

(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
2025年1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009458 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 18/10 (2006.01) *C09D 175/14* (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) *C09J 175/14* (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

マルコ デマルティニ (MARCO Demartini);
20063 チェルヌスコ スル ナヴィーリオ ヴィ
ア ベルガモ 2 Cernusco sul Naviglio (IT).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023270

(22) 国際出願日: 2024年6月27日(27.06.2024)

(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 2023-109968 2023年7月4日(04.07.2023) JP

(71) 出願人: D I C 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: 手島 常行 (TESHIMA Tsuneyuki);
〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目35番58
号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo (JP). 新
居 正光(ARAI Masamitsu); 〒1748520 東京都板
橋区坂下三丁目35番58号 D I C 株式会社
東京工場内 Tokyo (JP). 寺村 美里(TERAMURA
Misato); 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3
5番58号 D I C 株式会社 東京工場内 Tokyo
(JP). クリスティアン キアッパ(CRISTIAN
Chiappa); 20063 チェルヌスコ スル ナヴィーリ
オ ヴィア ベルガモ 2 Cernusco sul Naviglio (IT).

(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 D
I C 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, MU, 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, SC, 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,

(54) Title: POLYISOCYANATE COMPOSITION, TWO-COMPONENT CURABLE COMPOSITION, TWO-COM-
PONENT CURABLE COATING AGENT, TWO-COMPONENT CURABLE ADHESIVE, LAMINATE, AND PACK-
AGING MATERIAL

(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液硬化型コーテ
ィング剤、2液硬化型接着剤、積層体、包装材

(57) Abstract: To provide a new polyisocyanate composition suitable for a two-component curable composition such as
a two-component curable adhesive or a two-component curable coating agent. Provided is a polyisocyanate composition
(X) containing a polyisocyanate compound (A) having a plurality of isocyanate groups, the polyisocyanate compound (A)
containing a polyurethane polyisocyanate (A1) which is a reaction product of a toluene diisocyanate (a) and a diol (b)
having a molecular weight of 65-300. Also provided are: a two-component curable composition containing the polyiso-
cyanate composition (X) and an isocyanate-reactive composition (Y); a coating agent; and an adhesive.

(57) 要約: 2液硬化型接着剤や2液硬化型コーティング剤といった、2液硬化型組成物に好適な新
規ポリイソシアネート組成物を提供する。複数のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化
合物(A)を含み、前記ポリイソシアネート化合物(A)がトルエンジイソシアネート(a)と、分
子量が65以上300以下のジオール(b)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)を含むポリイソシアネート組成物(X)、当該ポリイソシアネート組成物(X)とイソシ
アネート反応性組成物(Y)とを含む2液硬化型組成物、コーティング剤、接着剤。

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)）

明 細 書

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液硬化型コーティング剤、２液硬化型接着剤、積層体、包装材

技術分野

[0001] 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液硬化型コーティング剤、２液硬化型接着剤、積層体、包装材に関する。

背景技術

[0002] ポリウレタン樹脂は通常、ポリイソシアネートと活性水素基含有化合物との反応により製造されており、コーティング剤、接着剤、粘着剤、エラストマー、硬質フォーム、軟質フォーム、バインダーなどとして、各種産業分野において広範に使用されている。また、このようなウレタン樹脂を利用した製品の中には、使用する直前にポリイソシアネートと活性水素化合物とを混合して用いる、いわゆる２液硬化型のものが知られている。

[0003] ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートや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といった、ジイソシアネートモノマーが用いられる場合もあるが、ポリウレタン樹脂の物性向上や、蒸気圧を抑えて取扱作業者の安全を確保する目的で、ジイソシアネートモノマーのオリゴマーや、ジイソシアネートとポリオールから誘導されるウレタン型ポリイソシアネートが用いられる場合もある。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献１：特開２０１４－１５９５４８号公報
特許文献２：特開２００１－１７２６０２号公報
特許文献３：特開２０１７－２１０５１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、2液硬化型接着剤や2液硬化型コーティング剤といった、2液硬化型組成物に好適な新規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

[0006] 即ち本発明は、複数のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（A）を含み、ポリイソシアネート化合物（A）がトルエンジイソシアネート（a）と、分子量が65以上300以下のジオール（b）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）を含むポリイソシアネート組成物（X）に関する。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、2液硬化型接着剤や2液硬化型コーティング剤といった、2液硬化型組成物に好適な新規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

[0008] <ポリイソシアネート組成物（X）>

（ポリウレタンポリイソシアネート（A1））

本発明のポリイソシアネート組成物（X）は、複数のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（A）を含み、前記ポリイソシアネート化合物（A）がトルエンジイソシアネート（a）と、分子量が65以上300以下のジオール（b）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）を含む。トルエンジイソシアネート（a）は2，4'-トルエンジイソシアネート、2，6'-トルエンジイソシアネートのいずれかまたは両方であり得る。

[0009] 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オール（b）としては、分子量が65以上300以下であるものであれば特に制限なく従来公知のものをを用いることができる。分子量が65以上のジオール（b

）を用いることで、貯蔵安定性に優れたポリイソシアネート組成物（X）とすることができる。分子量が300以下のジオールを用いることで、後述するイソシアネート反応性組成物（Y）との反応がスムーズに進み、物性の発現が速い2液硬化型組成物とすることができる。

[0010] ジオール（b）は炭素原子数1以上4以下のアルキル側鎖を有するジオール（b1）およびエーテル結合を有するジオール（b2）の少なくとも一種を含むことが好ましい。ジオール（b）として、ジオール（b1）およびジオール（b2）双方の特徴を備えるものを用いてもよい。

[0011] 炭素原子数1以上4以下のアルキル側鎖を有するジオール（b1）としては、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ブタンジオール、2-プロピル-1,3-ブタンジオール、2-ブチル-1,3-ブタンジオール、2-ペンチル-1,3-ブタンジオール、2-(1-メチルエチル)-1,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ブタンジオール、2,3-ジメチル-1,3-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-プロピル-1,3-プロパンジオール、4-メチル-1,3-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-エチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、4-メチル-1,3-ヘキサジオール、5-メチル-1,3-ヘキサジオール、2,4-ヘキサジオール、1,3-ヘプタンジオール、2-メチル-1,3-メチル-ヘプタンジオール、4-メチル-1,3-ヘプ

タンジオール、5-メチル-1, 3-ヘプタンジオール、6-メチル-1, 3-ヘプタンジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2, 4-オクタンジオール、3, 5-オクタンジオール、2, 4-ノナンジオール、3, 5-ノナンジオール、4, 6-ノナンジオール等が挙げられる。

[0012] エーテル結合を有するジオール (b 2) としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、4-メトキシ-1, 3-ヘプタンジオール、5-メトキシ-1, 3-ペンタンジオール、5-エトキシ-1, 3-ペンタンジオール等が挙げられる。

[0013] ジオール (b) は、上記で例示したような化合物を1種単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。ジオール (b) として2種以上を組合わせて用いる場合、例えばネオペンチルグリコールと2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールの組み合わせのように、ジオール (b 1) の特徴を備えるものを複数組み合わせて用いてもよいし、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールの組み合わせのように、ジオール (b 2) の特徴を備えるものを複数組み合わせて用いてもよい。2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールとジエチレングリコール、トリエチレングリコールのよう組み合わせのように、ジオール (b 1) の特徴を備えるものとジオール (b 2) の特徴を備えるものを複数組み合わせ用いてもよい。

[0014] ジオール (b) に占めるジオール (b 1) および (b 2) の含有量 (ここで、(b 1) および (b 2) のどちらかの含有量は0であってもよい) は、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。ジオール (b) の全量が、ジオール (b 1) および (b 2) から選ばれる少なくとも一種であってもよい。

[0015] ポリウレタンポリイソシアネート (A 1) は、トルエンジイソシアネート (a) と、ポリオール (b) とを、ポリオール (b) の水酸基に対してトル

エンジイソシアネート（a）の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。水酸基に対するイソシアネート基の当量比 $[NCO] / [水酸基]$ 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。

[0016] 本発明に用いられるポリイソシアネート組成物（X）は、ジイソシアネートモノマー、即ち後述するイソシアネート誘導体（A2）の原料として例示した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のようなジイソシアネートモノマーの含有量が 1.0 質量%以下、より好ましくは 0.1 質量%以下まで低減されていることも好ましい。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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 ϕ , 1.8 μ m) 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100mgをTHF（LC用）10mL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 μ mろ過フィルターに通液し測定試料とした。

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。

[0023] (イソシアネート誘導体(A2))

ポリイソシアネート組成物(X)は、ポリイソシアネート組成物(X)の貯蔵安定性、塗工性の向上や、後述する2液硬化型組成物として用いる際の塗膜の柔軟性を向上させるためにポリウレタンポリイソシアネート(A1)以外のイソシアネート誘導体(A2)を含んでいてもよい。イソシアネート誘導体(A2)としては、従来公知の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、及びこれらジイソシアネートのビュレット体 (A 2-1)、ヌレート体 (A 2-2)、アダクト体 (A 2-3)、アロファネート体 (A 2-4)、カルボジイミド変性体 (A 2-5)、ウレトジオン変性体 (A 2-6)、ポリウレタンポリイソシアネート (A 1) 以外のポリウレタンポリイソシアネート (A 2-7) 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。

[0024] 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: PPD I)、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、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。

[0025] 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: XD I)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (別名: TMXD I) 等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0026] 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: HD I)、ペンタメチレンジイソシアネート (別名: PD I)、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。

[0027] 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。

[0028] ポリウレタンポリイソシアネート（A2-7）の合成に用いられるポリオールとしては、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-ヘキサンジオール、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-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のグリコール；

[0029] 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、1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の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；

[0030] 上述したグリコール、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；

[0031] プロピオラクトン、ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 σ -バレロラクトン、 β -メチルー σ -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）；

前記グリコール、ダイマージオール、又は前記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、前記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）；

[0032] 前記ポリエーテルポリオール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ーテルポリウレタンポリオール；

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；

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；

[0033] 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。

[0034] 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；

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；

[0035] 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；

[0036] 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。

[0037] これらポリウレタンポリイソシアネート (A 2-7) の合成に用いられるポリオール分子量は適宜調整され得るが、一例として50 g/mol以上4000 g/mol以下である。

[0038] ポリウレタンポリイソシアネート (A 2-7) は、イソシアネートとポリオールとを、ポリオールの水酸基に対してイソシアネートのイソシアネート基が過剰となる条件下で反応させた後、必要に応じてポリウレタンポリイソシアネート (A 1) と同様の条件で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。水酸基に対するイソシアネート基の当量比 $[NCO] / [水酸基]$ 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。

[0039] ポリイソシアネート組成物 (X) がイソシアネート誘導体 (A 2) を含む場合、ポリイソシアネート化合物 (A) (ポリウレタンポリイソシアネート (A 1) とイソシアネート誘導体 (A 2) とイソシアネートモノマーの合計) に占めるポリウレタンポリイソシアネート (A 1) の含有量は目的とする性能に応じて適宜調整され得るが、一例として20質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。ポリイソシアネート化合物 (A) の全量がポリウレタンポリイソシアネート (A 1) であってもよい。

[0040] ポリイソシアネート組成物 (X) のNCO%は目的により適宜調整され得るが、一例として7%以上21%以下であることが好ましい。

[0041] ポリイソシアネート組成物 (X) は、ポリイソシアネート化合物以外の成分を含んでいてもよい。このような成分としては、溶剤 (B)、リン酸誘導体 (C)、可塑剤 (D) 等が挙げられるがこれに限定されない。

[0042] (溶剤 (B))

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、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

[0043] (リン酸誘導体 (C))

リン酸誘導体 (C) 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。リン酸、ピロリン酸、トリリン酸、ブチルアシッドホスフェートが好ましい。

[0044] 本発明のポリイソシアネート組成物 (X) がリン酸誘導体 (C) を含む場合、その含有量は適宜調整され得るが、一例としてポリイソシアネート組成物 (X) の固形分の10ppm以上5000ppm以下である。50ppm以上であることがより好ましく、1000ppm以下であることがより好ましい。

[0045] (可塑剤 (D))

可塑剤 (D) 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。

[0046] 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

ー n ー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、ジー（2ーエチルヘキシル）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、ジー（2ーエチルヘキシル）テトラヒドロフタレート、ジー n ー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。

[0047] 脂肪酸系可塑剤としては、例えば、ジー n ーブチルアジペート、ジー（2ーエチルヘキシル）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ー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、ジー n ーヘキシルアゼレート、ジー（2ーエチルヘキシル）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、ジー n ーブチルセバケート、ジー（2ーエチルヘキシル）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、ジー n ーブチルマレート、ジー（2ーエチルヘキシル）マレートなどのマレイン酸系可塑剤、例えば、ジー n ーブチルフマレート、ジー（2ーエチルヘキシル）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、ジー（2ーエチルヘキシル）イタコネートなどのイタコン酸系可塑剤、例えば、 n ー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、トリー n ーブチルシトレート、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、アセチルトリー（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。

[0048] 芳香族ポリカルボン酸系可塑剤としては、例えば、トリーｎ－ヘキシルトリメリテート、トリー（２－エチルヘキシル）トリメリテート、トリー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。

[0049] 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、トリー（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。

[0050] 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ー（２－エチルブチレート）、トリエチレングリコールジー（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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] また、可塑剤（D）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。

[0055] 可塑剤（D）の配合量は、目的とする粘度により適宜調整され得るが、一例としてポリイソシアネート組成物（X）の固形分量の30質量%以下に留めることが好ましい。ポリイソシアネート組成物（X）は可塑剤（D）を含まなくてもよい。

[0056] ＜2液硬化型組成物＞

本発明のポリイソシアネート組成物（X）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、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0057] 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。

[0058] <2液硬化型コーティング剤>

本発明の2液硬化型コーティング剤は、上述したポリイソシアネート組成物(X)と、イソシアネート反応性組成物(Y)とを含む。本発明のコーティング剤は種々の用途に好適に用いることができ、アルミニウムや鋼板等の金属基材用のコーティング剤や、アルミニウム顔料や金属粒子を含む塗膜用のオーバーコート用や、電気部品被覆用、電気絶縁用として好適に用いることができる。また、イソシアネート反応性組成物(Y)として適当なものを選択することにより、ガスバリア性に優れたコーティング剤とすることができる。ガスバリアコーティング剤は、例えばガスバリア性を有する積層体の製造に好適に用いることができる。

[0059] イソシアネート反応性組成物(Y)は、ポリエステルポリオール(E1)、ポリエーテルポリオール(E2)、植物油ポリオール(E3)、ポリウレタンポリオール(E4)、糖アルコール(E5)、アクリルポリオール(E6)、アミン化合物(E7)、エポキシ化合物(E8)等のイソシアネートとの反応性を有する官能基を複数有する化合物(E)(以下ではイソシアネート反応性化合物(E)ともいう)を含む。イソシアネート反応性化合物(E)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。

[0060] ポリエステルポリオール(E1)としては、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や、脂肪族ポリオールと、 ϵ -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。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を用いることが好ましい。

[0061] 多価アルコールとしては、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-トリメチルー1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチルー3-イソプロピルー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-ヘキサンジオール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘサン、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；

[0062] 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3官能以上の脂肪族ポリオール；

[0063] 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；

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；

[0064] 脂肪族ジオールまたはポリオールと、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ポリエーテルポリオール等が挙げられ、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

[0065] 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-シクロヘキサン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、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

[0066] ポリエステルポリオール（E1）の分子量は、 250 g/mol 以上 20000 g/mol 以下であることが好ましく、 500 g/mol 以上 10000 g/mol 以下であることがより好ましい。

ポリエステルポリオール（E1）の水酸基価は 5 mg KOH/g 以上 500 mg KOH/g 以下であることが好ましい。

[0067] ポリエーテルポリオール（E2）としては、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。

[0068] 重合開始剤としては、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；

[0069] 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；

[0070] 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の活性水素基を有するアミン化合物等が挙げられる。

[0071] ポリエーテルポリオール（E 2）の分子量は適宜調整され得るが、一例として 100 g/mol 以上 8000 g/mol 以下であることが好ましい。

ポリエーテルポリオール（E 2）の水酸基価は適宜調整され得るが、一例として 10 mg KOH/g 以上 1200 mg KOH/g 以下であることが好ましい。

[0072] 植物油ポリオール（E 3）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 5～50 モル付加体等が挙げられる。

[0073] ポリウレタンポリオール（E 4）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。低分子量または高分子量のポリオールとしては、ポリエステルポリオール（E 1）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。ポリイソシアネート化合物としては、イソシアネート誘導体（A 2）の原料として例示したのと同様のものを用いることができる。

[0074] 糖アルコール（E 5）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、マンニトール等が挙げられる。

[0075] アクリルポリオール（E 6）としては、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルを必須とし、必要に応じて重合性不飽和単量体とともに共重合して得られる。なお本明細書では（メタ）アクリル酸とは、メタクリル酸またはアクリル酸を意味する。

水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられ、1 種または 2 種以上を組合わせて用いることができる。

[0076] 重合性不飽和単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メ

タ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等の炭素原子数が1~22のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート類；

ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート等のアラルキル(メタ)アクリレート類；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；

2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート等の ω -アルコキシアルキル(メタ)アクリレート類；

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；

[0077] (メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、無水マレイン酸、4-メチルシクロヘキセ-4-エン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10-オクタヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸無水物、2-オクター-1, 3-ジケトスピロ[4. 4]ノン-7-エン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、マレオピマル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルーノルボルネン-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ノルボルン-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、スルホン化スチレン、ビニルベンゼンスルホンアミド等の酸基を有する重合性不飽和単量体；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；

クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等のクロトン酸のアルキルエステル類；

ジメチルマレート、ジ-n-ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジメ

チルイタコネート等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；等が挙げられるがこれに限定されない。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。

[0078] アミン化合物（E 7）は、アミノ基を有する化合物である。なお本明細書においてアミノ基とは、 NH_2 基または 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。

[0079] アミン化合物（E 7）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－ジプロパンアミン－2，4，8，10－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、

[0080] 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、1，10－ジアミノデカン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン、トリプロピレンテトラミン、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、ノナエチレンデカミン、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、

- [0081] 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（E 7-1）、
- [0082] 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（E 7-2）、
- [0083] 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（E 7-3）などが挙げられる。
- [0084] アミン化合物（E 7）の配合量は目的に応じて適宜調整され得るが、一例としてイソシアネート反応性組成物（Y）のアミン価が20～70 mg KOH/g、より好ましくは25～50 mg KOH/gとなるよう配合されることが好ましい。
- [0085] なお、本明細書におけるアミン価は試料1 g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（E 7）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） $\times$ 56.1 $\times$ 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、JISK 7237-1995に従い測定することができる。

[0086] エポキシ化合物（E 8）としては、分子内にエポキシ基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、グリセリン、ジグリセリン、ソルビトール、スピログリコールもしくは水添ビスフェノールA等の脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；

[0087] フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテルであるノボラック型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂；

ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールADなどの芳香族系ポリヒドロキシ化合物のエチレンオキシドもしくはプロピレンオキシド付加体であるポリオールのポリグリシジルエーテル；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールもしくはポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ビス（3，4－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3'，4'－エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等の環状脂肪族型ポリエポキシ樹脂；

[0088] プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸もしくはトリメリット酸等のポリカルボン酸のポリグリシジエステルの型エポキシ樹脂；

ブタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン、ドデカジエン、シクロオクタジエン、 α －ピネンもしくはビニルシクロヘキセン等の炭化水素系ジエンのビスエポキシ樹脂；

ポリブタジエンもしくはポリイソプレン等のジエンポリマーのエポキシ樹脂；

テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノ

フェノール、テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；

トリアジン、ヒダントイン等の複素環を含有するエポキシ樹脂が挙げられる。

これらは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0089] イソシアネート反応性化合物（E）は、ガラス転移温度（ T_g ）が 15°C 以上のものを含むことが好ましい。これにより、ブロッキングが抑制されたコーティング剤とすることができる。イソシアネート反応性化合物（E）のガラス転移温度の上限は目的に応じて適宜調整され得るが、一例として 80°C 以下である。

[0090] 本発明のコーティング剤の好適な一実施形態として、イソシアネート反応性化合物（E）として、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（E 1-1）、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール（E 1-2）、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（E 1-3）から選ばれる少なくとも一種を含むものが挙げられる。本発明のポリイソシアネート組成物（X）は、このようなイソシアネート反応性化合物（E）を含むイソシアネート反応性組成物（Y）と組み合わせて用いることにより、ガスバリア性に優れたコーティング剤とすることができる。

[0091] ポリエステルポリオール（E 1-1）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、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

[0092] 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。このような多価カルボン酸としては、ポリエステルポリオール（E 1）の原料として例示したのと同様のものを用いることができる。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。

[0093] ポリエステルポリオール（E 1-1）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。また、多価アルコールはこれら以外にポリエステルポリオール（E 1）の原料として例示した多価アルコールを併用してもよい。例えばグリセリン、1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

[0094] ポリエステルポリオール（E 1-1）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（e 1-1）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（E 1-1'）ともいう。ポリエステルポリオール（E 1-1'）は、ポリエステルポリオール（e 1-1）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（e 1-1）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。

[0095] ポリエステルポリオール (E 1-2) 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 (E 1-1) と同様のものを用いることができる。

[0096] 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。

[0097] ポリエステルポリオール (E 1-3) 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。

[0098] 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。

- [0099] 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（E 1－1）、（E 1－2）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、エチレングリコールを用いることがより好ましい。
- [0100] ガスバリア性を目的としてポリエステルポリオール（E 1－1）、（E 1－2）、（E 1－3）のようなものを用いる場合、その使用量は目的とするガスバリア性の程度により適宜調整され得るが、一例としてイソシアネート反応性化合物（E）の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。イソシアネート反応性化合物（E）の全量がポリエステルポリオール（E 1－1）、（E 1－2）、（E 1－3）から選ばれる少なくとも一種であってもよい。
- [0101] イソシアネート反応性化合物（E）として、ポリエステルポリオール（E 1－1）、（E 1－2）、（E 1－3）のようなものを用いる場合、水酸基価は適宜調整され得るが、溶剤への溶解のしやすさから一例として20mg KOH/g以上であることが好ましい。また、ブロッキングが生じ難くなることから、水酸基価が400mg KOH/g以下であることが好ましい。
- [0102] ポリエステルポリオール（E 1－1）、（E 1－2）、（E 1－3）が酸基を有する場合、酸価は200mg KOH/g以下であることが好ましい。これにより、ポリイソシアネート組成物（X）とイソシアネート反応性組成物（Y）との反応を適度に抑制でき、塗工適性に優れたコーティング剤とすることができる。

- [0103] ポリエステルポリオール（E 1－1）、（E 1－2）、（E 1－3）の分子量は $300\text{ g/mol} \sim 5000\text{ g/mol}$ であると密着性とガスバリア性とのバランスに優れるため好ましい。より好ましくは $350\text{ g/mol} \sim 3000\text{ g/mol}$ である。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。
- [0104] 本発明のコーティング剤は溶剤を含んでいてもよいし、含まなくてもよい。溶剤としては、溶剤（C）として例示したのと同様のものを用いることができる。
- [0105] 本発明のコーティング剤は、ウレタン化触媒、有機フィラー、無機フィラー、有機顔料、無機顔料、体質顔料、粘度鉱物、ワックス、界面活性剤、安定剤、流動調整剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤等の添加剤を含んでいてもよい。ウレタン化触媒や顔料としては、後述する2液硬化型接着剤に用いられるものと同様のものを用いることができる。
- [0106] コーティング剤の塗布方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。一例として、スプレーコート、ダイレクトグラビアコート、グラビアキスリバースコート、オフセットグラビアコート、フレキシココート、オフセットコート、バーコート、ロールキスコート、正回転ロールコート、リバースロールコート、スロットダイコート、バキュームダイコート、（マイクロ）チャンバードクターコート、エアードクターコート、ブレードコート、ナイフコート、スピスコート、ディッピングコート等の各種塗工方式が挙げられる。
- [0107] コーティング剤の塗布量は用途等に応じて適宜調整され得るが、一例として 0.1 g/m^2 以上 100 g/m^2 以下である。
- [0108] 本発明の2液硬化型コーティング剤は、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 $[\text{NCO}]$ とイソシアネート反応性組成物（Y）に含まれるイソシアネートと反応性を有する官能基のモル数 $[\text{イソシアネート反応性官能基}]$ との比 $[\text{NCO}] / [\text{イソシアネート反応性官能基}]$

能基] 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。

[0109] <2液硬化型接着剤>

本発明の2液硬化型接着剤は、上述したポリイソシアネート組成物(X)と、イソシアネート反応性組成物(Y)とを含む。

[0110] 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、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、70℃における粘度が100～20000 mPa s、より好ましくは500～10000 mPa s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(用いるジオール(b))や、必要に応じて併用されるイソシアネート化合物(A2)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50 mm、せん断速度: 100 sec⁻¹、70℃ ± 1℃で測定することができる。

[0111] 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、ポリイソシアネート組成物(X)の粘度は溶剤で希釈して調整することができる。

[0112] (イソシアネート反応性組成物(Y))

イソシアネート反応性組成物(Y)は、イソシアネート反応性化合物(E)を含む。イソシアネート反応性化合物(E)としては、上述のコーティング剤に用いられるのと同様のものを、1種または2種以上を組合わせて用いることができる。

[0113] イソシアネート反応性化合物(E)は、ガラス転移温度(T_g)が40℃以下のものを含むことが好ましい。これにより、接着性に優れた接着剤とすることができる。イソシアネート反応性化合物(E)のガラス転移温度の下限は目的に応じて適宜調整され得るが、一例として-50℃以上である。

[0114] 上述のコーティング剤と同様に、イソシアネート反応性化合物(E)とし

て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（E 1-1）、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール（E 1-2）、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（E 1-3）から選ばれる少なくとも一種を含む含むイソシアネート反応性組成物（Y）と組み合わせて用いることにより、ガスバリア性に優れた接着剤とすることができる。

[0115] ガスバリア性を目的としてポリエステルポリオール（E 1-1）、（E 1-2）、（E 1-3）のようなものを用いる場合、その使用量は目的とするガスバリア性の程度により適宜調整され得るが、一例としてイソシアネート反応性化合物（E）の40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましい。イソシアネート反応性化合物（E）の全量がポリエステルポリオール（E 1-1）、（E 1-2）、（E 1-3）から選ばれる少なくとも一種であってもよい。

[0116] イソシアネート反応性化合物（E）として、ポリエステルポリオール（E 1-1）、（E 1-2）、（E 1-3）のようなものを用いる場合、例えば無溶剤型接着剤として適用する場合であっても塗工適性に優れた接着剤とすることができるため、水酸基価は20 mg KOH/g以上であることが好ましい。また、接着剤の硬化塗膜を柔軟にし、可撓性の基材に対しても良好な接着性を発現することができるため、水酸基価は400 mg KOH/g以下であることが好ましい。

[0117] ポリエステルポリオール（E 1-1）、（E 1-2）、（E 1-3）が酸基を有する場合、酸価は200 mg KOH/g以下であることが好ましい。これにより、ポリイソシアネート組成物（X）とイソシアネート反応性組成物（Y）との反応を適度に抑制でき、塗工適性に優れた接着剤とすることができる。

[0118] ポリエステルポリオール（E 1-1）、（E 1-2）、（E 1-3）の分子量は300 g/mol～5000 g/molであると接着性とガスバリア性とのバランスに優れるため好ましい。より好ましくは350 g/mol～

3000 g/mol である。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。

[0119] (モノオール化合物 (F))

イソシアネート反応性組成物 (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 (F) を含んでいてもよい。モノオール化合物 (F) 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 (F) 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。

[0120] モノオール化合物 (F) 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、

[0121] 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-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、 α -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、 β -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、 β -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、 γ -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、

[0122] ベンジルアルコールなどの芳香脂肪族モノオール、

[0123] 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。

[0124] 本発明の接着剤が無溶剤型の形態で供される場合は、イソシアネート反応性組成物（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。イソシアネート反応性組成物（Y）の粘度は、イソシアネート反応性化合物（E）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。

[0125] （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もよい。その他の成分は、ポリイソシアネート組成物（X）、イソシアネート反応性組成物（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）、イソシアネート反応性組成物（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。

[0126] （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。

[0127] 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ナート塩、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。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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''-ペンタメチルジエレントリアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルー（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。

[0131] 脂肪族環状アミド化合物としては、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ω -エナントールラクタム、 η -カプリルラクタム、 β -プロピオラクタム等が挙げられる。これらの中でも ϵ -カプロラクタムが硬化促進により効果的である。

[0132] 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。

[0133] (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。

[0134] シランカップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ (アミノエチル) - γ -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- γ -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； β - (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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -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 (β -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、 γ -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、 γ -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。

[0135] 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- 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。

[0136] 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ルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

[0137] (顔料)

顔料としては特に制限はなく、塗料原料便覧 1970 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。

- [0138] 体質顔料としては、例えば、沈降性硫酸バリウム、ご粉、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、クレイ、カオリン、黄土などが挙げられる。
- [0139] 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10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；ローダミンレーキ、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；デオキサジンバイオレット等の各種のデオキサジン系顔料；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。
- [0140] 無機顔料としては、黄鉛、ジンクロメート、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。
- [0141] プラスチック顔料としては、例えば、DIC（株）製「グランドールPP

－１０００」、「ＰＰ－２０００Ｓ」等が挙げられる。

[0142] 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。

[0143] 顔料の配合量は、一例としてポリイソシアネート組成物（Ｘ）とイソシアネート反応性組成物（Ｙ）の不揮発分総量１００質量部に対して１～４００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１０～３００質量部とすることがより好ましい。

[0144] （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。

[0145] 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、ポリ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。

[0146] 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 α -オレフィン類；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-tert-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-tert-ブチルスチレンを用いることが好ましい。

[0147] (その他の成分)

接着剤は、リン酸誘導体(C)や可塑剤(D)を含んでいてもよい。これらは、ポリイソシアネート組成物(X)の成分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。

[0148] (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、いわゆるドライラ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）、イソシアネート反応性組成物（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）、イソシアネート反応性組成物（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。

[0149] 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）、イソシアネート反応性組成物（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。

[0150] 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）及びイソシアネート反応性組成物（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わせる方法、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）またはイソシアネート反応性組成物（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）、イソシアネート反応性組成物（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、イソシアネート反応性組成物（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。

[0151] 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〕とイソシアネート反応性組成物（Y）に含まれるイソシアネートと反応性を有する官能基のモル数〔イソシアネート反応性官能基〕との比〔NCO〕／〔イソシアネート反応性官能基〕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。

[0152] ＜積層体＞

本発明の積層体は例えば、本発明のポリイソシアネート組成物（X）とイソシアネート反応性組成物（Y）とを混ぜ合わせてコーティング剤を調製し、これを基材に塗布、硬化させて得られる。

あるいは、本発明のポリイソシアネート組成物（X）とイソシアネート反応性組成物（Y）とを事前に混ぜ合わせて接着剤を調製し、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、イソシアネート反応性組成物（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。用いる基材に特に制限はなく、用途に応じて適宜選択することができる。

[0153] 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（LLDPE：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、BOPE：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、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム等が挙げられる。

[0154] 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。

[0155] (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。

[0156] 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有するフィルムが知られている。

[0157] バイオマスポリエステル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。

[0158] 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有する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ー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 α -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ー α -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。

[0159] なお、エチレンと α -オレフィンとの共重合体を構成する α -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 α -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

ー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/cm³である直鎖状低密度ポリエチレン樹脂がより好ましい。

[0160] 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¹⁴C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¹⁴C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¹⁴C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¹⁴C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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] (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。

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-ヘキサンジオール、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ペート（PBSA）等が挙げられる。

[0165] 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PBAT（例えば、ビー・エー・エス・エフ社製エコフレックス）等が挙げられる。

[0166] 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）（PHBH）（例えば、カネカ社製アオニレックス）、ポリ乳酸（PLA）（例えば、海正生物材料社製REVODE、ネイチャーワークス社製Ingeo）が挙げられる。

[0167] 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。

[0168] 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版的である。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。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 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。

[0172] 本発明のコーティング剤を用いて製造されるより具体的な積層体の構成としては、

- (1) コーティング層／基材
- (2) コーティング層／金属蒸着未延伸フィルム
- (3) コーティング層／金属蒸着延伸フィルム
- (4) コーティング層／透明蒸着延伸フィルム
- (5) 基材／コーティング層／金属蒸着層
- (6) 基材／コーティング層／透明蒸着層

等が挙げられるがこれに限定されない。

[0173] 構成(1)に用いられる基材としては、MDOPEフィルム、BOPEフィルム、OPPフィルム、PETフィルム、ナイロンフィルム、紙、K-O

PPフィルム、K-PETフィルム、K-ナイロンフィルム等が挙げられる。基材のいずれかの面（基材のコーティング層側の面または基材のコーティング層とは反対側の面）またはコーティング層上（コーティング層の基材とは反対側の面）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。

[0174] 構成（２）に用いられる金属蒸着未延伸フィルムとしては、CPPフィルムやLLDPE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VM-CPPフィルム、VM-LLDPEフィルム等が挙げられる。

構成（３）に用いられる金属蒸着延伸フィルムとしては、MDOPフィルム、BOPフィルム、OPPフィルムやPETフィルムにアルミニウム等の金属蒸着を施したVM-MDOPフィルム、VM-BOPフィルム、VM-OPPフィルムやVM-PETフィルム等が挙げられる。

構成（４）に用いられる透明蒸着延伸フィルムとしては、MDOPフィルム、BOPフィルム、OPPフィルム、PET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。

構成（１）と同様にして、任意の位置に印刷層を設けてもよい。

[0175] 構成（５）、（６）に用いられる基材としては、MDOPフィルム、BOPフィルム、OPPフィルムやPETフィルム、CPPフィルム、LLDPEフィルム、ガスバリア性ヒートシールフィルム、紙等が挙げられる。金属蒸着層は、アルミニウム等の金属の蒸着層である。

[0176] 本発明のコーティング剤がガスバリア性コーティング剤である場合（イソシアネート反応性組成物（Ｙ）がポリエステルポリオール（E1-1）、（E1-2）、（E1-3）から選ばれる少なくとも一種を含む場合）、構成（２）～（４）のように金属蒸着層または透明蒸着層上に本発明のコーティング剤によるコーティング層を設けることで、よりガスバリア性に優れた積

層体とすることができる。

[0177] 本発明の接着剤を用いて製造される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
- (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。

[0178] 構成(1)に用いられる基材1としては、MD O P Eフィルム、B 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。

[0179] 構成（２）、（３）に用いられる基材１としては、MD O P Eフィルム、B 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、MD O P Eフィルム、B 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－MD O P Eフィルム、V M－B 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。

[0180] 構成（４）に用いられる透明蒸着延伸フィルムとしては、MD O P Eフィルム、B 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。

[0181] 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。

[0182] 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、MD O P Eフィルム、B 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－B 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。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 構成（９）、（１０）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。

[0186] 本発明の接着剤がガスバリア性接着剤である場合（イソシアネート反応性組成物（Ｙ）がポリエステルポリオール（E １－１）、（E １－２）、（E １－３）から選ばれる少なくとも一種を含む場合）、構成（２）～（４）、（６）、（７）のように金属蒸着層または透明蒸着層を含む積層体の製造に

本発明の接着剤を用いると、よりガスバリア性に優れた積層体とすることができる。このとき、金属蒸着層または透明蒸着層に接する接着層を本発明の接着剤を用いて形成することが好ましい。

[0187] 本発明の積層体は、上述した構成（１）～（１０）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。

[0188] 「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。

[0189] 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。

[0190] ＜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。

[0191] 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、封筒貼リシール型、合掌貼リシール型、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。

[0192] 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。

[0193] 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。

実施例

[0194] 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。

[0195] <ポリイソシアネート組成物(X)の調製>

(ポリイソシアネート組成物(X-1))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート(TDI) 826.8部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール173.2部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ブチルアシッドフォスフェートを0.2部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物(X-1)を得た。ポリイソシアネート組成物(X-1)のNCO%は16.3%であった。

[0196] (ポリイソシアネート組成物(X-2))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート(TDI) 822.7部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、トリエチレングリコール177.3部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ブチルアシッドフォ

スフェートを0.2部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物(X-2)を得た。ポリイソシアネート組成物(X-2)のNCO%は16.4%であった。

[0197] (ポリイソシアネート組成物(X-3))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート(TDI)867.9部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、ジエチレングリコール132.1部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ブチルアシッドフォスフェートを0.2部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物(X-3)を得た。ポリイソシアネート組成物(X-3)のNCO%は17.8%であった。

[0198] (ポリイソシアネート組成物(X-4))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート(TDI)774.5部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、分子量200の2官能ポリエチレングリコール225.5部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ポリリン酸を1.0部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物(X-4)を得た。ポリイソシアネート組成物(X-4)のNCO%は14.5%であった。

[0199] (ポリイソシアネート組成物(X-5))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート（TDI）774.5部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、分子量200の2官能ポリエチレングリコール225.5部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、リン酸を0.5部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物（X-5）を得た。ポリイソシアネート組成物（X-5）のNCO%は14.3%であった。

[0200]（ポリイソシアネート組成物（X-6））

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート（TDI）699.0部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、分子量300の2官能ポリエチレングリコール301.0部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ポリリン酸を1.0部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物（X-6）を得た。ポリイソシアネート組成物（X-6）のNCO%は13.2%であった。

[0201]（ポリイソシアネート組成物（X-7））

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート（TDI）774.5部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、分子量200の2官能ポリエチレングリコール225.5部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ポリリン酸を1.0部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用

し、約0.2 Torrの圧力および140℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中5.0質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物(X-7)を得た。ポリイソシアネート組成物(X-7)のNCO%は16.1%であった。

[0202] (ポリイソシアネート組成物(X'-1))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート(TDI)1000.0部を加え、攪拌しながら60℃に加温した。そこに、0.5部の4級アンモニウム塩を滴下し、所定の屈折率になったら失活剤を適宜加え反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるヌレート中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製した。これを酢酸エチルで溶解希釈して不揮発分50質量%溶液とすることで、ポリイソシアネート組成物(X'-1)を得た。ポリイソシアネート組成物(X'-1)のNCO%は7.9%であった。

[0203] (ポリイソシアネート組成物(X'-2))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート(TDI)918.2部を加え、窒素ガス気流下で攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、エチレングリコール81.8部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ブチルアシッドフォスフェートを0.2部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物(X'-2)を得た。ポリイソシアネート組成物(X'-2)のNCO%は20.4%であった。

[0204] (ポリイソシアネート組成物(X'-3))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、コンデンサーを備えた反応容器に、トルエンジイソシアネート(TDI)410.6部を加え、窒素ガス気流下で

攪拌しながら40℃まで加熱した。その後、分子量1000の2官能ポリプロピレングリコール589.4部を発熱に気を付けながら加え、その後60℃まで加熱した。さらに60℃にてNCO%が変化しなくなるまで反応を継続し、ポリリン酸を1.0部加えて反応を終了した。次に、薄膜蒸留装置を使用し、約0.02 Torrの圧力および160℃の温度にて、TDIの反応生成物であるウレタンプレポリマー中のTDIが固形分中0.05質量%となるまで精製することで、ポリイソシアネート組成物(X'-3)を得た。ポリイソシアネート組成物(X'-3)のNCO%は6.2%であった。

[0205] <イソシアネート反応性組成物(Y)の調整>

(イソシアネート反応性組成物(Y-1))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管等を備えたポリエステル反応容器に、エチレングリコール92.0部、無水フタル酸118.5部、アジピン酸29.2部及びチタニウムテトライソプロポキシド0.01部を加え、内温220℃にてエステル反応を行った。脱水反応後、酸価1mg KOH/gのポリエステルポリオールを得た。これにトリアセチン50.0部を加えることで、イソシアネート反応性組成物(Y-1)を得た。

[0206] (イソシアネート反応性組成物(Y-2))

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、精留管等を備えたポリエステル反応容器に、ジエチレングリコール120.0部、2-メチル-1,3-プロパンジオール100.0部、トリメチロールプロパン25.0部、アジピン酸265.0部を加え、内温220℃にてエステル反応を行った。脱水反応後、酸価1mg KOH/g、水酸基価165mg KOH/gのポリオール組成物(Y-2)を得た。

[0207] <ポリイソシアネート組成物(X)の評価>

(ポリイソシアネート組成物(X)の貯蔵安定性)

15mL入り目のガラス瓶をポリイソシアネート組成物(X)で満たし、常温で一定期間保管した。目視で外観の濁りを以下の基準に従い2段階で評価し、結果を表1にまとめた。

○：7日間以上結晶化しなかった

×：7日間以内に結晶化した

[0208] [表1]

	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X'-1	X'-2	X'-3
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0209] <接着剤の評価>

ポリイソシアネート組成物（X）、イソシアネート反応性組成物（Y）を、表2に示す配合で混合して実施例、比較例の接着剤を調製した。なお表中の値は固形分量である。ポリイソシアネート組成物（X' - 2）は結晶化してしまったため接着剤としての評価は行わなかった。

[0210] （ヒートシール強度）

15 μ mの二軸延伸ナイロンフィルムとシーラントフィルムとして60 μ mの直鎖状低密度ポリエチレンフィルム（LLDPEフィルム）を、実施例または比較例の組み合わせで配合した2液硬化型接着剤（固形分は3 g / m²）にて貼り合わせ、40℃で48時間エージングし、積層体を得た。

[0211] 2つの積層体のシーラントフィルム面同士を合わせ、1cm幅のシールバーにて180℃・1 kg f / cm²・1秒間ヒートシール処理し、試験片を15mm幅で切り取りヒートシール強度測定用試料とした。雰囲気温度25℃で引張り試験機を用いて、剥離速度を300mm / 分に設定し、ヒートシール強度測定試料の両末端を引っ張り測定した際の引張り強度のピークをヒートシール強度（N / 15mm）とした。評価は次の通りとした。

○：50N / 15mm以上

×：50N / 15mm未満

[0212] （ラミネート強度）

膜厚25 μ mの一軸延伸ポリエチレンフィルム（MDPEフィルム）と膜厚60 μ mの鎖状低密度ポリエチレンフィルム（LLDPEフィルム）を、実施例または比較例の組み合わせで配合した2液硬化型接着剤（固形分は

3 g/m²) にて貼り合わせ、40℃で72時間エージングし、積層体を得た。

[0213] 積層体から試験片を15mm幅で切り取り、引張り試験機を使用して、雰囲気温度25℃、剥離速度100mm/分、T字剥離で接着強度(N/15mm)を測定した。評価は次の通りとした。

○: 1.0N/15mm以上

×: 1.0N/15mm未満

[0214] (酸素透過率)

膜厚25μmの一軸延伸ポリエチレンフィルム(MDPEフィルム)と膜厚60μmの鎖状低密度ポリエチレンフィルム(LLDPEフィルム)を、実施例または比較例の組み合わせで配合した2液硬化型接着剤(固形分は3g/m²)にて貼り合わせ、40℃で72時間エージングし、積層体を得た。

[0215] 得られた積層体を10cm×10cmのサイズに調整し、OX-TRAN 2/21(モコン社製:酸素透過率測定装置)を用い、JIS-K7126(等圧法)に準じ、23℃50%RHの雰囲気下で酸素透過率(cc/m²・day・atm)を測定した。この時用いたMDPEフィルムの酸素透過率は2810cc/m²・day・atm、LLDPEフィルムの酸素透過率は1676cc/m²・day・atmであった。なおRHとは、湿度を表す。評価は次の通りとした。

◎: 300cc/m²・day・atm未満

○: 300cc/m²・day・atm以上600cc/m²・day・atm未満

△: 600cc/m²・day・atm以上900cc/m²・day・atm未満

×: 900cc/m²・day・atm以上

[0216]

[表2]

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
ホリイリアネート組成物(X-1)	100									
ホリイリアネート組成物(X-2)		100								
ホリイリアネート組成物(X-3)			100							
ホリイリアネート組成物(X-4)				100						
ホリイリアネート組成物(X-5)					100			100		
ホリイリアネート組成物(X-6)						100				
ホリイリアネート組成物(X-7)							100			
ホリイリアネート組成物(X'-1)								20	100	
ホリイリアネート組成物(X'-3)										100
イリアネート反応性組成物(Y-1)	73	74	80	65	64	59	72	72	36	27
イリアネート反応性組成物(Y-2)										
ヒートシール強度	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
ラミネート強度	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
酸素透過率	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	×

[0217] [表3]

	実施例								比較例	
	9	10	11	12	13	14	15	16	3	4
ホリイリアネート組成物(X-1)	100									
ホリイリアネート組成物(X-2)		100								
ホリイリアネート組成物(X-3)			100							
ホリイリアネート組成物(X-4)				100						
ホリイリアネート組成物(X-5)					100			100		
ホリイリアネート組成物(X-6)						100				
ホリイリアネート組成物(X-7)							100			
ホリイリアネート組成物(X'-1)								20	100	
ホリイリアネート組成物(X'-3)										100
イリアネート反応性組成物(Y-1)										
イリアネート反応性組成物(Y-2)	81	81	88	73	71	65	80	80	40	30
ヒートシール強度	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
ラミネート強度	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
酸素透過率	×	△	△	△	△	×	△	△	×	×

請求の範囲

- [請求項1] 複数のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（A）を含み、前記ポリイソシアネート化合物（A）がトルエンジイソシアネート（a）と、分子量が65以上300以下のジオール（b）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）を含むポリイソシアネート組成物（X）。
- [請求項2] 前記ジオール（b）が、炭素原子数1以上4以下のアルキル側鎖を有するジオール（b1）を含む請求項1に記載のポリイソシアネート組成物（X）。
- [請求項3] 前記ジオール（b）が、エーテル結合を有するジオール（b2）を含む請求項1に記載のポリイソシアネート組成物（X）。
- [請求項4] 前記ポリイソシアネート化合物（A）に占める前記ポリウレタンポリイソシアネート（A1）の含有量が20質量%以上である請求項1に記載のポリイソシアネート組成物（X）。
- [請求項5] 前記ポリイソシアネート組成物（X）におけるイソシアネートモノマー含有量が1.0質量%以下である請求項1に記載のポリイソシアネート組成物（X）。
- [請求項6] 請求項1に記載のポリイソシアネート組成物（X）と、イソシアネート反応性組成物（Y）とを含む2液硬化型組成物。
- [請求項7] 請求項1に記載のポリイソシアネート組成物（X）と、イソシアネート反応性化合物（E）を含むイソシアネート反応性組成物（Y）と、を含む2液硬化型コーティング剤。
- [請求項8] 前記イソシアネート反応性化合物（E）が、ポリエステルポリオール（E1）、ポリエーテルポリオール（E2）、植物油ポリオール（E3）、ポリウレタンポリオール（E4）、糖アルコール（E5）、アクリルポリオール（E6）、アミン化合物（E7）、エポキシ化合物（E8）から選ばれる少なくとも一種を含む請求項7に記載の2液硬化型コーティング剤。

- [請求項9] 前記イソシアネート反応性化合物（E）が、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（E 1 - 1）、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール（E 1 - 2）、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（E 1 - 3）から選ばれる少なくとも一種を含む請求項 7 に記載の 2 液硬化型コーティング剤。
- [請求項10] 請求項 1 に記載のポリイソシアネート組成物（X）と、イソシアネート反応性化合物（E）を含むイソシアネート反応性組成物（Y）と、を含む 2 液硬化型接着剤。
- [請求項11] 前記イソシアネート反応性化合物（E）が、ポリエステルポリオール（E 1）、ポリエーテルポリオール（E 2）、植物油ポリオール（E 3）、ポリウレタンポリオール（E 4）、糖アルコール（E 5）、アクリルポリオール（E 6）、アミン化合物（E 7）、エポキシ化合物（E 8）から選ばれる少なくとも一種を含む請求項 10 に記載の 2 液硬化型接着剤。
- [請求項12] 前記イソシアネート反応性化合物（E）が、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（E 1 - 1）、イソシアヌル環を有するポリエステルポリオール（E 1 - 2）、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（E 1 - 3）から選ばれる少なくとも一種を含む請求項 10 に記載の 2 液硬化型接着剤。
- [請求項13] 基材と、前記基材上に配置されたコーティング層とを含み、前記コーティング層が請求項 7 に記載の 2 液硬化型コーティング剤の硬化塗膜である積層体。
- [請求項14] 第一の基材と、第二の基材と、前記第一の基材と前記第二の基材との間に配置された接着層とを含み、前記接着層が、請求項 10 に記載の 2 液硬化型接着剤の硬化塗膜である積層体。
- [請求項15] 請求項 13 または 14 に記載の積層体からなる包装材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 18/10(2006.01)i; **B32B 27/40**(2006.01)i; **C08G 18/76**(2006.01)i; **C09D 175/14**(2006.01)i; **C09J 175/14**(2006.01)i
FI: C08G18/10; C08G18/76 014; C09D175/14; C09J175/14; B32B27/40

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)

C08G18/10; B32B27/40; C08G18/76; C09D175/14; C09J175/14

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-68617 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 25 March 1991 (1991-03-25) claim 1, page 2, lower right column, lines 4-15, page 3, lower left column, lines 10-16, examples 1-3, comparative examples 1-3, tables 1, 2, 3	1-15
X	CN 103183808 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 July 2013 (2013-07-03) claim 1, paragraph [0002], examples 2, 6, 7	1-15
X	CN 114989573 A (ZHONGGUANGYAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY (HEYUAN) CO., LTD.) 02 September 2022 (2022-09-02) claim 1, paragraphs [0002]-[0004], example 4	1, 2, 4-15
X	CN 1958652 A (FEIYANG IND CO., LTD., SHENZHEN CITY) 09 May 2007 (2007-05-09) claim 1, page 1, lines 4-5, page 5, line 31 - page 6, line 1, examples 1-4	1, 2, 4-15
X	ZHOU Wen-fu et al., Study on the Synthesis of A New Curative, Huaxue Shiji, 2003, vol. 44, no. 3, pp. 137-139, 150 abstract, 2.1, table 1	1, 3-15



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

14 August 2024

Date of mailing of the international search report

03 September 2024

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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108409943 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY) 17 August 2018 (2018-08-17) claim 1, paragraph [0073], examples 1, 2	1, 3-6, 10, 11, 14
X	JP 10-219098 A (SUNSTAR GIKEN KABUSHIKI KAISHA) 18 August 1998 (1998-08-18) claims 1, 2, paragraph [0016], production example 1, example 4, table 3	1, 3-8, 10, 11, 13, 14
X	US 4747953 A (ALLIED CORP.) 31 May 1998 (1998-05-31) claim 1, examples 18, 19	1, 3-8, 10, 11, 13, 14
X	CN 113150239 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 July 2021 (2021-07-23) claims 1, 3, 6, example 2	1, 3-6, 10, 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023270

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	3-68617	A	25 March 1991	(Family: none)	
CN	103183808	A	03 July 2013	(Family: none)	
CN	114989573	A	02 September 2022	(Family: none)	
CN	1958652	A	09 May 2007	(Family: none)	
CN	108409943	A	17 August 2018	(Family: none)	
JP	10-219098	A	18 August 1998	(Family: none)	
US	4747953	A	31 May 1998	(Family: none)	
CN	113150239	A	23 July 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 18/10(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i; C08G 18/76(2006.01)i; C09D 175/14(2006.01)i;
C09J 175/14(2006.01)i
FI: C08G18/10; C08G18/76 014; C09D175/14; C09J175/14; B32B27/40

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））

C08G18/10; B32B27/40; C08G18/76; C09D175/14; C09J175/14

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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 3-68617 A (三井東圧化学株式会社) 25.03.1991 (1991 - 03 - 25) 請求項1, 第2ページ右下欄4-15行, 第3ページ左下欄10-16行, 実施例1-3, 比較例1-3, 表-1, 表-2, 表-3	1-15
X	CN 103183808 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03.07.2013 (2013 - 07 - 03) 請求項1, [0002], 実施例2, 6, 7	1-15
X	CN 114989573 A (ZHONGGUANGYAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY HEYUAN CO., LTD.) 02.09.2022 (2022 - 09 - 02) 請求項1, [0002]-[0004], 実施例4	1, 2, 4-15
X	CN 1958652 A (SHENZHEN FEIYANG INDUSTRY CO., LTD.) 09.05.2007 (2007 - 05 - 09) 請求項1, 第1ページ4-5行, 第5ページ31行-第6ページ1行, 実施例1-4	1, 2, 4-15
X	ZHOU Wen-fu et al., Study on the Synthesis of A New Curative, Huaxue Shiji, 2003, vol. 44, no. 3, p. 137-139, 150 Abstract, 2.1, 表1	1, 3-15

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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 14.08.2024

国際調査報告の発送日 03.09.2024

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）

今井 督 4J 5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	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	CN 108409943 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY OF LIGHT INDUSTRY) 17.08.2018 (2018 - 08 - 17) 請求項1, [0073], 実施例1, 2	1, 3-6, 10, 11, 14
X	JP 10-219098 A (サンスター技研株式会社) 18.08.1998 (1998 - 08 - 18) 請求項1, 2, [0016], 製造例1, 実施例4, 表3	1, 3-8, 10, 11, 13, 14
X	US 4747953 A (ALLIED CORPORATION) 31.05.1998 (1998 - 05 - 31) 請求項1, 実施例18, 19	1, 3-8, 10, 11, 13, 14
X	CN 113150239 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23.07.2021 (2021 - 07 - 23) 請求項1, 3, 6, 実施例2	1, 3-6, 10, 14

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/JP2024/023270

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	3-68617	A	25.03.1991	(ファミリーなし)	
CN	103183808	A	03.07.2013	(ファミリーなし)	
CN	114989573	A	02.09.2022	(ファミリーなし)	
CN	1958652	A	09.05.2007	(ファミリーなし)	
CN	108409943	A	17.08.2018	(ファミリーなし)	
JP	10-219098	A	18.08.1998	(ファミリーなし)	
US	4747953	A	31.05.1998	(ファミリーなし)	
CN	113150239	A	23.07.2021	(ファミリーなし)	