(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月29日(29.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/120203 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *B65D 65/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/045219

(22) 国際出願日： 2022年12月8日(08.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-209190 2021年12月23日(23.12.2021) JP
特願 2022-066886 2022年4月14日(14.04.2022) JP

(71) 出願人：ＤＩＣ株式会社(**DIC CORPORATION**) [JP/JP]；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：村上 吉成(**MURAKAMI Yoshinari**)；〒2858668 千葉県佐倉市坂戸６３１番地 ＤＩＣ株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 新居 正光(**ARAI Masamitsu**)；〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号 ＤＩＣ株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 静谷 忠朗(**SHIZUYA Tadaaki**)；〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室４４７２番地１ ＤＩＣ株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).

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

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

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** LAMINATE AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称： 積層体、包装材

(57) **Abstract:** Provided are a laminate and a packaging material having exceptional scent-preserving properties even when olefin-based films are affixed together. Specifically: a laminate including a stretchable polyolefin film, a heat seal layer having a film thickness of 1-10 μm, a scent-preserving adhesive layer positioned between the stretchable polyolefin film and the heat seal layer, and a first annular polyolefin-based resin layer positioned between the stretchable polyolefin film and the heat seal layer, the first annular polyolefin-based resin layer having a film thickness of 1-15 μm; and a packaging material obtained using the laminate.

(57) 要約：オレフィン系フィルム同士を貼り合わせた場合であっても、保香性に優れた積層体、包装材を提供する。 延伸ポリオレフィンフィルムと、膜厚が１～１０μｍであるヒートシール層と、延伸ポリオレフィンフィルムとヒートシール層との間に配置された保香性接着層と、延伸ポリオレフィンフィルムとヒートシール層との間に配置された第一の環状ポリオレフィン系樹脂層とを含み、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層の膜厚が１～１５μｍである積層体、これを用いて得られる包装材。

WO 2023/120203 A1

明　細　書

発明の名称 ： 積層体、包装材

技術分野

[0001]　本発明は、保香性に優れた積層体、当該積層体を用いた包装材に関する。

背景技術

[0002]　食品や日用品の包装に用いられる包装材料は通常、ポリエチレンフィルムやポリプロピレンフィルムといったヒートシール性のフィルムと、ポリエステルフィルムやナイロンフィルムとった耐熱性および強度に優れる樹脂フィルムとを、接着剤を用いて貼り合わせた積層体からなる（特許文献１、２）。一方近年、循環型社会の構築を求める声の高まりとともに、包装材料をリサイクルして使用することが試みられている。しかしながら、上記のような異種の樹脂フィルムを貼り合わせた積層体では種類ごとに樹脂を分離することが難しく、リサイクルに適さない。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１４－００４７９９号公報

特許文献2：特開２００４－２３８０５０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　リサイクル性に優れた包材用の積層体としては、内容物から見て外層側に延伸ポリプロピレンや延伸ポリエチレンフィルム等の二軸延伸ポリオレフィンフィルムを用い、内層側（シーラントフィルム）として未延伸ポリプロピレンフィルムや低密度ポリエチレンフィルム等を用いることが考えられる。このような積層体は、積層体全体の殆どをオレフィン樹脂が占めるため、異種の基材を用いた積層体に比べてリサイクル性に優れる一方、オレフィン系フィルムのような低極性フィルムを貼り合わせた積層体は、ＰＥＴフィルムのような極性フィルムを用いた積層体と比べて保香性が相当に劣る。

[0005] 本発明はこのような事情に鑑み為されたものであって、リサイクル性、保香性に優れた積層体、包装材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、延伸ポリオレフィンフィルムと、膜厚が１～１０μｍであるヒートシール層と、延伸ポリオレフィンフィルムとヒートシール層との間に配置された保香性接着層と、延伸ポリオレフィンフィルムとヒートシール層との間に配置された第一の環状ポリオレフィン系樹脂層とを含み、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層の膜厚が１～１５μｍである積層体、これを用いて得られる包装材に関する。

発明の効果

[0007] 本発明の積層体によれば、リサイクル性、保香性に優れた積層体、包装材を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0008] ＜積層体＞

（延伸ポリオレフィンフィルム）

延伸ポリオレフィンフィルムとしては、高密度ポリエチレンフィルム（ＨＤＰＥ）、一軸延伸ポリエチレンフィルム（ＭＤＯＰＥ）、二軸延伸ポリエチレンフィルム（ＯＰＥ）、二軸延伸ポリプロピレンフィルム（ＯＰＰ）等が挙げられる。

[0009] 延伸ポリオレフィンフィルムは、必要に応じて添加剤が含んでいてもよい。具体的には、加工性、耐熱性、耐候性、機械的性質、寸法安定性、抗酸化性、滑り性、離型性、難燃性、抗カビ性、電気的特性、強度等を改良、改質する目的で、滑剤、架橋剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、顔料等のプラスチック配合剤や添加剤等を添加することができる。添加剤の添加量は、他の性能に影響を与えない範囲で調整する。

[0010] 延伸ポリオレフィンフィルムには、表面処理が施されていてもよい。これにより、隣接する層との密着性を向上することができる。表面処理の方法は

特に限定されず、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガス及び／ 又は窒素ガス等を用いた低温プラズマ処理、グロー放電処理等の物理的処理、並びに化学薬品を用いた酸化処理等の化学的処理が挙げられる。

[0011] 延伸ポリオレフィンフィルムの膜厚は目的に応じて適宜調整され得るが、機械的強度と加工性のバランスから、５μｍ～３００μｍであることが好ましい。より好ましくは７μｍ～１００μｍである。

[0012]（ヒートシール層）

ヒートシール層は、オレフィン系樹脂からなり、熱によって溶融し相互に融着するヒートシール性を有する。具体例としては、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、超低密度ポリエチレン（ＶＬＤＰＥ）、ポリプロピレン（ＣＰＰ）、エチレン－プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン等のポリエチレン樹脂や、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、エチレン－メチルメタアクリレート共重合体（ＥＭＭＡ）、エチレン－エチルアクリレート共重合体（ＥＥＡ）、エチレン－メチルアクリレート（ＥＭＡ）共重合体、エチレン－エチルアクリレート－無水マレイン酸共重合体（Ｅ－ＥＡ－ＭＡＨ）、エチレン－アクリル酸共重合体（ＥＡＡ）、エチレン－メタクリル酸共重合体（ＥＭＡＡ）等のエチレン系共重合体；更にはエチレン－アクリル酸共重合体のアイオノマー、エチレン－メタクリル酸共重合体のアイオノマー等が挙げられ、単独でも、２種以上を混合して使用しても良い。

[0013] なかでも、薄肉でも好適なヒートシール性を確保しやすく、また、後述する第一の環状ポリオレフィン系樹脂層をはじめとする他の樹脂層との接着性が高く、該層と共押出した際、製膜安定性を向上させやすいことから低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、超低密度ポリエチレン（ＶＬＤＰＥ）、ポリプロピレン（ＣＰＰ）、エチレン－プロピレン共重合体等のポリエチレン系樹脂を好ましく使用でき、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、ポリプロピレン（ＣＰＰ）、エチレン－プロピレン共重合体が特に好ましい。

[0014] ＬＤＰＥとしては高圧ラジカル重合法で得られる分岐状低密度ポリエチレンであれば良く、好ましくは高圧ラジカル重合法によりエチレンを単独重合した分岐状低密度ポリエチレンである。

[0015] ＬＬＤＰＥとしては、シングルサイト触媒を用いた低圧ラジカル重合法により、エチレン単量体を主成分として、これにコモノマーとしてブテン－１、ヘキセン－１、オクテン－１、４－メチルペンテン等のα－オレフィンを共重合したものを好ましく使用できる。ＬＬＤＰＥ中のコモノマー含有率としては、０．５～２０モル％の範囲であることが好ましく、１～１８モル％の範囲であることがより好ましい。

[0016] シングルサイト触媒としては、周期律表第ＩＶ又はＶ族遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウム化合物及び／又はイオン性化合物の組合せ等のメタロセン触媒系などの種々のシングルサイト触媒が挙げられる。また、シングルサイト触媒は活性点が均一であるため、活性点が不均一なマルチサイト触媒と比較して、得られる樹脂の分子量分布がシャープになるため、フィルムに成膜した際に低分子量成分の析出が少なく、シール強度の安定性や耐ブロッキング適性に優れた物性の樹脂が得られるので好ましい。

[0017] エチレン系樹脂の密度は０．８８０～０．９７０ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましい。密度がこの範囲であれば、適度な剛性を有し、ヒートシール強度や耐ピンホール性等の機械強度も優れ、フィルム成膜性、押出適性が向上する。また、融点は、一般的には６０～１３０℃の範囲であることが好ましく、７０～１２０℃がより好ましい。融点がこの範囲であれば、加工安定性や後述する第一の環状ポリオレフィン系樹脂層との共押出加工性が向上する。更に柔軟性もあることから、耐ピンホール性も良好となる。また、エチレン樹脂のＭＦＲ（１９０℃、２１．１８Ｎ）は２～２０ｇ／１０分であることが好ましく、３～１０ｇ／１０分であることがより好ましい。ＭＦＲがこの範囲であれば、フィルムの押出成形性が向上する。

[0018] プロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレン単独重合体、プロピレン・α－オレフィンランダム共重合体、例えば、プロピレン－エチレン共重合

体、プロピレン－ブテン－１共重合体、プロピレン－エチレン－ブテン－１共重合体、メタロセン触媒系ポリプロピレンなどが挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用してもよいし、併用してもよい。望ましくはプロピレン－α－オレフィンランダム共重合体であり、特にメタロセン触媒を用いて重合されたプロピレン－α－オレフィンランダム共重合体が好ましい。

[0019] また、これらのポリプロピレン系樹脂は、ＭＦＲ（２３０℃、２１．１８Ｎ）が０．５～３０．０ｇ／１０分で、融点が１１０～１６５℃であるものが好ましく、より好ましくは、ＭＦＲ（２３０℃、２１．１８Ｎ）が２．０～１５．０ｇ／１０分で、融点が１１５～１６２℃のものである。ＭＦＲ及び融点がこの範囲であれば、得られるフィルムの寸法安定性が良好で、更にフィルムとする際の成膜性も向上する。

[0020] また、ヒートシール層に使用するポリオレフィン系樹脂としては、後述する環状オレフィン系樹脂を使用してもよい。ヒートシール層として環状オレフィン系樹脂を使用する場合には、環状オレフィン系樹脂からなるヒートシール層であってもよいが、好適なヒートシール性を得やすいことから、環状オレフィン系樹脂の含有量が３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0021] ヒートシール層中のポリオレフィン系樹脂の含有量は９０質量％以上であることが好ましく、９５質量％以上であることが特に好ましく、実質的にポリオレフィン系樹脂からなることがさらに好ましい。なかでもポリエチレン系樹脂の含有量が９０質量％以上であることが好ましく、９５質量％以上であることがより好ましく、実質的にポリエチレン系樹脂からなることがさらに好ましい。

[0022] ヒートシール層の膜厚は目的に応じて適宜調整され得るが、保香性、ヒートシール性の観点から一例として１μｍ～１０μｍであり、より好ましくは３μｍ～１０μｍである。

[0023] （第一の環状ポリオレフィン系樹脂層）

第一の環状ポリオレフィン系樹脂層は、環状ポリオレフィン系樹脂を含有する樹脂層である。後述する保香性接着層とともに第一の環状ポリオレフィン系樹脂層を含むことで、本発明の積層体は保香性に優れたものとなる。第一の環状ポリオレフィン系樹脂層は、延伸ポリオレフィンフィルムとヒートシール層との間の任意の位置に配置することができる。延伸ポリオレフィンフィルムと後述する保香性接着層との間に配置されていてもよいし、保香性接着層とヒートシール層との間に配置されていてもよい。第一の環状ポリオレフィン系樹脂層は、ヒートシール層と共押出法にて製造することができ、製造効率の観点からは保香性接着層とヒートシール層との間に配置されていることが好ましい。

[0024] 環状オレフィン系樹脂としては、その構造においては特に限定されるものではなく、例えば、ノルボルネン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、環状共役ジエン重合体等が挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系重合体が好ましい。また、ノルボルネン系重合体としては、ノルボルネン系単量体の開環重合体（以下、「ＣＯＰ」という。）、ノルボルネン系単量体とエチレン等のオレフィンを共重合したノルボルネン系共重合体（以下、「ＣＯＣ」という。）等が挙げられる。さらに、ＣＯＰ及びＣＯＣの水素添加物は、特に好ましい。また、環状オレフィン系樹脂の重量平均分子量は、５，０００～５００，０００が好ましく、より好ましくは７，０００～３００，０００である。

[0025] ノルボルネン系重合体の原料となるノルボルネン系単量体は、ノルボルネン環を有する脂環族系単量体である。このようなノルボルネン系単量体としては、例えば、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデテトラシクロドデセン、ジシクロペンタジエン、ジメタノテトラヒドロフルオレン、フェニルノルボルネン、メトキシカルボニルノルボルネン、メトキシカルボニルテトラシクロドデセン等が挙げられる。これらのノルボルネン系単量体は、単独で用いても、２種以上を併用しても良い。

[0026] ノルボルネン系単量体と共重合可能なオレフィンとを共重合したノルボルネン系共重合体に使用するオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン等の炭素原子数２～２０個を有するオレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィン；１，４－ヘキサジエン等の非共役ジエンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、それぞれ単独でも、２種類以上を併用することもできる。

[0027] 環状ポリオレフィン系樹脂として用いることができる市販品として、ノルボルネン系モノマーの開環重合体（ＣＯＰ）としては、例えば、日本ゼオン株式会社製「ゼオノア（ＺＥＯＮＯＲ）」等が挙げられ、ノルボルネン系共重合体（ＣＯＣ）としては、例えば、三井化学株式会社製「アペル」、ポリプラスチックス社製「トパス（ＴＯＰＡＳ）」等が挙げられる。

[0028] これら環状ポリオレフィン系樹脂のうち、ガラス転移温度が１００℃以下の環状ポリオレフィン系樹脂を６０質量％以上使用することが好ましく、８０質量％以上使用することがより好ましい。当該範囲とすることで、保香性と積層体の強度、シール強度を両立しやすくなる。また、ガラス転移温度が１００℃以下の環状オレフィン系樹脂がその質量％以上含まれることにより、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層とヒートシール層とを共押出法にて製造する場合にこれらの層間強度が良好となり、高いシール強度を得る事ができる。

[0029] ガラス転移温度が１００℃以下の環状ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ノルボルネン系単量体の含有比率が７５質量％以下の非晶性環状ポリオレフィン系樹脂を好ましく使用でき、より好ましくは当該単量体の含有比率が７０質量％以下の環状ポリオレフィン系樹脂である。

[0030] 第一の環状ポリオレフィン系樹脂層とヒートシール層とを共押出法にて製造する場合、製造が可能性、工業的原料入手容易性の観点から、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層のＴｇは２００℃以下であることが好ましく、より好ましくは６０℃～１８０℃である。この様なＴｇを有する第一の環状ポリオレフィン系樹脂層としては、使用する環状ポリオレフィン系樹脂の総量中

のノルボルネン系単量体の含有比率が２０～９０質量％の範囲であることが好ましく、より好ましくは２５～９０質量％、更に好ましくは３０～８５質量％である。含有比率がこの範囲にあれば、耐熱性、剛性、防湿性、加工安定性が向上する。尚、本発明におけるガラス転移温度Ｔｇは、ＤＳＣにて測定して得られる値である。

[0031] 第一の環状ポリオレフィン系樹脂層は、上述した環状ポリオレフィン系樹脂に加えて、ヒートシール層の材料として例示したオレフィン系樹脂を含んでいてもよい。

[0032] 保香性と積層体の強度のバランスの観点から、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層は環状ポリオレフィン系樹脂を７０質量％以上含有することが好ましい。好適な直進カット性を得やすくなるため易引裂き性も向上させやすくなる。第一の環状ポリオレフィン系樹脂層における環状ポリオレフィン系樹脂の含有量は、８０質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることが好ましい。実質的に環状ポリオレフィン系樹脂からなる層であってもよい。

[0033] 第一の環状ポリオレフィン系樹脂層の膜厚は、保香性と他の層と相関強度、リサイクル性とのバランスの観点から、１～１５μｍである。１０μｍ以下であることが好ましく、１～８μｍであることがより好ましく、１～６μｍであることが特に好ましい。

[0034] （第二の環状ポリオレフィン系樹脂層）

本発明の積層体は、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層に加えてさらにもう一層の環状ポリオレフィン系樹脂層（第二の環状ポリオレフィン系樹脂層）を含んでいてもよい。これにより、さらに保香性に優れた積層体とすることができる。第二の環状ポリオレフィン系樹脂層は、延伸ポリオレフィンフィルムとヒートシール層との間の任意の位置に配置することができる。延伸ポリオレフィンフィルムと後述する保香性接着層との間に配置されていてもよいし、保香性接着層とヒートシール層との間に配置されていてもよい。第二の環状ポリオレフィン系樹脂層は、ヒートシール層、第一の環状ポリオレ

フィン系樹脂層と共押出法にて製造することができ、製造効率の観点からは保香性接着層とヒートシール層との間に配置されていることが好ましい。

[0035] 第二の環状ポリオレフィン系樹脂層は、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層と同様のものを用いることができる。

第二の環状ポリオレフィン系樹脂層の膜厚は、保香性と他の層と相関強度とのバランス、リサイクル性の観点から、１～１５μｍであることが好ましい。１０μｍ以下であることが好ましく、１～８μｍであることがより好ましく、１～６μｍであることが特に好ましい。

[0036] （保香性接着層）

保香性接着層は、保香性接着剤の硬化塗膜であり、延伸ポリオレフィンフィルムとヒートシール層との間に配置される。なお、本明細書において保香性接着剤とは、３ｇ／ｍ^2（固形分）で塗布した塗膜の２３℃０％ＲＨでの酸素バリア性が３００ｃｃ／ｍ^2／ｄａｙ／ａｔｍ以下のものをいう。保香性と酸素バリア性とは性質が異なるものであるが、保香性と酸素バリア性には相関が見られるため本明細書では保香性の指標として酸素バリア性で代用する。本発明で好ましく用いられる保香性接着剤としては、下記（Ａ１）～（Ａ３）の少なくとも１種のポリエステルポリオール（Ａ）を含むポリオール組成物（Ｘ）と、１分子中に少なくとも２つのイソシアネート基を有する化合物（以下単にイソシアネート化合物（Ｂ）ともいう）を含むポリイソシアネート組成物（Ｙ）とからなる２液型接着剤が挙げられる。

[0037] （１）オルト配向性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（Ａ１）

（２）イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール（Ａ２）

（３）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（Ａ３）

[0038] ポリエステルポリオール（Ａ１）の合成に用いられるオルト配向性多価カルボン酸としては、オルトフタル酸又はその酸無水物、ナフタレン２，３－ジカルボン酸又はその酸無水物、ナフタレン１，２－ジカルボン酸又はその酸無水物、アントラキノン２，３－ジカルボン酸又はその酸無水物、及び２

，３－アントラセンカルボン酸又はその酸無水物等が挙げられる。これらの化合物は、芳香環の任意の炭素原子に置換基を有していても良い。該置換基としては、クロロ基、ブロモ基、メチル基、エチル基、ｉ－プロピル基、ヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、メチルチオ基、フェニルチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、フタルイミド基、カルボキシル基、カルバモイル基、Ｎ－エチルカルバモイル基、フェニル基又はナフチル基等が挙げられる。

[0039] ポリエステルポリオール（Ａ１）の合成に用いられる多価カルボン酸は、オルト配向性多価カルボン酸以外の多価カルボン酸を含んでいてもよい。オルト配向性多価カルボン酸以外の多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族多価カルボン酸；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和結合含有多価カルボン酸；１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族多価カルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、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、ナフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、１，２－ビス（フェノキシ）エタン－ｐ，ｐ’－ジカルボン酸及びこれらジカルボン酸の酸無水物或いはエステル形成性誘導体、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－（２－ヒドロキシエトキシ）安息香酸及びこれらのジヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体等の芳香族多価カルボン酸等が挙げられ、１種または２種以上を併用することができる。中でも、コハク酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、イソフタル酸及びその酸無水物が好ましい。

[0040] 多価カルボン酸が、オルト配向性多価カルボン酸以外の多価カルボン酸を含む場合、多価カルボン酸全量に占めるオルト配向性多価カルボン酸の割合が４０～１００質量％であることが好ましい。

[0041] ポリエステルポリオール（Ａ１）の合成に用いられる多価アルコールは、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含むことがより好ましい。

[0042] 多価アルコールは上記以外の多価アルコールを併用してもよく、例えば１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、メチルペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の脂肪族ジオール；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、ジペンタエリスルトール等の三価以上の多価アルコール、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ナフタレンジオール、ビフェノール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、テトラメチルビフェノールや、これらのエチレンオキサイド伸長物、水添化脂環族等の芳香族多価フェノール等を例示することができる。

[0043] ポリエステルポリオール（Ａ１）が３個以上の水酸基を有する場合（便宜上ポリエステルポリオール（ａ１）とする）、水酸基の一部を酸基で変性してもよい。このようなポリエステルポリオールを以下ではポリエステルポリオール（Ａ１’）ともいう。ポリエステルポリオール（Ａ１’）は、ポリエステルポリオール（ａ１）に、多価カルボン酸またはその酸無水物を反応させて得られる。多価カルボン酸で変性する水酸基の割合は、ポリエステルポリオール（ａ１）が備える水酸基の１／３以下とすることが好ましい。変性に用いる多価カルボン酸としては、無水コハク酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物、４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、無水フタル酸、２，３－ナフタレンジカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物、オレイン酸、ソルビン酸等が挙げられるがこれに限

定されない。

[0044] ポリエステルポリオール（Ａ２）は、例えば、イソシアヌル環を有するトリオールと、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反応させて得られる。イソシアヌル環を有するトリオールとしては、例えば、１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、１，３，５－トリス（２－ヒドロキシプロピル）イソシアヌル酸等のイソシアヌル酸のアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。オルト配向性芳香族多価カルボン酸、多価カルボン酸、多価アルコールはポリエステルポリオール（Ａ１）と同様のものを用いることができる。

[0045] イソシアヌル環を有するトリオール化合物としては１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、または１，３，５－トリス（２－ヒドロキシプロピル）イソシアヌル酸を用いることが好ましい。オルト配向性芳香族多価カルボン酸としては、オルトフタル酸無水物を用いることが好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコールを用いることが好ましい。

[0046] ポリエステルポリオール（Ａ３）は、多価カルボン酸、多価アルコールとして重合性炭素－炭素二重結合をもつ成分を使用することにより得られる。

[0047] 重合性炭素－炭素二重結合をもつ多価カルボン酸としては、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸及びその酸無水物、３－メチル－４－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸及びその酸無水物等が挙げられる。炭素原子数が少ないほど分子鎖が過剰に柔軟にならずに酸素透過しにくいと推定されることから、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸が好ましい。

重合性炭素－炭素二重結合をもつ多価アルコールとしては、２－ブテン－１，４－ジオール等があげられる。

[0048] 上記に加えて重合性炭素－炭素二重結合を有しない多価カルボン酸、多価アルコールを併用してもよい。このような多価カルボン酸、多価アルコールとしては、ポリエステルポリオール（Ａ１）、（Ａ２）と同様のものを用い

ることができる。多価カルボン酸はコハク酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、オルトフタル酸、オルトフタル酸の酸無水物、イソフタル酸からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましく、オルトフタル酸及びその酸無水物の少なくとも一種を用いることがより好ましい。多価アルコール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一種を用いることが好ましく、エチレングクリコールを用いることがより好ましい。

[0049] ポリエステルポリオール（Ａ）の水酸基価は、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましい。水酸基価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇより小さい場合、分子量が大きすぎるためポリオール組成物（Ａ）の粘度が高くなり、例えば無溶剤型接着剤として適用する場合の塗工温度を高くする必要がある。水酸基価が２５０ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合、硬化塗膜の架橋密度が高くなりすぎ、接着強度が低下する場合がある。

[0050] ポリエステルポリオール（Ａ）が酸基を有する場合、酸価は２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましい。酸価が２００ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合、ポリオール組成物（Ｘ）とポリイソシアネート組成物（Ｙ）との反応が早くなり過ぎ、塗工適性が低下するおそれがある。酸価の下限は特に制限されないが、一例として２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である。酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であると分子間の相互作用により良好な保香性や初期凝集力が得られる。ポリエステルポリオール（Ａ）の水酸基価はＪＩＳ－Ｋ００７０に記載の水酸基価測定方法にて、酸価はＪＩＳ－Ｋ００７０に記載の酸価測定法にて測定することができる。

[0051] ポリエステルポリオール（Ａ）の数平均分子量は３００～５０００であると接着性と保香性とのバランスに優れる程度の架橋密度が得られるため特に好ましい。より好ましくは数平均分子量が３５０～３０００である。数平均分子量は得られた水酸基価と設計上の水酸基の官能基数から計算により求める。

[0052] ポリエステルポリオール（Ａ）のガラス転移温度は基材への密着性と保香性とのバランスから－３０℃以上８０℃以下であることが好ましく、０℃以上６０℃以下であることがより好ましく、２５℃以上６０℃以下であることがさらに好ましい。

[0053] ポリエステルポリオール（Ａ）は、ポリエステルポリオール（Ａ１）～（Ａ３）をジイソシアネート化合物との反応によるウレタン伸長により数平均分子量１０００～１５０００としたポリエステルポリウレタンポリオール、であってもよい。ウレタン伸長したポリエステルポリオールには一定以上の分子量成分とウレタン結合とが存在するため、初期凝集力に優れ、ラミネート用の接着剤として優れる。

[0054] 保香性を有する２液型接着剤の一成分であるポリイソシアネート組成物（Ｙ）は、イソシアネート化合物（Ｂ）を含む。イソシアネート化合物（Ｂ）としては、従来公知のものを特に制限なく用いることができ、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、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、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、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、イソホロンジイソシアネート或いはこれらのイソシアネート化合物の３量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、メタキシリレンアルコール、１，３－ビスヒドロキシエチルベンゼン、１，４－ビスヒドロキシエチルベンゼン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、エリスリトール、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、メタキシリレンジアミンなどの低分子活性水素化合物およびそのアルキレンオキシド付加物、各種ポリエステル樹脂類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などと反応させて得られるアダクト体が挙げられる。ポリエステルポリオール（Ａ１）～（Ａ３）とジイソシアネート化合物とを、水酸基とイソシアネート基の比率をイソシアネート過剰で反応させて得られるポリエステ

ルポリイソシアネートを用いてもよい。これらは１種または２種以上を併用することができる。

[0055] また、イソシアネート化合物としてブロック化イソシアネートを用いてもよい。イソシアネートブロック化剤としては、例えばフェノール、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノールなどのフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなそのオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、エチレンクロルヒドリン、１，３－ジクロロ－２－プロパノールなどのハロゲン置換アルコール類、ｔ－ブタノール、ｔ－ペンタノール、などの第３級アルコール類、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタム、β－プロピロラクタムなどのラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステルなどの活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類重亜硫酸ソーダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを公知慣用の適宜の方法より付加反応させて得られる。

[0056] 中でも、良好な保香性が得られることから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を用いることがより好ましい。

[0057] このようなイソシアネート化合物としては、ジイソシアネートの３量体、アミンとの反応により合成されるビューレット体、アルコールと反応してなるアダクト体が挙げられる。３量体、ビューレット体と比べ、溶剤型接着剤に用いられる有機溶剤への溶解性が良好なことから、接着剤が溶剤型の場合はアダクト体を用いることが好ましい。アダクト体としては、上記の低分子活性水素化合物の中から適宜選択されるアルコールと反応してなるアダクト

体が使用できるが、中でも、トリメチロールプロパン、グリセロール、トリエタノールアミン、メタキシレンジアミンのエチレンオキシド付加物とのアダクト体が好ましい。

[0058] また、ポリオール組成物（Ｘ）として、ポリエステルポリオール（Ａ１’）のようにカルボン酸基が残存しているポリエステルポリオールを含む組成物を用いる場合には、ポリイソシアネート組成物（Ｙ）がエポキシ化合物を含んでいてもよい。エポキシ化合物としてはビスフェノールＡのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ｐ－オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサハイドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、１，４－ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

[0059] エポキシ化合物を用いる場合には、硬化を促進する目的で汎用公知のエポキシ硬化促進剤を本発明の目的が損なわれない範囲で適宜添加してもよい。

[0060] ポリオール組成物（Ｘ）として、ポリエステルポリオール（Ａ３）のように重合性炭素－炭素二重結合を有するポリオールを含む組成物を用いる場合には、炭素－炭素二重結合の重合を促進するために公知の重合触媒を併用す

ることができ、一例として遷移金属錯体が挙げられる。遷移金属錯体は、重合性二重結合を酸化重合させる能力を備える化合物であれば特に限定されない。例えば、コバルト、マンガン、鉛、カルシウム、セリウム、ジルコニウム、亜鉛、鉄、銅等の金属と、オクチル酸、ナフテン酸、ネオデカン酸、ステアリン酸、樹脂酸、トール油脂肪酸、桐油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸等との塩を用いることができる。遷移金属錯体の配合量はポリオール組成物（Ｘ）に含まれる樹脂固形分に対して０～１０質量部が好ましく、より好ましくは０～３質量部である。

[0061] ポリオール組成物（Ｘ）とポリイソシアネート組成物（Ｙ）とは、ポリオール組成物（Ｘ）に含まれる水酸基と、ポリイソシアネート組成物（Ｙ）に含まれるイソシアネート基との当量比が１／０．５～１／１０となるよう配合することが好ましく、１／１～１／５となるよう配合することがより好ましい。イソシアネート化合物が過剰の場合、接着剤の硬化塗膜に残留した余剰のイソシアネート化合物が接着層からブリードアウトするおそれがある。一方、ポリイソシアネート組成物（Ｙ）に含まれる反応性の官能基が不足すると、接着強度が不足するおそれがある。

[0062] 保香性接着剤には、接着性および保香性を損なわない範囲で各種添加剤を配合してもよい。

[0063] このような添加剤として、無機充填剤を用いてもよい。無機充填剤としては、シリカ、アルミナ、アルミニウムフレーク、ガラスフレーク等が挙げられる。特に無機充填剤として板状無機化合物を用いると、接着強度、保香性、遮光性等が向上するため好ましい。板状無機化合物としては、含水ケイ酸塩（フィロケイ酸塩鉱物等）、カオリナイト－蛇紋族粘土鉱物（ハロイサイト、カオリナイト、エンデライト、ディッカイト、ナクライト等、アンチゴライト、クリソタイル等）、パイロフィライト－タルク族（パイロフィライト、タルク、ケロライ等）、スメクタイト族粘土鉱物（モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト等）、バーミキュライト族粘土鉱物（バーミキュライト等

）、雲母又はマイカ族粘土鉱物（白雲母、金雲母等の雲母、マーガライト、テトラシリリックマイカ、テニオライト等）、緑泥石族（クッケアイト、スドーアイト、クリノクロア、シャモサイト、ニマイト等）、ハイドロタルサイト、板状硫酸バリウム、ベーマイト、ポリリン酸アルミニウム等が挙げられる。これらの鉱物は天然粘土鉱物であっても合成粘土鉱物であってもよい。板状無機化合物は１種または２種以上を併用することができる。

[0064] 板状無機化合物は、層間に電荷を有するイオン性のものであってもよいし、電荷を持たない非イオン性のものであってもよい。層間の電荷の有無は接着層の保香性に直接大きな影響を与えない。しかしながらイオン性の板状無機化合物や水に対して膨潤性を有する無機化合物は溶剤型接着剤への分散性が劣り、添加量を増加させると接着剤と増粘したり、チキソ性となったりして塗工適性が低下するおそれがある。このため板状無機化合物層間電化を持たない非イオン性であることが好ましい。

[0065] 板状無機化合物の平均粒径は、特に制限されないが、一例として０．１μｍ以上であることが好ましく、１μｍ以上であることがより好ましい。０．１μｍよりも小さいと、酸素分子の迂回経路が長くならず、保香性の向上が十分には期待できない。平均粒径の上限は特に制限されないが、粒径が大きすぎると塗工方法によっては塗工面にスジ等の欠陥が生じる場合がある。このため、一例として平均粒径は１００μｍ以下であることが好ましく、２０μｍ以下であることが好ましい。なお本明細書において板状無機化合物の平均粒径とは、板状無機化合物の粒度分布を光散乱式測定装置で測定した場合の出現頻度が最も高い粒径をいう。

[0066] 板状無機化合物のアスペクト比は酸素の迷路効果による保香性の向上のためには高い方が好ましい。具体的には３以上が好ましく、更に好ましくは１０以上、最も好ましくは４０以上である。

[0067] 板状無機化合物の配合量は任意であるが、一例として、ポリオール組成物（Ｘ）、ポリイソシアネート組成物（Ｙ）、板状無機化合物の固形分総質量を１００質量としたときに、板状無機化合物の配合量が５～５０質量部であ

る。

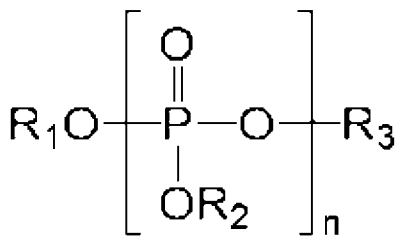
[0068] 保香性接着剤が接着促進剤を含んでいてもよい。接着促進剤としては、加水分解性アルコキシシラン化合物等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系等のカップリング剤、エポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤やチタネート系カップリング剤は、各種フィルム材料に対する接着性を向上させる効果が期待できる。

[0069] 保香性接着層に耐酸性が必要な場合には、保香性接着剤が公知の酸無水物を含んでいてもよい。酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、コハク酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物、マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドラフタル酸無水物、テトラプロムフタル酸無水物、テトラクロルフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノテトラカルボン酸無水物、２，３，６，７－ナフタリンテトラカルボン酸２無水物、５－（２，５－オキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物、スチレン無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

[0070] 必要に応じて、更に酸素捕捉機能を有する化合物等を添加してもよい。酸素捕捉機能を有する化合物としては、例えば、ヒンダードフェノール類、ビタミンＣ、ビタミンＥ、有機燐化合物、没食子酸、ピロガロール等の酸素と反応する低分子有機化合物や、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、銅等の遷移金属化合物等が挙げられる。

[0071] 保香性接着剤が下記一般式（１）または（２）で表される化合物を含んでいてもよい。

[0072] [化1]

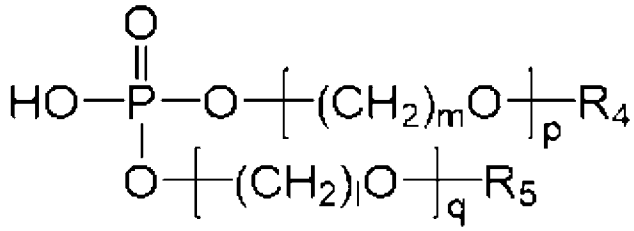


(1)

（一般式（１）中、R_1～R_3は、水素原子、炭素数１～３０のアルキル基、

（メタ）アクリロイル基、置換基を有してもよいフェニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する炭素数１～４のアルキル基から選ばれる基であるが、少なくとも一つは水素原子であり、ｎは、１～４の整数を表す。）

[0073] [化2]



(2)

（一般式（２）中、R_4～R_5は、水素原子、炭素数１～３０のアルキル基、（メタ）アクリロイル基、置換基を有してもよいフェニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基を有する炭素数１～４のアルキル基から選ばれる基であり、ｍ、ｌは１～４の整数、ｐは０～３０の整数、ｑは０～３０の整数を表すが、ｐとｑが共に０である場合を除く。）

[0074] 上記一般式（１）、（２）で表される化合物の具体例としては、リン酸、ピロリン酸、トリリン酸、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、２－エチルヘキシルアシッドホスフェート、ビス（２-エチルヘキシル）ホスフェート、イソドデシルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、２－ヒドロキシエチルメタクリレートアシッドホスフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸等が挙げられる。

[0075] 上記一般式（１）または（２）で表される化合物の配合量は、保香性接着剤の固形分全量の０．００５～１０質量％であることが好ましく、０．０１～１質量％であることがより好ましい。

[0076] 塗布直後の各種フィルム材料に対する粘着性を向上させるために、必要に応じてキシレン樹脂、テルペン樹脂、フェノール樹脂、ロジン樹脂などの粘着付与剤を添加しても良い。これらを添加する場合にその配合量は、ポリオール組成物（Ｘ）とポリイソシアネート組成物（Ｙ）の固形分総量１００質

量部に対して０．０１～５質量部の範囲が好ましい。

[0077] ポリオール組成物（Ｘ）がポリエステルポリオール（Ａ２）を含む場合、重合性炭素－炭素二重結合を反応させる方法として活性エネルギー線を使用することもできる。活性エネルギー線としては公知の技術が使用でき、電子線、紫外線、或いはγ線等の電離放射線等を照射して硬化させることができる。紫外線で硬化させる場合、高圧水銀灯、エキシマランプ、メタルハライドランプ等を備えた公知の紫外線照射装置を使用することができる。

[0078] 紫外線を照射して硬化させる場合には、必要に応じて、紫外線の照射によりラジカル等を発生する光（重合）開始剤をポリエステルポリオール（Ａ２）１００質量部に対して０．１～２０質量部程度添加することが好ましい。

[0079] ラジカル発生型の光（重合）開始剤としては、ベンジル、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、２－クロロチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン等の水素引き抜きタイプや、ベンゾインエチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチルフェニルケトン等の光開裂タイプが挙げられる。これらの中から単独或いは複数のものを組み合わせて使用することができる。

[0080] その他、保香性接着剤が安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等）、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、結晶核剤等を含んでいてもよい。これらの各種添加剤は予めポリオール組成物（Ｘ）およびポリイソシアネート組成物（Ｙ）のいずれか一方、または両方に添加しておいてもよいし、ポリオール組成物（Ｘ）とポリイソシアネート組成物（Ｙ）とを混合する際に添加してもよい。

[0081] 本発明で用いられる保香性接着剤は、溶剤型、無溶剤型いずれの形態であってもよい。本明細書において溶剤型接着剤とは、接着剤を基材に塗工した後に、オーブン等で加熱して塗膜中の有機溶剤を揮発させた後に他の基材と貼り合せる方法、いわゆるドライラミネート法に用いられる形態をいう。用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、塩化メチレン、テトラヒドロ

フラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、シクロヘキサノン、トルオール、キシロール、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。ポリオール組成物（Ｘ）およびポリイソシアネート組成物（Ｙ）のいずれか一方、もしくは両方が上述した有機溶剤を含む。溶剤型の場合、ポリオール組成物（Ｘ）またはポリイソシアネート組成物（Ｙ）の構成成分の製造時に反応媒体として使用された溶剤が、更に塗装時に希釈剤として使用される場合もある。

[0082] 無溶剤型接着剤とは、接着剤を基材に塗工した後に、オーブン等で加熱して溶剤を揮発させる工程を経ずに他の基材と貼り合せる方法、いわゆるノンソルベントラミネート法に用いられる形態をいう。ポリオール組成物（Ｘ）およびポリイソシアネート組成物（Ｙ）のいずれもが、上述した有機溶剤を実質的に含まない。ポリオール組成物（Ｘ）またはポリイソシアネート組成物（Ｙ）の構成成分や、その原料の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が除去しきれずに、ポリオール組成物（Ｘ）やポリイソシアネート組成物（Ｙ）中に微量の有機溶剤が残留してしまっている場合は、有機溶剤を実質的に含まないと解される。また、ポリオール組成物（Ｘ）が低分子量アルコールを含む場合、低分子量アルコールはポリイソシアネート組成物（Ｙ）と反応して塗膜の一部となるため、塗工後に揮発させる必要はない。従ってこのような形態も無溶剤型接着剤として扱う。

[0083] 本発明に用いられる保香性接着剤が溶剤型である場合、接着剤が乾燥助剤を含むことが好ましい。これにより、保香性接着層への有機溶剤の残留を抑制することができる。乾燥助剤としては、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、イソソルビドが好ましく用いられる。乾燥助剤の配合量は適宜調整され得るが、一例として接着剤の０．５質量％以上５０質量％以下である。

[0084] 本発明に用いられる保香性接着剤が溶剤型である場合、接着剤が反応性希釈剤を含むことが好ましい。これにより、ノンソルベントラミネート法に適した粘度とすることができる。反応性希釈剤としては、イソソルビド、イソ

イジド、イソマンニド、フランジメタノール、ｔｒａｎｓ－テトラヒドロフラン－３，４－ジオール、ソルビトール、エリスリトール等が挙げられ、イソソルビドが好ましく用いられる。反応性希釈剤の配合量は目的とする保香性に応じて適宜調整され得るが、一例としてポリエステルポリオール（Ａ）と反応性希釈剤との総量の５質量％以上９０質量％以下であり、好ましくは８０質量％以下であり、より好ましくは７０質量％以下である。

[0085] 保香性接着剤が溶剤型である場合、一方の基材に保香性接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布し、オーブン等での加熱により有機溶剤を揮発させた後、他方の基材を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後にエージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温～８０℃、エージング時間は１２～２４０時間が好ましい。

[0086] 保香性接着剤が無溶剤型である場合、一方の基材に予め４０℃～１００℃程度に加熱しておいた保香性接着剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布した後、直ちに他方の基材を貼り合せて本発明の積層体を得る。ラミネート後にエージング処理を行うことが好ましい。エージング温度は室温～７０℃、エージング時間は６～２４０時間が好ましい。

[0087] 保香性接着剤の塗布量は、適宜調整する。溶剤型の場合、一例として固形分量が１ｇ／ｍ^{2}以上１０ｇ／ｍ^{2}以下、好ましくは１ｇ／ｍ^{2}以上５ｇ／ｍ^{2}以下となるよう調整する。無溶剤型の場合、接着剤の塗布量が一例として１ｇ／ｍ^{2}以上１０ｇ／ｍ^{2}以下、好ましくは１ｇ／ｍ^{2}以上５ｇ／ｍ^{2}以下である。

[0088]（ポリオレフィン系樹脂層）

本発明の積層体は、さらに一層、または二層以上のポリオレフィン系樹脂層を含んでいてもよい。ポリオレフィン系樹脂としては、ヒートシール層に用いられるポリオレフィン系樹脂と同様のものを好ましく使用できる。超低密度ポリエチレン（ＶＬＤＰＥ）、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）等のポリエチレン樹脂を用いることが好ましい。特に、ヒートシール層とポリオレフィン系樹脂層とで用いる融点差

をつけたポリオレフィン系樹脂を用いることで、包装機械適性が向上するため好ましい。

[0089] ポリオレフィン系樹脂層はポリオレフィン系樹脂以外の樹脂を含んでいてもよいが、その場合もポリオレフィン系樹脂の含有量が５０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることがより好ましい。

[0090] ポリオレフィン系樹脂層は、例えば、ヒートシール層、第一および／または第二の環状ポリオレフィン系樹脂層とともに共押出法にて形成することができる。

ポリオレフィン系樹脂層の膜厚は、一例として１μｍ以上４０μｍ以下である。

[0091]（印刷層）

本発明の積層体は、印刷層が設けられていてもよい。印刷層は、文字、図形、記号、その他所望の絵柄等が、リキッドインキを用いて印刷された層である。本明細書においてリキッドインキはグラビア印刷またはフレキソ印刷に用いられる溶剤型のインキの総称である。樹脂、着色剤、溶剤を必須の成分として含むものであってもよいし、樹脂と溶剤を含み、着色剤を実質的に含まない、いわゆるクリアインキであってもよい。印刷層は例えば、延伸ポリオレフィンフィルムいずれか一方の面に、直接またはリキッドインキの受容性を有するプライマー層等の層を介して設けられる。印刷層は延伸ポリオレフィンフィルムの全面に設けられていてもよいし、一部のみに設けられていてもよい。

[0092] リキッドインキに用いられる樹脂は特に限定されるものではなく、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、スチレン‐マレイン酸樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル－アクリル共重合樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ロジン系樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、塩化ゴム、ブチ

ラール、石油樹脂等が挙げられ、１種または２種以上を併用できる。好ましくはポリウレタン樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、セルロース系樹脂から選ばれる少なくとも１種、あるいは２種以上である。

[0093] リキッドインキに用いられる着色剤としては、酸化チタン、弁柄、アンチモンレッド、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛などの無機顔料、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料当の有機顔料、炭酸カルシウム、カオリンクレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルクなどの体質顔料が挙げられる。

[0094] リキッドインキに用いられる有機溶剤は、芳香族炭化水素系有機溶剤を含まないことが好ましい。より具体的には、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系有機溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系有機溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどのエステル系有機溶剤、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素系有機溶剤などが挙げられ、１種または２種以上を組合わせて用いることができる。

[0095]（その他の層）

本発明の積層体は、上記した以外の層を含んでいてもよい。例えば、ガスバリア性を有する層として、無機蒸着層やガスバリア性を有する塗工層を含んでいてもよい。無機蒸着層は、酸素ガス、水蒸気ガスの透過を防ぐガスバリア性を有する層であり、無機物または無機酸化物からなる蒸着層である。無機物または無機酸化物としてはアルミニウム、アルミナ、シリカ等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、シリカとアルミナの二元蒸着のように２種以上を併用することができる。無機蒸着層は２層以上設けられていてもよい。無機蒸着層が２層以上設けられている場合、それぞれは同一の組成であってもよいし、異なる組成であってもよい。

[0096] 無機蒸着層は上述の樹脂層上に、従来公知の方法により設けることができる。無機蒸着層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、およびイオンプレーティング法等の物理気相成長法（Ｐｈｙｓｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ法（ＰＶＤ法））や、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、および光化学気相成長法等の化学気相成長法(Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ法（ＣＶＤ法））等が挙げられる。

[0097] 無機蒸着層の膜厚は一例として１～２００ｎｍである。無機蒸着層がアルミニウム蒸着層である場合、その膜厚は一例として１～１００ｎｍであり、無機蒸着層がシリカまたはアルミナ蒸着層である場合、その膜厚は一例として１～１００ｎｍである。

[0098] ただし、無機蒸着層を含む積層体は、無機蒸着層の効果により十分な保香性を有する場合が多い。従って、本発明は無機蒸着層を含まない積層体に適用することが好ましい。

[0099] 本発明の積層体は、さらにナイロン６やナイロン６６等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、セロハン等の樹脂フィルム、紙、板紙、織物等の織布や不織布、あるいは、アルミニウム箔等の金属箔などを含んでいてもよい。これらの基材の厚さは使用する態様に応じて適宜調整すればよいが、一例として５～３０μｍである。

[0100] ガスバリア性を有する塗工層は、例えばポリビニルガスバリア性を有する樹脂を含むコーティング剤を塗布、乾燥させて設けられる。このようなコーティング剤としては従来公知のものを用いることができ、一例としてポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニルアルコール系重合体と、水性溶剤とを含むものが挙げられる。ビニルアルコール系重合体は、アセトアセチル基、カルボキシル基、アニオン性カルボキシル基、スルホン酸基、アニオン性スルホン酸基等の水酸基以外の反応性官能基を有していてもよい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種

以上を併用してもよい。

[0101] 水性溶剤としては水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオールなどのジオール類；ラウリン酸プロピレングリコールなどのグリコールエステル；ジエチレングリコールモノエチル、ジエチレングリコールモノブチル、ジエチレングリコールモノヘキシル、カルビトールなどのジエチレングリコールエーテル類；プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールエーテル、およびトリエチレングリコールエーテルを含むセロソルブなどのグリコールエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、ブチルアルコール、ペンチルアルコールなどのアルコール類；スルホラン、エステル、ケトン、γ－ブチロラクトンなどのラクトン類、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）ピロリドンなどのラクタム類、グリセリンおよびそのポリアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。水性溶剤は、単独または２種以上組み合わせて用いることができる。

[0102] コーティング剤はさらに層状無機化合物、ビニルアルコール系重合体が有する官能基と反応可能な架橋剤、無機充填剤、消泡剤、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤等）、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、レベリング剤等を含んでいてもよい。

[0103] ガスバリア性を有する塗工層を形成するためのコーティング剤としては市販品を用いることもでき、一例として住友化学社製のエクセビア（登録商標）、サンケミカル社製のＳｕｎＢａｒ（登録商標）シリーズ、三井化学社製のタケラックＷＰＢ（登録商標）シリーズ等が挙げられる。

[0104] 一方で、例えばポリエステル樹脂からなるフィルムを含む積層体はそれだけで十分な保香性を有する場合が多い。従って、本発明はこれらの基材を含まない積層体に適用することが好ましい。

[0105] 本発明の積層体の具体的な構成例としては、

（１）延伸ポリオレフィンフィルム／保香性接着層／第一の環状ポリオレフィン系樹脂層／ヒートシール層

（２）延伸ポリオレフィンフィルム／第一の環状ポリオレフィン系樹脂層／保香性接着層／ヒートシール層

（３）延伸ポリオレフィンフィルム／保香性接着層／ポリオレフィン系樹脂層／第一の環状ポリオレフィン系樹脂層／ヒートシール層

（４）延伸ポリオレフィンフィルム／保香性接着層／第一の環状ポリオレフィン系樹脂層／ポリオレフィン系樹脂層／第二の環状ポリオレフィン系樹脂層／ヒートシール層

等が挙げられるがこれに限定されない。保香性と積層体の強度とのバランスの観点から、構成例（３）または（４）が好ましい。

[0106] ＜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。

[0107] 本発明の包装材は、例えば、本発明の積層体のヒートシール層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、バーシール、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。

[0108] 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、ピーナッツクリーム、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、コロッ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。また、本発明の包装材はタバコ、使い捨てカイロ、輸液パック等の医薬品、化粧品、真空断熱材などの包装材料としても使用され得る。

[0109] あるいは、本発明の包装材は、本発明の積層体を使用した蓋材であってもよい。

実施例

[0110] 以下、実施例と比較例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。配合組成その他の数値は特記しない限り質量基準である。

[0111] ＜接着剤の調整＞

（接着剤１）

（ポリオール組成物（Ｘ－１））

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を８７９．３７部、無水フタル酸１５８０．５２部、及びチタニウムテトライソプロポキシド０．１０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２００℃に保持した。酸価が５．０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になったところでエステル化反応を終了し、設計官能基数Ｎ＝２、水酸基価＝１２５のポリエステルポリオールを得た。さらに６０℃に加熱しながら希釈溶剤として酢酸エチル１０００部、リン酸０．６部を入れて１時間攪拌し、ポリオール組成物（Ｘ－１）を得た。

[0112]（ポリイソシアネート組成物（Ｙ－１））

三井化学製「タケネートＤ－１１０Ｎ」（メタ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不揮発成分７５．０％ ＮＣＯ％１１．５％）をポリイソシアネート組成物（Ｙ－１）とした。

[0113]（保香性接着剤１の調製）

ポリオール組成物（Ｘ－１）：１００部とポリイソシアネート組成物（Ｙ－１）：２５部とを混合し、酢酸エチルで希釈して保香性の接着剤１を得た。

[0114]（接着剤２）

（ポリイソシアネート組成物（Ｙ－２））

４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート３６部、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート１９部を撹拌機、温度計、窒素ガス導入管を備えた反応容器内に仕込み、窒素ガス下で攪拌し、６０℃まで加熱した。数平均分子量４００のポリプロピレングリコール（以下、「ＰＰＧ」と略記する。）を１１部、数平均分子量１０００のＰＰＧを２２部、数平均分子量２０００のＰＰＧの１１部を数回に分けて滴下し、５～６時間攪拌しウレタン化反応を終了させた。得られたポリイソシアネートのＮＣＯ基含有率は、１３．５％であった。これをポリイソシアネート組成物（Ｙ－２）とした。

[0115]（接着剤２の調製）

ポリオール組成物（Ｘ－１）：１００部とポリイソシアネート組成物（Ｙ－２）：４０部とを混合し、酢酸エチルで希釈して保香性の接着剤２を得た。

[0116] （接着剤３）

（ポリオール組成物（Ｘ－３））

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２８．９８部、グリセリン０．１６部、１，３，５－トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸８４．５６部、無水フタル酸５７．５４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１ｍｇＫＯＨ／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４２０のポリエステルポリオールを得た。水酸基価は３７８．３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0117] 得られたポリエステルポリオール１００質量部に、イソソルビド１００質量部を加えてポリオール組成物（Ｘ－３）とした。

[0118] （ポリイソシアネート組成物（Ｙ－３））

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１ｍｇＫＯＨ／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０．０１５部加え、数平均分子量３３５のポリエステル中間体（Ｙ－３’）を得た。水酸基価は３６０．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0119] 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℃に加熱しながら撹拌し、ポリエステル中間体（Ｙ－３’）８５．６９部を、滴下漏斗を用いて２時間かけて滴下し、更に４時間撹拌し、ポリイソシア

ネート化合物（Ｙ－３）を得た。ＪＩＳ－Ｋ１６０３に従い測定したＮＣＯ％は１６．６％であった。

[0120]（接着剤３の調製）

ポリオール組成物（Ｘ－３）：２０部とポリイソシアネート組成物（Ｙ－２）：１００部とを混合し、酢酸エチルで希釈して保香性の接着剤３を得た。

[0121]（接着剤４）

（ポリオール組成物（Ｘ－４））

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７９．１０部、無水フタル酸７４．０６部、アジピン酸７３．０７部及びチタニウムテトライソプロポキシド０．０１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１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になったところでエステル化反応を終了し、さらに６０℃に加熱しながらリン酸０．０３部を入れて１時間撹拌し、数平均分子量８００のポリエステルポリオールを得た。水酸基価は１４３．２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。得られたポリエステルポリオールをポリオール組成物（Ｘ－４）として用いた。

[0122]（ポリイソシアネート組成物（Ｙ－４））

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７９．２７部、無水フタル酸５９．２５部、アジピン酸８７．６８部及びチタニウムテトライソプロポキシド０．０２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１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になったところでエステル化反応を終了し、さらに６０℃に加熱しながらリン酸０．０６部を入れて１時間撹拌し、数平均分子量８５０のポリエステル中間体（Ｙ－４’）を得た。

[0123] 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６９．０６部、ミリオネート

ＭＮ（４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートと２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物）３０．６１部を入れて７０℃に加熱しながら撹拌し、ポリエステル中間体（Ｙ－４’）１００．３３部を、滴下漏斗を用いて２時間かけて滴下し、更に４時間撹拌し、ポリイソシアネート組成物（Ｙ－４）を得た。ＪＩＳ－Ｋ１６０３に従い測定したＮＣＯ％は１５．４％であった。

[0124]（接着剤４の調製）

ポリオール組成物（Ｘ－４）：５０部とポリイソシアネート組成物（Ｙ－４）：１００部とを混合して保香性の接着剤４を得た。

[0125]（接着剤５）

（ポリオール組成物（Ｘ－５））

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ひまし油７３．９８部、ポリプロピレングリコール（分子量約４０００）５１．０２部を入れて７０℃に加熱しながら撹拌し、ミリオネートＭＮ（４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートと２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物）２．５５部を、滴下漏斗を用いて滴下し、更に４時間撹拌し、ポリオール組成物（Ｘ－５）を得た。水酸基価は１１５．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0126]（ポリイソシアネート組成物（Ｙ－５））

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ミリオネートＭＮ（４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートと２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物）１１４．００部を入れて７０℃に加熱しながら撹拌し、ポリプロピレングリコール（分子量約４００）２８．１６部、ポリプロピレングリコール（分子量約１０００）５８．４４部を、滴下漏斗を用いて２時間かけて滴下し、更に４時間撹拌し、ポリイソシアネート組成物（Ｙ－５）を得た。ＪＩＳ－Ｋ１６０３に従い測定したＮＣＯ％は１３．５％であった。

[0127]（非保香性接着剤５の調整）

ポリオール組成物（Ｘ－５）：５０部とポリイソシアネート組成物（Ｙ－５）：１００部とを混合して非保香性の接着剤５を得た。

[0128] ＜積層体の製造＞

（実施例１）

ポリオレフィン系樹脂層１の材料としてプロピレン単独重合体（密度：０．９００ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ：８．０ｇ／１０分（２３０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＰＰ（１）と称する。）５０質量部と、プロピレン－エチレンランダム共重合体（密度：０．９００ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ：８．０ｇ／１０分（２３０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＰＰ（２）と称する。）５０質量部との混合物を、ポリオレフィン系樹脂層２の材料として直鎖状低密度ポリエチレン（密度：０．９１８ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ：４．０ｇ／１０分（１９０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＬＬＤＰＥ（１）と称する。）を、第一の環状ポリオレフィン樹脂層の材料としてノルボルネン系共重合体（密度：１．０１０ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ：７．０ｇ／１０分（２３０℃、２１．１８Ｎ）、以下、ＣＯＣ（１）と称する。）を、ヒートシール層の材料として直鎖状低密度ポリエチレン（密度：０．９３５／ｃｍ^3、ＭＦＲ：５．０ｇ／１０分（１９０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＬＬＤＰＥ（２）と称する。）を用い、これらを４台の押出機に各々供給し、押出温度２５０℃でＴダイから共押出して、４０℃の水冷金属冷却ロールで冷却し、ポリオレフィン系樹脂層１（７）／ポリオレフィン系樹脂層２（１５）／第一の環状ポリオレフィン系樹脂層（３）／ヒートシール層（５）の積層体１’を得た。括弧内の数値は各層の平均膜厚（μｍ）である。オレフィン系樹脂層１の表面にコロナ放電処理を施し、表面の濡れ張力を４０ｍＮ／ｍに調整した。

[0129] 次いで膜厚２０μｍのＯＰＰフィルム（東洋紡社製、パイロンＰ２１６１）に、白インキ（ＤＩＣ製、フィナートＲ７９４　白Ｇ３）を、乾燥塗膜の膜厚が１μｍとなるように塗工し印刷層とした。接着剤１を、バーコーターを用いて塗膜量３．０ｇ／ｍ^2（固形分）となるように印刷層に塗布し、温度７０℃に設定したドライヤーで希釈溶剤を揮発させ乾燥して接着層を形成し

た。接着層を介してオレフィン系樹脂層１と印刷層とを貼り合わせた後、４０℃／２日間のエージングを行い、実施例１の積層体を得た。

[0130]（実施例２）

ポリオレフィン系樹脂層２の材料としてＬＬＤＰＥ（１）８０質量部と、高密度ポリエチレン（密度：０．９６０ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ：８．０ｇ／１０分（１９０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＨＤＰＥ（１）と称す）２０質量部との混合物を用い、ヒートシール層の材料としてＬＬＤＰＥ（１）を用いた以外は実施例１と同様にして積層体２’を得た。

[0131]次いで積層体１’に換えて積層体２’を用いたこと以外は実施例１と同様にして実施例２の積層体を得た。

[0132]（実施例３）

ポリオレフィン系樹脂層２の材料としてＬＬＤＰＥ（１）９０質量部と、ＨＤＰＥ（１）１０質量部との混合物を用いた以外は実施例２と同様にして積層体３’を得た。

次いで積層体１’に換えて積層体３’を用いたこと以外は実施例１と同様にして実施例３の積層体を得た。

[0133]（実施例４）

第一の環状ポリオレフィン系樹脂層の材料としてノルボルネン系共重合体（三井化学（株）製、「アペル　ＡＰＬ８００８Ｔ」、ＭＦＲ：１５ｇ／１０分（２６０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＣＯＣ（２）と称す）を用い、ポリオレフィン系樹脂層１として、直鎖状中密度ポリエチレン（密度：０．９３０ｇ／ｃｍ^3、ＭＦＲ：５ｇ／１０分（１９０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＬＭＤＰＥと称す）を用い、第二の環状ポリオレフィン系樹脂層の材料としてノルボルネン系共重合体（三井化学（株）製、「アペル　ＡＰＬ６０１５Ｔ」、ＭＦＲ：１０ｇ／１０分（２６０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＣＯＣ（３）と称す）６０質量部と、ＣＯＣ（２）４０質量部との混合物を用い、ヒートシール層の材料としてて直鎖状低密度ポリエチレン（密度：０．９２０ｇ／ｃｍ^3、融点１１０℃、ＭＦＲ：５ｇ／１０分（１９０℃、２１．１８Ｎ）、

以下ＬＬＤＰＥ（３）と称す）を用い、これらを４台の押出機に各々供給し、押出温度２５０℃でＴダイから共押出して、４０℃の水冷金属冷却ロールで冷却し、第一の環状ポリオレフィン系樹脂層（６）／ポリオレフィン系樹脂層１（１５）／第二の環状ポリオレフィン系樹脂層（６）／ヒートシール層（３）の積層体４’を得た。括弧内の数値は各層の平均膜厚（μｍ）である。第一の環状ポリオレフィン系樹脂層の表面の濡れ張力は４０ｍＮ／ｍであった。

[0134] 次いで積層体１’に換えて積層体４’を用いたこと以外は実施例１と同様にして実施例４の積層体を得た。

[0135] （実施例５）

第一の環状ポリオレフィン系樹脂層の材料としてＣＯＣ（３）６０質量部と、ＣＯＣ（２）４０質量部との混合物を用い、ポリオレフィン系樹脂層の材料としてＬＬＤＰＥ（３）を用い、第二の環状ポリオレフィン系樹脂層の材料としてノルボルネン系共重合体（三井化学株式会社製「アペル　ＡＰ６０１３Ｔ」、ＭＦＲ：１５ｇ／１０分（２６０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＣＯＣ（４）と称す）６０質量部と、ＣＯＣ（２）４０質量部との混合物を用い、ヒートシール層の材料としてメタロセン触媒を用いて重合されたプロピレン－α－オレフィンランダム共重合体（密度：０．９００ｇ／ｃｍ^3、融点１３５℃、ＭＦＲ：４ｇ／１０分（２３０℃、２１．１８Ｎ）、以下ＭＲＣＰと称す）を用いた。実施例４と同様にして第一の環状ポリオレフィン系樹脂層（６）／ポリオレフィン系樹脂層１（１２）／第二の環状ポリオレフィン系樹脂層（６）／ヒートシール層（６）の積層体５’を得た。括弧内の数値は各層の平均膜厚（μｍ）である。第１の環状ポリオレフィン系樹脂層の表面にコロナ放電処理を施し、表面の濡れ張力を４０ｍＮ／ｍに調整した。

[0136] 次いで積層体１’に換えて積層体５’を用いたこと以外は実施例１と同様にして実施例５の積層体を得た。

[0137] （実施例６）

第一の環状ポリオレフィン系樹脂層及び第二の環状ポリオレフィン系樹脂

層の材料として、ＣＯＣ（３）５０質量部及びＣＯＣ（４）５０質量部の混合物を用い、ポリオレフィン系樹脂層の材料として、ＬＭＤＰＥを用い、ヒートシール層の材料として、低密度ポリエチレン（密度：０．９２０ｇ／ｃｍ^3、融点１１５℃、ＭＦＲ：８ｇ／１０分（１９０℃、２１．１８Ｎ））を用い、実施例４と同様にして第一の環状ポリオレフィン系樹脂層（６）／ポリオレフィン系樹脂層１（１２）／第二の環状ポリオレフィン系樹脂層（６）／ヒートシール層（６）の積層体６’を得た。括弧内の数値は各層の平均膜厚（μｍ）である。第１の環状ポリオレフィン系樹脂層の表面にコロナ放電処理を施し、表面の濡れ張力を４０ｍＮ／ｍに調整した。

[0138] 次いで積層体１’に換えて積層体６’を用いたこと以外は実施例１と同様にして実施例６の積層体を得た。

[0139] （実施例７）

接着剤１に換えて接着剤２を用いたこと以外は実施例３と同様にして実施例７の積層体を得た。

（実施例８）

接着剤１に換えて接着剤３を用いたこと以外は実施例３と同様にして実施例８の積層体を得た。

（実施例９）

膜厚２０μｍのＯＰＰフィルム（東洋紡社製、パイロンＰ２１６１）に、白インキ（ＤＩＣ製、フィナートＲ７９４　白Ｇ３）を、乾燥塗膜の膜厚が１μｍとなるように塗工し印刷層とした。接着剤４を、無溶剤テストコーターを用いて塗膜量２．４ｇ／ｍ^{2}となるように印刷層に塗布し、次いで接着層を介して積層体３’のオレフィン系樹脂層１と印刷層とを貼り合わせた後、４０℃／２日間のエージングを行い、実施例９の積層体を得た。

[0140] （比較例１）

接着剤１に換えて接着剤５を用いた以外は実施例３と同様にして比較例１の積層体を得た。

（比較例２）

積層体１’に換えて膜厚２５μｍのＣＰＰフィルム（東洋紡社製、パイレンＰ１１２８）を用いた以外は実施例１と同様にして比較例２の積層体を得た。

[0141] ＜評価＞

（保香性）

エージングが終了した各種積層体を７ｃｍ×１６ｃｍ角に切断した。フィルムの長辺側を半分に折りまげ、２辺を１６０℃、１秒でヒートシールした後、内容物５ｇを入れ、残り１辺をヒートシールして３方シール型で密閉した。この袋をただちに柏洋硝子（株）製のマヨネーズ瓶（Ｍ－７０）に入れ密閉し、温度４０℃、相対湿度６０％下で３日保存した。４人のパネラーによる１０段階での官能評価を行い、各パネラーの評価結果の平均を表１、２にまとめた。１に近いほど臭気がなく、積層体が保香性に優れることを、１０に近いほど臭気が強いことを意味する。内容物としては以下を用いた。

コーヒー豆：ＵＣＣ社製　ＧＯＬＤ　ＳＰＥＣＩＡＬ　スペシャルブレンド　粉タイプ

洗剤：Ｐ＆Ｇ社製　アリエール　イオンパワージェル

[0142] [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
コーヒー豆	2.25	2.25	2.25	2.00	2.00	2.00
洗剤	3.50	3.50	3.50	2.50	2.50	2.50

[0143] [表2]

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
コーヒー豆	3.50	1.50	3.00	6.50	4.00
洗剤	4.00	2.50	3.75	4.75	8.50

[0144] 実施例、比較例から明らかなように、本発明の積層体は、優れた保香性を示した。

請求の範囲

[請求項1] 延伸ポリオレフィンフィルムと、

膜厚が１～１０μｍであるヒートシール層と、

前記延伸ポリオレフィンフィルムと前記ヒートシール層との間に配置された保香性接着剤層と、

前記延伸ポリオレフィンフィルムと前記ヒートシール層との間に配置された第一の環状ポリオレフィン系樹脂層とを含み、

前記第一の環状ポリオレフィン系樹脂層の膜厚が１～１５μｍである積層体。

[請求項2] 前記第一の環状ポリオレフィン系樹脂層が、前記保香性接着剤層と前記ヒートシール層との間に配置されている請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記第一の環状ポリオレフィン系樹脂層と前記保香性接着剤層との間に第二の環状ポリオレフィン系樹脂層が配置されている請求項１に記載の積層体。

[請求項4] 前記第二の環状ポリオレフィン系樹脂層の膜厚が１～１５μｍである請求項１に記載の積層体。

[請求項5] 前記延伸ポリオレフィンフィルムと前記保香性接着剤層との間に印刷層が配置されている請求項１に記載の積層体。

[請求項6] 前記延伸ポリオレフィンフィルムの前記保香性接着剤層とは反対側の面に印刷層が配置されている請求項１に記載の積層体。

[請求項7] 前記第一の環状ポリオレフィン系樹脂層と前記保香性接着剤層との間にオレフィン系樹脂層が配置されている請求項１に記載の積層体。

[請求項8] 請求項１～７の何れか一項に記載の積層体からなる包装材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/045219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 27/32(2006.01)i; ***B65D 65/40***(2006.01)i
FI: B32B27/32 E; B32B27/32 Z; B65D65/40 D

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00; B65D65/00-65/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-123814 A (DIC CORP.) 24 June 2013 (2013-06-24) claim 1, paragraphs [0019], [0024], [0055], [0160], [0171], [0172], [0178]-[0184], [0188], [0189], [0191], [0196], tables 1, 2, examples 3, 8	1-8
A	JP 2020-203409 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 24 December 2020 (2020-12-24) claim 1, paragraphs [0001], [0006], [0027], [0028], examples	1-8
A	JP 2013-091208 A (DIC CORP.) 16 May 2013 (2013-05-16) claim 1, paragraphs [0012], [0016], examples	1-8
A	JP 2020-055275 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09) claim 1, paragraphs [0002], [0028], examples	1-8
A	JP 2016-172376 A (DIC CORP.) 29 September 2016 (2016-09-29) claim 1, paragraph [0050], examples	1-8
A	JP 2013-248742 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 12 December 2013 (2013-12-12) claims 1, 8, paragraph [0041], examples	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 February 2023	**28 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/045219

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-123814 A	24 June 2013	(Family: none)	
JP 2020-203409 A	24 December 2020	(Family: none)	
JP 2013-091208 A	16 May 2013	(Family: none)	
JP 2020-055275 A	09 April 2020	(Family: none)	
JP 2016-172376 A	29 September 2016	(Family: none)	
JP 2013-248742 A	12 December 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/045219

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/32(2006.01)i; B65D 65/40(2006.01)i
FI: B32B27/32 E; B32B27/32 Z; B65D65/40 D

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B1/00-43/00; B65D65/00-65/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2013-123814 A (ＤＩＣ株式会社) 24.06.2013 (2013-06-24) 請求項１、［００１９］、［００２４］、［００５５］、［０１６０］、［０１７１］－［０１７２］、［０１７８］－［０１８４］、［１８８］－［０１８９］、［０１９１］、［０１９６］表１－２、実施例３、８	1-8
A	JP 2020-203409 A (大日本印刷株式会社) 24.12.2020 (2020-12-24) 請求項１、［０００１］、［０００６］、［００２７］－［００２８］、実施例	1-8
A	JP 2013-091208 A (ＤＩＣ株式会社) 16.05.2013 (2013-05-16) 請求項１、［００１２］、［００１６］、実施例	1-8
A	JP 2020-055275 A (大日本印刷株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09) 請求項１、［０００２］、［００２８］、実施例	1-8
A	JP 2016-172376 A (ＤＩＣ株式会社) 29.09.2016 (2016-09-29) 請求項１、［００５０］、実施例	1-8
A	JP 2013-248742 A (大日本印刷株式会社) 12.12.2013 (2013-12-12) 請求項１、８、［００４１］、実施例	1-8

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.02.2023	28.02.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
大村　博一　4S 4805

電話番号 03-3581-1101 内線 3428

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/045219

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-123814 A	24.06.2013	（ファミリーなし）	
JP 2020-203409 A	24.12.2020	（ファミリーなし）	
JP 2013-091208 A	16.05.2013	（ファミリーなし）	
JP 2020-055275 A	09.04.2020	（ファミリーなし）	
JP 2016-172376 A	29.09.2016	（ファミリーなし）	
JP 2013-248742 A	12.12.2013	（ファミリーなし）	