剂等,出于与其他层的粘接性改善的观点,优选硅烷偶联剂。

[0126] 作为硅烷偶联剂,例如可列举:具有乙烯基的硅烷偶联剂、具有氨基的硅烷偶联剂、具有环氧基的硅烷偶联剂、具有(甲基)丙烯酰基的硅烷偶联剂、具有巯基的硅烷偶联剂

等。它们之中,出于得到的树脂固化层(III)与其他层的粘接性改善的观点,优选为选自由具有氨基的硅烷偶联剂和具有环氧基的硅烷偶联剂组成的组中的至少1种。

[0127] 使用偶联剂时,相对于环氧树脂固化剂100质量份,环氧树脂组合物中的偶联剂的含量优选为0.1~10质量份,更优选为1~8质量份。

[0128] 环氧树脂组合物可以含有有机溶剂,作为该有机溶剂优选非反应性溶剂。作为其具体例,可优选使用下述溶剂中的1种或2种以上:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇等质子性极性溶剂、以及乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基异丁基酮、甲苯等。

[0129] 上述之中,出于干燥速度改善的观点,优选选自由甲醇、乙醇和乙酸乙酯组成的组中的至少1种。

[0130] 环氧树脂组合物含有有机溶剂时,环氧树脂组合物的固体成分浓度没有特别限制,出于涂覆性的观点,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上。另外,出于涂覆性的观点以及将得到的树脂固化层(III)调整至期望的厚度的观点,优选为60质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0131] 在不损害本发明的效果的范围内,环氧树脂组合物中也可以根据需要配混热固化性树脂、湿润剂、增粘剂、消泡剂、固化促进剂、防锈添加剂、颜料、氧捕捉剂等添加剂。

[0132] 对于环氧树脂组合物中的上述添加剂的总含量,出于展现更高粘接性的观点,相对于环氧树脂和环氧树脂固化剂的总计量100质量份,优选为20.0质量份以下,更优选为0.001~15.0质量份。

[0133] 但是,出于得到本发明的效果的观点,环氧树脂组合物的固体成分中的环氧树脂和环氧树脂固化剂的总含量优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,更进一步优选为85质量%以上,上限为100质量%。“环氧树脂组合物的固体成分”是指去除环氧树脂组合物中的水和有机溶剂后的成分。

[0134] 环氧树脂组合物中,出于得到的树脂固化层(III)表现更高粘接性的观点,优选润滑剂的含量少。具体而言,相对于环氧树脂组合物中的环氧树脂和环氧树脂固化剂的合计量100质量份,环氧树脂组合物中的润滑剂的含量优选小于10质量份,更优选小于5质量份,进一步优选小于2质量份,更进一步优选小于1质量份,更进一步优选小于0.1质量份,更进一步优选小于0.01质量份,更进一步优选为0质量份。

[0135] 上述润滑剂除了作为润滑剂的以往公知的成分之外,也包含芥酸酰胺、油酸酰胺等碳数14~24的不饱和脂肪酰胺。

[0136] 出于得到的树脂固化层(III)会展现更高粘接性的观点,环氧树脂组合物优选有机或无机粉体、有机或无机纤维等填充材料的含量少。具体而言,相对于环氧树脂组合物中的环氧树脂和环氧树脂固化剂的合计量100质量份,环氧树脂组合物中的填充材料的含量优选小于10质量份,更优选小于5质量份,进一步优选小于2质量份,更进一步优选小于1质量份,更进一步优选小于0.1质量份,更进一步优选小于0.01质量份,更进一步优选为0质量份。

[0137] (环氧树脂组合物的制备)

[0138] 环氧树脂组合物例如可通过将环氧树脂、包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂、以

及根据需要使用的添加剂和有机溶剂分别以规定量配混后,使用公知的方法及装置进行搅拌、混合而制备。需要说明的是,环氧树脂和环氧树脂固化剂也可在即将使用前才混合使用。

[0139] (树脂固化层(III)的形成)

[0140] 树脂固化层(III)使用前述环氧树脂组合物来形成。环氧树脂组合物为含有前述环氧树脂和前述环氧树脂固化剂的热固化性树脂组合物,例如在层叠体的制作时,将环氧树脂组合物涂覆于塑料薄膜(I)或其他层上,将根据需要的有机溶剂去除后,贴合另一塑料薄膜或层,然后使其固化来形成树脂固化层(III)。环氧树脂组合物的固化方法没有特别限制,在足以得到其固化物的环氧树脂组合物的浓度和温度下通过公知的方法进行。

[0141] 针对树脂固化层(III)的形成方法的详细内容,之后在“层叠体的制造方法”中进行叙述。

[0142] 出于粘接性改善的观点和从层叠体容易地回收塑料薄膜(I)的观点,树脂固化层(III)的厚度优选为0.05~20μm,更优选为0.1~15μm,进一步优选为0.2~10μm,更进一步优选为0.5~7μm,更进一步优选为1~5μm,更进一步优选为2~5μm。上述厚度为每1层树脂固化层(III)的厚度。

[0143] (层叠体的层构成)

[0144] 本发明中使用的层叠体具有前述塑料薄膜(I)、无机层(II)和树脂固化层(III)各自1个以上即可,也可以具有2个以上。具有2个以上的塑料薄膜(I)、无机层(II)和树脂固化层(III)时,多层塑料薄膜(I)的种类和厚度可以全部相同,也可以不同。对于无机层(II)和树脂固化层(III)的种类和厚度也同样。

[0145] 另外,含有2个以上的塑料薄膜(I)时,出于塑料薄膜(I)的回收容易性的观点,优选全部的构成塑料薄膜(I)的树脂为相同种类的树脂。

[0146] 塑料薄膜(I)、无机层(II)和树脂固化层(III)的层叠顺序没有特别限制,层叠体优选包含2个以上的塑料薄膜(I)。另外,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点,无机层(II)和树脂固化层(III)优选层叠于任意2片的塑料薄膜(I)之间。

[0147] 层叠体可以具有除塑料薄膜(I)、无机层(II)和树脂固化层(III)以外的层。作为该层,可列举:底漆层、锚固涂层、外涂层、墨层、塑料薄膜(I)以外的热塑性树脂层、光固化性或热固化性树脂组合物的固化物即树脂固化层、树脂固化层(III)以外的粘接剂层等,可以包含它们中的1种或2种以上。

[0148] 上述之中,例如使用源自包装材料的层叠体时,作为该层叠体,可列举还包含墨层者。作为墨层,可列举:由包含着色剂的墨形成的着色层、由不含着色剂的墨形成的介质层。

[0149] 墨层中的着色层例如可使用含有颜料等着色剂和粘结剂树脂的印刷墨来形成。介质层可使用不含着色剂的印刷墨(介质)来形成。

[0150] 墨层可形成在层叠体的整面,也可部分地形成。另外,也可以为施加文字、标志、花样等而成者。

[0151] 墨层的厚度通常为0.05~20μm,优选为0.1~15μm,更优选为0.2~5μm,进一步优选为0.4~2μm。上述厚度为每1层墨层的厚度。

[0152] 墨层优选使用印刷墨并利用公知的印刷法来形成,作为该印刷法,可列举:凹版印刷法、柔性版印刷法、丝网印刷法等,出于生产率的观点,优选凹版印刷法。

[0153] 作为包含2个以上的塑料薄膜(I)的层叠体,可列举依次具有塑料薄膜(I)、无机层(II)、树脂固化层(III)和塑料薄膜(I)的层叠体。

[0154] 作为包含2个以上的塑料薄膜(I)的层叠体的优选层构成,可例示如下。下列记载中,记载为I/II/III时,是指各层从上方起依次有层叠I、II、III。

[0155] (1):塑料薄膜(I)/无机层(II)/树脂固化层(III)/塑料薄膜(I)

[0156] (2):塑料薄膜(I)/无机层(II)/着色层/介质层/树脂固化层(III)/塑料薄膜(I)

[0157] (3):塑料薄膜(I)/着色层/介质层/树脂固化层(III)/无机层(II)/塑料薄膜(I)

[0158] (4):塑料薄膜(I)/粘接剂层/树脂固化层(III)/无机层(II)/塑料薄膜(I)

[0159] (5):塑料薄膜(I)/树脂固化层(III)/粘接剂层/无机层(II)/塑料薄膜(I)

[0160] (6):塑料薄膜(I)/无机层(II)/着色层/介质层/树脂固化层(III)/粘接剂层/塑料薄膜(I)

[0161] (7):塑料薄膜(I)/着色层/介质层/粘接剂层/树脂固化层(III)/无机层(II)/塑料薄膜(I)

[0162] (8):塑料薄膜(I)/无机层(II)/树脂固化层(III)/无机层(II)/塑料薄膜(I)

[0163] (9):塑料薄膜(I)/无机层(II)/着色层/介质层/树脂固化层(III)/无机层(II)/塑料薄膜(I)

[0164] (10)塑料薄膜(I)/无机层(II)/粘接剂层/树脂固化层(III)/无机层(II)/塑料薄膜(I)

[0165] 但是,层叠体的层构成不限于上述,上述层的任意层间也可以具有底漆层、锚固涂层、外涂层等。另外,不限于(8)~(10)的结构,也可以包含2个以上无机层(II),另外,也可以包含2个以上树脂固化层(III)。

[0166] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点,层叠体优选为无机层(II)与树脂固化层(III)相邻、或隔着1或2个层而存在的结构,更优选为无机层(II)与树脂固化层(III)相邻、或仅隔着1层而存在的结构,进一步优选无机层(II)与树脂固化层(III)相邻。

[0167] 层叠体也可以为薄膜形状。另外,只要具有包含塑料薄膜(I)、无机层(II)和树脂固化层(III)的层叠结构,则也可以为袋、瓶、或它们的盖材、密封材料、圆筒状的塑料标签等薄膜以外的形状。

[0168] <层叠体的制造方法>

[0169] 层叠体的制造方法没有特别限制,可使用公知的方法。

[0170] 例如作为前述(1):塑料薄膜(I)/无机层(II)/树脂固化层(III)/塑料薄膜(I)的结构的层叠体的制造方法,可列举如下方法:在任一塑料薄膜(I)的单面通过前述的方法形成无机层(II),并在该无机层(II)侧的面以成为期望的厚度的方式涂布前述环氧树脂组合物,立刻在该涂布面用夹辊等贴合另1片塑料薄膜(I),然后,利用前述的方法使环氧树脂组合物固化而形成树脂固化层(III)。另外,也可使用事先在塑料薄膜(I)上形成有无机层(II)的薄膜,并在该无机层(II)面形成树脂固化层(III)。

[0171] 作为涂布环氧树脂组合物时的涂布方法,例如可列举:棒涂、迈耶棒涂布(メイヤーバーコート)、气刀涂布、凹版涂布、反向凹版涂布、微凹版涂布、微反向凹版涂布、模涂、狭缝式模涂、真空模涂布、浸涂、旋涂、辊涂、喷涂、刷涂等。它们之中,优选棒涂、辊涂或喷涂,工业上优选凹版涂布、反向凹版涂布、微凹版涂布或微反向凹版涂布。

[0172] 涂布环氧树脂组合物后,根据需要进行使溶剂挥发的工序(干燥工序)。干燥工序中的条件可适当选择,例如可在干燥温度40～180℃、干燥时间5～180秒的条件下进行。

[0173] 进行干燥工序后,使环氧树脂组合物固化而形成树脂固化层(III)。固化温度例如可在10～140℃的范围内选择,优选为10～80℃的范围。另外,固化时间例如可在1分钟～7天的范围内选择,优选为2～100小时的范围。

[0174] ＜酸水溶液或碱水溶液＞

[0175] 本发明的方法具有使前述层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触的工序。

[0176] 酸水溶液中使用的酸可以为无机酸、有机酸中的任意者。

[0177] 作为无机酸,可列举:盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等。

[0178] 作为有机酸,可列举:羧酸化合物、磺酸化合物、有机磷酸化合物,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点,优选为选自由羧酸化合物和磺酸化合物组成的组中的至少1种。作为羧酸化合物,可列举:甲酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、己二酸、癸二酸、硬脂酸、马来酸、琥珀酸、酒石酸、富马酸、葡萄糖酸等。作为磺酸化合物,可列举:甲磺酸、乙磺酸、对甲苯磺酸等。

[0179] 上述酸可使用1种或2种以上。

[0180] 上述之中,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点及经济性的观点,酸水溶液中使用的酸优选为选自由盐酸和羧酸化合物组成的组中的至少1种,更优选为选自由盐酸、乙酸、柠檬酸和乳酸组成的组中的至少1种,进一步优选为选自由盐酸、乙酸和乳酸组成的组中的至少1种,更进一步优选为选自由乙酸和乳酸组成的组中的至少1种。

[0181] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点和抑制塑料薄膜(I)的劣化的观点,酸水溶液中的酸的浓度优选为0.1～4N,更优选为0.2～3N,进一步优选为0.5～2N。

[0182] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点,酸水溶液的25℃下的pH优选为6.0以下,更优选为5.0以下,进一步优选为4.0以下,更进一步优选为3.0以下,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点和抑制塑料薄膜(I)的劣化的观点,优选为0.2以上,更优选为0.5以上,进一步优选为1.0以上,更进一步优选为1.8以上。

[0183] 碱水溶液中使用的碱化合物可以为无机碱化合物、有机碱化合物中的任意者。

[0184] 作为无机碱化合物,可列举:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物;碳酸锂、碳酸氢锂、碳酸钾、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸氢钠等碱金属碳酸盐或碳酸氢盐、以及氨。

[0185] 作为有机碱化合物,可列举:胺化合物、四烷基氢氧化铵等。作为胺化合物,可列举:烷醇胺、烷基胺、芳烷基胺等,出于水溶性的观点,它们的碳数优选为10以下,更优选为8以下。

[0186] 作为烷醇胺,可列举:单、二或三甲醇胺;单、二或三乙醇胺,作为烷基胺,可列举:甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、N-甲基乙胺、丙胺、丁胺等。作为芳烷基胺,可列举:苄胺等。

[0187] 作为四烷基氢氧化铵,可列举:四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等。

[0188] 上述碱化合物可使用1种或2种以上。

[0189] 上述之中,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点和经济性的观点,碱水溶液中使用的碱化合物优选为无机碱化合物,更优选为碱金属氢氧化物,进一步优选为选自由氢氧化钠和氢氧化钾组成的组中的至少1种。

[0190] 碱水溶液中的碱化合物的浓度根据碱化合物的种类而不同,但出于可容易地从层

叠体回收塑料薄膜(I)的观点和抑制塑料薄膜(I)的劣化的观点,优选为0.1～20质量%,更优选为1～15质量%,进一步优选为2～10质量%。

[0191] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点,碱水溶液的25℃下的pH优选为8.0以上,更优选为9.0以上,进一步优选为10.0以上,出于抑制塑料薄膜(I)的劣化的观点,优选为15.0以下。

[0192] 出于更容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点,特别是在无机层(II)为由选自由铝和铝氧化物(氧化铝)组成的组中的至少1种构成的层的情况下,本发明的方法优选具有使层叠体与酸水溶液接触的工序,更优选具有使其浸渍于酸水溶液的工序。

[0193] 作为使前述层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触的方法,可列举:浸渍、喷雾、流延等,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点,优选为浸渍。

[0194] 使层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触时的水溶液的温度没有特别限制,出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点和抑制塑料薄膜(I)的劣化的观点,优选为5～90℃,更优选为5～70℃,进一步优选为10～60℃,更进一步优选为15～45℃。

[0195] 使层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触的时间也没有特别限制,出于塑料薄膜(I)的回收效率的观点,优选为30分钟～7天,更优选为1小时～5天。

[0196] 出于可容易地从层叠体回收塑料薄膜(I)的观点和经济性的观点,使层叠体与酸水溶液或碱水溶液接触时的酸水溶液或碱水溶液的使用量优选为层叠体的质量的2～2,000倍量,更优选为2～500倍量,进一步优选为2～100倍量。

[0197] 对于与酸水溶液或碱水溶液接触后的层叠体以及从该层叠体剥离的塑料薄膜(I),可进行水洗、使其干燥,并进行回收。

[0198] 需要说明的是,本发明的方法中,在仅包含1片塑料薄膜(I)的层叠体中,该薄膜能够与其他1个以上的层(优选无机层(II))分离的情况下,判断为塑料薄膜的回收是容易的,在包含2个以上的塑料薄膜(I)的层叠体中,该薄膜彼此可分离的情况下,判断为塑料薄膜的回收是容易的。

[0199] 上述分离出的塑料薄膜(I)上也可残存有其他层,在该情况下,本发明的方法也可以进一步具有将该其他层去除的工序。例如在塑料薄膜(I)上残存有前述墨层时,可利用公知的脱墨处理容易地将该墨层去除。

[0200] 实施例

[0201] 接下来通过实施例具体地说明本发明。但是,本发明不受这些实施例任何限制。

[0202] 制造例1(包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂溶液A的制备)

[0203] 在反应容器中投入1mol的间苯二甲胺(MXDA)。在氮气气流下升温至60℃,历时1小时滴加0.93mol的丙烯酸甲酯。边将生成的甲醇馏去,边升温至165℃,在165℃下保持2.5小时,从而得到胺系固化剂。历时1.5小时向其中滴加甲醇,再添加作为硅烷偶联剂的3-氨基丙基三乙氧基硅烷(信越化学工业株式会社制“KBE-903”),得到胺系固化剂为62.2质量%、3-氨基丙基三乙氧基硅烷为2.8质量%、甲醇为35质量%的环氧树脂固化剂溶液A。

[0204] 制造例2(包含胺系固化剂的环氧树脂固化剂溶液B的制备)

[0205] 在反应容器中投入1mol的间苯二甲胺(MXDA)。在氮气气流下升温至60℃,历时1小时滴加0.93mol的丙烯酸甲酯。边将生成的甲醇馏去,边升温至165℃,在165℃下保持2.5小时,由此得到胺系固化剂。历时1.5小时向其中滴加工业用乙醇(IMAZU CHEMICAL Co.,Ltd.

制“ECONOL H”),进而添加作为硅烷偶联剂的3-氨基丙基三乙氧基硅烷(信越化学工业株式会社制“KBE-903”),制备胺系固化剂为62.2质量%、3-氨基丙基三乙氧基硅烷为2.8质量%、乙醇为35质量%的溶液。

[0206] 添加作为稀释溶剂的乙醇35.2g和乙酸乙酯42.6g、以及上述溶液21.2g并进行搅拌。向其中添加芥酸酰胺1g并进行搅拌,得到固体成分浓度14.7质量%的环氧树脂固化剂溶液B。

[0207] 制造例3(环氧树脂组合物A的制备)

[0208] 添加作为稀释溶剂的甲醇1.98g和乙酸乙酯3.25g、以及制造例1中得到的环氧树脂固化剂溶液A 3.64g并进行搅拌。向其中添加作为环氧树脂的衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂(三菱瓦斯化学株式会社制“TETRAD-X”)1.13g(环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数=1.2)并进行搅拌,制备固体成分浓度35质量%的树脂固化层(III)-1形成用的环氧树脂组合物A。

[0209] 制造例4(环氧树脂组合物B的制备)

[0210] 添加作为稀释溶剂的甲醇1.56g和乙酸乙酯3.25g、以及制造例1中得到的环氧树脂固化剂溶液A 4.83g并进行搅拌。向其中添加作为环氧树脂的衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂(三菱瓦斯化学株式会社制“TETRAD-X”)0.36g(环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数=5.0)并进行搅拌,制备固体成分浓度35质量%的树脂固化层(III)-2形成用的环氧树脂组合物B。

[0211] 制造例5(环氧树脂组合物C的制备)

[0212] 添加作为稀释溶剂的甲醇2.15g和乙酸乙酯3.25g、以及制造例1中得到的环氧树脂固化剂溶液A 3.13g并进行搅拌。向其中添加作为环氧树脂的衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂(三菱瓦斯化学株式会社制“TETRAD-X”)1.46g(环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数=0.8)并进行搅拌,制备固体成分浓度35质量%的树脂固化层(III)-3形成用的环氧树脂组合物C。

[0213] 制造例6(环氧树脂组合物D的制备)

[0214] 添加作为稀释溶剂的乙醇8.83g和制造例2中得到的环氧树脂固化剂溶液B 1.14g并进行搅拌。向其中添加作为环氧树脂的衍生自间苯二甲胺的具有缩水甘油基氨基的环氧树脂(三菱瓦斯化学株式会社制“TETRAD-X”)0.03g(环氧树脂固化剂中的活性氢数/环氧树脂中的环氧基数=3.0)并进行搅拌,制备固体成分浓度2质量%的树脂固化层(III)-4形成用的环氧树脂组合物D。

[0215] 实施例1(层叠体的制作和塑料薄膜的回收)

[0216] (层叠体的制作)

[0217] 按以下步骤制作如表1所示的层构成的层叠体。

[0218] 在双轴拉伸聚丙烯薄膜(OPP)(FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制“FOR”,厚度:25μm)的其中一面,使用棒涂机No.8涂布白色墨(将SAKATA INX CORPORATION制“Belle Color R115”用稀释溶剂(SAKATA INX CORPORATION制“L溶剂”)进行2倍稀释而成者),并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约0.5μm),形成着色层。在该着色层上,使用棒涂机No.8涂布反面印刷用凹版墨(将SAKATA INX CORPORATION制“BelleFlora R medium”用稀释溶剂(SAKATA INX CORPORATION制“K溶剂”)进行2倍稀释而成者),并在80℃下加热10秒使其

干燥(干燥后的厚度:约0.5μm),形成介质层。在下表中,将着色层和介质层一起记为“墨层”。

[0219] 然后,在介质层上,使用棒涂机No.8涂布制造例3中得到的环氧树脂组合物A,并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约3μm)。使该环氧树脂组合物的涂布面与在无拉伸聚丙烯薄膜(CPP)的其中一面蒸镀有铝的铝蒸镀CPP(中井工业株式会社制“S-F-1”,厚度:25μm)的铝蒸镀面相对,并利用夹辊进行贴合,在40℃下加热2天而形成树脂固化层(III)-1,得到表1所示的层构成的层叠体。

[0220] (塑料薄膜的回收和评价)

[0221] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于40℃的1N-乙酸水溶液(约10g)中16小时。浸渍后回收层叠体,并进行下列评价。

[0222] <剥离界面>

[0223] 在浸渍至1N-乙酸水溶液后并回收的层叠体中,目视观察任一层的界面是否发生剥离,并示于表1。表1中记载的“剥离界面”表示在以“//”所示的界面发生剥离。

[0224] <蒸镀层的状态>

[0225] 目视观察层叠体中的铝蒸镀层有无溶解,并示于表1。表中,将观察到蒸镀层的至少一部溶解的情况记载为“溶解”。

[0226] <CPP的分离>

[0227] 针对CPP薄膜自层叠体的分离状态,利用下列基准进行评价,并示于表1。

[0228] [评价基准]

[0229] A:CPP薄膜从层叠体剥离,对回收的CPP薄膜的表面利用SEM-EDX(扫描型电子显微镜-能量色散型X射线分光法)测定进行元素分析,结果是在薄膜表面未残存铝

[0230] B:CPP薄膜从层叠体剥离,但在回收的CPP薄膜表面残存有铝

[0231] C:CPP薄膜并未从层叠体剥离,无法回收

[0232] [SEM-EDX测定条件]

[0233] 使用设备:Hitachi High-Tech Corporation制扫描型电子显微镜“SU-8020”

[0234] 测定条件:

加速电压	10kV
探针电流	10μA、High

[0235]

聚光透镜1	1
工作距离	15mm
导电处理	Au-Pd蒸镀

[0236] <OPP+墨层的分离>

[0237] 在浸渍至1N-乙酸水溶液后并回收的层叠体中,针对OPP薄膜+墨层的分离状态,利用目视观察按下列基准进行评价,并示于表1。

[0238] [评价基准]

[0239] A:OPP薄膜+墨层从层叠体剥离,且树脂固化层未残存于墨层上

[0240] B:OPP薄膜+墨层从层叠体剥离,但树脂固化层残存于墨层上

[0241] C:OPP薄膜+墨层从层叠体剥离,但树脂固化层和一部分的蒸镀层残存于墨层上

[0242] D:OPP薄膜+墨层并未从层叠体剥离,无法回收

[0243] 实施例2～4

[0244] 将实施例1中的浸渍层叠体的水溶液变更为表1中记载者,除此之外,以与实施例1同样的方法进行评价。结果如表1所示。

[0245] 实施例5

[0246] 实施例1中,使用制造例4中得到的环氧树脂组合物B来代替制造例3中得到的环氧树脂组合物A,除此之外,以与实施例1同样的方法制得表1所示的层构成的层叠体并进行评价。结果如表1所示。

[0247] 实施例6～8

[0248] 将实施例5中的浸渍层叠体的水溶液变更为表1中记载者,除此之外,以与实施例5同样的方法进行评价。结果如表1所示。

[0249] 比较例1

[0250] 实施例2中,使用氨基甲酸酯系粘接剂(Toyo-Morton公司制“TM-569/CAT-RT37”)来代替制造例3中得到的环氧树脂组合物A,除此之外,以与实施例2同样的方法制得表1所示的层构成的层叠体并进行评价。结果如表1所示。

[0251] 比较例2～3

[0252] 将比较例1中的浸渍层叠体的水溶液变更为表1中记载者,除此之外,以与比较例1同样的方法进行评价。结果如表1所示。

[0253] [表1]

[0254]

表 1

	层叠体			浸渍水溶液※	剥离界面	蒸镀层的状态	CPP的分离	OPP+墨层的分离
	层构成	树脂固化层						
		种类	厚度(μm)					
实施例1	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-1	3	1N-乙酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
实施例2	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-1	3	1N-乳酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
实施例3	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-1	3	1N-柠檬酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层	未溶解	B	A
实施例4	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-1	3	1N-盐酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
实施例5	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-2	3	1N-乙酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
实施例6	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-2	3	1N-乳酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
实施例7	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-2	3	1N-柠檬酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层	未溶解	B	A
实施例8	OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-2	3	1N-盐酸	墨层//树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
比较例1	OPP/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/Al蒸镀层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-乳酸	未剥离	未溶解	C	D
比较例2	OPP/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/Al蒸镀层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-柠檬酸	未剥离	未溶解	C	D
比较例3	OPP/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/Al蒸镀层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-盐酸	未剥离	仅周缘部少部分溶解	C	D

※ 1N-乙酸：pH2.26，1N-乳酸：pH1.8，1N-柠檬酸：pH1.75，1N-盐酸：pH0.22(均为25℃下的值)

[0255] 由表1可知,通过使具有OPP薄膜和CPP薄膜、铝蒸镀层、以及规定的树脂固化层(III)的层叠体浸渍于酸水溶液,可将CPP薄膜、以及OPP薄膜+墨层分离(实施例1～8)。特别

是使层叠体浸渍于1N-乙酸水溶液、1N-乳酸水溶液或1N-盐酸的实施例1、2、4～6、8中,在CPP薄膜上无蒸镀层残存,对CPP薄膜的回收是有利的。与此相对,比较例1～3中,塑料薄膜无法分离。

[0256] 实施例9(层叠体的制作和塑料薄膜的回收)

[0257] (层叠体的制作)

[0258] 按以下步骤制作如表2所示的层构成的层叠体。

[0259] 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二酯薄膜(PET)的其中一面蒸镀有氧化铝的氧化铝蒸镀PET(TORAY ADVANCED FILM CO.,LTD.制“Barrialox1011HG”,厚度:12μm)的氧化铝蒸镀面上,使用棒涂机No.8涂布白色墨(将SAKATA INX CORPORATION制“Belle Color R115”用稀释溶剂(SAKATA INX CORPORATION制“L溶剂”)进行2倍稀释而成者),并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约0.5μm),形成着色层。在该着色层上,使用棒涂机No.8涂布反面印刷用凹版墨(将SAKATA INX CORPORATION制“BelleFlora R medium”用稀释溶剂(SAKATA INX CORPORATION制“K溶剂”)进行2倍稀释而成者),并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约0.5μm),形成介质层。

[0260] 然后,在前述介质层上,使用棒涂机No.8涂布制造例5中得到的环氧树脂组合物C,并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约3μm)。使该环氧树脂组合物的涂布面与无拉伸聚丙烯薄膜(CPP)(东洋纺株式会社制“PYLEN Film-CT P1146”,厚度:50μm)相对,并以夹辊进行贴合,在40℃下加热2天而形成树脂固化层(III)-3,得到表2所示的层构成的层叠体。

[0261] (塑料薄膜的回收及评价)

[0262] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于40℃的1N-乙酸水溶液(约10g)中16小时。浸渍后回收层叠体,并进行下列评价。

[0263] ＜剥离界面、蒸镀层的状态＞

[0264] 以与实施例1同样的方法进行评价。

[0265] ＜PET的分离＞

[0266] 针对PET薄膜自层叠体的分离状态,利用下列基准进行评价,并示于表2。SEM-EDX测定条件与前述相同。

[0267] [评价基准]

[0268] A:PET薄膜从层叠体剥离,且对回收的PET薄膜的表面利用SEM-EDX测定进行元素分析,结果在薄膜表面未残存氧化铝

[0269] B:PET薄膜从层叠体剥离,但在回收的PET薄膜表面残存有氧化铝

[0270] C:PET薄膜并未从层叠体剥离,无法回收

[0271] ＜CPP+树脂固化层的分离＞

[0272] 在浸渍到1N-乙酸水溶液后并回收的层叠体中,针对CPP+树脂固化层的分离状态,利用目视观察按下列基准进行评价,并示于表2。

[0273] [评价基准]

[0274] A:CPP薄膜+树脂固化层从层叠体剥离,且墨层未残存于树脂固化层上

[0275] B:CPP薄膜+树脂固化层从层叠体剥离,但墨层残存于树脂固化层上

[0276] C:CPP薄膜+树脂固化层并未从层叠体剥离,无法回收

[0277] 实施例10～11

[0278] 将实施例9中的浸渍层叠体的水溶液变更为表2中记载者,除此之外,以与实施例9同样的方法进行评价。结果如表2所示。

[0279] 比较例4

[0280] 实施例9中,使用氨基甲酸酯系粘接剂(Toyo-Morton公司制“TM-569/CAT-RT37”)来代替制造例5中得到的环氧树脂组合物C,除此之外,以与实施例9同样的方法制得表2所示的层构成的层叠体,并进行评价。结果如表2所示。

[0281] 比较例5～6

[0282] 将比较例4中的浸渍层叠体的水溶液变更为表2中记载者,除此之外,以与比较例4同样的方法进行评价。结果如表2所示。

[0283] [表2]

[0284]

表 2

	层叠体			浸渍水溶液	剥离界面	蒸镀层的状态	PET的分离	CPP+树脂固化层的分离
	层构成	树脂固化层						
		种类	厚度(μm)					
实施例9	PET/Al2Ox蒸镀层/墨层/树脂固化层(III)/CPP	(III)-3	3	1N-乙酸	PET//Al2Ox蒸镀层/墨层/树脂固化层(III)	溶解	A	A
实施例10	PET/Al2Ox蒸镀层/墨层/树脂固化层(III)/CPP	(III)-3	3	1N-乳酸	PET//Al2Ox蒸镀层/墨层/树脂固化层(III)	溶解	A	A
实施例11	PET/Al2Ox蒸镀层/墨层/树脂固化层(III)/CPP	(III)-3	3	1N-盐酸	PET//Al2Ox蒸镀层//墨层	溶解	A	B
比较例4	PET/Al2Ox蒸镀层/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-乙酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例5	PET/Al2Ox蒸镀层/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-乳酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例6	PET/Al2Ox蒸镀层/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-盐酸	未剥离	未溶解	C	C

[0285] 实施例12(层叠体的制作和塑料薄膜的回收)

[0286] (层叠体的制作)

[0287] 按以下步骤制作如表3所示的层构成的层叠体。

[0288] 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二酯薄膜(PET)的其中一面蒸镀有二氧化硅的二氧化硅蒸镀PET(三菱化学株式会社制“TECHBARRIER L”,厚度:12μm)的二氧化硅蒸镀面上,使用棒涂机No.8涂布制造例3中得到的环氧树脂组合物A,并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约3μm)。使该环氧树脂组合物的涂布面与无拉伸聚丙烯薄膜(CPP)(东洋纺株式会社制“PYLEN Film-CT P1146”,厚度:25μm)相对,并以夹辊进行贴合,在40℃下加热2天,形成树脂固化层(III)-1,得到表3所示的层构成的层叠体。

[0289] (塑料薄膜的回收和评价)

[0290] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于40℃的1N-乙酸水溶液(约10g)中16小时。浸渍后回收层叠体,并进行下列评价。

[0291] ＜剥离界面、蒸镀层的状态＞

[0292] 以与实施例1同样的方法进行评价。

[0293] ＜PET的分离＞

[0294] 针对PET薄膜自层叠体的分离状态,利用下列基准进行评价,并示于表3。SEM-EDX测定条件与前述相同。

[0295] [评价基准]

[0296] A:PET薄膜从层叠体剥离,对回收的PET薄膜的表面利用SEM-EDX测定进行元素分析,结果在薄膜表面未残存二氧化硅

[0297] B:PET薄膜从层叠体剥离,但回收的PET薄膜表面残存有二氧化硅

[0298] C:PET薄膜并未从层叠体剥离,无法回收

[0299] ＜CPP+树脂固化层的分离＞

[0300] 在浸渍到1N-乙酸水溶液后并回收的层叠体中,针对CPP+树脂固化层的分离状态,利用目视观察按下列基准进行评价,并示于表3。

[0301] [评价基准]

[0302] A:CPP薄膜+树脂固化层从层叠体剥离

[0303] C:CPP薄膜+树脂固化层并未从层叠体剥离,无法回收

[0304] 实施例13～14

[0305] 将实施例12中的浸渍层叠体的水溶液变更为表3中记载者,除此之外,以与实施例12同样的方法进行评价。结果如表3所示。

[0306] 比较例7

[0307] 实施例12中,使用氨基甲酸酯系粘接剂(Toyo-Morton公司制“TM-569/CAT-RT37”)来代替制造例3中得到的环氧树脂组合物A,除此之外,以与实施例12同样的方法制得表3所示的层构成的层叠体,并进行评价。结果如表3所示。

[0308] 比较例8～9

[0309] 将比较例7中的浸渍层叠体的水溶液变更为表3中记载者,除此之外,以与比较例7同样的方法进行评价。结果如表3所示。

[0310] [表3]

[0311]

表 3

	层叠体			浸渍水溶液	剥离界面	蒸镀层的状态	PET的分离	CPP+树脂固化层的分离
	层构成	树脂固化层						
		种类	厚度(μm)					
实施例12	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/CPP	(II)-1	3	1N-乙酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)	溶解	B	A
实施例13	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/CPP	(II)-1	3	1N-乳酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)	溶解	B	A
实施例14	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/CPP	(II)-1	3	1N-柠檬酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)	溶解	B	A
比较例7	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-乙酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例8	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-乳酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例9	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层	3	1N-柠檬酸	未剥离	未溶解	C	C

[0312] 实施例15(层叠体的制作和塑料薄膜的回收)

[0313] (层叠体的制作)

[0314] 按以下步骤制作如表4所示的层构成的层叠体。

[0315] 在双轴拉伸聚丙烯薄膜(OPP)(FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制“FOR”,厚度:25μm)的其中一面上,使用棒涂机No.8涂布制造例3中得到的环氧树脂组合物A,并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约3μm)。使该环氧树脂组合物的涂布面与在无拉伸聚丙烯薄膜(CPP)的其中一面蒸镀有铝的铝蒸镀CPP(中井工业株式会社制“S-F-1”,厚度:25μm)的铝蒸镀面相对,并利用夹辊进行贴合,在40℃下加热2天,形成树脂固化层(III)-1,得到表4所示的层构成的层叠体。

[0316] (塑料薄膜的回收及评价)

[0317] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于23℃的1N-盐酸(约10g)中96小时。浸渍后回收层叠体,并进行下列评价。

[0318] ＜剥离界面、蒸镀层的状态＞

[0319] 以与实施例1同样的方法进行评价。

[0320] ＜CPP的分离＞

[0321] 以与实施例1同样的方法进行评价。

[0322] ＜OPP+树脂固化层的分离＞

[0323] 在浸渍到1N-盐酸后并回收的层叠体中,针对OPP薄膜+树脂固化层的分离状态,利用目视观察按下列基准进行评价,并示于表4。

[0324] [评价基准]

[0325] A:OPP薄膜+树脂固化层从层叠体剥离

[0326] C:OPP薄膜+树脂固化层并未从层叠体剥离,无法回收

[0327] 实施例16

[0328] 将实施例15中的浸渍层叠体的水溶液变更为5％-KOH水溶液(25℃下的pH:14.7),除此之外,以与实施例15同样的方法进行评价。结果如表4所示。

[0329] 实施例17(层叠体的制作及塑料薄膜的回收)

[0330] (层叠体的制作)

[0331] 按以下步骤制作如表4所示的层构成的层叠体。

[0332] 在无拉伸聚丙烯薄膜(CPP)的其中一面蒸镀有铝的铝蒸镀CPP(中井工业株式会社制“S-F-1”,厚度:25μm)的铝蒸镀面上,使用棒涂机No.3涂布制造例6中得到的环氧树脂组合物D,并在80℃下加热30秒使其干燥(干燥后的厚度:约0.1μm)。

[0333] 然后,在双轴拉伸聚丙烯薄膜(OPP)(FUTAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制“FOR”,厚度:25μm)的其中一面上,使用棒涂机No.8涂布氨基甲酸酯系粘接剂(Toyo-Morton公司制“TM-569/CAT-RT37”),并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约3μm)。使前述环氧树脂组合物的涂布面与该氨基甲酸酯系粘接剂层相对,并利用夹辊进行贴合,在40℃下加热2天,形成树脂固化层(III)-4,得到表4所示的层构成的层叠体。

[0334] (塑料薄膜的回收和评价)

[0335] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于23℃的1N-盐酸(约10g)中96小时。浸渍后回收层叠体,并进行与实施例12同样的评价。结果如表4所示。

[0336] 实施例18

[0337] 将实施例17中的浸渍层叠体的水溶液变更为5％-KOH水溶液(25℃下的pH:14.7)，除此之外,以与实施例17同样的方法进行评价。结果如表4所示。

[0338] [表4]

[0339]

表 4

	层叠体			浸渍水溶液	剥离界面	蒸镀层的状态	OPP 的分离	OPP+树脂固化层的分离
	层构成	树脂固化层						
		种类	厚度（μm）					
实施例15	OPP/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-1	3	1N-盐酸	树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
实施例16	OPP/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	(III)-1	3	5%-KOH	树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	A
实施例17	OPP/氨基甲酸酯粘接剂层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层+(III)-4	0.1	1N-盐酸	树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	B
实施例18	OPP/氨基甲酸酯粘接剂层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP	氨基甲酸酯粘接剂层+(III)-4	0.1	5%-KOH	树脂固化层(III)//Al蒸镀层//CPP	溶解	A	B

[0340] 由表2～4可知,根据本发明的方法,即使使用层构成不同的层叠体,也可以利用酸

水溶液或碱水溶液将塑料薄膜分离。

[0341] 实施例19(层叠体的制作和塑料薄膜的回收)

[0342] (层叠体的制作)

[0343] 按以下步骤制作如表5所示的层构成的层叠体。

[0344] 在聚对苯二甲酸乙二酯薄膜(PET)的其中一面蒸镀有二氧化硅的二氧化硅蒸镀PET(三菱化学株式会社制“TECHBARRIER L”,厚度:12μm)的二氧化硅蒸镀面上,使用棒涂机No.8涂布制造例3中得到的环氧树脂组合物A,并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约3μm)。使该环氧树脂组合物的涂布面与在PET密封胶的其中一面形成有二氧化硅-氧化铝的2元蒸镀层的2元蒸镀PET密封胶薄膜(东洋纺株式会社制“VE034”,厚度:30μm)的蒸镀层面相对,并以夹辊进行贴合,在40℃下加热2天,形成树脂固化层(III)-1,得到表5所示的层构成的层叠体。

[0345] (塑料薄膜的回收和评价)

[0346] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于40℃的5%-KOH水溶液(约10g)16小时。浸渍后回收层叠体,并进行下列评价。

[0347] <剥离界面、蒸镀层的状态>

[0348] 以与实施例1同样的方法进行评价。

[0349] <PET的分离>

[0350] 针对PET薄膜自层叠体的分离状态,利用下列基准进行评价,并示于表5。SEM-EDX测定条件与前述相同。

[0351] [评价基准]

[0352] A:PET薄膜从层叠体剥离,对回收的PET薄膜的表面利用SEM-EDX测定进行元素分析,结果在薄膜表面未残存二氧化硅

[0353] B:PET薄膜从层叠体剥离,但回收的PET薄膜表面残存有二氧化硅

[0354] C:PET薄膜并未从层叠体剥离,无法回收

[0355] <PET密封胶的分离>

[0356] 针对PET密封胶自层叠体的分离状态,利用下列基准进行评价,并示于表5。

[0357] [评价基准]

[0358] A:PET密封胶从层叠体剥离,对回收的PET密封胶的表面利用SEM-EDX测定进行元素分析,结果在密封胶表面未残存2元蒸镀层

[0359] B:PET密封胶从层叠体剥离,但回收的PET密封胶表面残存有2元蒸镀层

[0360] C:PET密封胶并未从层叠体剥离,无法回收

[0361] 实施例20~22

[0362] 将实施例19中的浸渍层叠体的水溶液变更为表5中记载者,除此之外,以与实施例19同样的方法进行评价。结果如表5所示。

[0363] 比较例10

[0364] 实施例19中,使用氨基甲酸酯系粘接剂(Toyo-Morton公司制“TM-569/CAT-RT37”)来代替制造例3中得到的环氧树脂组合物A,除此之外,以与实施例19同样的方法制得表5所示的层构成的层叠体,并进行评价。结果如表5所示。

[0365] 比较例11~13

[0366] 将比较例10中的浸渍层叠体的水溶液变更为表5中记载者,除此之外,以与比较例10同样的方法进行评价。结果如表5所示。

[0367] [表5]

[0368]

表 5

	层叠体			浸渍水溶液	剥离界面	蒸镀层的状态	PET的分离	PET密封胶的分离
	层构成	树脂固化层						
		种类	厚度(μm)					
实施例19	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	5%-KOH	PET//SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层//PET密封胶	均溶解	A	A
实施例20	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	1N-盐酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层	均溶解	B	B
实施例21	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	1N-乙酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层	均溶解	B	B
实施例22	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	1N-乳酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层	均溶解	B	B
比较例10	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	5%-KOH	仅周缘部剥离	-	C	C
比较例11	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-盐酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例12	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-乙酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例13	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-乳酸	未剥离	未溶解	C	C

[0369] 实施例23(层叠体的制作和塑料薄膜的回收)

[0370] (层叠体的制作)

[0371] 实施例19中,使用PET密封胶薄膜(NISSEI CHEMICAL CO.,LTD制“HS-PET(C)”)来代替2元蒸镀PET密封胶薄膜,除此之外,以与实施例19同样的方法,制得表6所示的层构成的层叠体。

[0372] (塑料薄膜的回收及评价)

[0373] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于40℃的5%-KOH水溶液(约10g)96小时。浸渍后回收层叠体,并进行下列评价。

[0374] ＜剥离界面、蒸镀层的状态＞

[0375] 以与实施例1同样的方法进行评价。

[0376] ＜PET的分离＞

[0377] 针对PET薄膜自层叠体的分离状态,利用下列基准进行评价,并示于表6。SEM-EDX测定条件与前述相同。

[0378] [评价基准]

[0379] A:PET薄膜从层叠体剥离,对回收的PET薄膜的表面利用SEM-EDX测定进行元素分析,结果在薄膜表面未残存二氧化硅

[0380] B:PET薄膜从层叠体剥离,但回收的PET薄膜表面残存有二氧化硅

[0381] C:PET薄膜并未从层叠体剥离,无法回收

[0382] ＜PET密封胶+树脂固化层的分离＞

[0383] 在浸渍到5%-KOH水溶液后并回收的层叠体中,针对PET密封胶+树脂固化层的分离状态,利用目视观察按下列基准进行评价,并示于表6。

[0384] [评价基准]

[0385] A:PET密封胶+树脂固化层从层叠体剥离

[0386] C:PET密封胶+树脂固化层并未从层叠体剥离,无法回收

[0387] 实施例24～26

[0388] 将实施例23中的浸渍层叠体的水溶液变更为表6中记载者,除此之外,以与实施例19同样的方法进行评价。结果如表6所示。

[0389] 比较例14

[0390] 实施例24中,使用氨基甲酸酯系粘接剂(Toyo-Morton公司制“TM-569/CAT-RT37”)来代替制造例3中得到的环氧树脂组合物A,除此之外,以与实施例24同样的方法制得表6所示的层构成的层叠体,并进行评价。结果如表6所示。

[0391] 比较例15～16

[0392] 将比较例14中的浸渍层叠体的水溶液变更为表6中记载者,除此之外,以与比较例14同样的方法进行评价。结果如表6所示。

[0393] [表6]

[0394]

表 6

	层叠体			浸渍水溶液	剥离界面	蒸镀层的状态	PET的分离	PET密封胶+树脂固化层的分离
	层构成	树脂固化层						
		种类	厚度（μm）					
实施例23	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/PET密封胶	(III)-1	3	5%-KOH	PET//SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)	溶解	A	A
实施例24	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/PET密封胶	(III)-1	3	1N-盐酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)	溶解	B	A
实施例25	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/PET密封胶	(III)-1	3	1N-乙酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)	溶解	B	A
实施例26	PET/SiOx蒸镀层/树脂固化层(III)/PET密封胶	(III)-1	3	1N-乳酸	SiOx蒸镀层//树脂固化层(III)	溶解	B	A
比较例14	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-盐酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例15	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-乙酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例16	PET/SiOx蒸镀层/氨基甲酸酯粘接剂层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-乳酸	未剥离	未溶解	C	C

[0395] 实施例27(层叠体的制作和塑料薄膜的回收)

[0396] (层叠体的制作)

[0397] 按以下步骤制作如表7所示的层构成的层叠体。

[0398] 在双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二酯薄膜(PET)(东洋纺株式会社制“E5100”,厚度:12μm)的其中一面上,使用棒涂机No.8涂布白色墨(将SAKATA INX CORPORATION制“Belle Color R115”用稀释溶剂(SAKATA INX CORPORATION制“L溶剂”)进行2倍稀释而成者),并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约0.5μm),形成着色层。在该着色层上,使用棒涂机No.8涂布反面印刷用凹版墨(将SAKATA INX CORPORATION制“BelleFlora R medium”用稀释溶剂(SAKATA INX CORPORATION制“K溶剂”)进行2倍稀释而成者),并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约0.5μm),形成介质层。

[0399] 然后,在前述介质层上,使用棒涂机No.8涂布制造例3中得到的环氧树脂组合物A,并在80℃下加热10秒使其干燥(干燥后的厚度:约3μm)。使该环氧树脂组合物的涂布面与在PET密封胶的其中一面形成有二氧化硅-氧化铝的2元蒸镀层的2元蒸镀PET密封胶薄膜(东洋纺株式会社制“VE034”,厚度:30μm)的蒸镀层面相对,并以夹辊进行贴合,在40℃下加热2天,形成树脂固化层(III)-1,得到表7所示的层构成的层叠体。

[0400] (塑料薄膜的回收和评价)

[0401] 将制得的层叠体裁切成1.5cm×5cm的条状,使1片条状的层叠体浸渍于40℃的5%-KOH水溶液(约10g)16小时。浸渍后回收层叠体,并进行下列评价。

[0402] <剥离界面、蒸镀层的状态>

[0403] 以与实施例1同样的方法进行评价。

[0404] <PET的分离>

[0405] 针对PET薄膜自层叠体的分离状态,利用下列基准进行评价,并示于表7。SEM-EDX测定条件与前述相同。

[0406] [评价基准]

[0407] A:PET薄膜从层叠体剥离,且回收的PET薄膜的表面未残存墨层

[0408] B:PET薄膜从层叠体剥离,但回收的PET薄膜表面残存有墨层

[0409] C:PET薄膜并未从层叠体剥离,无法回收

[0410] <PET密封胶的分离>

[0411] 针对PET密封胶自层叠体的分离状态,按下列基准进行评价,并示于表7。

[0412] [评价基准]

[0413] A:PET密封胶从层叠体剥离,对回收的PET密封胶的表面利用SEM-EDX测定进行元素分析,结果在密封胶表面未残存2元蒸镀层

[0414] B:PET密封胶从层叠体剥离,但回收的PET密封胶表面残存有2元蒸镀层

[0415] C:PET密封胶并未从层叠体剥离,无法回收

[0416] 实施例28~31

[0417] 将实施例27中的浸渍层叠体的水溶液变更为表7中记载者,除此之外,以与实施例27同样的方法进行评价。结果如表7所示。

[0418] 比较例17

[0419] 实施例27中,使用氨基甲酸酯系粘接剂(Toyo-Morton公司制“TM-569/CAT-RT37”)来代替制造例3中得到的环氧树脂组合物A,除此之外,以与实施例27同样的方法制得表7所示的层构成的层叠体,并进行评价。结果如表7所示。

[0420] 比较例18～21

[0421] 将比较例17中的浸渍层叠体的水溶液变更为表7中记载者,除此之外,以与比较例17同样的方法进行评价。结果如表7所示。

[0422] [表7]

[0423]

表 7

	层叠体			浸渍水溶液	剥离界面	蒸镀层的状态	PET的分离	PET密封胶的分离
	层构成	树脂固化层						
		种类	厚度(μm)					
实施例27	PET/墨层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	5%-KOH	PET//墨层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层//PET密封胶	溶解	A	A
实施例28	PET/墨层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	1N-盐酸	墨层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层	溶解	B	B
实施例29	PET/墨层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	1N-乙酸	墨层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层	溶解	B	B
实施例30	PET/墨层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	1N-乳酸	墨层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层	溶解	B	B
实施例31	PET/墨层/树脂固化层(III)/2元蒸镀层/PET密封胶	(III)-1	3	1N-柠檬酸	墨层//树脂固化层(III)//2元蒸镀层	溶解	B	B
比较例17	PET/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	5%-KOH	仅周缘部剥离	-	C	C
比较例18	PET/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-盐酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例19	PET/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-乙酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例20	PET/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-乳酸	未剥离	未溶解	C	C
比较例21	PET/墨层/氨基甲酸酯粘接剂层/2元蒸镀层/PET密封胶	氨基甲酸酯粘接剂	3	1N-柠檬酸	未剥离	未溶解	C	C

[0424] 由表5～7可知,根据本发明的方法,即使使用层构成不同的层叠体,仍可利用酸水溶液或碱水溶液将塑料薄膜(PET或PET密封胶)分离。另外可知,层叠体中的蒸镀层包含二氧化硅时,优选与碱水溶液接触。

[0425] 实施例32(基于实机的塑料薄膜的回收)

[0426] 使用实施例1的层构成的层叠体(OPP/墨层/树脂固化层(III)/Al蒸镀层/CPP),利用如下的方法回收塑料薄膜。

[0427] 在具有固定刀片与旋转刀片,且安装有网目尺寸12mm的筛网的干式粉碎机中,投入实施例1的层构成的层叠体(宽300mm的薄膜卷),将层叠体粉碎。粉碎后的层叠体的形状如图1所示。

[0428] 在500mL的可分离式烧瓶投入1N-乳酸水溶液300mL,使用油浴升温至75℃。升温至75℃后,将前述粉碎后的层叠体10g投入烧瓶中,使用搅拌叶片以240rpm搅拌1小时。另外,在搅拌30分钟的时间点确认到铝蒸镀层已完全溶解。

[0429] 搅拌1小时后,从油浴中将烧瓶拿出并放置冷却,并再搅拌1小时。搅拌结束后,分离的树脂固化层沉淀于烧瓶底部,OPP/墨层和CPP薄膜浮在水溶液表面,可容易地回收OPP/墨层和CPP薄膜。

[0430] 将回收的薄膜投入500mL的水中,在室温下以搅拌速度300rpm搅拌1小时进行清洗。对清洗后的OPP/墨层和CPP薄膜进行SEM-EDX分析,结果并未观察到铝蒸镀层的残存。

[0431] 另外,使用已回收树脂固化层和薄膜后的乳酸水溶液,以与前述同样的方法再次实施塑料薄膜的回收试验时,得到与前述同样的结果。由此可以说乳酸水溶液能够重复利用。

[0432] 产业上的可利用性

[0433] 根据本发明的方法,可从包含塑料薄膜的层叠体有效率地回收塑料薄膜。本发明的方法中,塑料薄膜的回收条件的自由度高,特别是从具有2个以上塑料薄膜的层压形态的层叠体仍可容易地回收塑料薄膜。

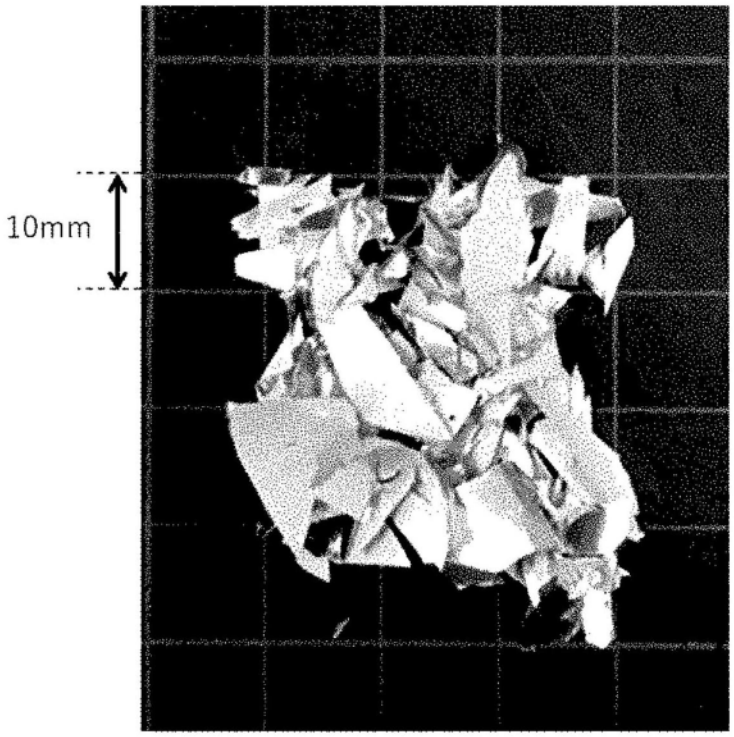


图1