

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7691648号  
(P7691648)

(45)発行日 令和7年6月12日(2025.6.12)

(24)登録日 令和7年6月4日(2025.6.4)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 G	18/34 (2006.01)	C 0 8 G	18/34 0 8 0
C 0 8 G	18/10 (2006.01)	C 0 8 G	18/10
C 0 9 J	175/04 (2006.01)	C 0 9 J	175/04
B 3 2 B	27/40 (2006.01)	B 3 2 B	27/40
B 3 2 B	15/095(2006.01)	B 3 2 B	15/095
請求項の数 8 (全30頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2024-569128(P2024-569128)	(73)特許権者	000002886
(86)(22)出願日	令和6年5月23日(2024.5.23)		D I C 株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2024/018931		東京都板橋区坂下3丁目3番58号
(87)国際公開番号	WO2024/252934	(74)代理人	100149445
(87)国際公開日	令和6年12月12日(2024.12.12)		弁理士 大野 孝幸
審査請求日	令和6年11月21日(2024.11.21)	(74)代理人	100163290
(31)優先権主張番号	特願2023-94644(P2023-94644)		弁理士 岩本 明洋
(32)優先日	令和5年6月8日(2023.6.8)	(74)代理人	100186646
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 丹羽 雅裕
早期審査対象出願		(74)代理人	100146570
			弁理士 佐武 紀子
		(74)代理人	100214673
			弁理士 菅谷 英史
		(72)発明者	富田 大樹
			東京都板橋区坂下三丁目3番58号
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイソシアネート組成物、2液硬化型組成物、2液硬化型接着剤、積層体、包装材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネート組成物（X）と、ポリオール組成物（Y）とを含み、  
前記ポリイソシアネート組成物（X）が、ポリウレタンポリイソシアネート（A1）と、  
脂肪族ヒドロキシカルボン酸とジイソシアネートとの反応生成物であるイソシアネート  
化合物（A2）とを含み、

前記ポリオール組成物（Y）がポリオール化合物（B）を含む2液硬化型組成物。

【請求項2】

前記脂肪族ヒドロキシカルボン酸の融点が80 以下である請求項1に記載の2液硬化  
型組成物。

【請求項3】

前記脂肪族ヒドロキシカルボン酸がグリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪  
酸、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロ  
ールブタン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸から選ばれる少なくとも一  
種である請求項1に記載の2液硬化型組成物。

【請求項4】

前記ポリウレタンポリイソシアネート（A1）が、ポリオールとジイソシアネートとの  
反応生成物であり、前記ポリオールが3官能以上のポリオールを含む請求項1に記載の2  
液硬化型組成物。

【請求項5】

前記ポリオール平均官能基数が 2 . 1 以上 3 . 5 以下である請求項 4 に記載の 2 液硬化型組成物。

【請求項 6】

前記ポリウレタンポリイソシアネート ( A 1 ) と前記イソシアネート化合物 ( A 2 ) との総量に占める前記イソシアネート化合物 ( A 2 ) の割合が 0 . 0 5 質量 % 以上 1 0 質量 % 以下である請求項 1 に記載の 2 液硬化型組成物。

【請求項 7】

前記ポリイソシアネート組成物 ( X ) のジイソシアネートモノマーの含有量が 0 . 1 質量 % 以下である請求項 1 に記載の 2 液硬化型組成物。

【請求項 8】

2 液硬化型接着剤である請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の 2 液硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明はポリイソシアネート組成物、2 液硬化型組成物、2 液硬化型接着剤、積層体、包装材に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

各種包装材、ラベル等に用いられる積層体は、各種多種多様なプラスチックフィルム、金属箔、紙等の基材のラミネートにより、意匠性、機能性、保存性、利便性、耐輸送性等が付与される。該積層体を袋状に成形してなる包装材は、食品、医薬品、洗剤等をはじめ、様々な分野の包装材として使用されている。

【 0 0 0 3 】

従来ラミネートフィルムには、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物を揮発性の有機溶剤に溶解した 2 液硬化型接着剤をフィルムに塗工し、オーブンを通過する過程で有機溶剤を揮発させ、別のフィルムを貼り合わせるドライラミネーション方式により得るものが主流であった。また近年は環境負荷の低減および作業環境の改善の観点から、ポリイソシアネート化合物およびポリオール化合物が揮発性の有機溶剤を含有しない、2 液硬化型の無溶剤型接着剤が関心を集めている ( 特許文献 1 、特許文献 2 ) 。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 4 】

【文献】特開 2 0 1 4 - 1 5 9 5 4 8 号公報

【文献】特開 2 0 0 1 - 1 7 2 6 0 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

このような 2 液硬化型の接着剤を用いてアルミニウム箔等の金属箔や、アルミニウム等の金属蒸着層を有する基材と、プラスチックフィルムとを貼り合わせると、時間の経過に伴い接着層と金属箔または金属蒸着膜との密着性が低下することがある。

【 0 0 0 6 】

本発明はこのような事情に鑑み為されたものであって、アルミニウム箔等の金属箔や、アルミニウム等の金属蒸着層を有する基材と、プラスチックフィルムとを貼り合わせる場合であっても、接着層と金属箔または金属蒸着膜との密着性の低下が抑制された接着剤を提供することを目的とする。

また本発明は金属基材との密着性を必要とする 2 液硬化型組成物に適したポリイソシアネート組成物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】

【 0 0 0 7 】

即ち本発明は、ポリウレタンポリイソシアネート ( A 1 ) と、脂肪族ヒドロキシカルボ

10

20

30

40

50

ン酸とジイソシアネートとの反応生成物であるイソシアネート化合物（A2）とを含むポリイソシアネート組成物、これを用いた2液硬化型接着剤に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、アルミニウム箔等の金属箔や、アルミニウム等の金属蒸着層を有する基材と、プラスチックフィルムとを貼り合わせる場合であっても、接着層と金属箔または金属蒸着膜との密着性の低下が抑制された接着剤を提供することができる。

また金属基材との密着性を必要とする2液硬化型組成物に適したポリイソシアネート組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

<ポリイソシアネート組成物>

本発明のポリイソシアネート組成物は、ジイソシアネートモノマーと、ポリオールとの反応生成物であるポリウレタンポリイソシアネート（A1）と、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とジイソシアネートモノマーとの反応生成物であるイソシアネート化合物（A2）とを含む。

【0010】

（ポリウレタンポリイソシアネート（A1））

ポリウレタンポリイソシアネート（A1）の合成に用いられるジイソシアネートモノマーは公知の芳香族、芳香脂肪族、脂肪族、脂環族ジイソシアネートを、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0011】

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、2,2'-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、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（別名：MDI）、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（ポリメリックMDI、あるいはクルードMDIとも称される）、1,3-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート（別名：PPDI）、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（別名：TDI）、4,4'-トルイジンジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、トリジンジイソシアネート（別名：TODI）、ジアニシジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート（別名：NDI）、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0012】

芳香脂肪族ジイソシアネートとは、分子中に1つ以上の芳香環を有する脂肪族イソシアネートを意味し、m-又はp-キシリレンジイソシアネート（別名：XDI）、, , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート（別名：TMXDI）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0013】

脂肪族ジ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（別名：HDI）、ペンタメチレンジイソシアネート（別名：PDI）、1,2-プロピ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、ドデカメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート（別名：LDI）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0014】

脂環族ジイソシアネートとしては、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（別名：IPDI）、1,3-シクロペンタ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、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネ

10

20

30

40

50

ート、メチル - 2 , 6 - シクロヘキサ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（別名：水添MDIまたはHMDI）、1 , 3 - ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（別名：水添XDIまたはHXDI）、水添TMXDI、ノルボルナンジイソシアネート（別名：NBDI）等を挙げることができるが、これらに限定されない。

#### 【0015】

ポリウレタンポリイソシアネート（A1）の合成に用いられるポリオールとしては従来公知のものを用いることができる。例えばエチレングリコール、1 , 2 - プロパンジオール、1 , 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 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、1 , 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、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、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、1 , 4 - シクロヘキサジオール、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール等のグリコール；

#### 【0016】

グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3官能又は4官能の脂肪族アルコール；

ビスフェノールA、ビスフェノールF、水素添加ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールF等のビスフェノール；

ダイマージオール；

グリコール、3官能又は4官能の脂肪族アルコール等の重合開始剤の存在下にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のアルキレンオキシドを付加重合したポリエーテルポリオール；

#### 【0017】

プロピオラクトン、ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -メチル -  $\epsilon$ -バレロラクトン等の環状エステル化合物の開環重合反応によって得られるポリエステルと前記グリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとの反応物であるポリエステルポリオール（1）；

グリコール、ダイマージオール、又はビスフェノール等の2官能型ポリオールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（2）；

3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（3）；

2官能型ポリオールと、3官能又は4官能の脂肪族アルコールと、多価カルボン酸とを反応させて得られるポリエステルポリオール（4）；

ジメチロールプロピオン酸、ひまし油脂肪酸等のヒドロキシル酸の重合体であるポリエステルポリオール（5）；

#### 【0018】

2官能型ポリオール、3官能又は4官能の脂肪族アルコールから選ばれる少なくとも一種をイソシアネート化合物で高分子量化したポリウレタンポリオール（1）；

ポリエーテルポリオールを更にイソシアネート化合物で高分子量化したポリエーテルウレタンポリオール（2）；

ポリエステルポリオール（1）～（5）をイソシアネート化合物で高分子量化して得られるポリエステルポリウレタンポリオール（3）；

ポリエステルポリオール（1）～（5）の少なくとも一種とポリエーテルポリオールとイソシアネート化合物とを反応させて得られるポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオール（4）；

#### 【0019】

ひまし油、脱水ひまし油、ひまし油の水素添加物であるヒマシ硬化油、ひまし油のアル

10

20

30

40

50

キレンオキサイド 5 ～ 50 モル付加体等のひまし油系ポリオール等、及びこれらの混合物等が挙げられ、1 種または 2 種以上を組合わせて用いることができる。

【0020】

ポリエステルポリオール(2)～(4)の合成に用いられる多価カルボン酸としては、オルトフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、ナフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、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、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸等の芳香族多塩基酸；

10

ジメチルテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等の芳香族多塩基酸のメチルエステル化物；

【0021】

マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ダイマー酸等の脂肪族多塩基酸；

マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、ピメリン酸ジエチル、セバシン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル等の脂肪族多塩基酸のアルキルエステル化物；

20

【0022】

1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸-1,2-無水物、無水ハイミック酸、無水ヘット酸等の脂環族多塩基酸；等が挙げられ、1 種または 2 種以上を組合わせて用いることができる。

【0023】

ポリウレタンポリオール(1)～(4)の合成に用いられるイソシアネート化合物としては、ポリウレタンポリオール(A1)の合成に用いられるジイソシアネートモノマーとして上記で例示したのと同様のものを用いることができる。

30

【0024】

ポリオールは、3 官能以上のポリオールを含むことが好ましい。3 官能以上のポリオールの配合量は適宜調整され得るが、一例としてポリウレタンポリイソシアネート(A1)の合成に用いられるポリオールの平均官能基数が 2.1 以上 3.5 以下となる割合で用いられることが好ましく、2.2 以上 3.0 以下となる割合で用いられることが好ましい。

【0025】

ポリウレタンポリイソシアネート(A1)は、ジイソシアネートモノマーとポリオールとを、ポリオールに含まれる活性水素基に対してジイソシアネートモノマーに含まれるイソシアネート基が過剰となる条件下で反応させて得られる。活性水素基に対するイソシアネート基の当量比  $[NCO] / [活性水素基]$  は適宜調整され得るが、一例として 2.0 以上 20.0 以下である。

40

【0026】

ポリウレタンポリイソシアネート(A1)は、その合成に用いられた未反応のジイソシアネートモノマーを含有していてもよいし、精製により未反応のジイソシアネートモノマーが除去されていてもよい。未反応のジイソシアネートモノマーを除去する場合、その程度は適宜調整され得るが、一例としてジイソシアネートモノマーの含有量がポリイソシアネート組成物の 0.1 質量% 以下となるまで除去することが好ましい。

【0027】

50

労働安全衛生の観点から、イソシアネートモノマーの使用を規制する動きがあり、欧州委員会は、一定の要件を満たさない場合に 0.1 質量% 以上のイソシアネートモノマーを含む製品の上市を禁じる REACH 規制を採択した。ポリイソシアネート組成物中のジイソシアネートモノマー量が 0.1 質量% 以下になるまで未反応のジイソシアネートモノマーを除去すれば、このような規制に適合した製品とすることができる。

#### 【0028】

また、芳香族のイソシアネートプレポリマーを含む 2 液硬化型接着剤を用いて食品包装用の積層体を製造する場合、接着層に未反応の芳香族イソシアネートモノマーが残存し得る。イソシアネートモノマーは周囲に存在する水と反応して一級芳香族アミン (PAA) となり、フィルムを移行し内容物 (食品) へ溶出する恐れがある。PAA は人体に対する有害性が懸念されており、欧州委員会が食品接触用のプラスチック材料および製品に関する規則においてその検出限界を定めるなど、各種規制が設けられている。

10

#### 【0029】

PAA は、周囲に存在する未反応の芳香族イソシアネートと反応するため、接着層に芳香族イソシアネートが残存する場合であっても PAA の濃度は徐々に低下する。いずれは検出限界を下回るが、食品包装用の積層体の製造効率の観点からは、接着層中に残存する芳香族イソシアネートモノマーの初期値が低い方が好ましい。予めジイソシアネートモノマーを除去しておくことで、製造効率に優れた 2 液硬化型接着剤とすることができる。

#### 【0030】

ジイソシアネートモノマーの除去は、ショートパス蒸留装置や薄膜蒸留装置等を用い、減圧下でジイソシアネートモノマーを蒸留する方法により行うことができる。減圧度、蒸留温度は除去するジイソシアネートモノマーにより適宜調整されるが、一例として 0.1 mbar 以下、120 ~ 190 である。ジイソシアネートモノマーの除去工程は複数回行われてもよい。

20

#### 【0031】

ジイソシアネートモノマーの含有量は、例えば ASTM D 3432 に従って、内部標準を用いたガスクロマトグラフィーによって測定することができる。あるいは、下記条件に従って、液体クロマトグラフィーによって測定することもできる。

#### 【0032】

装置：Waters Corporation 製「ACQUITY UPLC H-Class」  
 データ処理：Waters Corporation 製「Empower-3」  
 カラム：Waters Corporation 製「ACQUITY UPLC HSS T3」(100 mm × 2.1 mm , 1.8 μm) 40  
 溶離液：ギ酸アンモニウム水溶液/メタノール、0.3 mL/分  
 検出器：PDA  
 試料調整：1. 適宜ブロックした試料 100 mg を THF (LC 用) 10 mL に溶解  
 2. 30 秒間ボルテックスで攪拌  
 3. 溶離液 (移動相) で、適宜希釈  
 4. 0.2 μm 過フィルターに通液し測定試料とした。

30

面積比の計算：目的物に対して最大吸収波長を用いて算出する。

40

#### 【0033】

(イソシアネート化合物 (A2))

イソシアネート化合物 (A2) は、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とジイソシアネートとの反応生成物である。イソシアネート化合物 (A2) の合成に用いられるジイソシアネートとしては、ポリウレタンポリイソシアネート (A1) の合成に用いられるものとして例示したのと同様のものを用いることができる。脂肪族ヒドロキシカルボン酸は、融点が 80 以下のものを用いることが好ましい。

#### 【0034】

脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては従来公知のものを用いることができ特に限定されないが、一例としてグリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸、タルトロン酸

50

、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられ、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。リシノール酸を用いることが好ましい。

【0035】

イソシアネート化合物(A2)は、ジイソシアネートの片末端のみに脂肪族ヒドロキシカルボン酸が結合したイソシアネート基を有する化合物(A2-1)と、ジイソシアネートの両末端に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が結合した化合物(A2-2)とを含み得る。イソシアネート化合物(A2)は、化合物(A2-1)を50質量%以上含むことが好ましく、80質量%以上含むことがより好ましい。イソシアネート化合物(A2)の全量が化合物(A2-1)であってよい。

10

【0036】

このようなイソシアネート化合物(A2-1)は、例えば、ジイソシアネートモノマーと脂肪族ヒドロキシカルボン酸とを、脂肪族ヒドロキシカルボン酸に含まれるヒドロキシル基に対してジイソシアネートモノマーに含まれるイソシアネート基が過剰となる条件下で反応させて、イソシアネート化合物(A2)と未反応のジイソシアネートモノマーとを含む組成物を得た後、必要に応じて未反応のジイソシアネートモノマーを除去して得られる。ヒドロキシル基に対するイソシアネート基の当量比 $[NCO]/[ヒドロキシル基]$ は適宜調整され得るが、一例として2.0以上20.0以下である。未反応のジイソシアネートモノマーは、ポリウレタンポリイソシアネート(A1)の合成と同様の方法、条件で除去することができる。ポリウレタンポリイソシアネート(A1)と同様、イソシアネート化合物(A2)中のジイソシアネートモノマー量が0.1質量%以下になるまで除去工程を行うことが好ましい。

20

【0037】

イソシアネート化合物(A2)の含有量は適宜調整され得るが、一例としてポリウレタンポリイソシアネート(A1)とイソシアネート化合物(A2)との総量の0.05質量%以上10質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以上3質量%以下であることがより好ましい。

【0038】

(イソシアネート化合物(A3))

本発明のポリイソシアネート組成物は、ポリウレタンポリイソシアネート(A1)、イソシアネート化合物(A2)以外のイソシアネート化合物(A3)を含んでいてもよい。ポリイソシアネート化合物(A3)としては、芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートから選ばれる少なくとも1種のジイソシアネートのビュレット体、ヌレート体、アロファネート体、カルボジイミド変性体、ウレトジオン変性体等が挙げられる。ポリイソシアネート化合物(A3)は1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

30

【0039】

芳香族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートはポリウレタンポリイソシアネート(A1)の原料として例示したジイソシアネートモノマーと同様のものを用いることができる。

40

【0040】

本発明のポリイソシアネート組成物を、ジイソシアネートモノマーの含有量が0.1質量%以下とする場合は、イソシアネート化合物(A3)もジイソシアネートモノマーの含有量が0.1質量%以下のものを用いることが好ましい。

【0041】

本発明のポリイソシアネート組成物がイソシアネート化合物(A3)を含む場合、その含有量は適宜調整され得るが、一例としてポリウレタンポリイソシアネート(A1)、イソシアネート化合物(A2)、イソシアネート化合物(A3)の総量の10質量%以上90質量%以下である。

【0042】

50

本発明のポリイソシアネート組成物は、有機溶剤を含んでいてもよいし、いなくてもよい。本発明のポリイソシアネート組成物が含み得る有機溶剤としては例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。

#### 【0043】

本発明のポリイソシアネート組成物は、上述の成分に加えて本発明の目的を阻害しない範囲で任意の成分を含んでいてもよい。

#### 【0044】

##### < 2液硬化型組成物 >

本発明のポリイソシアネート組成物は、イソシアネートとの反応性を有する化合物を含むイソシアネート反応性組成物と組み合わせて2液硬化型の組成物として用いることができる。イソシアネートとの反応性を有する化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリウレタンポリオール、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、植物油ポリオール、糖アルコール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、水酸基含有オレフィン樹脂、水酸基含有フッ素樹脂、(ポリ)アルカノールアミン等が挙げられる。

#### 【0045】

このような2液硬化型組成物は、例えば、接着剤、コーティング剤、シーラント、エラストマー等に用いることができる。

本発明のポリイソシアネート組成物を用いた2液硬化型組成物は金属基材との密着性に優れるため、そのような用途に好適に用いることができるが、これに限定されない。

#### 【0046】

##### < 接着剤 >

本発明のポリイソシアネート組成物は、2液硬化型の接着剤の一成分として好適に用いることができる。本発明の2液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物(X)とポリオール組成物(Y)とを含む。

#### 【0047】

##### (ポリイソシアネート組成物(X))

ポリイソシアネート組成物(X)は上述したポリイソシアネート組成物を含み、必要に応じてその他の成分を含むことができる。

#### 【0048】

本発明の接着剤が無溶剤型の2液硬化型接着剤として用いられる場合は、ポリイソシアネート組成物(X)の粘度は、ノンソルベントラミネート法に適した範囲に調整される。一例として、40における粘度が100~50000mPas、より好ましくは500~20000mPasの範囲になるよう調整される。ポリイソシアネート組成物(X)の粘度は、一例としてポリウレタンポリイソシアネート(A1)の構造(用いるポリオール)を調整したり、ポリイソシアネート化合物(A3)を併用することにより調整することができる。ポリイソシアネート組成物(X)の粘度は、例えば、回転粘度計を用い、コーン・プレート:1°×直径50mm、せん断速度:100sec<sup>-1</sup>、40±1で測定することができる。

#### 【0049】

本発明の接着剤が溶剤型の2液硬化型接着剤として用いられる場合は、ポリイソシアネート組成物(X)の粘度は、有機溶剤によって希釈することにより塗工に適した粘度に調整することができる。

#### 【0050】

##### (ポリオール組成物(Y))



ポリオール組成物（Ｙ）は、複数の水酸基を有するポリオール化合物（Ｂ）を含む。ポリオール化合物（Ｂ）として特に限定はなく、通常ウレタン反応型の２液硬化型接着剤に使用されるポリオール化合物ならばいずれも使用することができる。

【００５１】

ポリオール化合物（Ｂ）の具体例としては、例えば、ポリエーテルポリオール（Ｂ１）、３級アミノ基を有するポリオール（Ｂ２）、ポリエステルポリオール（Ｂ３）、ポリエステルポリエーテルポリオール（Ｂ４）、ポリウレタンポリオール（Ｂ５）、ポリエステルポリウレタンポリオール（Ｂ６）、ポリエーテルポリウレタンポリオール（Ｂ７）、植物油ポリオール（Ｂ８）、糖アルコール（Ｂ９）、ポリカーボネートポリオール（Ｂ１０）、アクリルポリオール（Ｂ１１）、水酸基含有オレフィン樹脂（Ｂ１２）、水酸基含有フッ素樹脂（Ｂ１３）等が挙げられる。

10

【００５２】

ポリエーテルポリオール（Ｂ１）としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－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、１，６－ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、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、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、１，４－シクロヘキサジオール、１，４－シクロヘキサジメタノール、トリエチレングリコール等のグリコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリプロピレングリコールのトリオール体等の３官能又は４官能の脂肪族アルコール等の重合開始剤の存在下に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のアルキレンオキシドを付加重合したものが挙げられる。

20

【００５３】

３級アミノ基を有するポリオール（Ｂ２）としては、活性水素基を有するアミン化合物を重合開始剤とし、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン、シクロヘキシレン等のアルキレンオキシドを付加重合したものが挙げられる。アミン化合物としては従来公知のものをを用いることができ、一例としてエチルアミン、ジエチルアミンなどの１級または２級のアルキルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミンなどの複数のアミノ基を有するアミン化合物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの１級または２級のアルカノールアミン等が挙げられる。

30

【００５４】

このような３級アミノ基を有するポリオール（Ｂ２）の具体例としては例えば、ポリプロピレングリコールエチレンジアミンエーテル、トリ（１，２－ポリプロピレングリコール）アミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－メチル－Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－ヒドロキシエトキシエチルアミン、ペンタキスヒドロキシプロピルジエチレントリアミン、テトラキスヒドロキシプロピルエチレンジアミン等が挙げられるがこれに限定されない。３級アミノ基を有するポリオール（Ｂ２）は１種または２種以上を組合わせて用いることができる。３級アミノ基を有するポリオール（Ｂ２）は、２級の水酸基を有するものをを用いることが好ましい。

40

【００５５】

ポリエステルポリオール（Ｂ３）は、多価アルコールと多価カルボン酸との反応生成物である。ポリエステルポリオールの合成に用いられる多価アルコールはジオールでも、３官能以上のポリオールでもよい。またジオールとして前記ポリエーテルポリオールを使用したポリエステルポリエーテルポリオールや、後述のポリウレタンポリオールを使用したポリエステルポリウレタンポリオールでもよい。

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、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２，２－トリメチル－１，３－プロパンジオ

50

ール、2, 2 - ジメチル - 3 - イソプロピル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、3 - メチル 1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール等の脂肪族ジオール；

【0056】

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

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

10

【0057】

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

【0058】

ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール；

【0059】

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

20

【0060】

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

【0061】

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

【0062】

30

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

【0063】

ポリエステルポリオール(B3)の合成に用いられる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、無水マレイン酸、フマル酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、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、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' - ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；及びこれら脂肪族又はジカルボン酸の無水物ある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、ダイマー酸等の多塩基酸類が挙げられる。

40

【0064】

ポリウレタンポリオール(B5)は、低分子量または高分子量のポリオールと、ポリイソシアネート化合物との反応生成物である。低分子量ポリオールとしては、ポリエステルポリオールの原料として例示した多価アルコールと同様のものを用いることができる。高分子量ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等が例示される。ポリイソシアネート化合物としては、ジイソシアネートモノマー(1)として例示したものや、ポリイソシアネート化合物(A2)として例示したものと同様のものを用

50

いることができる。

【 0 0 6 5 】

植物油ポリオール（ B 8 ）としては、ひまし油、脱水ひまし油、ひまし油の水素添加物であるひまし硬化油、ひまし油のアルキレンオキサイド 5 ～ 5 0 モル付加体等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

糖アルコール（ B 9 ）としては、ペンタエリスリトール、スクロース、キシリトール、ソルビトール、イソマルト、ラクチトール、マルチトール、マンニトール糖等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

本発明の接着剤は食品包装等に用いられる包材用積層体の製造に好適に用いることができる。本発明の接着剤がこのような用途に用いられる場合、ポリオール化合物（ B ）はポリエーテルポリオール（ B 1 ）、3 級アミノ基を有するポリオール（ B 2 ）、ポリエステルポリオール（ B 3 ）、ポリエステルポリエーテルポリオール（ B 4 ）、ポリウレタンポリオール（ B 5 ）、ポリエステルポリウレタンポリオール（ B 6 ）、ポリエーテルポリウレタンポリオール（ B 7 ）、植物油ポリオール（ B 8 ）、糖アルコール（ B 9 ）から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

【 0 0 6 8 】

これらポリオール化合物（ B ）の含有量は目的に応じて適宜調整され得るが、一例としてポリオール組成物（ Y ）の固形分中 5 0 質量 % 以上である。

【 0 0 6 9 】

ポリオール化合物（ B ）の水酸基価は適宜調整され得るが、一例として 1 m g K O H / g 以上 3 0 0 m g K O H / g 以下である。本発明の接着剤が無溶剤型の接着剤として用いられる場合は、ポリオール化合物（ B ）は水酸基価が 2 0 m g K O H / g 以上 3 0 0 m g K O H / g 以下であることが好ましい。本発明の接着剤が溶剤型の接着剤として用いられる場合は、ポリオール化合物（ B ）は水酸基価が 1 m g K O H / g 以上 5 0 m g K O H / g 以下であることが好ましい。なおポリオール化合物（ B ）の水酸基価は、ポリオール化合物の平均官能基数と分子量から算出することができる。

【 0 0 7 0 】

（アミン化合物（ C ））

ポリオール組成物（ Y ）は、アミノ基を有するアミン化合物（ C ）を含有していてもよい。なお本明細書においてアミノ基とは、 $\text{NH}_2$  基または  $\text{NHR}$  基（ R は官能基を有していてもよいアルキル基またはアリール基）をいう。

【 0 0 7 1 】

アミン化合物（ C ）としては公知のものを特に制限なく用いることができ、メチレンジアミン、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、3 , 9 - ジブロパンアミン - 2 , 4 , 8 , 1 0 - テトラオキサスピロドウンデカン、リシン、2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、2 - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ - 2 - ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ - 2 - ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2 - ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ - 2 - ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ポリ（プロピレングリコール）ジアミン、ポリ（プロピレングリコール）トリアミン、ポリ（プロピレングリコール）テトラアミン、1 , 2 - ジアミノプロパン、1 , 3 - ジアミノプロパン、

【 0 0 7 2 】

1 , 4 - ジアミノブタン、1 , 5 - ジアミノペンタン、1 , 6 - ジアミノヘキサン、1 , 7 - ジアミノヘプタン、1 , 8 - ジアミノオクタン、1 , 9 - ジアミノノナン、1 , 1 0 - ジアミノデカン、ジエチレントリアミン、ジブロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、トリプロピレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ノナエチレンジカミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、テトラ（アミノメチル）メタン、テトラキス（2 - アミノエチルアミノメチ

10

20

30

40

50

ル)メタン、1,3-ビス(2'-アミノエチルアミノ)プロパン、トリエチレン-ビス(トリメチレン)ヘキサミン、ビス(3-アミノエチル)アミン、ビスヘキサメチレントリアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、4,4'-イソプロピリデンビスシクロヘキシルアミン、ノルボルナジアミン、

【0073】

ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、ビス(シアノエチル)ジエチレントリアミン、1,4-ビス-(8-アミノプロピル)-ピペラジン、ピペラジン-1,4-ジアザシクロヘプタン、1-(2'-アミノエチルピペラジン)、1-[2'-(2"-アミノエチルアミノ)エチル]ピペラジン、トリシクロデカンジアミン、前記した各種のポリアミンと前記した各種のイソシアネート成分との反応生成物であるポリウレアアミンなどの複数のアミノ基を有するアミン化合物(C1)、

10

【0074】

モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、モノブタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等の1級または2級のアルカノールアミン(C2)、

【0075】

エチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジステアリルアミンなどの1級または2級アミン(C3)などが挙げられる。

20

【0076】

アミン化合物(C)の配合量は、ポリオール組成物(Y)のアミン価が20~70mg KOH/g、より好ましくは25~50mg KOH/gとなるよう配合されることが好ましい。

【0077】

なお、本明細書におけるアミン価は試料1gを中和するのに必要なHCl量に対して当量となるKOHのミリグラム数を意味し、特に制限はなく、公知の方法を用いて算出することができる。アミン化合物(C)の化学構造、更に必要に応じて、平均分子量等がわかっている場合には、(1分子当たりのアミノ基の数/平均分子量)×56.1×1000より算出することができる。アミン化合物の化学構造や平均分子量等が不明である場合には、公知のアミン価測定方法、例えば、JIS K 7237-1995に従い測定することができる。

30

【0078】

(モノオール化合物(D))

ポリオール組成物(Y)は、アルコール性水酸基を1つ有するモノオール化合物(D)を含んでいてもよい。モノオール化合物(D)の主鎖は特に制限されず、水酸基を1つ有するビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。また、脂肪族アルコール、アルキルアルキレングリコール等も用いることができる。モノオール化合物(D)の主鎖は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。水酸基の結合位置についても特に限定はないが、分子鎖の末端に存在することが好ましい。

40

【0079】

モノオール化合物(D)の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデカノール、セチルアルコール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、ノナデカノール、その他のアルカノール(C20~50)、オレイルアルコール、およびこれらの異性体等の脂肪族モノオール、

【0080】

シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、4-ブチルシクロヘキサノール、4

50

- ペンチルシクロヘキサノール、4 - ヘキシルシクロヘキサノール、シクロデカノール、シクロドデカノール、シクロペンタデカノール、4 - イソプロピルシクロヘキサノール、3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサノール、メントール、2 - ノルボルナノール、ボルネオール、2 - アダマンタノール、ジシクロヘキシルメタノール、デカトール、2 - シクロヘキシルシクロヘキサノール、4 - シクロヘキシルシクロヘキサノール、4 - (4 - プロピルシクロヘキシル) シクロヘキサノール、4 - (4 - ペンチルシクロヘキシル) シクロヘキサノール、- アンブリノール、デスオキシコルチコステロン、11 - デヒドロコルチコステロン、コレステロール、- シトステロール、カンペステロール、スチグマステロール、ブラシカステロール、ラノステロール、エルゴステロール、- コレスタノール、テストステロン、エストロン、ジギトキシゲニン、デヒドロエピアンドロステロン、コプロスタノール、プレグネノロン、エピコレスタノール、7 - デヒドロコレステロール、安息香酸エストラジオール、チゴゲニン、ヘコゲニン、メタンジエノン、酢酸コルチゾン、ステノロン、およびこれらの異性体等の脂環族モノオール、

【0081】

ベンジルアルコールなどの芳香脂肪族モノオール、

【0082】

活性水素を1個含有するアルキル化合物等を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等のアルキレンオキサイドを開環付加重合させたポリオキシアルキレンモノオール等が挙げられる。

【0083】

本発明の2液硬化型接着剤が無溶剤型として用いられる場合は、ポリオール組成物(Y)の粘度はノンソルベントラミネート法に適した範囲に調整される。一例として、40における粘度が100 ~ 50000 mPa s、より好ましくは100 ~ 20000 mPa sの範囲になるよう調整される。ポリオール組成物(Y)の粘度は、ポリオール化合物(B)の骨格や、後述する可塑剤等により調整することができる。ポリオール化合物(B)の骨格で調整する場合は、例えば、ポリプロピレングリコールや、脂肪族カルボン酸とポリオールとの反応により得られるポリエステルポリオールを用いることにより粘度を低下させることができる。あるいは、芳香族カルボン酸とポリオールとの反応により得られるポリエステルポリオールを用いることにより粘度を高くすることができる。

【0084】

(接着剤のその他の成分)

本発明の2液硬化型接着剤は、上述の成分以外の成分を含んでいてもよい。その他の成分は、ポリイソシアネート組成物(X)、ポリオール組成物(Y)のいずれかまたは両方に含まれていてもよいし、これらとは別に調整しておき、接着剤の塗工直前にポリイソシアネート組成物(X)、ポリオール組成物(Y)とともに混合して用いてもよい。以下、各成分について説明する。

【0085】

(触媒)

触媒としては、金属系触媒、アミン系触媒、脂肪族環状アミド化合物、4級アンモニウム塩等が例示される。

【0086】

金属系触媒としては、金属錯体系、無機金属系、有機金属系の触媒が挙げられる。金属錯体系の触媒としては、Fe(鉄)、Mn(マンガン)、Cu(銅)、Zr(ジルコニウム)、Th(トリウム)、Ti(チタン)、Al(アルミニウム)、Co(コバルト)からなる群より選ばれる金属のアセチルアセトネート塩、例えば鉄アセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、銅アセチルアセトネート、ジルコニアアセチルアセトネート等が例示される。

【0087】

無機金属系の触媒としては、Sn、Fe、Mn、Cu、Zr、Th、Ti、Al、Co等から選ばれるものが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 8 】

有機金属系触媒としては、オクチル酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛等の有機亜鉛化合物、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジクロライド等の有機錫化合物、オクチル酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル等の有機ニッケル化合物、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト等の有機コバルト化合物、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス等の有機ビスマス化合物、テトライソプロピルオキシチタネート、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド、脂肪族ジケトン、芳香族ジケトン、炭素原子数 2 ~ 10 のアルコールの少なくとも 1 種をリガンドとするチタンキレート錯体等のチタン系化合物等が挙げられる。

10

## 【 0 0 8 9 】

アミン系触媒としては、トリエチレンジアミン、2 - メチルトリエチレンジアミン、キヌクリジン、2 - メチルキヌクリジン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチル - (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N' - テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(2 - ジメチルアミノエチル) エーテル、ジメチルエタノールアミン、ジメチルイソプロパノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N - ジメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) エチレンジアミン、N, N - ジメチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) プロパンジアミン、ビス(ジメチルアミノプロピル) アミン、ビス(ジメチルアミノプロピル) イソプロパノールアミン、3 - キヌクリジノール、N, N, N', N' - テトラメチルグアニジン、1, 3, 5 - トリス(N, N - ジメチルアミノプロピル) ヘキサヒドロ - S - トリアジン、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン - 7、N - メチル - N' - (2 - ジメチルアミノエチル) ピペラジン、N, N' - ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、1 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - イソブチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ジメチルアミノプロピルイミダゾール、N, N - ジメチルヘキサノールアミン、N - メチル - N' - (2 - ヒドロキシエチル) ピペラジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) イミダゾール、1 - (2 - ヒドロキシプロピル) イミダゾール、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - メチルイミダゾール、1 - (2 - ヒドロキシプロピル) - 2 - メチルイミダゾール等が挙げられる。

20

30

## 【 0 0 9 0 】

脂肪族環状アミド化合物としては、 $\epsilon$  - バレロラクタム、 $\epsilon$  - カプロラクタム、 $\epsilon$  - エナントールラクタム、 $\epsilon$  - カプリルラクタム、 $\epsilon$  - プロピオラクタム等が挙げられる。これらの中でも  $\epsilon$  - カプロラクタムが硬化促進により効果的である。

## 【 0 0 9 1 】

4 級アンモニウム塩としては、アルキルアンモニウム、芳香族アンモニウム等のヒドロキシ塩、アルキル酸塩、ハロゲン化物塩等が挙げられる。例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムフルオリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられるが、これらに限定されない。

40

## 【 0 0 9 2 】

( 酸無水物 )

酸無水物としては、環状脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、不飽和カルボン酸無水物等が挙げられ、1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。より具体的には、例えば、マレイン酸無水物、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

50

水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ（エチルオクタデカン二酸）無水物、ポリ（フェニルヘキサデカン二酸）無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルハイミック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、ヘット酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、5 - ( 2 , 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル ) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物、3 , 4 - ジカルボキシ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物、1 - メチル - ジカルボキシ - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

10

#### 【 0 0 9 3 】

また、酸無水物として上述した化合物をグリコールで変性したものを用いてもよい。変性に用いることができるグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のアルキレングリコール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポチテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール類等が挙げられる。更には、これらのうちの2種類以上のグリコール及び／又はポリエーテルグリコールの共重合ポリエーテルグリコールを用いることもできる。

#### 【 0 0 9 4 】

20

あるいは、酸無水物として上述した化合物のうちマレイン酸無水物のような重合性不飽和基を有する化合物の単独重合体または共重合体を用いてもよい。酸無水物基と重合性不飽和基とを有する化合物と共重合し得る化合物としては、エチレン、プロピレン、1 , 3 - ブタジエン、シクロペンチルエチレン等の - オレフィン類；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル等の（メタ）アクリルモノマー；スチレン、1 - エチニル - 4 - メチルベンゼン、ジビニルベンゼン、1 - エチニル - 4 - メチルエチルベンゼン、ベンゾニトリル、アクリロニトリル、p t e r t - ブチルスチレン、4 - ビニルビフェニル、4 - エチニルベンジルアルコール、2 - エチニルナフタレン、フェナントレン - 9 - エチニル等の芳香環を有するビニル化合物；フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等のフルオロオレフィン類等が挙げられ、1種単独または2種以上を組合わせて用いることができる。芳香環を有するビニル化合物である、スチレン、p - t e r t - ブチルスチレンを用いることが好ましい。

30

#### 【 0 0 9 5 】

##### （カップリング剤）

カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。

#### 【 0 0 9 6 】

シランカップリング剤としては、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - （アミノエチル） - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - （アミノエチル） - - アミノプロピルトリメチルジメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス[ 3 - （トリメトキシシリル）プロピル ] アミン、ビス[ 3 - （トリエトキシシリル）プロピル ] アミン等のアミノシラン； - （3 , 4 - エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン；ビニルトリス（ - メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン；ヘキサメチルジシラザン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

40

#### 【 0 0 9 7 】

チタネート系カップリング剤としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラ

50

- n - ブトキシチタン、ブチルチタネートダイマー、テトラステアリルチタネート、チタンアセチルアセトネート、チタンラクテート、テトラオクチレングリコールチタネート、チタンラクテート、テトラステアロキシチタン等が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアリウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

( 顔 料 )

顔料としては特に制限はなく、塗料原料便覧 1 9 7 0 年度版 ( 日本塗料工業会編 ) に記載されている体質顔料、白顔料、黒顔料、灰色顔料、赤色顔料、茶色顔料、緑色顔料、青顔料、金属粉顔料、発光顔料、真珠色顔料等の有機顔料や無機顔料、さらにはプラスチック顔料などが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

体質顔料としては、例えば、沈降性硫酸バリウム、こ粉、沈降炭酸カルシウム、重炭酸カルシウム、寒水石、アルミナ白、シリカ、含水微粉シリカ ( ホワイトカーボン ) 、超微粉無水シリカ ( アエロジル ) 、珪砂 ( シリカサンド ) 、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、ベントナイト、クレー、カオリン、黄土などが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

有機顔料の具体例としては、ベンチジンエロー、ハンザエロー、レーキッド 4 R 等の、各種の不溶性アゾ顔料 ; レーキッド C 、カーミン 6 B 、ボルドー 1 0 等の溶性アゾ顔料 ; フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の各種 ( 銅 ) フタロシアニン系顔料 ; ロードミンレーキ、メチルバイオレットレーキ等の各種の塩素性染め付けレーキ ; キノリンレーキ、ファストスカイブルー等の各種の媒染染料系顔料 ; アンスラキノン系顔料、チオインジゴ系顔料、ペリノン系顔料等の各種の建染染料系顔料 ; シンカシアレッド B 等の各種のキナクリドン系顔料 ; チオキサジンバイオレット等の各種のチオキサジン系顔料 ; クロモフタル等の各種の縮合アゾ顔料 ; アニリンブラックなどが挙げられる。

【 0 1 0 2 】

無機顔料としては、黄鉛、ジンククロメート、モリブデートオレンジ等の如き、各種のクロム酸塩 ; 紺青等の各種のフェロシアン化合物 ; 酸化チタン、亜鉛華、マピコエロー、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロームグリーン、酸化ジルコニウム等の各種の金属酸化物 ; カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化水銀等の各種の硫化物ないしはセレン化物 ; 硫酸バリウム、硫酸鉛等の各種の硫酸塩 ; ケイ酸カルシウム、群青等の各種のケイ酸塩 ; 炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の各種の炭酸塩 ; コバルトバイオレット、マンガン紫等の各種の燐酸塩 ; アルミニウム粉、金粉、銀粉、銅粉、ブロンズ粉、真鍮粉等の各種の金属粉末顔料 ; これら金属のフレーク顔料、マイカ・フレーク顔料 ; 金属酸化物を被覆した形のマイカ・フレーク顔料、雲母状酸化鉄顔料等のメタリック顔料やパール顔料 ; 黒鉛、カーボンブラック等が挙げられる。

【 0 1 0 3 】

プラスチック顔料としては、例えば、D I C ( 株 ) 製「グランドール P P - 1 0 0 0 」、「 P P - 2 0 0 0 S 」等が挙げられる。

【 0 1 0 4 】

用いる顔料については目的に応じて適宜選択すればよいが、例えば耐久性、対候性、意匠性に優れることから白色顔料としては酸化チタン、亜鉛華等の無機酸化物を用いることが好ましく、黒色顔料としてはカーボンブラックを用いることが好ましい。

【 0 1 0 5 】

顔料の配合量は、一例としてポリオール組成物 ( X ) とポリイソシアネート組成物 ( Y ) の不揮発分総量 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 4 0 0 質量部であり、接着性、耐ブロッキング性をより良好なものとするため 1 0 ~ 3 0 0 質量部とすることがより好ましい。

【 0 1 0 6 】

( 可 塑 剤 )

10

20

30

40

50



可塑剤としては、例えば、フタル酸系可塑剤、脂肪酸系可塑剤、芳香族ポリカルボン酸系可塑剤、リン酸系可塑剤、ポリオール系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、カーボネート系可塑剤などが挙げられる。

【0107】

フタル酸系可塑剤としては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ-（2-エチルヘキシル）フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジデシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジラウリルフタレート、ジステアリルフタレート、ジフェニルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジメチルイソフタレート、ジ-（2-エチルヘキシル）イソフタレート、ジイソオクチルイソフタレートなどのフタル酸エステル系可塑剤、例えば、ジ-（2-エチルヘキシル）テトラヒドロフタレート、ジ-n-オクチルテトラヒドロフタレート、ジイソデシルテトラヒドロフタレートなどのテトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤が挙げられる。

10

【0108】

脂肪酸系可塑剤としては、例えば、ジ-n-ブチルアジペート、ジ-（2-エチルヘキシル）アジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジ（C6-C10アルキル）アジペート、ジブチルジグリコールアジペートなどのアジピン酸系可塑剤、例えば、ジ-n-ヘキシルアゼレート、ジ-（2-エチルヘキシル）アゼレート、ジイソオクチルアゼレートなどのアゼライン酸系可塑剤、例えば、ジ-n-ブチルセバケート、ジ-（2-エチルヘキシル）セバケート、ジイソノニルセバケートなどのセバシン酸系可塑剤、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレート、ジ-n-ブチルマレート、ジ-（2-エチルヘキシル）マレートなどのマレイン酸系可塑剤、例えば、ジ-n-ブチルフマレート、ジ-（2-エチルヘキシル）フマレートなどのフマル酸系可塑剤、例えば、モノメチルイタコネート、モノブチルイタコネート、ジメチルイタコネート、ジエチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジ-（2-エチルヘキシル）イタコネートなどのイタコン酸系可塑剤、例えば、n-ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート、ジエチレングリコールジステアレートなどのステアリン酸系可塑剤、例えば、ブチルオレート、グリセリルモノオレート、ジエチレングリコールモノオレートなどのオレイン酸系可塑剤、例えば、トリエチルシトレート、トリ-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリブチルシトレート、アセチルトリ-（2-エチルヘキシル）シトレートなどのクエン酸系可塑剤、例えば、メチルアセチルリシノレート、ブチルアセチルリシノレート、グリセリルモノリシノレート、ジエチレングリコールモノリシノレートなどのリシノール酸系可塑剤、および、ジエチレングリコールモノラウレート、ジエチレングリコールジペラルゴネート、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルなどのその他の脂肪酸系可塑剤などが挙げられる。

20

30

【0109】

芳香族ポリカルボン酸系可塑剤としては、例えば、トリ-n-ヘキシルトリメリテート、トリ-（2-エチルヘキシル）トリメリテート、トリ-n-オクチルトリメリテート、トリイソオクチルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート、トリデシルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテートなどのトリメリット酸系可塑剤、例えば、テトラ-（2-エチルヘキシル）ピロメリテート、テトラ-n-オクチルピロメリテートなどのピロメリット酸系可塑剤などが挙げられる。

40

【0110】

リン酸系可塑剤としては、例えば、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ-（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェー

50

ト、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェートなどが挙げられる。

【 0 1 1 1 】

ポリオール系可塑剤としては、例えば、ジエチレングリコールジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ（２－エチルブチレート）、トリエチレングリコールジ（２－エチルヘキソエート）、ジブチルメチレンビスチオグリコレートなどのグリコール系可塑剤、例えば、グリセロールモノアセテート、グリセロールトリアセテート、グリセロールトリブチレートなどのグリセリン系可塑剤などが挙げられる。

【 0 1 1 2 】

エポキシ系可塑剤としては、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシブチルステアレート、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ２－エチルヘキシル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジイソデシル、エポキシトリグリセライド、エポキシ化オレイン酸オクチル、エポキシ化オレイン酸デシルなどが挙げられる。

【 0 1 1 3 】

ポリエステル系可塑剤としては、例えば、アジピン酸系ポリエステル、セバシン酸系ポリエステル、フタル酸系ポリエステルなどが挙げられる。

【 0 1 1 4 】

カーボネート系可塑剤としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどが挙げられる。

【 0 1 1 5 】

また、可塑剤としては、その他に、部分水添ターフェニル、接着性可塑剤、さらには、ジアリルフタレート、アクリル系モノマーやオリゴマーなどの重合性可塑剤などが挙げられる。これら可塑剤は、単独または２種以上併用することができる。

【 0 1 1 6 】

（リン酸化合物）

リン酸化合物としては、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。

【 0 1 1 7 】

（接着剤の形態）

本発明の２液硬化型接着剤は、溶剤型または無溶剤型のいずれの形態であってもよい。なお本明細書において「溶剤型」の接着剤とは、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、いわゆるドライミネート法に用いられる形態をいう。ポリイソシアネート組成物（Ｘ）、ポリオール組成物（Ｙ）のいずれか一方、もしくは両方が本発明で使用するポリイソシアネート組成物（Ｘ）、ポリオール組成物（Ｙ）の構成成分を溶解（希釈）することが可能な有機溶剤を含む。

【 0 1 1 8 】

有機溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等が挙げられる。ポリイソシアネート組成物（Ｘ）、ポリオール組成物（Ｙ）の構成成分の製造時に反応媒体として使用された有機溶剤が、更に塗装時に希釈剤として使用される場合もある。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 9 】

本明細書において「無溶剤型」の接着剤とは、ポリイソシアネート組成物（X）及びポリオール組成物（Y）が酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチレンクロリド、エチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミド等の溶解性の高い有機溶剤、特に酢酸エチル又はメチルエチルケトンを実質的に含まず、接着剤を基材に塗工した後に、オープ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接着剤の形態を指す。ポリイソシアネート組成物（X）またはポリオール組成物（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、ポリイソシアネート組成物（X）、ポリオール組成物（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（Y）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（X）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い、低分子量アルコールは有機溶剤とはみなされない。

10

## 【 0 1 2 0 】

時間の経過に伴う接着層と金属箔または金属蒸着膜との密着性の低下は、接着剤が無溶剤型である場合に生じやすい。従って、本発明は、接着剤が無溶剤型である場合により顕著に効果を発揮する。

20

## 【 0 1 2 1 】

本発明の２液硬化型接着剤は、ポリイソシアネート組成物（X）に含まれるイソシアネート基のモル数〔NCO〕とポリオール組成物（Y）に含まれる水酸基のモル数〔OH〕との比〔NCO〕／〔OH〕が０．５～５．０、より好ましくは１．０～３．０となるよう配合して用いることが好ましい。これにより、塗工時の環境湿度に依存することなく適切な硬化性を得ることができる。

## 【 0 1 2 2 】

## &lt; 積層体 &gt;

本発明の積層体は例えば、ポリイソシアネート組成物（X）とポリオール組成物（Y）とを事前に混ぜ合わせた後、第一の基材に塗布し、次いで塗布面に第二の基材を積層し、接着剤層を硬化させて得る２液混合工程を有する方法や、ポリイソシアネート組成物（X）と、ポリオール組成物（Y）とを第一の基材及び第二の基材に別々に塗布後、それぞれの塗布面を接触させ圧着させることにより第一の基材と第二の基材とを積層させ、接着剤層を硬化させて得る２液分別塗工工程を有する方法により得られる。用いるフィルムに特に制限はなく、用途に応じたフィルムを適宜選択することができる。

30

## 【 0 1 2 3 】

例えば、食品包装用としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリエチレンフィルム（LDPE：低密度ポリエチレンフィルム、HDPE：高密度ポリエチレンフィルム、MDPE：一軸延伸ポリエチレンフィルム、OPPE：二軸延伸ポリエチレンフィルム）やポリプロピレンフィルム（CPP：無延伸ポリプロピレンフィルム、OPP：二軸延伸ポリプロピレンフィルム）、エチレンビニルアルコール共重合体や、ポリビニルアルコールなどのガスバリア性を有する樹脂の片面または両面にオレフィン系のヒートシール性の樹脂層を設けたガスバリア性ヒートシールフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルム等が挙げられる。

40

## 【 0 1 2 4 】

また、バイオマス由来成分、生分解成分、あるいは再生成分を含有する材料で形成された、バイオマスフィルムや生分解性フィルムや再生プラスチックフィルムを用いることも

50

好ましい。

バイオマスフィルムや生分解性フィルムや再生プラスチックフィルムは、各社から販売されているほか、例えば、一般財団法人日本有機資源協会に記載のバイオマス認定商品一覧に挙げられるようなフィルムシートや、公益財団法人日本環境協会に記載のエコマーク認定商品一覧に挙げられるようなフィルムや、日本バイオプラスチック協会が定めるシンボルマークを有するフィルム等、各国で認証されたフィルムを使用することができる。

#### 【0125】

(バイオマスフィルム)

具体的によく知られているバイオマスフィルムとしては、バイオマス由来のエチレングリコールを原料とするものが挙げられる。バイオマス由来のエチレングリコールは、バイオマスを原料として製造されたエタノール（バイオマスエタノール）を原料としたものである。例えば、バイオマスエタノールを、従来公知の方法により、エチレンオキサイドを経由してエチレングリコールを生成する方法等により、バイオマス由来のエチレングリコールを得ることができる。また、市販のバイオマスエチレングリコールを使用してもよく、例えば、インディアグライコール社から市販されているバイオマスエチレングリコールを好適に使用することができる。

10

#### 【0126】

例えば、従来の石油系原料を使用したポリエチレンテレフタレートフィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールをジオール単位とし、化石燃料由来のジカルボン酸をジカルボン酸単位とするバイオマスポリエステル、バイオマスポリエチレンテレフタレート等を含むフィルムが知られている。

20

#### 【0127】

バイオマスポリエステルのジカルボン酸単位は、化石燃料由来のジカルボン酸を使用する。ジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの誘導体を制限なく使用することができる。

また、上記のジオール成分とジカルボン酸成分に加えて、2官能のオキシカルボン酸や、架橋構造を形成するために3官能以上の多価アルコール、3官能以上の多価カルボン酸及び/又はその無水物並びに3官能以上のオキシカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の多官能化合物等の第3成分として共重合成分を加えた共重合ポリエステルであっても良い。

30

#### 【0128】

また、例えば、従来の石油系原料を使用したポリオレフィン系フィルムの代替として、バイオマス由来のエチレングリコールを原料とするポリエチレン系樹脂を含むバイオマスポリエチレン系フィルム、バイオマスポリエチレン-ポリプロピレン系フィルム等のバイオマスポリオレフィン系フィルムも知られている。

ポリエチレン系樹脂は、原料の一部に前記バイオマス由来のエチレングリコールを使用する以外は特に限定されず、エチレンの単独重合体、エチレンを主成分とするエチレンと-オレフィンとの共重合体（エチレン単位を90質量%以上含有するエチレン- -オレフィン共重合体）などが挙げられ、これらを1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

40

#### 【0129】

なお、エチレンと-オレフィンとの共重合体を構成する-オレフィンは特に限定されず、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン及び1-オクテンなどの炭素原子数4乃至8の-オレフィンが挙げられる。低密度ポリエチレン樹脂、中密度ポリエチレン樹脂及び直鎖状低密度ポリエチレン樹脂などの公知のポリエチレン樹脂を用いることができる。中でも、フィルム同士が擦れても、穴開きや破けなどの損傷を一段と生じにくくする観点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（LLDPE）（エチレンと1-ヘキセンとの共重合体、又はエチレンと1-オクテンとの共重合体）が好ましく、密度が0.910乃至0.925 g/cm<sup>3</sup>である直鎖状低密度ポリエチレン樹脂がより好ましい。

#### 【0130】

50

バイオマスフィルムとしては、ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチック度で区別されたバイオマス原料を使用したものも流通している。大気中では1012個に1個の割合で放射性炭素 $^{14}\text{C}$ が存在し、この割合は大気中の二酸化炭素でも変わらないので、この二酸化炭素を光合成で固定化した植物の中でも、この割合は変わらない。このため、植物由来樹脂の炭素には放射性炭素 $^{14}\text{C}$ が含まれる。これに対し、化石燃料由来樹脂の炭素には放射性炭素 $^{14}\text{C}$ がほとんど含まれない。そこで、加速器質量分析器で樹脂中の放射性炭素 $^{14}\text{C}$ の濃度を測定することにより、樹脂中の植物由来樹脂の含有割合、すなわちバイオマスプラスチック度を求めることができる。

【0131】

ISO 16620またはASTM D 6866で規定されたバイオマスプラスチック度が80%以上、好ましくは90%以上であるバイオマスプラスチックである植物由来の低密度ポリエチレンとしては、例えば、Braskem社製の商品名「SBC 818」「SPB 608」「SBF 0323HC」「STN 7006」「SEB 853」「SPB 681」等が挙げられ、これらを原料として使用したフィルムを好適に使用することができる。

10

【0132】

また、バイオマス原料であるデンプンや、ポリ乳酸を配合したフィルムやシートも知られている。これらは用途に応じて適宜選択し使用することができる。

【0133】

バイオマスフィルムは、複数のバイオマスフィルムを積層させた積層体であってもよいし、従来の石油系フィルムとバイオマスフィルムとの積層体であってもよい。またこれらのバイオマスフィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよく、その製法も限定されるものではない。

20

【0134】

(生分解性フィルム)

具体的によく知られている生分解性フィルムは、一般的に入手することができる生分解性樹脂を原料とするものが挙げられる。例えば、ポリカプロラクトン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、セルロースエステル、乳酸系ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂、または脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂などが挙げられる。これらの生分解性樹脂は一種単独で用いても二種以上を組み合わせ用いても構わない。中でも、脂肪族ポリエステル系樹脂、または脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂が好ましく使用される。

30

脂肪族ポリエステル系樹脂としては、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸との重縮合反応で得られる脂肪族ポリエステルが挙げられる。脂肪族ジオールとしては、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、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、これらの混合物を用いてもよい。中でも1,4-ブタンジオールを用いることが好ましい。脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン二酸が挙げられ、これらの誘導体である酸無水物を用いてもよい。中でも、コハク酸または無水コハク酸、あるいはこれらとアジピン酸との混合物であることが好ましい。

具体的には、1,4-ブタンジオールとコハク酸から得られるポリブチレンサクシネート(PBS)(例えば、PPT MCC バイオケム製 BioPBS)、PBS にアジピン酸を共重合したポリブチレンサクシネートアジベート(PBSA)等が挙げられる。

40

【0135】

脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂としては、脂肪族ジカルボン酸単位と、芳香族ジカルボン酸単位と、鎖状脂肪族及び/または脂環式ジオール単位とを含む共重合体が挙げられる。ジオール単位を与えるジオール成分は、炭素数が通常2~10のものであり、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、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。中でも、炭素数2~4のジオールが好ましく、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールが好ましく、1,4-ブタンジオールが更に好ましい。ジカルボン酸単位を与えるジカルボン酸成分は、炭素数が通常2~10

50

のものであり、例えばコハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。中でも、コハク酸またはアジピン酸が好ましい。芳香族ジカルボン酸単位を与える芳香族ジカルボン酸成分として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。中でも、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、テレフタル酸が更に好ましい。

具体的には、1, 4 - ブタンジオールとアジピン酸とテレフタル酸との共重合体である P B A T (例えば、ピー・エー・エス・エフ社製エコフレックス) 等が挙げられる。

#### 【0136】

その他としては、例えば、ヒドロキシアルカン酸と多価カルボン酸とから得られる脂肪族ポリエステル共重合体のポリ(3 - ヒドロキシアルカノエート)(中でも、ポリ(3 - ヒドロキシブチレート - コ - 3 - ヒドロキシヘキサノエート)(P H B H)(例えば、カネカ社製アオニレックス)、ポリ乳酸(P L A)(例えば、海正生物材料社製 R E V O D E、ネイチャーワークス社製 I n g e o)が挙げられる。

#### 【0137】

生分解性フィルムは、複数の生分解性フィルムを積層させた積層体であってもよいし、従来の石油系フィルムと生分解性フィルムとの積層体であってもよい。またこれらの生分解性フィルムは、未延伸フィルムでも延伸フィルムでもよく、その製法も限定されるものではない。

#### 【0138】

フィルムは延伸処理を施されたものであってもよい。延伸処理方法としては、押出製膜法等で樹脂を溶融押出してシート状にした後、同時二軸延伸あるいは逐次二軸延伸を行うことが一般的である。また逐次二軸延伸の場合は、はじめに縦延伸処理を行い、次に横延伸を行うことが一般的である。具体的には、ロール間の速度差を利用した縦延伸とテンターを用いた横延伸を組み合わせる方法が多く用いられる。

#### 【0139】

フィルム表面には、膜切れやはじき等の欠陥のない接着層が形成されるように、必要に応じて火炎処理やコロナ放電処理等の各種表面処理を施してもよい。

#### 【0140】

あるいは、アルミニウム等の金属、シリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層したフィルム、ポリビニルアルコールやエチレン・ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン等のガスバリア層を含有するバリア性フィルムを併用してもよい。このようなフィルムを用いることで、水蒸気、酸素、アルコール、不活性ガス、揮発性有機物(香り)等に対するバリア性を備えた積層体とすることができる。

#### 【0141】

紙としては、特に限定なく公知の紙基材を使用することができる。具体的には、木材パルプ等の製紙用天然繊維を用いて公知の抄紙機にて製造されるが、その抄紙条件は特に規定されるものではない。製紙用天然繊維としては、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等の木材パルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、亜麻パルプ等の非木材パルプ、およびそれらのパルプに化学変性を施したパルプ等が挙げられる。パルプの種類としては、硫酸塩蒸解法、酸性・中性・アルカリ性亜硫酸塩蒸解法、ソーダ塩蒸解法等による化学パルプ、グランドパルプ、ケミグランドパルプ、サーモメカニカルパルプ等を使用することができる。また、市販の各種上質紙やコート紙、裏打ち紙、含浸紙、ボール紙や板紙などを用いることもできる。

#### 【0142】

より具体的な積層体の構成としては、

- (1) 基材1 / 接着層1 / シーラントフィルム
- (2) 基材1 / 接着層1 / 金属蒸着未延伸フィルム
- (3) 基材1 / 接着層1 / 金属蒸着延伸フィルム
- (4) 透明蒸着延伸フィルム / 接着層1 / シーラントフィルム
- (5) 基材1 / 接着層1 / 基材2 / 接着層2 / シーラントフィルム

10

20

30

40

50

( 6 ) 基材 1 / 接着層 1 / 金属蒸着延伸フィルム / 接着層 2 / シーラントフィルム  
( 7 ) 基材 1 / 接着層 1 / 透明蒸着延伸フィルム / 接着層 2 / シーラントフィルム  
( 8 ) 基材 1 / 接着層 1 / 金属層 / 接着層 2 / シーラントフィルム  
( 9 ) 基材 1 / 接着層 1 / 基材 2 / 接着層 2 / 金属層 / 接着層 3 / シーラントフィルム  
( 10 ) 基材 1 / 接着層 1 / 金属層 / 接着層 2 / 基材 2 / 接着層 3 / シーラントフィルム  
等が挙げられるがこれに限定されない。

【 0 1 4 3 】

構成 ( 1 ) に用いられる基材 1 としては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルム、P E T フィルム、ナイロンフィルム、紙等が挙げられる。また、基材 1 としてガスバリア性や、後述する印刷層を設ける際のインキ受容性の向上等を目的としたコーティングが施されたものを用いてもよい。コーティングが施された基材フィルム 1 の市販品としては、K - O P P フィルムや K - P E T フィルム、K - ナイロンフィルム等が挙げられる。接着層 1 は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムとしては、C P P フィルム、L L D P E フィルム、易開封性ヒートシールフィルム、ガスバリア性ヒートシールフィルム等が挙げられる。基材 1 の接着層 1 側の面 ( 基材フィルム 1 としてコーティングが施されたものを用いる場合には、コーティング層の接着層 1 側の面 ) または接着層 1 とは反対側の面に、印刷層を設けてもよい。印刷層は、グラビアインキ、フレキソインキ、オフセットインキ、孔版インキ、インクジェットインク等各種印刷インキにより、従来ポリマーフィルムや紙への印刷に用いられてきた一般的な印刷方法で形成される。

【 0 1 4 4 】

構成 ( 2 ) 、( 3 ) に用いられる基材 1 としては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルムや P E T フィルム、紙等が挙げられる。接着層 1 は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。金属蒸着未延伸フィルムとしては、C P P フィルムや L L D P E フィルム、ガスバリア性ヒートシールフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施した V M - C P P フィルム、V M - L L D P E フィルム等を、金属蒸着延伸フィルムとしては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施した V M - M D O P E フィルム、V M - O P E フィルム、V M - O P P フィルムを用いることができる。構成 ( 1 ) と同様にして、基材 1 のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

【 0 1 4 5 】

構成 ( 4 ) に用いられる透明蒸着延伸フィルムとしては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルム、P E T フィルム、ナイロンフィルム等にシリカやアルミナ蒸着を施したフィルムが挙げられる。シリカやアルミナの無機蒸着層の保護等を目的として、蒸着層上にコーティングが施されたフィルムを用いてもよい。接着層 1 は、本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成 ( 1 ) と同様のものが挙げられる。透明蒸着延伸フィルムの接着層 1 側の面 ( 無機蒸着層上にコーティングが施されたものを用いる場合には、コーティング層の接着層 1 側の面 ) に印刷層を設けてもよい。印刷層の形成方法は構成 ( 1 ) と同様である。

【 0 1 4 6 】

構成 ( 5 ) に用いられる基材 1 としては、P E T フィルム、紙等が挙げられる。基材 2 としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。接着層 1 、接着層 2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成 ( 1 ) と同様のものが挙げられる。構成 ( 1 ) と同様にして、基材 1 のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

【 0 1 4 7 】

構成 ( 6 ) の基材 1 としては、構成 ( 2 ) 、( 3 ) と同様のものが挙げられる。金属蒸着延伸フィルムとしては、M D O P E フィルム、O P E フィルム、O P P フィルムや P E T フィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施した V M - M D O P E フィルム、V M - O P E フィルム、V M - O P P フィルムや V M - P E T フィルムが挙げられる。接着層 1 、接着層 2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成 ( 1 ) と同様のものが挙げられる。構成 ( 1 ) と同様にして、基材 1 のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

## 【 0 1 4 8 】

構成（ 7 ）の基材 1 としては、P E T フィルム、紙等が挙げられる。透明蒸着延伸フィルムとしては、構成（ 4 ）と同様のものが挙げられる。接着層 1、2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（ 1 ）と同様のものが挙げられる。構成（ 1 ）と同様にして、基材 1 のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

## 【 0 1 4 9 】

構成（ 8 ）の基材 1 としては、P E T フィルム、紙等が挙げられる。金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。接着層 1、2 の少なくとも一方は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（ 1 ）と同様のものが挙げられる。構成（ 1 ）と同様にして、基材 1 のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

10

## 【 0 1 5 0 】

構成（ 9 ）、（ 1 0 ）の基材 1 としては、P E T フィルム、紙等が挙げられる。基材 2 としては、ナイロンフィルム等が挙げられる。金属層としては、アルミニウム箔等が挙げられる。接着層 1、2、3 の少なくとも一層は本発明の接着剤の硬化塗膜である。シーラントフィルムは構成（ 1 ）と同様のものが挙げられる。構成（ 1 ）と同様にして、基材 1 のいずれかの面に印刷層を設けてもよい。

## 【 0 1 5 1 】

本発明の接着剤は金属基材や金属蒸着層への密着性に優れ、また長期保管中も密着性の低下が抑制されているため、構成（ 2 ）、（ 3 ）、（ 6 ）、（ 8 ）～（ 1 0 ）の製造に特に好適に用いられる。これらの構成のうち、金属基材や金属蒸着層に接する接着層が本発明の接着剤の硬化塗膜であることが好ましい。

20

## 【 0 1 5 2 】

本発明の接着剤を接着補助剤として用いる場合、基材となるフィルム材料に本発明の接着補助剤をグラビアロール等のロールを用いて塗布し、オープン等での加熱により有機溶剤を揮発させた後、押出し機により熔融させたポリマー材料をラミネートすることにより本発明の積層体を得る。

## 【 0 1 5 3 】

本発明の積層体は、上述した構成（ 1 ）～（ 1 0 ）に加えて、更に他のフィルムや基材を含んでいてもよい。他の基材としては、上述した延伸フィルム、未延伸フィルム、透明蒸着フィルムに加え、後述の紙、木材、皮革等の多孔質の基材を使用することもできる。他の基材を貼り合わせる際に用いる接着剤は、本発明の接着剤であってもよいし、そうでなくてもよい。

30

## 【 0 1 5 4 】

「他の層」は、公知の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、易接着コート剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤などを含んでいてもよい。また「他の層」は、その他の材料と積層する場合の密着性を向上させるために、前処理としてフィルムの表面をコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理、薬品処理、溶剤処理などしたものであってもよい。

## 【 0 1 5 5 】

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

40

## 【 0 1 5 6 】

< 包装材 >

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

50



## 【 0 1 5 7 】

本発明の包装材の具体的態様の一例として、例えば上述した積層体の構成例（１）、（４）～（１０）のような、シーラントフィルムを有する積層体を製袋してなる包装材が挙げられる。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、その周辺端部をヒートシールして袋状にしたものである。製袋方法としては、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が挙げられる。

10

## 【 0 1 5 8 】

本発明の包装材に、その開口部から内容物を充填した後、開口部をヒートシールして本発明の包装材を使用した製品が製造される。充填される内容物として、例えば食品としては、米菓、豆菓子、ナッツ類、ビスケット・クッキー、ウェハース菓子、マシュマロ、パイ、半生ケーキ、キャンディ、スナック菓子などの菓子類、パン、スナックめん、即席めん、乾めん、パスタ、無菌包装米飯、ぞうすい、おかゆ、包装もち、シリアルフーズなどのステープル類、漬物、煮豆、納豆、味噌、凍豆腐、豆腐、なめ茸、こんにゃく、山菜加工品、ジャム類、ピーナツクリーム、サラダ類、冷凍野菜、ポテト加工品などの農産加工品、ハム類、ベーコン、ソーセージ類、チキン加工品、コンビーフ類などの畜産加工品、魚肉ハム・ソーセージ、水産練製品、かまぼこ、のり、佃煮、かつおぶし、塩辛、スモークサーモン、辛子明太子などの水産加工品、桃、みかん、パイナップル、りんご、洋ナシ、さくらんぼなどの果肉類、コーン、アスパラガス、マッシュルーム、玉ねぎ、人参、大根、じゃがいもなどの野菜類、ハンバーグ、ミートボール、水産フライ、ギョーザ、コロケなどを代表とする冷凍惣菜、チルド惣菜などの調理済食品、バター、マーガリン、チーズ、クリーム、インスタントクリーミーパウダー、育児用調整粉乳などの乳製品、液体調味料、レトルトカレー、ペットフードなどの食品類が挙げられる。

20

## 【 0 1 5 9 】

また非食品としては、タバコ、使い捨てカイロ、輸液パック等の医薬品、洗濯用液体洗剤、台所用液体洗剤、浴用液体洗剤、浴用液体石鹸、液体シャンプー、液体コンディショナー、化粧水や乳液等の化粧品、真空断熱材、電池等、様々な包装材料としても使用され得る。

30

## 【実施例】

## 【 0 1 6 0 】

以下、本発明を具体的な合成例、実施例を挙げてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」及び「％」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量％」をそれぞれ表す。

## 【 0 1 6 1 】

< ポリイソシアネート組成物（X） >

40

（ポリイソシアネート組成物（X - 1））

ポリプロピレンポリオール（平均官能基数 3、水酸基価 168 mg KOH / g）とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート（A1 - 1）、トルエンジイソシアネートの片末端のみにリシノール酸が結合したイソシアネート基を有する化合物（A2 - 1 - 1）との混合物をポリイソシアネート組成物（X - 1）として用いた。ポリイソシアネート組成物（X - 1）におけるトルエンジイソシアネートの含有量は 0.04 質量％、化合物（A2 - 1 - 1）の含有量は 1.0 質量％であった。ポリイソシアネート組成物（X - 1）の NCO％は 8.29％であった。

## 【 0 1 6 2 】

（ポリイソシアネート組成物（X - 2））

50

ポリプロピレンポリオール（平均官能基数 3、水酸基価 168 mg KOH / g）とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート（A 1 - 1）、トルエンジイソシアネートの片末端のみにリシノール酸が結合したイソシアネート基を有する化合物（A 2 - 1 - 1）との混合物をポリイソシアネート組成物（X - 2）として用いた。ポリイソシアネート組成物（X - 2）におけるトルエンジイソシアネートの含有量は 0.04 質量%、化合物（A 2 - 1 - 1）の含有量は 0.1 質量%であった。ポリイソシアネート組成物（X - 2）の NCO% は 8.28% であった。

【0163】

（ポリイソシアネート組成物（X - 3））

ポリプロピレンポリオール（平均官能基数 3、水酸基価 168 mg KOH / g）とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート（A 1 - 1）、トルエンジイソシアネートの片末端のみにリシノール酸が結合したイソシアネート基を有する化合物（A 2 - 1 - 1）との混合物をポリイソシアネート組成物（X - 3）として用いた。ポリイソシアネート組成物（X - 3）におけるトルエンジイソシアネートの含有量は 0.04 質量%、化合物（A 2 - 1 - 1）の含有量は 5.0 質量% であった。ポリイソシアネート組成物（X - 3）の NCO% は 8.31% であった。

【0164】

（ポリイソシアネート組成物（X - 4））

ポリプロピレンポリオール（平均官能基数 3、水酸基価 168 mg KOH / g）とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート（A 1 - 1）、トルエンジイソシアネートの片末端のみに 12 - ヒドロキシステアリン酸が結合したイソシアネート基を有する化合物（A 2 - 1 - 2）との混合物をポリイソシアネート組成物（X - 4）として用いた。ポリイソシアネート組成物（X - 4）におけるトルエンジイソシアネートの含有量は 0.04 質量%、化合物（A 2 - 1 - 2）の含有量は 1.0 質量% であった。ポリイソシアネート組成物（X - 4）の NCO% は 8.29% であった。

【0165】

（ポリイソシアネート組成物（X - 5））

ポリプロピレンポリオール（平均官能基数 3、水酸基価 168 mg KOH / g）とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート（A 1 - 1）、トルエンジイソシアネートの片末端のみに乳酸が結合したイソシアネート基を有する化合物（A 2 - 1 - 3）との混合物をポリイソシアネート組成物（X - 5）として用いた。ポリイソシアネート組成物（X - 5）におけるトルエンジイソシアネートの含有量は 0.04 質量%、化合物（A 2 - 1 - 3）の含有量は 1.0 質量% であった。ポリイソシアネート組成物（X - 5）の NCO% は 8.36% であった。

【0166】

（ポリイソシアネート組成物（X - 6））

精製ひまし油（平均官能基数 2.6、水酸基価 160 mg KOH / g）とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート（A 1 - 2）、トルエンジイソシアネートの片末端のみにリシノール酸が結合したイソシアネート基を有する化合物（A 2 - 1 - 1）との混合物をポリイソシアネート組成物（X - 6）として用いた。ポリイソシアネート組成物（X - 6）におけるトルエンジイソシアネートの含有量は 0.04 質量%、化合物（A 2 - 1 - 1）の含有量は 1.0 質量% であった。ポリイソシアネート組成物（X - 6）の NCO% は 8.02% であった。

【0167】

（ポリイソシアネート組成物（X - 7））

精製ひまし油（平均官能基数 2.6、水酸基価 160 mg KOH / g）とヘキサメチレンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート（A 1 - 3）、ヘキサメチレンジイソシアネートの片末端のみにリシノール酸が結合したイソシアネート基を有する化合物（A 2 - 1 - 4）との混合物をポリイソシアネート組成物（X - 7）として用いた。ポリイソシアネート組成物（X - 7）におけるヘキサメチレンジイソシアネートの含有量は

10

20

30

40

50

0.04質量%、化合物(A2-1-4)の含有量は1.0質量%であった。ポリイソシアネート組成物(X-7)のNCO%は8.11%であった。

【0168】

(ポリイソシアネート組成物(X-8))

ポリプロピレングリコール(平均官能基数2、水酸基価112mg KOH/g)とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート(A1-4)、トルエンジイソシアネートの片末端のみにリシノール酸が結合したイソシアネート基を有する化合物(A2-1-1)との混合物をポリイソシアネート組成物(X-8)として用いた。ポリイソシアネート組成物(X-8)におけるトルエンジイソシアネートの含有量は0.04質量%、化合物(A2-1-1)の含有量は1.0質量%であった。ポリイソシアネート組成物(X-8)のNCO%は6.26%であった。

10

【0169】

(ポリイソシアネート組成物(X'-1))

ポリプロピレンポリオール(平均官能基数3、水酸基価168mg KOH/g)とトルエンジイソシアネートとのポリウレタンポリイソシアネート(A1-1)、をポリイソシアネート組成物(X'-1)として用いた。ポリイソシアネート組成物(X'-1)におけるトルエンジイソシアネートの含有量は1.0質量%であった。ポリイソシアネート組成物(X'-1)のNCO%は8.70%であった。

【0170】

<ポリオール組成物(Y)>

20

(ポリオール組成物(Y-1))

ポリプロピレンポリオール(平均官能基数3、水酸基価168mg KOH/g)をポリオール組成物(Y-1)として用いた。

【0171】

(ポリオール組成物(Y-2))

ポリプロピレングリコール(平均官能基数2、水酸基価280mg KOH/g):40.0部、精製ひまし油(平均官能基数2.6、水酸基価160mg KOH/g):45.3部、ジェファーマミンT403:7.8部の混合物をポリオール組成物(Y-2)として用いた。

【0172】

30

<評価サンプルの製造>

(実施例1)

ポリイソシアネート組成物(X-1)1.4部とポリオール組成物(Y-1)0.6部を攪拌混合して実施例1の接着剤を調製した。OPPフィルム(東洋紡株式会社製 P2126)に実施例1の接着剤を2.0g/m<sup>2</sup>になるように塗布し、VMCPPフィルム(東レフィルム加工社製、2703)とニップロール(50)で圧着した。40で3日間エージングしてOPP/VMCPPの積層体を得た。

【0173】

(実施例2~5、7、8、比較例1)

用いるポリイソシアネート組成物(X)、ポリオール組成物(Y)を表1、2に記載のものに変更した以外は実施例1と同様にして積層体を得た。

40

【0174】

(実施例6)

OPPフィルムに加温したポリイソシアネート組成物(X)を、VMCPPフィルムに加温したポリオール組成物(Y)を塗布し、PETフィルムとVMCPPフィルムとをニップロール(50)で圧着し、40で3日間エージングしてOPP/VMCPPの積層体を得た。ポリイソシアネート組成物(X)の塗布量は1.4g/m<sup>2</sup>、ポリオール組成物(Y)の塗布量は0.6g/m<sup>2</sup>であった。

【0175】

<評価>

50

## (初期ラミネート強度)

エージングが終了した積層体を長さ300mm、幅15mmに切り取り、インストロン社製引張試験機を使用し、25℃の環境下にて、剥離速度300mm/分の剥離速度で引張り、OPP/VMCPP間のT型剥離強度を測定した。この試験を5回を行い、その平均値を求め以下の基準にて評価し、結果を表1、2にまとめた。

5 : 1.5 N / 15 mm 以上

4 : 1.0 N / 15 mm 以上 1.5 N / 15 mm 未満

3 : 0.5 N / 15 mm 以上 1.0 N / 15 mm 未満

2 : 0.2 N / 15 mm 以上 0.5 N / 15 mm 未満

1 : 0.2 N / 15 mm 未満

10

## 【0176】

## (6か月保存後ラミネート強度)

エージングが終了した積層体をさらに室温で6か月保存した以外は初期ラミネート強度の測定と同様にして、6か月保存後のラミネート強度を測定した。結果を表1、2にまとめた。

## 【0177】

## 【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリイソシアネート組成物(X-1)	1.4				
ポリイソシアネート組成物(X-2)		1.4			
ポリイソシアネート組成物(X-3)			1.4		
ポリイソシアネート組成物(X-4)				1.4	
ポリイソシアネート組成物(X-5)					1.4
ポリイソシアネート組成物(X-6)					
ポリイソシアネート組成物(X-7)					
ポリイソシアネート組成物(X-8)					
ポリイソシアネート組成物(X'-1)					
ポリオール組成物(Y-1)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ポリオール組成物(Y-2)					
NCO/OH	1.54	1.54	1.54	1.54	1.54
初期ラミネート強度	5	5	4	5	5
6か月保存後ラミネート強度	5	4	4	4	4

20

30

## 【0178】

40

50

【表 2】

	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
ホ`リイソシアネート組成物(X-1)				
ホ`リイソシアネート組成物(X-2)				
ホ`リイソシアネート組成物(X-3)				
ホ`リイソシアネート組成物(X-4)				
ホ`リイソシアネート組成物(X-5)				
ホ`リイソシアネート組成物(X-6)	1.5			
ホ`リイソシアネート組成物(X-7)		1.4		
ホ`リイソシアネート組成物(X-8)			1.5	
ホ`リイソシアネート組成物(X'-1)				1.4
ホ`リオール組成物(Y-1)		0.6	0.5	0.6
ホ`リオール組成物(Y-2)	0.5			
NCO/OH	1.46	1.50	1.49	1.61
初期ラミネート強度	5	4	4	4
6か月保存後ラミネート強度	5	3	4	1

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
B 6 5 D 65/40 (2006.01) B 6 5 D 65/40 D

D I C 株式会社 東京工場内

(72)発明者 栢 菅 朋哉  
東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号 D I C 株式会社 東京工場内

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 0 4 8 1 6 7 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 9 4 8 0 9 ( J P , A )  
欧州特許出願公開第 0 0 3 8 4 4 0 4 ( E P , A 1 )  
特表 2 0 0 5 - 5 2 2 5 5 9 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 0 8 0 3 2 5 ( J P , A )  
特開昭 5 7 - 1 9 2 4 7 8 ( J P , A )

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7  
7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4  
C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 1 0  
9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
B 6 5 D 6 5 / 4 0  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )