

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7683530号
(P7683530)

(45)発行日 令和7年5月27日(2025.5.27)

(24)登録日 令和7年5月19日(2025.5.19)

(51)国際特許分類	F I	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	D
C 0 9 J 175/04 (2006.01)	C 0 9 J 175/04	
C 0 9 J 7/35 (2018.01)	C 0 9 J 7/35	
C 0 9 D 11/02 (2014.01)	C 0 9 D 11/02	
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40	D
請求項の数 8 (全29頁)		

(21)出願番号	特願2022-64948(P2022-64948)	(73)特許権者	000222118 artience株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22)出願日	令和4年4月11日(2022.4.11)	(72)発明者	鈴木 雄也 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋 インキ株式会社内
(65)公開番号	特開2023-155558(P2023-155558 A)	(72)発明者	野田 寛樹 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋 モートン株式会社内
(43)公開日	令和5年10月23日(2023.10.23)	(72)発明者	前田 諭志 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋 モートン株式会社内
審査請求日	令和6年4月1日(2024.4.1)	審査官	辻 弘輔
早期審査対象出願			
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 包装材、及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材、印刷層、接着剤層、及びシーラントをこの順に有する包装材であって、
前記包装材は、ポリオレフィン樹脂を80質量%以上含み、
前記印刷層表面の、ISO 25178に規定された算術平均高さSa値が、0.1~1.3µmであり、
前記印刷層表面と前記接着剤層とは隣接しており、
前記接着剤層が、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを含む無溶剤型接着剤の硬化物であり、
前記無溶剤型接着剤の、下記試験条件における剪断応力が、1.5N以上である、包装材。
(試験条件)

10

前記無溶剤型接着剤を用いて、厚み25µm、コロナ処理面の濡れ張力45~60mN/mであるポリエチレンテレフタレート基材1の前記コロナ処理面上に塗布量1.9~2.1g/m²の前記接着剤層を形成し、厚み25µm、コロナ処理面の濡れ張力45~60mN/mであるポリエチレンテレフタレート基材2のコロナ処理面と、貼り合わせ面積が25mm×25mmとなるように貼り合わせて試験片とし、前記試験片を20℃、湿度65%で1時間保持した後、80℃環境において前記試験片の前記基材1と前記基材2の引張り試験を行い、剪断応力を測定する。

【請求項2】

無溶剤型接着剤の、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)を40%で配合した直

20

後の、J I S K 5 6 0 0 - 2 - 3 に準じて測定された40における粘度が、500～4000 m P a ・ s である、請求項1に記載の包装材。

【請求項3】

無溶剤接着剤を40で配合してから、更に40で20分静置した後の、J I S K 5 6 0 0 - 2 - 3 に準じて測定された40における粘度が、6000 m P a ・ s 以下である、請求項1又は2に記載の包装材。

【請求項4】

ポリオール(A)が、ポリエーテルポリオール由来の構成単位及び/又はポリエステルポリオール由来の構成単位を含む、請求項1又は2に記載の包装材。

【請求項5】

印刷層が、顔料及びバインダー樹脂を含み、前記バインダー樹脂の塩素含有率が、5質量%以下である、請求項1又は2に記載の包装材。

【請求項6】

顔料の含有率が、印刷層の全質量中の30質量%以下である、請求項5に記載の包装材。

【請求項7】

塩素含有率が、包装材の全質量中0.4質量%以下である、請求項1又は2に記載の包装材。

【請求項8】

基材、印刷層、接着剤層、及びシーラントをこの順に有し、ポリオレフィン樹脂を80質量%以上含む包装材の製造方法であって、

前記基材上に、I S O 2 5 1 7 8 に規定された算術平均高さS a 値が0.1～1.3 μ m である表面を有する前記印刷層を形成する工程、

前記印刷層の前記表面に、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを含む無溶剤型接着剤を塗布する工程を含み、

前記無溶剤型接着剤の、下記試験条件における剪断応力が、1.5 N 以上である、包装材の製造方法。

(試験条件)

前記無溶剤型接着剤を用いて、厚み25 μ m、コロナ処理面の濡れ張力45～60 m N / m であるポリエチレンテレフタレート基材1の前記コロナ処理面上に塗布量1.9～2.1 g / m²の前記接着剤層を形成し、厚み25 μ m、コロナ処理面の濡れ張力45～60 m N / m であるポリエチレンテレフタレート基材2のコロナ処理面と、貼り合わせ面積が25 mm × 25 mm となるように貼り合わせて試験片とし、前記試験片を20、湿度65%で1時間保持した後、80環境において前記試験片の前記基材1と前記基材2の引張り試験を行い、剪断応力を測定する。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、包装材、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

環境対策及び資源の有効利用の観点から、プラスチック製品のリサイクルに関する様々な検討が行われている。近年、循環型社会の実現に向けて、マテリアルリサイクルに関する要望が特に高まっている。

【0003】

プラスチック製品のなかでもプラスチックフィルムからなる包装材は、用途ごとに異なる要求性能を満たすために、複層構造を有している。一方、複数種の素材を有する包装材は、単一素材への分離や分別が難しく、マテリアルサイクルが困難であるため、近年、例えば特許文献1のような包装材のモノマテリアル化が検討されている。

【0004】

包装材に用いられるラミネート接着剤においては、主に溶剤型と無溶剤型のラミネート方

10

20

30

40

50

式が挙げられるが、法規制の強化及び環境保全又は安全性への配慮から、無溶剤型への切り替えの要望が高まっている。最近では、無溶剤型のラミネートの主だった構成である二層構成のみならず、従来、溶剤型接着剤で行われていた三層以上のラミネート構成への無溶剤接着剤の利用も検討されている。しかしながら、無溶剤型接着剤はハンドリング性、洗浄性、又は外観性能及びポットライフといった観点から、含有する樹脂の分子量が低く設計されており、溶剤型のラミネートと比較し、ラミネート後の凝集力の立ち上がりが遅い傾向にある。

【0005】

そのため、無溶剤型接着剤を塗工する際に抱き込む気泡や、接着剤の成分であるポリイソシアネート化合物が空気中の水分と反応して発生する炭酸ガス等により、外観不良が発生しやすい。他にも、気泡、炭酸ガスに起因したデラミネーションや、貼り合わせたフィルムが剪断方向に滑り、ズレを生じることで発生するテレスコープ（巻き取り時にロールがタケノコ状になること）といった不具合も生じる。印刷層が存在する場合、印刷層への接着剤の浸透や、印刷層表面の凹凸により、これらの不良が更に発生しやすくなる。

10

【0006】

例えば、特許文献2には、引っ張りせん断強度の高い無溶剤型接着剤を使用することで、接着強度、加工外観を改善したことが記載されているが、印刷層を有する基材においてのラミネート外観の改善方法に関する記載はない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0007】

【文献】特開2021-160258号公報

【文献】国際公開第2020/130073号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、ラミネート強度、及びラミネート外観に優れ、かつマテリアルリサイクルに適した包装材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

発明者らは鋭意検討を行った結果、本発明の包装材を用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、基材、印刷層、接着剤層、及びシーラントをこの順に有する包装材であって、

前記包装材は、ポリオレフィン樹脂を80質量%以上含み、

前記印刷層表面の、ISO 25178に規定された算術平均高さSa値が、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、

前記接着剤層が、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを含む無溶剤型接着剤の硬化物である包装材に関する。

40

【0011】

また本発明は、無溶剤型接着剤の、下記試験条件における剪断応力が、 $1.5\ \text{N}$ 以上である、上記の包装材に関する。

(試験条件)

前記無溶剤型接着剤を用いて、厚み $25\ \mu\text{m}$ 、コロナ処理面の濡れ張力 $45\sim 60\ \text{mN/m}$ であるポリエチレンテレフタレート基材1の前記コロナ処理面上に塗布量 $1.9\sim 2.1\ \text{g/m}^2$ の接着剤層を形成し、前記基材1と同様の厚み、濡れ張力を有する基材2のコロナ処理面と、貼り合わせ面積が $25\ \text{mm}\times 25\ \text{mm}$ となるように貼り合わせて試験片とし、前記試験片を 20% 、湿度 65% で1時間保持した後、 80% 環境において前記試験片の前記基材1と基材2の引張り試験を行い、剪断応力を測定する。

50

【 0 0 1 2 】

また本発明は、無溶剤型接着剤の、ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）を40で配合した直後の、JIS K 5600-2-3に準じて測定された40における粘度が、500～4000 mPa・sである、上記の包装材に関する。

【 0 0 1 3 】

また本発明は、無溶剤接着剤を40で配合してから、更に40で20分静置した後の、JIS K 5600-2-3に準じて測定された40における粘度が、6000 mPa・s以下である、上記の包装材に関する。

【 0 0 1 4 】

また本発明は、ポリオール（A）が、ポリエーテルポリオール由来の構成単位及び/又はポリエステルポリオール由来の構成単位を含む、上記の包装材に関する。

10

【 0 0 1 5 】

また本発明は、印刷層が、顔料及びバインダー樹脂を含み、前記バインダー樹脂の塩素含有率が、5質量%以下である、上記の包装材に関する。

【 0 0 1 6 】

また本発明は、顔料の含有率が、印刷層の全質量中の30質量%以下である、上記の包装材に関する。

【 0 0 1 7 】

また本発明は、塩素含有率が、包装材の全質量中0.4質量%以下である、上記の包装材に関する。

20

【 0 0 1 8 】

また本発明は、基材、印刷層、接着剤層、及びシーラントをこの順に有し、ポリオレフィン樹脂を80質量%以上含む包装材の製造方法であって、基材上に、ISO 25178に規定された算術平均高さSa値が2.0 μm以下である表面を有する印刷層を形成する工程、ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを含む無溶剤型接着剤を塗布する工程を含む、包装材の製造方法に関する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明により、ラミネート強度、及びラミネート外観に優れ、かつマテリアルリサイクルに適した包装材の提供が可能となった。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例であり、本発明はその要旨を超えない限りこれらの内容に限定されない。

【 0 0 2 1 】

以下、本発明の包装材について詳細に説明する。

本発明は、基材、印刷層、接着剤層、及びシーラントをこの順に有する包装材であって、前記包装材は、ポリオレフィン樹脂を80質量%以上含み、前記印刷層表面の、ISO 25178に規定された算術平均高さSa値が、2.0 μm以下であり、前記接着剤層が、ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを含む無溶剤型接着剤の硬化物である包装材に関する。

40

包装材が、全質量中80質量%以上のポリオレフィン樹脂を含むことにより、リサイクル適性が高く、良好な成形性を有し、かつ様々な用途に使用可能な成形用材料を得ることができる。

また、上記印刷層表面と上記接着剤層とは隣接していることが好ましい。ISO 25178に規定された算術平均高さSa値が2.0 μm以下の印刷層表面に、ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを含む無溶剤型接着剤の硬化物である接着剤層を形成するこ

50

とで、気泡の発生が抑制され、レベリング性及び各層間の密着性が向上し、優れたラミネート強度、及びラミネート外観を有する包装材を得ることができる。

【0022】

<包装材>

本発明の包装材は、少なくとも、基材、印刷層、接着剤層、及びシーラントがこの順に積層されている構成を備えた包装材である。その構成は、具体的には、以下の構成を例示することができるが、これらに限定されない。以下(1)から(3)の構成表示においては、「/」は各層の境界を意味する。その積層構成は、具体的には、外層側(左側)から順に以下のような積層構成を例示することができる。

(1) 基材 / 印刷層 / 接着剤層 / シーラント

(2) 基材 / 印刷層 / 接着剤層 / 中間基材 / 接着剤層 / シーラント

(3) 基材 / 印刷層 / 接着剤層 / 第1の中間基材 / 接着剤層 / 第2の中間基材 / 接着剤層 / シーラント

【0023】

前記包装材は、ポリオレフィン樹脂を、包装材の全質量中80質量%以上含有する。前記含有量は85%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。包装材が、ポリオレフィン樹脂を上記の範囲で含むことにより、分離工程の簡便性及びリサイクル適性が高く、良好な成形性を有し、かつ様々な用途に使用可能な成形用材料を得ることができる。

また、リサイクル性の観点から、前記基材及びシーラント、並びに必要に応じて用いられる中間基材は、同一の素材(モノマテリアル)であることが好ましい。また、前記基材及びシーラント、並びに必要に応じて用いられる中間基材が、ポリオレフィン樹脂を含むことが好ましい。

さらに、前記基材及びシーラント、並びに必要に応じて用いられる中間基材の全質量中、ポリオレフィン樹脂が70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましい。

また、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂及び/又はポリエチレン系樹脂であることがより好ましく、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂であることが更に好ましく、当該ポリプロピレン系樹脂が、エチレン及び/又はブテンとの共重合体であることが特に好ましい。

【0024】

<包装材の塩素含有率>

包装材に含有されることのあるハロゲン元素によって、ペレット製造時にハロゲンガスや酸性ガスである塩化水素が発生し、設備が損傷する、又は人体の健康が脅かされる恐れがある。そのうえ、ペレット製造時に気泡が発生した場合、製造されたペレットを用いて、成形品を製造する際に、表面に凹凸が発生しやすく、成形品の表面状態が悪化する虞がある。そのため、包装材において、塩素含有率が、包装材の全質量中、0.4質量%以下であることが好ましく、0.2質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることがなお好ましく、0.05質量%以下であることが特に好ましい。包装材の塩素含有率は、後述の塩素含有量の分析手法等と同様の方法により特定可能である。

【0025】

<印刷層>

印刷層は、装飾又は美感の付与;内容物、賞味期限、及び、製造者又は販売者の表示等を目的とした、任意の絵柄、パターン、文字、及び記号等を表示する層とすることができる。印刷層は、絵柄、パターン、文字、及び記号等を有さないベタ印刷層であってもよい。印刷層の形成方法は特に制限されず、後述の通り、顔料及びバインダー樹脂を含む印刷インキを用いて形成されることが好ましい。また、印刷層は、単層構成でも複層構成でもよい。印刷層の厚みは、好ましくは0.1~6 μm であり、より好ましくは0.5~4 μm であり、特に好ましくは1~2.5 μm である。

10

20

30

40

50

【0026】

(算術平均高さSa値)

また、印刷層表面のISO 25178に規定された算術平均高さSa値が、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下の範囲であることで、優れたラミネート強度及びラミネート外観を有した包装材を得ることができる。なお、本発明において印刷層表面とは、印刷層において、印刷が施された基材とは反対側の面を指す。

印刷層表面の算術平均高さSa値は、インキ中の溶剤組成、顔料比率、レベリング剤等の添加剤の選定や、印刷時のインキ粘度、印刷速度、乾燥温度及び印刷機の圧胴の加圧条件等を適切に設定することで上記範囲とすることができる。

上記算術平均高さSa値が $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、気泡が混入しにくく、外観不良やデラミネーションの発生が抑制される。また、算術平均高さSa値が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である場合がより好ましく、その場合、印刷層に対して、接着剤のアンカー効果が発現し、印刷層、接着剤層間の接着強度が向上する。算術平均高さSa値は、より好ましくは $0.3\sim 1.5\ \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$ である。

【0027】

前記印刷層表面の算術平均高さSa値については、白色光干渉式表面性状測定機(AETEK(アメテック)社のタリサーフCCIMP-HS)を用いて測定される。測定・解析方法については、ISO 25178に準じて行われる。

【0028】

(印刷層の塩素含有率)

印刷層の塩素含有率は、印刷層の全質量中、8質量%以下であると、環境安全性に優れ、かつ、遊離塩素が発生し難くなるため好ましい。上記塩素含有率は、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは2質量%以下である。また、1質量%以下又は 0.5 質量%以下である形態も特に好ましい。

印刷層の塩素含有率は、後述の塩素含有量の分析手法等と同様の方法により特定可能である。

【0029】

(顔料)

印刷層は、顔料を含む印刷インキを用いて形成されることが好ましい。包装材を再生プラスチックにする場合の着色による品質劣化を考慮し、印刷層全質量中の着色剤の含有率は、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがなお好ましく、23質量%以下であることが更に好ましい。なお、着色剤は顔料であることが好ましく、当該顔料は、有機顔料、無機顔料、体質顔料のいずれでも使用は可能であるが、無機顔料では酸化チタンを含むもの、体質顔料としては、シリカ、硫酸バリウム、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等が好ましい。有機顔料では、有機化合物、有機金属錯体からなるものの使用が好ましい。顔料は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0030】

(有機顔料)

上記有機顔料としては、以下の例には限定されないが、溶性アゾ系、不溶性アゾ系、アゾ系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アントラキノン系、アンサンロン系、ジアンスラキノニル系、アンスラピリミジン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、フラバンスロン系、ジケトピロロピロール系、イソインドリン系、インダンスロン系、カーボンブラック系等の顔料が挙げられる。

【0031】

有機顔料の色相としては黒色顔料、藍色顔料、緑色顔料、赤色顔料、紫色顔料、黄色顔料、橙色顔料、茶色顔料からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。また更には、黒色顔料、藍色顔料、赤色顔料、黄色顔料、からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。有機顔料として具体的な例をカラーインデックス(Colour Index I

10

20

30

40

50

nternational、略称C.I.)のC.I.ナンバーで示す。

好ましくはC.I.ピグメントレッド57:1、C.I.ピグメントレッド48:1、C.I.ピグメントレッド48:2、C.I.ピグメントレッド48:3、C.I.ピグメントレッド146、C.I.ピグメントレッド242、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントオレンジ38、C.I.ピグメントオレンジ13、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントレッド185、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントレッド178、C.I.ピグメントレッド149、C.I.ピグメントレッド144、C.I.ピグメントレッド166、C.I.ピグメントバイオレット23、C.I.ピグメントバイオレット37、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:1、C.I.ピグメントブルー15:2、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントオレンジ34、C.I.ピグメントオレンジ64、C.I.ピグメントブラック7である。

【0032】

(無機顔料)

無機顔料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、シリカ、アルミニウム粒子、マイカ(雲母)、ブロンズ粉、クロムパーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、群青、紺青、ベンガラ、黄色酸化鉄、鉄黒、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、アルミニウムはリーフィングタイプ又はノンリーフィングタイプがあるが、ノンリーフィングタイプが好ましい。

【0033】

(バインダー樹脂)

印刷層は、バインダー樹脂を含む印刷インキを用いて形成されることが好ましい。バインダー樹脂とは、印刷層における結着樹脂をいい、後述するように、塩素含有率が全バインダー樹脂中に5質量%以下であることが好ましい。3質量%以下又は1質量%以下であることがなお好ましい。

【0034】

バインダー樹脂の例としては、以下に限定されるものではないが、ウレタン樹脂、セルロース系樹脂、ポリアミド樹脂、ロジン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ダンマル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、テルペン樹脂、フェノール変性テルペン樹脂、ケトン樹脂、環化ゴム、ポリビニルアセタール樹脂、石油樹脂、及びこれらの変性樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができるが、上記の中でも、実質的に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂を含有しないことが好ましく、ウレタン樹脂を含有することがより好ましい。

【0035】

また、上記バインダー樹脂は有機溶剤に可溶性熱可塑性樹脂であることが好ましい。バインダー樹脂はガラス転移温度が-60以上40未満である樹脂と、ガラス転移温度が40以上200以下である樹脂とを併用することが好ましい。更に好ましくは、ガラス転移温度が-50以上0以下である樹脂と、ガラス転移温度が50以上190以下である樹脂とを併用することである。なお、本明細書においてガラス転移温度とは、示差走査熱量計(DSC)における測定値である。上記、ガラス転移温度が-60以上40未満である樹脂としては主にウレタン樹脂が挙げられる。上記、ガラス転移温度が40以上200である樹脂としてはポリビニルアセタール樹脂、セルロースエステル樹脂、ロジン樹脂等が挙げられ、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。

【0036】

印刷層は、その全質量中、ウレタン樹脂その他のガラス転移温度が-60以上40未満である樹脂を30~80質量%含むことが好ましく、40~70質量%含むことがなお

10

20

30

40

50

好ましく、50～60質量%含むことが更に好ましい。また、ポリビニルアセタール樹脂その他のガラス転移温度が40以上200以下である樹脂を1～40質量%含むことが好ましく、5～30質量%含むことがなお好ましく、10～20質量%含むことが更に好ましい。

【0037】

(ウレタン樹脂)

バインダー樹脂は、ウレタン樹脂を含むことが好ましい。

ウレタン樹脂は特に制限はなく、公知の方法により適宜製造される。ポリオールとポリイソシアネートからなるウレタン樹脂や、ポリオールとポリイソシアネートからなる末端イソシアネートのウレタンプレポリマーと、ポリアミンとを反応させることにより得られるウレタン樹脂等が好ましい。製造方法としては例えば、特開2013-256551号公報に記載の方法等が挙げられる。

10

【0038】

(樹脂L)

バインダー樹脂がウレタン樹脂を含む場合、バインダー樹脂はさらに、ウレタン樹脂以外の樹脂(樹脂Lという)を含むことが好ましい。樹脂Lとして好ましくは、環構造を有する樹脂であり、より好ましくは、アセタール環構造、芳香族環構造、脂環族環構造及びピラノース環構造からなる群より選ばれる少なくとも一種の環構造を有する樹脂であり、さらに好ましくは、アセタール環構造を有する樹脂である。これらの環構造は二重結合を有していてもよいし、アルキル基又はその他の置換基を有していてもよい。

20

【0039】

樹脂Lは、環構造を有する構成単位を、樹脂Lの質量を基準として好ましくは40～95質量%の範囲で含み、より好ましくは50～90質量%の範囲で含む。

樹脂Lが、環構造を有する構成単位を上記範囲で含むと、印刷インキにおける顔料分散が促進される。また、包装材のラミネート強度に優れ、経時劣化を抑制することができる。さらに、耐ブロッキング性に優れるものとなる。

【0040】

本明細書において、環構造を有する単量体の質量には、メチル基やニトロ基のような環構造に置換もしくは隣接した基も含む。例えば、樹脂Lがスチレン-アクリル樹脂であり、

-メチルスチレン由来の構成単位が50質量%、アクリルモノマーとしてブチルメタクリレート由来の構成単位が50質量%である場合、環構造の含有率は50質量%である。

30

【0041】

環構造を有する構成単位の含有率は、以下の式により算出してもよい。

式：環構造を有する構成単位の含有率(質量%)

= 環構造を有する単量体の質量 × 100 / 樹脂Lを構成する全単量体の合計質量

【0042】

環構造を有する樹脂としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂、セルロースエステル樹脂、ロジン樹脂、ポリスチレン樹脂、環構造を有するポリエステル樹脂、環構造を有するアクリル樹脂、及びこれらの共重合樹脂が挙げられ、より好ましくは、ポリビニルアセタール樹脂、セルロースエステル樹脂、及びロジン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種を含有するものである。更に好ましくは、ポリビニルアセタール樹脂を含有するものである。

40

【0043】

(ポリビニルアセタール樹脂)

ポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコールをブチルアルデヒド及び/又はホルムアルデヒド等のアルデヒドと反応させてアセタール環化したものであり、ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及びアセタール環基を含むことが好ましい。ポリビニルアセタール樹脂は、アセタール環を60～90質量%、ビニルアルコール単位を5～30質量%、酢酸ビニル単位を0.5～10質量%含むことが好ましく、より好ましくは、アセタール環としてブチラール環を有するポリビニルブチラール樹脂である。

50

ポリビニルアセタール樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10,000~100,000、より好ましくは10,000~80,000である。ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移点は、好ましくは50~80 であり、より好ましくは60~75 である。

【0044】

(セルロースエステル樹脂)

セルロースエステル樹脂として好ましくは、セルロースアセテートアルキネート樹脂であり、例えば、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートが好適に用いられる。

セルロースエステル樹脂は、アルキル基を有するものが好ましい。上記アルキル基は、好ましくは炭素数10以下のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が好適に用いられる。アルキル基は置換基を有していてもよい。

セルロースエステル樹脂の重量平均分子量は、好ましくは5,000~200,000であり、より好ましくは10,000~10,000であり、さらに好ましくは15,000~80,000である。セルロースエステル樹脂のガラス転移点は、好ましくは120~180 であり、より好ましくは130~170 である。

ウレタン樹脂とセルロースエステル樹脂とを併用することで、印刷適性、耐ブロッキング性等が向上する。

【0045】

(ロジン樹脂)

ロジン樹脂とは、ロジン酸(例えば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマール酸、イソピマール酸、デヒドロアビエチン酸)由来の構成単位を主成分として有するものをいう。ここで主成分とは50質量%以上であることを指す。ロジン酸又はロジン樹脂は水素化されていてもよい。

ロジン樹脂として好ましくは、ロジン変性フェノール樹脂、ロジンエステル樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、及び重合ロジン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種である。ロジン樹脂の酸価は、好ましくは350mg KOH/g以下であり、より好ましくは250mg KOH/g以下であり、さらに好ましくは150mg KOH/g以下である。

一実施形態として、酸価は100mg KOH/g以下が好ましく、50mg KOH/g以下であることがより好ましい。

ロジン樹脂の軟化点は、好ましくは60~180 であり、より好ましくは70~150 である。本明細書において、軟化点とは、環球法による測定値であり、JIS K 2207に準拠して測定することができる。

【0046】

(ロジンエステル)

ロジン樹脂としては、分子量が1,000以下の低分子ポリオールとロジン酸とのエステル縮合樹脂であるロジンエステルが好ましい。低分子ポリオールは、好ましくは、1分子中の水酸基数が2~4(以下、2~4官能と略記する場合がある)であり、分子量が50~500である。このような低分子ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,10-デカンジオール等の2官能低分子ポリオール;グリセリン、トリメチロールプロパン等の3官能低分子ポリオール;エリスリトール、ペンタエリスリトール等の4官能低分子ポリオール;が好適に用いられる。中でも、3官能及び/又は4官能の低分子ポリオールが好ましい。

ロジンエステルの重量平均分子量は、好ましくは500~2,000であり、より好ましくは500~1,500である。

【0047】

(アクリル樹脂)

アクリル樹脂は、プラスチック基材との親和性が高く、バインダー樹脂として用いることにより、基材との密着性の高いインキが得られる。

本明細書において、「アクリル樹脂」とは、アクリルモノマーを構成単位に有する重合体

10

20

30

40

50

を意味する。また、「アクリルモノマー」とは、アクリル基又はメタクリロイル基を有するモノマーを意味し、「メタクリル及びアクリル」を総称して「(メタ)アクリル」と略記することがある。また、「メタクリレート及びアクリレート」を総称して「(メタ)アクリレート」と略記することがある。

以下、アクリル樹脂を構成するアクリルモノマーについて列記するが、特に制限されるものではない。尚、アクリルモノマーは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。例えば、アルキル(メタ)アクリレートとして、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシルや、芳香環含有アクリルモノマーとして、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

アクリル樹脂のガラス転移温度(Tg)は40~100の範囲であり、40~90であることが好ましく、40~80であることがより好ましい。

アクリル樹脂の重量平均分子量(Mw)は、20,000~300,000であることが好ましい。

【0048】

[バインダー樹脂の塩素含有率]

バインダー樹脂の塩素含有率は、5質量%以下であることが好ましく、0である場合を含む。上記塩素含有率は、より好ましくは4質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは2質量%以下である。また、1質量%以下又は0.5質量%以下である形態も特に好ましい。上記塩素含有率は、バインダー樹脂の質量を基準とした場合の塩素原子の含有率(質量%)である。

塩素含有率が5質量%以下であると、環境安全性に優れ、かつ、遊離塩素が発生し難くなる。

【0049】

上記塩素含有率は、イオンクロマトグラフィー(IC)や、ICP質量分析装置(ICP-MS)等公知の方法を用いて測定することができる。測定機器としては、例えば、ICでは島津製作所製LC-20ADsp、ICP-MSではAgilent Technologies製Agilent 7700xが挙げられる。また、印刷層の塩素含有率は、印刷層を構成する各原料の塩素含有率から、以下の式により簡易的に算出することができる。その他各層及び包装材全体においても同様である。

式：バインダー樹脂固形分総質量中の塩素含有率(%) = バインダー樹脂固形分総質量中の塩素の質量 / バインダー樹脂の固形分総質量(%)

式：印刷層固形分総質量中の塩素含有率(%) = 印刷層固形分総質量中の塩素の質量 / 印刷層の固形分総質量(%)

【0050】

本発明において塩素含有率は、JIS K 0127(2013)に準拠して測定される。この測定方法では、燃焼法にて前処理を行ったサンプルをイオンクロマトグラフ法で定量する。

【0051】

(バインダー樹脂の硝化度)

バインダー樹脂は、硝化度が1質量%以下であることが好ましく、0である場合を含む。硝化度が1質量%以下であることで、NO_xガス発生を抑制でき、より安全性の高いリ

サイクル材料を提供することができる。

なお、硝化度とは、硝酸エステルのエステル化の度合いを窒素含有量（質量％）で表したものであり、例えば、市販のニトロセルロースは通常10～12質量％である。

バインダー樹脂の硝化度は、より好ましくは0.6質量％以下であり、更に好ましくは0.4質量％以下であり、特に好ましくは0.2質量％以下である。

なお、バインダー樹脂がウレタン樹脂を含む場合、ウレタン樹脂の硝化度としては、0.3質量％以下であることが好ましく、0.2質量％以下であることがなお好ましく、0.1質量％以下であることが更に好ましい。

【0052】

< 接着剤層 >

本発明における接着剤層は、無溶剤型接着剤の硬化物である。なお、以下、無溶剤型接着剤を単に「接着剤」ということがあるが同義である。

無溶剤型接着剤は、ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを含み、下記試験条件での剪断応力が、1.5N以上であることが好ましく、より好ましくは2.0N以上、更に好ましくは2.5N以上である。また、好ましくは10.0N以下であり、より好ましくは7.5N以下、さらに好ましくは5.0N以下である。

（試験条件）

厚み25 μ m、コロナ処理面の濡れ張力45～60mN/mであるポリエチレンテレフタレート基材1の前記コロナ処理面上に塗布量1.9～2.1g/m²の接着剤層を形成し、前記基材1と同様の厚み、濡れ張力を有する基材2のコロナ処理面と、貼り合わせ面積が25mm×25mmとなるように貼り合わせて試験片とし、前記試験片を20、湿度65％で1時間保持した後、80環境において前記試験片の前記基材1と基材2の引張り試験を行い、剪断応力を測定する。

なお、本発明では、上記剪断応力の測定は5回を行い、その平均値を用いる。また、剪断応力測定装置としては、一般的な引張試験機を用いることができる。

【0053】

より詳細には、剪断応力とは、接着剤樹脂を挟むように配置されたフィルムを面平行方向に滑らせる剪断変形において発生する応力のことであり、ラミネート工程においてはフィルム進行方向（面平行方向）に対して発生する。

より具体的には、ラミネート装置が具備するインプレッションロール、コーティングロール、ニップロール、タッチロールのいずれかをラミネート包装材が通る際、上記剪断力によりフィルム同士のずれを発生させ、気泡やデラミネーション等の不具合が生じる。包装材中にデラミネーション部、気泡部等の空隙箇所が多く存在する場合、マテリアルリサイクルの包装材の洗浄工程において、包装材が水分を含有しやすくなる。包装材中の含水率が高くなると、再生ペレットを製造する際の発泡の原因となり、その後の成形品の表面に凹凸が発生する恐れがある。

上記剪断応力が1.5N以上であることにより、ラミネートに用いられる基材同士の滑り及びズレが抑制され、ラミネート直後の形態を維持することができ、上記無溶剤型接着剤を用いてラミネートした際に、気泡の混入、及びテレスコープ等の発生を抑制することができる。

【0054】

以下に、本発明の無溶剤型接着剤を構成する成分について詳細に説明する。

【0055】

（ポリオール（A））

無溶剤型接着剤を構成するポリオール（A）は、水酸基を2つ以上有する化合物であればよく、公知のポリオールから選択することができる。ポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、シリコンポリオール、ヒマシ油系ポリオール、フッ素系ポリオールが好適に挙げられる。これらのポリオールは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

20

30

40

50

ポリオール（A）は、基材へのレベリング性、接着性能、及び後述の粘度観点から、好ましくはポリエーテルポリオール及び/又はポリエステルポリオールを含み、より好ましくはポリエーテルポリオールを含む。

【0056】

（ポリエーテルポリオール）

ポリエーテルポリオールは、水酸基とエーテル結合とを分子内に各々2つ以上有する化合物であればよく、2官能ポリエーテルポリオール、3官能ポリエーテルポリオールのいずれであってもよい。これらのポリエーテルポリオールは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

2官能のポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコールのようなポリアルキレングリコール；ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールブロック共重合体；プロピレンオキシド・エチレンオキシドランダムポリエーテル；が挙げられる。

10

また、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、シュクロース等の低分子量ポリオール開始剤に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のオキシラン化合物を付加重合した付加重合体をポリエーテルポリオールとして用いてもよい。

該付加重合体としては、例えば、プロピレングリコールプロピレンオキシド付加体、グリセリンプロピレンオキシド付加体、ソルビトール系プロピレンオキシド付加体、シュクロース系プロピレンオキシド付加体が挙げられる。

20

【0057】

3官能以上のポリエーテルポリオールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールのような脂肪族ポリオール；前記脂肪族ポリオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルのような種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られる変性ポリエーテルポリオール；前記脂肪族ポリオールと、 ϵ -カプロラク톤のような種々のラクトン類との重縮合反応によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール；が挙げられる。

30

【0058】

（ポリエステルポリオール）

ポリエステルポリオールとしては、例えば、カルボキシ基成分と水酸基成分とを反応させて得られるポリエステルポリオール；ポリカプロラクトン、ポリバレロラクトン、ポリ（ ϵ -メチル- ϵ -バレロラクトン）等のラクトン類を開環重合して得られるポリエステルポリオール；が挙げられる。

上記カルボキシ基成分として好ましくは、両末端に1級水酸基を有する多価カルボン酸であり、例えば、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、無水マレイン酸、フマル酸のような非環状脂肪族ジカルボン酸；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のような脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ナフタル酸、ピフェニルジカルボン酸、1,2-ビス（フェノキシ）エタン-p, p'-ジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸；これら脂肪族又は芳香族ジカルボン酸の無水物又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、ダイマー酸等の多塩基酸類；が挙げられる。

40

中でも反応性の観点から、前記カルボキシ基成分として好ましくは、非環状脂肪族ジカルボン酸を含むものであり、より好ましくはアジピン酸を含むものである。

【0059】

上記水酸基成分として好ましくは、両末端に1級水酸基を有する多価アルコールであり

50

、当該多価アルコールとしては、ジオールや3官能以上のポリオールが挙げられる。

前記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3,3'-ジメチロールヘプタン、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘサンのような脂肪族ジオール；ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリオキシエチレングリコールのようなエーテルグリコール；前記脂肪族ジオールと、エチレンオキシド、テトラヒドロフランのような種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られる変性ポリエーテルジオール；前記脂肪族ジオールと、ラクタノイド、 ϵ -カプロラク톤のような種々のラクトン類との重縮合反応によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール；ビスフェノールA、ビスフェノールFのようなビスフェノールにエチレンオキサイド等を付加して得られるビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物；が挙げられる。

【0060】

前記3官能以上のポリオールとしては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールのような脂肪族ポリオール；前記脂肪族ポリオールと、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルのような種々の環状エーテル結合含有化合物との開環重合によって得られる変性ポリエーテルポリオール；前記脂肪族ポリオールと、 ϵ -カプロラク톤のような種々のラクトン類との重縮合反応によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール；が挙げられる。

中でも反応性の観点から、前記多価アルコールとして好ましくは、脂肪族ジオールを含むものであり、より好ましくはジエチレングリコールを含むものである。

【0061】

これらポリエステルポリオールを構成するカルボキシ基成分及び水酸基成分は、各々1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0062】

以下、ポリオール(A)の好ましい実施形態を更に記載する。

【0063】

ポリオール(A)は、ポリオール中の水酸基の一部が酸変性された酸変性物であってもよく、ポリオール中の水酸基の一部に酸無水物を反応させてカルボキシ基を導入したものであってもよく、当該酸無水物としては、例えば、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、無水トリメリット酸、トリメリット酸エステル無水物が挙げられる。トリメリット酸エステル無水物としては、例えば、炭素数2~30のアルキレングリコール又はアルカントリオールを無水トリメリット酸でエステル化反応させてなるエステル化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等が挙げられる。

【0064】

また、ポリオール(A)は、ポリオール中の水酸基の一部にイソシアネート化合物を反応させてウレタン結合を導入したウレタンポリオールであってもよい。当該イソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタ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、水添化ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

【0065】

上記ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールを、上記ポリイソシアネートで変性してウレタンポリオールとする場合の、イソシアネート基のモル数と水酸基のモル数とのモル当量比(NCOモル数/OHモル数)は、好ましくは0.20~0.40であり、より好ましくは0.30~0.35である。モル当量比が0.20以上であると、より分子量の大きい高分子が得られ、接着剤の接着強度が向上するため好ましい。モル当量

10

20

30

40

50

比が0.40以下であると、接着剤のポットライフが向上するため好ましい。

【0066】

本発明におけるポリオール(A)として、より好ましくは、ポリエーテルポリオールをポリイソシアネートで変性してなるポリエーテル系ウレタンポリオールである。ポリエーテル系ウレタンポリオールを用いると、接着剤中の柔軟性と架橋密度とが程よく含まれて接着強度が向上し、かつ良好な塗工適性を与えるため好ましい。

【0067】

ポリオール(A)の数平均分子量は、好ましくは300~3,000、より好ましくは500~2,000である。数平均分子量が300以上であると、接着剤中の高分子の強靱性が増加して接着強度が向上するため好ましい。数平均分子量が3,000以下であると、樹脂の相溶性が向上するため好ましい。

10

なお、本明細書における数平均分子量及び重量平均分子量は、昭和電工社製GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、溶媒としてテトロヒドロフランを用いて、標準ポリスチレン換算した値である。

【0068】

ポリオール(A)の水酸基価は、好ましくは100~200、より好ましくは120~180である。水酸基価が100以上であると良好な架橋密度を与えて接着強度が向上するため好ましい。水酸基価が200以下であると、塗工適性が向上するため好ましい。

【0069】

上記ポリエーテル系ウレタンポリオールを合成するにあたり、3官能のポリオール原料を用いることが好ましく、その場合にポリオール原料全量に対して含まれる3官能のポリオール原料の含有率は、好ましくは4.0質量%以上、12.0質量%以下、より好ましくは5.0質量%以上、10.0質量%以下、さらに好ましくは5.0質量%以上、8.5質量%以下である。4.0質量%以上であると効率的に架橋が形成され、剪断応力が向上し、気泡混入とテレスコープを抑制できるため好ましい。12.0質量%以下であると柔軟性が向上し、接着強度が向上するため好ましい。

20

【0070】

(ポリイソシアネート(B))

無溶剤型接着剤を構成するポリイソシアネート(B)は、特に制限されないが、好ましくは、ウレタン結合を有するものであり、より好ましくは、ポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオールと、ポリイソシアネートとの反応生成物であるポリエステルウレタン系ポリイソシアネート及び/又はポリエーテルウレタン系ポリイソシアネートであることが好ましい。さらに好ましくは、ポリエーテルウレタン系ポリイソシアネートを含むものである。ポリエーテルウレタン系ポリイソシアネートを含むことで、接着剤中の柔軟性と架橋密度とを両立し、剪断応力と接着強度が向上し、更に後述の粘度を好適なものとすることができる。

30

【0071】

(ポリエステルポリオール)

上記ポリエステルポリオールとしては、水酸基とエステル結合とを分子内に各々2つ以上有する化合物であればよく、前述の(ポリオール(A))における(ポリエステルポリオール)の項で記載したものを好適に援用することができる。

40

【0072】

(ポリエーテルポリオール)

上記ポリエーテルポリオールとしては、水酸基とエーテル結合とを分子内に各々2つ以上有する化合物であればよく、前述の(ポリオール(A))における(ポリエーテルポリオール)の項で記載したものを好適に援用することができる。ポリエーテルポリオールを用いると、接着剤の塗膜が柔軟になり接着強度が向上するため好ましい。

中でも塗膜柔軟性と樹脂相溶性との観点から、ポリエーテルポリオールとして好ましくは、分子量400~2,000のポリエーテルポリオールである。分子量が400以上であると、接着剤における高分子鎖の柔軟性が増すため好ましい。分子量が2,000以下

50

であると、イソシアネート成分との相溶性が向上し、ウレタン化反応が容易に進行するため好ましい。

【0073】

ポリイソシアネート(B)がポリエーテルウレタン系ポリイソシアネートを含む場合、ポリエーテルポリオールと後述するポリイソシアネートとを反応させてポリエーテルウレタン系ポリイソシアネートを得る際の、イソシアネート基のモル数と水酸基のモル数との比(NCOモル数/OHモル数)は、好ましくは3.0以上、4.0未満であり、好ましくは3.3以上、3.6未満である。モル当量比が3.0以上であると、架橋速度が良くなるため好ましい。モル当量比が4.0未満であると、より分子量の高いポリエーテルウレタン系ポリイソシアネートが得られ、接着剤の剪断応力及び接着強度が向上するため好ましい。

10

【0074】

ポリイソシアネート(B)に用いられるイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族イソシアネート、芳香脂肪族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネート、及びこれらの変性体が挙げられる。これらのイソシアネート化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0075】

芳香族イソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネート；ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等の芳香族イソシアネート；が挙げられる。

20

芳香脂肪族イソシアネートとしては、1,3-又は1,4-キシリレンジイソシアネート若しくはその混合物、 α , α' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-又は1,4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン若しくはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート；が挙げられる。

脂肪族イソシアネートとしては、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；が挙げられる。

30

脂環式イソシアネートとしては、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；が挙げられる。

【0076】

イソシアネート化合物の変性体としては、例えば、アロファネート型変性体、イソシアヌレート型変性体、ビウレット型変性体、アダクト型変性体のほか、上記イソシアネート化合物とポリオールとをイソシアネート基過剰の条件下に反応させてなるイソシアネート基とウレタン結合とを有する反応生成物が挙げられる。

40

上記イソシアネート化合物の変性体を形成するポリオールとしては、特に制限されず、公知のポリオールから選択することができ、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエステルウレタンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルウレタンポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、シリコーンポリオール、ヒマシ油系ポリオール、フッ素系ポリオールが挙げられる。

【0077】

これらのイソシアネート化合物は、接着剤の剪断応力及び基材密着性向上の観点から、

50

好ましくは芳香族イソシアネートである。より好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネートを含むものである。ジフェニルメタンジイソシアネートは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネートのいずれであってもよい。

すなわち、ポリイソシアネート(B)は、好ましくは、ポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオールと、芳香族イソシアネートとの反応生成物であるポリエステルポリウレタンポリイソシアネート及び/又はポリエーテルウレタン系ポリイソシアネートを含むものである。

【0078】

ポリイソシアネート(B)のイソシアネート基含有率は、好ましくは10.0~12.0、より好ましくは10.5~11.5の範囲である。ポリイソシアネート(B)のイソシアネート基含有率が上記範囲であると、程よい架橋密度を形成して接着強度が向上するため好ましい。

10

【0079】

無溶剤型接着剤において、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)との配合割合は、後述の粘度を好適なものとする等の観点から、前記ポリイソシアネート(B)が有する全イソシアネート基と、前記ポリオール(A)が有する全水酸基との反応当量比[NC/OH]が1.0~2.0の範囲となる割合が好ましく、より好ましくは1.0~1.5の範囲である。また、ポリオール(A)の配合量は、接着性能の観点から、全ポリイソシアネートに対して、好ましくは30~100質量%であり、より好ましくは40~70質量%である。

20

【0080】

(粘度)

一実施形態において、無溶剤型接着剤は、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)との配合直後(例えば配合後1分以内)に、20~120においてJISK5600-2-3に準じて測定した粘度が100~10,000mPa・sであることが好ましく、より好ましくは300~5,000mPa・sである。上記粘度が100mPa・s以上であると、接着剤の初期凝集力に優れるため好ましい。上記粘度が10,000mPa・s以下であると、塗工適性に優れるため好ましい。

さらに、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)を40で配合した直後の、JISK5600-2-3に準じて測定した40での粘度が、500~4000mPa・sであることが好ましく、1000~3000mPa・sであることがより好ましい。

30

【0081】

また、一実施形態において、無溶剤型接着剤は、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを40で配合してから、更に40で20分静置した後の、JISK5600-2-3に準じて測定した40における粘度が、6000mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは5,000mPa・s以下である。さらに好ましくは4,000mPa・s以下であり、特に好ましくは3,500mPa・s以下である。

上記、40のJISK5600-2-3に準じて測定した粘度(ICI粘度)が6,000mPa・s以下であると、接着剤の過度な増粘が無いまま長時間使用可能であり、塗工適性が向上するため好ましい。

40

【0082】

(その他成分)

無溶剤型接着剤は、接着剤又は包装体に要求される各種物性を満たすために、上記以外のその他成分を含有してもよい。これらのその他成分は、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)のいずれに配合してもよいし、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを配合する際に添加してもよい。これらのその他成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その他成分として例えば、反応促進剤、レベリング剤、消泡剤、シランカップリング剤、リン酸又はリン酸誘導體、シリカ、アルミナ、マイカ、タルク、アルミニウムフレーク、ガラスフレーク等の無機充填剤、層状無機化

50

合物、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、加水分解防止剤等）、防錆剤、増粘剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、着色剤、フィラー、結晶核剤、硬化反応を調整するための触媒が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

（シランカップリング剤）

無溶剤型接着剤は、無機蒸着層や金属箔等の金属系素材に対する接着強度を向上させる観点から、シランカップリング剤を含有することができる。シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基を有するトリアルコキシシラン；3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するトリアルコキシシラン；3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のグリシジル基を有するトリアルコキシシラン；が挙げられる。

10

シランカップリング剤の含有量は、ポリオール（A）の質量を基準として、好ましくは0.1～5質量%であり、より好ましくは0.2～3質量%である。シランカップリング剤の含有量を上記範囲とすることで、無機蒸着層や金属箔等の金属系素材に対する接着強度を向上することができる。

【 0 0 8 4 】

（リン酸又はリン酸誘導体）

無溶剤型接着剤は、無機蒸着層や金属箔等の金属系素材に対する接着強度を向上させる観点から、リン酸又はリン酸誘導体を含有することができる。

20

前記リン酸としては、遊離の酸素酸を少なくとも1個有しているものであればよく、例えば、次亜リン酸、亜リン酸、オルトリン酸、次リン酸のようなリン酸類；メタリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、ウルトラリン酸のような縮合リン酸類；が挙げられる。また、リン酸の誘導体としては、例えば、上述のリン酸を遊離の酸素酸を少なくとも1個残した状態でアルコール類と部分的にエステル化したものが挙げられる。該アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセリンのような脂肪族アルコール；フェノール、キシレノール、ヒドロキノン、カテコール、フロログリシノールのような芳香族アルコール；が挙げられる。

リン酸又はその誘導体の含有量は、ポリオール（A）の質量を基準として、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.05～5質量%、特に好ましくは0.05～1質量%である。

30

【 0 0 8 5 】

< 基材 >

基材は、包装材料に用いるために、フィルム又はシート状の形態が好ましい。また、基材は、ポリオレフィン樹脂を含むことが好ましい。

さらに、前記基材の全質量中、ポリオレフィン樹脂が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く、70質量%以上であることがなお好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。また、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂及び/又はポリエチレン系樹脂であることがより好ましく、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂であることが更に好ましく、当該ポリプロピレン系樹脂が、エチレン及び/又はブテンとの共重合体であることが特に好ましい。

40

【 0 0 8 6 】

ポリオレフィン樹脂を含む基材としては、単純にポリオレフィン樹脂からなる基材同士が積層されていてもよいし、接着等を介してポリオレフィン樹脂からなる基材とは異なる基材が積層されていてもよい。「ポリオレフィン樹脂からなる基材とは異なる基材」は、ポリオレフィン樹脂からなる基材と異なる性質を有するフィルムが挙げられ、種類を問わない。また、積層された基材である場合は接着層を含む形態であってもよい。上記基材を積層させる方法は特に限定されず、共押出製法、熱融着、接着層を介した圧着等、従来公知

50

の方法が挙げられる。

【0087】

上記、ポリオレフィン樹脂からなる基材は、エステル系基材と比較して、アルカリ性水溶液や、成形過程時の熱に対する耐性が高く、熱分解や加水分解等が起きにくいいため、リサイクル時に、分子量を高く維持することができる。更に、リサイクル後の回収の容易さの観点から、当該ポリオレフィン基材として例えば、二軸延伸ポリプロピレン（OPP）、無延伸ポリプロピレン（CPP）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）等のポリエチレン、酸変性ポリエチレン、酸変性ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、及びこれらを積層したフィルム等が好適に挙げられる。基材の厚みは特に限定されず、包装容器への加工性を考慮すると、好ましくは5 μm以上150 μm以下であり、より好ましくは10 μm以上70 μm以下である。また、中でもヒートシール性を有するフィルムは好適に用いられ、CPPやヒートシーラブルOPP等がそれに該当する。

10

【0088】

基材は、ガスバリア基材、例えば、アルミニウム、シリカ、アルミナ等の無機蒸着層を有するプラスチック基材；エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール等の有機層を有するプラスチック基材等である形態も好ましい。

【0089】

基材は、帯電防止剤、防曇剤、紫外線防止剤等の添加剤を含む（塗工又は混練）形態や、易接着性コート層（例えばポリビニルアルコール及びその誘導体を含む層）を有する形態、基材の表面をコロナ処理又は低温プラズマ処理した形態等が好ましい。上記の添加や加工は、印刷インキや、その他コーティング剤の濡れ性を向上させる目的や、フィルムに特定の機能性を持たせる目的でも施され、例えば、湿気による包材の曇りを防止することで内容物の視認性に優れた包材を提供するのにも好適に用いられる。

20

【0090】

<中間基材>

本発明の包装材は、さらに中間基材を有していてもよく中間基材は、ポリオレフィン樹脂を含むことが好ましい。

さらに、前記中間基材の全質量中、ポリオレフィン樹脂が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く、70質量%以上であることがなお好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

30

また、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂及び/又はポリエチレン系樹脂であることがより好ましく、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂であることが更に好ましく、当該ポリプロピレン系樹脂が、エチレン及び/又はブテンとの共重合体であることが特に好ましい。

中間基材としては例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられ、ガスバリア基材、例えば、アルミニウム、シリカ、アルミナ等の無機蒸着層を有するプラスチック基材や、有機、無機成分を混合した層を有するプラスチック基材である形態が好ましい。

40

【0091】

<シーラント>

シーラントは、内層側の面が被包装物と直接接触し、被包装物を保護する役割を担う。積層体を袋状とするためにシーラントは最内層がヒートシール性を有していることが好ましい。

シーラントは、ポリオレフィン樹脂を含むことが好ましい。

さらに、前記シーラントの全質量中、ポリオレフィン樹脂が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く、70質量%以上であることがなお

50

好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

また、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂及び/又はポリエチレン系樹脂であることがより好ましく、上記ポリオレフィン樹脂が、ポリプロピレン系樹脂であることが更に好ましく、当該ポリプロピレン系樹脂が、エチレン及び/又はブテンとの共重合体であることが特に好ましい。

シーラントを構成する材料としては、例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂等が挙げられ、これらのうちの1種又は2種以上の樹脂を用いることができる。シーラントは、単層で構成されても、2層以上の多層で構成されてもよい。なお、シーラントは、ヒートシールの際の収縮を抑制するために、上記した樹脂からなる無延伸のフィルムであることが好ましい。

【0092】

シーラントの厚みは、特に限定されるものではなく、積層体の用途及び被包装物の種類や性質等に応じて適宜設定されるが、通常、10~200 μm であることが好ましい。また、パウチ(特にレトルトパウチ)の場合、シーラントの厚みは、20~150 μm 、さらには25~130 μm であることが好ましい。

【0093】

シーラントは、例えば、アルミニウム、シリカ、及びアルミナ等の無機蒸着層、若しくはエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール等の有機層を有するシーラントであってもよい。顔料等の混練された乳白基材や、共押出による複合基材であってもよい。

【0094】

(包装材の製造方法)

本発明の包装材の製造方法は、基材、印刷層、接着剤層、及びシーラントをこの順に有し、ポリオレフィン樹脂を80質量%以上含む包装材の製造方法であって、基材上に、ISO 25178に規定された算術平均高さSa値が2.0 μm 以下である表面を有する印刷層を形成する工程、ポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを含む無溶剤型接着剤を塗布する工程を含む。上記接着剤層は当該印刷層上に塗布してラミネートされる場合もあれば、シーラントに塗布されてラミネートされる場合もある。好適な態様としては、例えば、接着剤を上記印刷層上に塗布形成して、その後シーラントを貼り合わせる態様である。なお、包装材が、更に中間基材層を有する場合には、印刷層と当該中間基材層を一旦接着剤により貼り合わせておき、更に中間基材層とシーラントを貼り合わせる工程を含む態様が好ましい。なお、構成としては任意であり特段限定されない。

【0095】

このようにして得られた包装材は、所定のサイズにカットされて、シーラント同士を互いに合わせた形で縁部分をヒートシールされて袋状にされることもできる。ヒートシールの温度としては50~250であることが好ましく、80~180であることがなお好ましい。ヒートシール圧力としては1~5 kg/cm^2 等の条件であればよい。1枚の包装材を折り曲げて縁をヒートシールしてもよいし、2枚以上の包装材をヒートシールしてもよい。また、包装材からなる袋は、中身を包装した後、すべての開口部をヒートシールしたものであってもよい。

【実施例】

【0096】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、本発明における部及び%は、特に注釈の無い場合、質量部及び質量%を表す。

【0097】

(水酸基価)

水酸基価は、試料 1 g をアセチル化させたとき、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要とする水酸化カリウムの mg 数であり、J I S K 0 0 7 0 に記載された方法で測定した。

【 0 0 9 8 】

(酸 価)

酸価は、試料 1 g 中に含有する遊離脂肪酸、樹脂酸等を中和するのに必要とする水酸化カリウムの mg 数であり、J I S K 0 0 7 0 に記載された方法で測定した。

【 0 0 9 9 】

(アミン 価)

アミン価は、試料 1 g 中に含有するアミノ基を中和するのに必要とする塩酸の当量と同量の水酸化カリウムの mg 数であり、J I S K 0 0 7 0 に準拠して測定した。

10

即ち、試料を 0.5 ~ 2 g 精秤した (試料固形分 : S g) 。精秤した試料にメタノール / メチルエチルケトン = 6 0 / 4 0 (質量比) の混合溶液 5 0 m L を加え溶解させた。得られた溶液に指示薬としてプロモフェノールブルーを加え、得られた溶液を 0.2 m o l / L エタノール性塩酸溶液 (力価 : f) で滴定を行なった。溶液の色が緑から黄に変化した点を終点とし、この時の滴定量 (A m L) を用い、下記式によりアミン価を求めた。

(式) アミン価 = (A × f × 0.2 × 56.108) / S [m g K O H / g]

【 0 1 0 0 】

(重量平均分子量、数平均分子量)

重量平均分子量、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 装置 (東ソー株式会社製 H L C - 8 2 2 0) を用いて分子量分布を測定し、ポリスチレンを標準物質に用いた換算分子量として求めた。下記に測定条件を示す。

20

カラム : 下記カラムを直列に連結して使用した。

東ソー株式会社製 T S K g e l S u p e r A W 2 5 0 0

東ソー株式会社製 T S K g e l S u p e r A W 3 0 0 0

東ソー株式会社製 T S K g e l S u p e r A W 4 0 0 0

東ソー株式会社製 T S K g e l g u a r d c o l u m n S u p e r A W H

検出器 : R I (示差屈折計)

測定条件 : カラム温度 4 0

溶離液 : テトラヒドロフラン

流速 : 1.0 m L / 分

30

【 0 1 0 1 】

(ガラス転移点 (T g))

ガラス転移点は、示差走査熱量測定測定 (D S C) により求めた。測定は、株式会社リガク製 D S C 8 2 3 1 を使用し、測定温度範囲 - 7 0 ~ 2 5 0 、昇温速度 1 0 / 分の条件で行った。D S C 曲線におけるガラス転移に基づくベースラインシフトの midpoint (変曲点) をガラス転移点とした。

【 0 1 0 2 】

(塩素含有率)

塩素含有率は、J I S K 0 1 2 7 (2 0 1 3) に準拠して測定した。即ち、透明基板上に、インキ又はバインダー樹脂をそれぞれ 2.0 μ m になるように塗布し塗膜を形成した。8 0 で乾燥させ、0.5 g 削り取った。削り取った塗膜を燃焼法にて前処理を行い、得られたサンプルの塩素含有量を、イオンクロマトグラフィーで定量し、塩素含有率を求めた。

40

【 0 1 0 3 】

(N C O 含有率の測定方法)

2 0 0 m L の三角フラスコに試料約 1 g を量り採り、これに 0.5 N ジ - n - ブチルアミンのトルエン溶液 1 0 m L 、及びトルエン 1 0 m L を加えて試料を溶解した。次に、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、3 0 秒間保持した後、溶液が淡紅色を呈するまで 0.2 5 N 塩酸溶液で滴定した。N C O 含有率 (質量 %) は以下の (式) により求めた。(式) : N C O (質量 %) = { (b - a) × 4.2 0 2 × F × 0.2 5 } / S

50

S : 試料の採取量 (g)

a : 0 . 2 5 N 塩酸溶液の消費量 (m l)

b : 空実験の 0 . 2 5 N 塩酸溶液の消費量 (m l)

F : 0 . 2 5 N 塩酸溶液の力価

【 0 1 0 4 】

(I C I 粘度)

I C I 粘度は、J I S K 5 6 0 0 - 2 - 3 に準じて、東亜工業社製「C V - 1 S」を用いて測定した。具体的には、4 0 に設定した当該機のプレート上に、配合直後、又は配合から 2 0 分後の無溶剤型接着剤をガラス棒で 1 滴載せ、コーンを降ろして回転を開始させ、安定したところの数値 (m P a ・ s) を用いた。

10

【 0 1 0 5 】

(剪断応力)

無溶剤型接着剤の剪断応力は、以下のようにして測定した。

< 1 > ポリオール (A) とポリイソシアネート (B) とを配合し、厚みが 2 5 μ m で濡れ張力が 4 5 ~ 6 0 m N / m のポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布量 2 . 0 g / m² で塗布した後、同ポリエチレンテレフタレートフィルムを 2 5 m m 幅で貼り合わせ、2 0 ~ 6 5 % R H 環境下に 1 時間保管する。

< 2 > 保管後に、貼り合わせ面積が 2 5 m m × 2 5 m m となる試験片を作成し、試験片を用いて 8 0 環境下において引張り試験で剪断応力を測定する。引張り試験は引張り速度 3 0 c m / 分で行った。

20

なお、上記測定は 5 回行い、その平均値を用いた。

【 0 1 0 6 】

(算術平均高さ S a)

印刷層表面の算術平均高さ S a 値は、白色光干渉式表面性状測定機 (例えば A E T E K (アメテック) 社のタリサーフ C C I M P - H S) を使用して測定した。測定用サンプルとして、フィルムを 2 c m 四方程度の任意の大きさに切り出し、シワを十分に伸ばした状態で、静電密着板等を利用して測定ステージにセットした。計測には 5 倍対物レンズを用いて、一視野あたり (1 0 2 4 × 1 0 2 4 ピクセル / 3 . 1 7 m m × 3 . 1 7 m m) の計測を行い、この操作を対象試料フィルムの印刷層の表面の流れ方向・幅方向ともに中央となる箇所から流れ方向に 5 m m 間隔で 1 0 箇所について行った。次に、得られたデータに対して、非測定点処理でノイズを除去し、続けて最小二乗法によるレベリング処理、多項式による形状除去処理を行い、その後、ロバストガウシアンフィルタ (カットオフ値 0 . 2 5 m m) 処理でうねり成分を除去した。これにより、印刷層の表面の状態を適切に計測できる状態とする。次に、解析ソフトウェア「タリマップ」を使用し、I S O 2 5 1 7 8 に準拠した解析法により S a 値 (μ m) を求め、上記 1 0 箇所得られた各値の平均値を算出した。

30

【 0 1 0 7 】

< ウレタン樹脂の合成 >

(合成例 1) ウレタン樹脂 P U 1

3 - メチル 1 , 5 ペンタンジオール (M P D) とセバシン酸 (S A) の縮合物である、数平均分子量 2 , 0 0 0 のポリエステルポリオール (以下「M P D / S A」) 1 0 0 部、1 , 4 - ブタンジオール (以下「1 , 4 - B D」) 1 部、イソホロンジイソシアネート (以下「I P D I」) 2 8 . 5 部及び酢酸エチル 3 2 . 1 部を混合して、窒素雰囲気下で 9 0 、 5 時間反応させて、末端イソシアネートのウレタンプレポリマーを得た。

40

次いで、イソホロンジアミン (以下「I P D A」) 1 1 . 0 部、N - (2 - アミノエチル) エタノールアミン (以下「A E A」) 1 . 0 部、ジブチルアミン (以下「D B A」) 1 . 0 部及び混合溶剤 1 (酢酸エチル / イソプロパノール (I P A) = 7 0 / 3 0 (質量比)) 3 0 0 . 4 部を攪拌、混合し、得られた末端イソシアネートのウレタンプレポリマーを 4 0 で徐々に添加した。

8 0 で 1 時間反応させ、固形分 3 0 質量 % 、アミン価 6 . 5 m g K O H / g 、水酸基価

50

3.8 mg KOH / g、重量平均分子量 50,000 のウレタン樹脂 PU1 の溶液を得た。ウレタン樹脂 PU1 の塩素含有率は 0 質量%である。

【0108】

(合成例2) ウレタン樹脂 PU2

ネオペンチルグリコール (NPG) とアジピン酸 (AA) の縮合物である、数平均分子量 2,000 のポリエステルポリオール 30 部、数平均分子量 1,000 のポリプロピレングリコール (PPG1000) 70 部、1,4-ブタンジオール 3 部、イソホロンジイソシアネート 42.0 部、及び、酢酸エチル 35.5 部を混合して、窒素雰囲気下で 90、5 時間反応させて、末端イソシアネートのウレタンプレポリマーを得た。

次いで、イソホロンジアミン 16.0 部、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン 1.0 部、ジブチルアミン 1.0 部、及び、混合溶剤 1 (酢酸エチル/イソプロパノール = 70/30 (質量比)) 345.0 部を攪拌混合し、得られた末端イソシアネートのウレタンプレポリマーを 40 で徐々に添加した。

80 で 1 時間反応させ、固形分 30 質量%、アミン価 5.2 mg KOH / g、水酸基価 3.3 mg KOH / g、重量平均分子量 40,000 のウレタン樹脂 PU2 の溶液を得た。ウレタン樹脂 PU2 の塩素含有率は 0 質量%である。

【0109】

ウレタン樹脂 PU1、2 の配合組成及び性状を表 1 に示す。

【0110】

【表 1】

表1. ウレタン樹脂合成例	材料	(数平均) 分子量	合成例1	合成例2
			PU1	PU2
ポリエステルポリオール	MPD/SA	2000.0	100.0	
	NPG/AA	2000.0		30.0
ポリエーテルポリオール	PPG	1000.0		70.0
その他のポリオール	1,4-BD	90.1	1.0	3.0
有機溶剤	酢酸エチル		32.1	35.5
ポリイソシアネート	IPDI	222.3	28.5	42.0
ポリアミン	IPDA	170.3	11.0	16.0
	AEA	104.2	1.0	1.0
	DBA	129.3	1.0	1.0
有機溶剤	混合溶剤1(酢酸エチル/IPA)		300.4	345.0
固形分合計			142.5	163.0
組成比	NCO/OH		2.1	2.1
	NH/残NCO		1.0	0.2
	ウレタン結合数		0.9	1.5
	ウレタン+ウレア結合数		1.8	2.3
性状	固形分%		30.0	30.0
	水酸基価 (mgKOH/g)		3.8	3.3
	アミン価 (mgKOH/g)		6.5	5.2
	重量平均分子量		50000	40000

【0111】

下記インキ調整例において、以下のものを用いた。

・PVB 溶液：ビニルアルコール単位、酢酸ビニル単位及びビニルブチラール単位を有し、ブチラール環基を 73 質量%含むポリビニルブチラール樹脂 (ガラス転移点 70、重量平均分子量 50,000、塩素含有率 0 質量%、硝化度 0 質量%) の酢酸エチル/イソプロパノール = 1/1 混合溶剤による固形分 30% 溶液

・PVC溶液：塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂（日信化学社製 ソルバインT A 3、塩素含有率47.1質量%、硝化度0質量%）の固形分30%酢酸エチル溶液

【0112】

<インキの調製>

[インキ調製例1] インキX1

ウレタン樹脂PU1溶液40部、ポリビニルブチラール樹脂(PVB)溶液15部、C.I.ピグメントブルー15:3(トーヨーカラー社製、製品名:LIONOL BLUE FG-7330、塩素含有率0質量%、硝化度0質量%)5部、シリカ粒子(親水性シリカ、平均粒子径3.0 μ m、比表面積300m²/g)0.8部、混合溶剤2(n-プロピルアセテート(NPAC)/イソプロパノール=70/30(質量比))33.4部を混合し、ビーズミルで20分間分散して顔料分散体を得た。得られた顔料分散体に、塩素化ポリプロピレン溶液0.8部、プロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点121.0)3.5部、及び水1.5部を攪拌混合し、有機溶剤系インキX1を得た。

10

【0113】

[インキ調製例2] インキX2

ウレタン樹脂PU1溶液40部、ポリビニルブチラール樹脂(PVB)溶液10部、C.I.ピグメントブルー15:3(トーヨーカラー社製、製品名:LIONOL BLUE FG-7330、塩素含有率0質量%、硝化度0質量%)10部、シリカ粒子(親水性シリカ、平均粒子径3.0 μ m、比表面積300m²/g)0.8部、混合溶剤2(n-プロピルアセテート/イソプロパノール=70/30(質量比))33.4部を混合し、ビーズミルで20分間分散して顔料分散体を得た。得られた顔料分散体に、塩素化ポリプロピレン溶液0.8部、プロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点121.0)3.5部、及び水1.5部を攪拌混合し、有機溶剤系インキX2を得た。

20

【0114】

[インキ調製例3] インキX3

ウレタン樹脂PU1溶液40部、ポリビニルブチラール樹脂(PVB)溶液8部、塩化ビニル-酢酸ビニル溶液(PVC)溶液2部、C.I.ピグメントイエロー14(塩素含有率10.8質量%、硝化度0質量%)10部、シリカ粒子(親水性シリカ、平均粒子径3.0 μ m、比表面積300m²/g)0.8部、混合溶剤2(n-プロピルアセテート/イソプロパノール=70/30(質量比))33.4部を混合し、ビーズミルで20分間分散して顔料分散体を得た。得られた顔料分散体に、塩素化ポリプロピレン溶液0.8部、プロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点121.0)3.5部、及び水1.5部を攪拌混合し、有機溶剤系インキX3を得た。

30

【0115】

[インキ調製例4] インキX4

ウレタン樹脂PU2溶液40部、ポリビニルブチラール樹脂(PVB)溶液15部、C.I.ピグメントブルー15:3(トーヨーカラー社製、製品名:LIONOL BLUE FG-7330、塩素含有率0質量%、硝化度0質量%)5部、シリカ粒子(親水性シリカ、平均粒子径3.0 μ m、比表面積300m²/g)0.8部、混合溶剤2(n-プロピルアセテート/イソプロパノール=70/30(質量比))33.4部を混合し、ビーズミルで20分間分散して顔料分散体を得た。得られた顔料分散体に、塩素化ポリプロピレン溶液0.8部、プロピレングリコールモノメチルエーテル(沸点121.0)3.5部、及び水1.5部を攪拌混合し、有機溶剤系インキX4を得た。

40

【0116】

有機溶剤系インキX1~4の配合組成及び性状を表2に示す。

【0117】

50

【表 2】

表2. インキ調整例			X1	X2	X3	X4	
配合組成	バインダー樹脂	ウレタン樹脂	PU1溶液	40	40	40	
			PU2溶液				40
		樹脂L	PVB溶液	15	10	8	15
			PVC溶液			2	
			塩素化ポリプロピレン溶液	0.8	0.8	0.8	0.8
	顔料	C. I. ピグメントブルー15:3	5	10		5	
		C. I. ピグメントイエロー14			10		
	有機溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル	3.5	3.5	3.5	3.5	
		水	1.5	1.5	1.5	1.5	
		シリカ粒子	0.8	0.8	0.8	0.8	
有機溶剤	混合溶剤2(NPAC/IPA)	33.4	33.4	33.4	33.4		
バインダー樹脂の塩素含有率(%)			0.43	0.47	2.33	0.43	
バインダー樹脂の硝化度(%)			0.0	0.0	0.0	0.0	
インキ固形分中の塩素含有率(%)			0.32	0.28	5.51	0.32	
顔料%			22.2	38.4	38.4	22.2	

10

20

【0118】

(ポリオール(A)の製造方法)

(ポリオール(A)A1の合成)

攪拌機、温度系、還流冷却管、滴下槽及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約400のトリオール84.4部、トリメチロールプロパン6.9部、数平均分子量約2,000のポリプロピレングリコール207.7部、数平均分子量約400のポリプロピレングリコール235.4部、数平均分子量約2,000のポリテトラメチレングリコール205.4部、トリレンジイソシアネート60.2部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80～90で3時間加熱してウレタン化反応を行い、ウレタン結合を有するポリオール(A)A1を得た。

30

【0119】

(ポリオール(A)A2の合成)

攪拌機、温度系、還流冷却管、滴下槽及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、アジピン酸94.8部、セバシン酸65.6部、テレフタル酸269.5部、エチレングリコール60.4部、ジエチレングリコール309.7部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら260まで昇温した。酸価が5以下になるまで反応を続けた後に、徐々に減圧を行い、1mmHgで反応を継続し、余剰のアルコールを除去して、水酸基価が60mgKOH/gの、ポリオール(A)A2を得た。ポリオール(A)A2の配合組成及び性状を表3に示す。

【0120】

40

50

【表 3】

表3. ポリオール(A) 合成例		A2
二塩基酸	アジピン酸	94.8
	セバシン酸	65.6
	テレフタル酸	269.5
グリコール	エチレングリコール	60.4
	ジエチレングリコール	309.7
水酸基価 (mgKOH/g)		160
数平均分子量Mn		800

10

【0121】

(ポリオール(A) A3 ~ A6の合成)

原料及び配合量を表4に記載の通りに変更した以外は、ポリオール(A) A1と同様にしてウレタン化反応を行い、ウレタン結合を有するポリオール(A) A3 ~ A6を得た。

【0122】

20

【表 4】

表4. ポリオール(A) 合成例			A1	A3	A4	A5	A6
ポリエーテルポリオール	3官能	グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約400のトリオール	84.4	34.7	35.9	34.6	109.3
		トリメチロールプロパン	6.9		5.8	5.7	21.4
	2官能	数平均分子量約2,000のポリプロピレングリコール	207.7	253.8	262.5	252.1	212.7
		数平均分子量約400のポリプロピレングリコール	235.4	211.5	200.6	192.7	177.4
		数平均分子量約2,000のポリテトラメチレンプロピレングリコール	205.4	253.8	262.5	252.1	212.7
イソシアネート	トリレンジイソシアネート	60.2	46.2	32.7	62.8	66.5	
合計			800	800	800	800	800
NCO/OH反応当量比			0.30	0.30	0.20	0.40	0.3
水酸基価 (mgKOH/g)			180	160	170	150	210
数平均分子量Mn			750	800	700	850	650

30

【0123】

<ポリイソシアネート(B)の製造>

(ポリイソシアネート(B) B1の合成)

攪拌機、温度系、還流冷却管、滴下槽及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネートと4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物(質量比50:50)371.0部、グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約400のトリオール27.4部、トリメチロールプロパン2.6部、数平均分子量約400のポリプロピレングリコール31.8部、数平均分子量約2,000のポリプロピレングリコール289.4部、数平均分子量約1,000のポリテトラメチレングリコール77.8部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌しながら80 ~ 90 で3時間加熱してウレタン化反応を行い、イソシアネート基含有率11.1%の、ウレタン結合を有するポリイソシアネート(B) B1を得た。

40

【0124】

(ポリイソシアネート(B) B2 ~ B6の合成)

原料及び配合量を表5に記載の通りに変更した以外は、ポリイソシアネート(B) B1と

50

同様にしてウレタン化反応を行い、ウレタン結合を有するポリイソシアネート (B) B 2 ~ B 6 を得た。

【 0 1 2 5 】

【 表 5 】

表5. イソシアネート(B) 合成例			B1	B2	B3	B4	B5	B6
ポリエーテルポリオール	3官能	グリセリンにポリプロピレングリコールを付加した数平均分子量約400のトリオール	27.4			26.4	30.2	29.0
		トリメチロールプロパン	2.6			2.5	2.8	6.7
	2官能	数平均分子量約400のポリプロピレングリコール	31.8		38.7	30.6	35.0	33.6
		数平均分子量約1000のポリテトラメチレンプロピレングリコール	77.8		94.6	74.7	85.7	82
		数平均分子量約2000のポリプロピレングリコール	289.4		352.3	278.3	319.0	244.2
ポリエステルポリオール	A-2で合成したポリエステルポリオール			558.6				
イソシアネート	2,4-MDIと4,4'-MDIの混合物(質量比50:50)		371.0	241.4	314.4	387.4	327.2	404.5
合計			800	800	800	800	800	800
イソシアネート基含有率(質量%)			11.1	10.1	9.4	12.0	8.8	12.1
ポリイソシアネート(B)合成時のNCO/OH			3.5	3.5	3.5	3.8	2.8	3.5

10

20

【 0 1 2 6 】

下記実施例、及び比較例において、以下のものを用いた。

O P P : 片面表面コロナ放電処理 二軸延伸ポリプロピレンフィルム(厚さ 2 0 μ m)

P E T : 片面表面コロナ放電処理 二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ 1 2 μ m)

C P P : 片面表面コロナ放電処理 無延伸ポリプロピレンフィルム (厚さ 3 0 μ m)

【 0 1 2 7 】

[実施例 1] (包装材 C 1 の作製)

酢酸プロピル / I P A 混合溶剤 (質量比 7 0 / 3 0) で、インキ X 1 のザーンカップ # 3 (離合社製) 粘度を 1 5 秒 (2 5 において) に希釈調整し、版深 3 5 μ m グラビア版を備えたグラビア印刷機により、印刷速度 1 5 0 m / 分で、O P P フィルムのコロナ処理面に印刷して、5 0 で乾燥し、印刷表面の算術平均高さ S a 値 0 . 8 μ m の印刷物 (O P P) を得た。印刷層の乾燥後、塗布量は 2 . 5 g / m ² とした。

次いで、ポリオール (A) A 1 とポリイソシアネート (B) B 1 とを 4 0 で配合し、無溶剤型接着剤を得た。常温環境下にてラミネーターを用いて、厚み 3 0 μ m の C P P フィルムのコロナ処理面と、上記で得られた印刷面と無溶剤型接着剤を、塗布量 2 . 0 g / m ²、ラミネート速度 2 0 0 m / 分で 3 0 0 0 m 貼り合わせた後、4 0 で 2 日間保温して接着剤を完全に硬化させて、O P P / 印刷層 / 接着剤層 / C P P の構成である包装材 C 1 を得た。

30

40

【 0 1 2 8 】

[実施例 4 ~ 1 1] (包装材 C 4 ~ C 1 1)

実施例 1 と同様にして、表 6 に記載の原料及び配合量に従い、包装材 C 4 ~ C 1 1 をそれぞれ得た。表 6 における S a 値の単位は μ m である。

【 0 1 2 9 】

[比較例 1] (包装材 D 1)

酢酸プロピル / I P A 混合溶剤 (質量比 7 0 / 3 0) で、インキ X 2 のザーンカップ # 3 (離合社製) 粘度を 1 8 秒 (2 5 において) に希釈調整し、版深 3 0 μ m グラビア版

50

を備えたグラビア印刷機により、印刷速度 200 m / 分で、OPP フィルムのコロナ処理面に印刷して、50 で乾燥し、印刷表面の算術平均高さ Sa 値 2.2 μm の印刷物 (OPP) を得た。印刷層の乾燥後、塗布量は 2.5 g / m² とした。

次いで、ポリオール (A) A1 とポリイソシアネート (B) B1 とを (A) / (B) = 50 / 100 の質量比率で 40 で配合し、無溶剤型接着剤を得た。常温環境下にてラミネーターを用いて、厚み 30 μm の CPP フィルムのコロナ処理面と、上記で得られた印刷面と無溶剤型接着剤を、塗布量 2.0 g / m²、ラミネート速度 200 m / 分で 3000 m 貼り合わせた後、40 で 2 日間保温して接着剤を完全に硬化させて、OPP / 印刷層 / 接着剤層 / CPP の構成である包装材 D1 を得た。

【0130】

[比較例 2] (包装材 D2)

基材を PET フィルムに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表 6 に記載の原料及び配合量に従い、PET / 印刷層 / 接着剤層 / CPP の構成である包装材 D2 を得た。

【0131】

(ラミネート外観評価)

上記実施例及び比較例において得られた約 3000 m の包装材の巻取りロールにおいて、巻取り開始位置からどの程度の距離からテレスコープ、デミネーションが発生するかを目視で観察し、以下の基準で評価した。なお、テレスコープとは、巻取り時にフィルムが剪断方向に滑り、ズレを生じることでロールがタケノコ状になることをいう。評価結果を表 6 に示す。

A (優) : テレスコープ及びデラミネーション無し

B (良) : 2500 m 未満でテレスコープ及びデラミネーション無し、2500 m 以上でテレスコープ又はデラミネーションが発生

C (可) : 2000 m 未満でテレスコープ及びデラミネーション無し、2000 m 以上でテレスコープ又はデラミネーションが発生

D (不可) : 1500 m 未満でテレスコープ及びデラミネーション無し、1500 m 以上でテレスコープ又はデラミネーションが発生

E (劣) : 1500 m 未満でテレスコープ又はデラミネーションが発生

【0132】

(ラミネート強度評価)

上記実施例及び比較例において得られた包装材について長さ 150 mm、幅 15 mm に切り出し、インキ / OPP フィルム、インキ / PET フィルム界面で開き、引っ張り試験機を用いて 90° 方向のラミネート強度を測定した。評価結果を表 6 に示す。

(評価基準)

A (優) : 1.5 N / 15 mm 以上

B (良) : 1.0 N / 15 mm 以上、1.5 N / 15 mm 未満

C (可) : 0.8 N / 15 mm 以上、1.0 N / 15 mm 未満

D (不可) : 0.5 N / 15 mm 以上、0.8 N / 15 mm 未満

E (劣) : 0.5 N / 15 mm 未満

【0133】

(リサイクル性評価)

上記実施例及び比較例において得られた包装材を 4 cm × 4 cm のサイズに裁断し、水洗及び乾燥した。包装材片を単軸押出機に投入し、スクリー回転数 250 rpm、220 で熔融、混練し、150 メッシュのフィルターを使用し、押出装置の吐出部から、圧力 4 MPa で押し出した。その後、直ぐにペレタイザーでカットし、冷水に浸水させて冷却した。このようにして、包装材からリサイクルされた再生プラスチックであるペレットを得た。その後、再生プラスチックのペレットを、それぞれ T ダイ押出機を用いて、220 で押出成形し、厚み 50 μm のフィルム状の成形体を作製した。得られたフィルムについて、0.5 m² あたりの目視で判別可能な異物、発泡の個数をカウントし、以下の基準で評価した。評価結果を表 6 に示す。

10

20

30

40

50

- A (優) : 異物、発泡の数が 40 個未満
- B (良) : 異物、発泡の数が 40 個以上 80 個未満
- C (可) : 異物、発泡の数が 80 個以上 120 個未満
- D (不可) : 異物、発泡の数が 120 個以上 200 個未満
- E (劣) : 異物、発泡の数が 200 個以上

【 0 1 3 4 】

【表 6】

表6. 包装材の作製例		実施例 1	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2
印刷層	インキ	C1	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	D2	D3
	算術平均高さSa値	X1	X2	X3	X4	X1	X1	X1	X1	X1	X2	X1
	ポリオール(A)	0.8	1.3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	2.2	0.7
	イソシアネート(B)	A1	A1	A1	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A1	A1
	ポリオール(A)/イソシアネート(B)	B1	B1	B1	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B1	B1
接着剤層	配合直後 40℃ IC粘度(mPa*s)	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100	50/100
	配合直後 40℃ IC粘度(mPa*s)	1500	1500	1500	1500	1800	1500	1000	3000	3000	1500	1500
	配合直後 40℃ IC粘度(mPa*s)	3000	3000	3000	3000	3500	3000	2000	5000	6500	3000	3000
	剪断応力 (N)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.4	1.4	2.0	2.2	2.0	2.9	2.9
包装材	構成	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	OPP/CPP	PET/GPP
	塩素含有率(%)	0.02	0.01	0.28	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	オレフィン含有率(%)	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	56
	ラミネート外観	A	B	B	A	A	A	B	B	C	D	A
	ラミネート強度	A	B	A	B	A	B	B	A	A	B	A
評価	リサイクル性	A	C	C	A	A	B	B	B	B	C	E

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2020-157516(JP,A)
特開2019-142041(JP,A)
特開2022-003111(JP,A)
国際公開第2020/130073(WO,A1)
国際公開第2019/188335(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B32B
B65D