

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月8日 (08.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/026893 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/10 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317377
- (22) 国際出願日: 2006年9月1日 (01.09.2006)
- (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2005-255193 2005年9月2日 (02.09.2005) JP
特願2006-161184 2006年6月9日 (09.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目1番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田 睦子 (IKEDA, Chikako) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ADHESIVE RESIN COMPOSITION AND MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: 接着性樹脂組成物及び積層体

(57) Abstract: Disclosed is an adhesive resin composition which is excellent in adhesion, heat resistance, film formability and film-forming quality. Also disclosed is a multilayer body having an adhesive resin layer made of such an adhesive resin composition. Specifically disclosed is an adhesive resin composition containing 10-99.5% by weight of a resin component (A), 0.5-30% by weight of another resin component (unsaturated carboxylic acid-modified polypropylene), and 0-89.5% by weight of a still another resin component (olefin resin). The resin component (A) is a propylene-based product obtained by step-growth polymerization, which contains 10-60% by weight of a propylene homopolymer component and 40-90% by weight of a propylene-ethylene copolymer component. Relative to the resin component (A), the (a1)-derived content soluble in xylene at room temperature is 1-20% by weight, the (a2)-derived content insoluble in xylene at room temperature is less than 20% by weight, the (a2)-derived content soluble in xylene at room temperature is 10-60% by weight, and the content of α -olefins other than propylene in the (a2)-derived content soluble in xylene at room temperature is not less than 20% by weight.

(57) 要約: 接着性及びその耐熱性と、成膜性、成膜品質に優れた接着性樹脂組成物と、この接着性樹脂組成物よりなる接着樹脂層を有する積層体を提供する。樹脂成分(A) 10~99.5重量%と、樹脂成分(不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン) 0.5~30重量%と、樹脂成分(オレフィン系樹脂) 0~89.5重量%とを含有する接着性樹脂組成物。樹脂成分(A): (プロピレン単独重合体)成分10~60重量%と(プロピレン-エチレン共重合体)成分40~90重量%とを含むプロピレン系逐次重合生成物。樹脂成分(A)に対して、(a2)由来の室温キシレン可溶分が1~20重量%、(a2)由来の室温キシレン不溶分が20重量%未満、同室温キシレン可溶分が10~60重量%、該室温キシレン可溶分のプロピレン以外の α -オレフィンの含有量が20重量%以上。



WO 2007/026893 A1

明 細 書

接着性樹脂組成物及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、接着性樹脂組成物及び積層体に係り、特に、共押出成形、押出ラミネート又は共押出ラミネート成形による積層体の製造に有用な、接着性及びその耐熱性と、成膜性、成膜品質に優れた接着性樹脂組成物と、この接着性樹脂組成物よりなる接着樹脂層を有する積層体に関する。

[0002] 本発明の積層体は、食品や医療、化粧品の包装用資材、工業部品の包装用資材等として有用である。

背景技術

[0003] 従来、食品や医療、化粧品の包装用資材、工業部品の包装用資材等として、各種樹脂フィルムやシート、各種金属箔や板、紙等の基材に接着樹脂層を介してエチレン系樹脂やプロピレン系樹脂等のオレフィン系樹脂をラミネートして積層体となし、熱融着性、水蒸気遮断性、防水性、防錆性等の特性を付与することが行われている。

[0004] また、成形性、剛性、耐内容物性に優れたポリオレフィン系樹脂層に接着樹脂層を介してエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂(EVOH)層を設けて酸素バリア性を付与し、内容物の酸化による品質の低下を押さえた包装用資材も提供されている。

[0005] そして、その積層方法としては、基材とオレフィン系樹脂フィルム又はシートとを接着剤を用いて接着し積層体とするグルーラミネーション法、基材にアンカーコート剤を介してオレフィン系樹脂を押し出ラミネートして積層体とする押し出ラミネーション法などがある。

[0006] また、ポリオレフィン系樹脂層とEVOH層とを接着樹脂層を介して積層した積層フィルムないしシートにあつては、共押出成形が多用されている。

[0007] このような積層材、積層シート、積層フィルムに用いられる接着性樹脂組成物には、初期接着性及び経時接着性はもとより、高温での接着性が要求される。即ち、例えば、食品包装用資材としてレトルト殺菌やボイル殺菌等の高温下処理の必要な用途

、工業用資材等として高温下で使用する用途等においては、耐熱接着性が重要となる。更には、内容物を確認するための透明性や、機械的強度が要求される場合もある。

[0008] 特開2002-194174号公報には、このような接着性樹脂組成物として、次のようなものが提案されている。

[0009] 「樹脂成分全体を100重量%とした時に下記の樹脂成分(A)を10~99.5重量%、樹脂成分(B)を0.5~30重量%含有することを特徴とする接着性樹脂組成物。

樹脂成分(A):下記(a1)成分と(a2)成分とを含み、かつ重合により(a1)成分を生成させた後に(a2)成分を重合させることにより得られるプロピレン系重合体。

(a1)成分:アイソタクチックインデックスが90%以上の、プロピレンの単独重合体、又はプロピレンと炭素数2~8の他の α -オレフィンとの共重合体であって、樹脂成分(A)全体に対して10~60重量%である。

(a2)成分:プロピレンとエチレンを必須成分とするプロピレンと炭素数2~8の他の α -オレフィンとの共重合体からなり、その室温キシレン不溶分が樹脂成分(A)全体に対して20重量%より多く70重量%以下で、室温キシレン可溶分が樹脂成分(A)全体に対して10~60重量%であって、該室温キシレン可溶分のプロピレン以外の α -オレフィンの含有量が20重量%未満である共重合体であって、樹脂成分(A)全体に対して40~90重量%である。

樹脂成分(B):不飽和カルボン酸又はその無水物の含有量が0.01重量%以上となるように不飽和カルボン酸又はその無水物により変性されたポリプロピレン。」

[0010] なお、この接着性樹脂組成物に含まれる樹脂成分(A)は、(a1)成分を重合させた後、(a2)成分を重合させる逐次重合により得られるものであり、このような逐次重合による樹脂成分(A)は、(a1)成分の海相に(a2)成分の島相が微細かつ均一に分散した構造を有するものである。

[0011] このような逐次重合により得られるポリオレフィン組成物については、特開平6-25367号公報に開示されているが、この特開平6-25367号公報には、接着性樹脂組成物としての配合については示唆されていない。

特許文献1:特開2002-194174号公報

特許文献2:特開平6-25367号公報

特許文献3:特開2001-294837号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0012] 特開2002-194174号公報に開示される接着性樹脂組成物は、接着性、耐熱接着性、透明性、耐衝撃性等において優れた特性を示すが、成膜時において、フィッシュアイが発生し易く、得られる積層体の外観において、更なる改良が望まれる。特にポリエステル系樹脂は透明性に優れているので、積層する際に接着樹脂層に発生するフィッシュアイ改良は重要である。
- [0013] 食品包装分野で内容物の保存期間を長くするために、ポリオレフィンとエチレンービニルアルコール共重合体に代表されるガスバリア性樹脂との多層積層容器にする手法はよく知られている。多層容器に使用される樹脂は無水マレイン酸変性ポリオレフィンであるが、従来の技術ではポリエステル系樹脂とは接着しなかった。
- [0014] 近年の包装容器の動向として、高級感を施すために、光沢性に優れたポリエステル系樹脂を表面層に使用したり、ポリエステル系樹脂の特徴であるフレーバー性を利用して内容物に接する面に使用したり、高湿度下ではガスバリア性が低下するエチレンービニルアルコール共重合体や金属検知器に対応できないアルミに替えて、シリカやアルミナを蒸着したポリエステル系樹脂層を使用するなど、ポリエステル系樹脂を構成要素とする積層体が提案されている。
- [0015] しかし、ポリエステル系樹脂とポリオレフィンとを積層させる技術として広く知られている粘着付与剤を必須成分とする接着剤組成物では、高温雰囲気下での接着強度の保持が不足しているため用途が限定されてしまう傾向にある。このような不具合が生じる現象としては、例えば、二次加工でヒートシール工程やボイル殺菌等の熱履歴がかかる場合や、ボトル成形時のバリ取り工程、金型からの取り出し工程等で熱がかかった状況で外力が加わった場合には、容易にポリエステル系樹脂との層間で剥がれてしまうことなどが挙げられる。
- 更に、上記接着性樹脂を製造する際に、粘着付与剤は40℃付近から軟化してしまうため取り扱い難く、更に、積層体製造時に、粘着付与剤が熱履歴に不安定であること

が原因で発煙問題があり、成形機を汚すとともに作業環境に悪影響を及ぼすという問題があった。

[0016] 本技術は、上記問題を全て解決できるものである。

即ち、熱に不安定な物質を使用せずに、耐熱性及び成形加工性に優れたポリプロピレン系樹脂を使用することで、ポリエステル系樹脂に対し十分に実用可能な接着強度を発現させることが出来る技術である。

また、本技術は、ポリプロピレン系樹脂であるにも関わらず、異樹脂であるポリエチレン系樹脂との積層も可能にした画期的材料である。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者は、上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特開2002-194174号公報に開示される接着性樹脂組成物の樹脂成分(A)の組成を変えることにより、その透明性及び接着性、耐熱接着性、耐衝撃性等の優れた特性を維持した上で、フィッシュアイを改善し、成膜性及び成膜品質に優れた接着性樹脂組成物を提供し得ることを見出した。本発明はこのような知見に基づいて達成されたものであり、以下を要旨とする。

[0018] [1] 樹脂成分として、下記の樹脂成分(A)10~99.5重量%と、下記の樹脂成分(B)0.5~30重量%と、下記の樹脂成分(C)0~89.5重量%とを含有することを特徴とする接着性樹脂組成物。

樹脂成分(A):下記の(a1)成分10~60重量%と下記の(a2)成分40~90重量%とを含み、かつ重合により(a1)成分を生成させた後に(a2)成分を生成させることにより得られるプロピレン系逐次重合生成物であって、(a1)成分由来の室温キシレン可溶分が樹脂成分(A)に対して1~20重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン不溶分が樹脂成分(A)に対して20重量%未満であり、(a2)成分由来の同室温キシレン可溶分が樹脂成分(A)に対して10~60重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン可溶分のプロピレン以外の α -オレフィンの含有量が20重量%以上であるプロピレン系逐次重合生成物。

(a1)成分:プロピレンの単独重合体、又はプロピレンと炭素数2~8の他の α -オレフィンとの共重合体。

(a2)成分:プロピレンとエチレンを必須成分とするプロピレンと炭素数2~8の他の α -オレフィンとの共重合体。

樹脂成分(B):不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体成分の含有量が0.01重量%以上となるように不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体により変性された、プロピレンの単独重合体又はプロピレンを含む共重合体。

樹脂成分(C):オレフィン系樹脂。

- [0019] [2] [1]において、樹脂成分(B)は、MFR(以下「MFR(180)_B」)と記す。)が30~1000g/10分(180°C, 2.16kg荷重)であり、樹脂成分(A)のMFR(g/10分(230°C, 2.16kg)) (以下「MFR(230)_A」)と記す。)とのMFR比:MFR(180)_B/MFR(230)_Aが1~10000であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0020] [3] [1]又は[2]において、(a2)成分の室温キシレン可溶分中のエチレン含有量が樹脂成分(A)に対して20~40重量%であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0021] [4] [1]~[3]において、樹脂成分(A)中の(a2)成分がプロピレンとエチレンとの共重合体であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0022] [5] [1]~[4]において、樹脂成分(A)中の(a1)成分がプロピレンの単独重合体であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0023] [6] [1]~[4]において、樹脂成分(A)中の(a1)成分と(a2)成分がプロピレンとエチレンとの共重合体であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0024] [7] [1]~[6]において、樹脂成分(A)は、曲げ弾性率が50MPa以上300MPa未満(約3000kg/cm²未満)であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0025] [8] [7]において、樹脂成分(A)は、引張降伏点強度が3MPa以上であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0026] [9] [7]又は[8]において、樹脂成分(A)は、DSC法による融点測定でのピークトップ値T_mが162°C以下であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0027] [10] [1]~[9]において、樹脂成分(A)のMFR(230)_Aが0.1~50g/10分であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [0028] [11] [1]~[10]において、樹脂成分(C)は、プロピレンの単独重合体、又はプロピレンと α -オレフィンとの共重合体であって、そのプロピレン含量が5~100重量%

であることを特徴とする接着性樹脂組成物。

[0029] [12] [1]～[11]に記載の接着性樹脂組成物よりなる接着樹脂層を有することを特徴とする積層体。

[0030] [13] [12]において、前記接着樹脂層と、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、金属、紙、不織布、及び織布よりなる群から選ばれる材料を含む層とが積層されていることを特徴とする積層体。

[0031] [14] [13]において、前記接着樹脂層の少なくとも一方の面にポリエステル系樹脂層が積層されていることを特徴とする積層体。

[0032] [15] [13]において、前記接着樹脂層の少なくとも一方の面にポリエチレン系樹脂層が積層されていることを特徴とする積層体。

[0033] [16] [13]において、前記接着樹脂層の一方の面にポリエステル系樹脂層が積層され、他方の面にポリエチレン系樹脂層が積層されていることを特徴とする積層体。

[0034] [17] [14]又は[16]において、前記接着樹脂層の厚みと、前記ポリエステル層の厚みとの比が、1:100～1:1であることを特徴とする積層体。

[18] 接着樹脂層とポリエステル系樹脂層とが直接接触した状態で積層された積層体であって、接着樹脂層とポリエステル系樹脂層との層間接着力が測定雰囲気温度23℃及び80℃においていずれも70g/cm以上であることを特徴とする積層体。

[19] ポリエステル系樹脂層がポリエチレンテレフタレート層であることを特徴とする[18]に記載の積層体。

[20] 層間接着力が測定雰囲気温度23℃及び80℃においていずれも100g/cm以上であることを特徴とする[18]に記載の積層体。

[21] 層間接着力が測定雰囲気温度23℃及び80℃においていずれも200g/cm以上であることを特徴とする[20]に記載の積層体。

発明の効果

[0035] 本発明の接着性樹脂組成物は、逐次重合により得られた樹脂成分(A)を有することにより、接着性、特にポリエステル系樹脂、中でもPET(ポリエチレンテレフタレート樹脂)との接着性及びその耐熱性に優れる。しかも、この樹脂成分(A)が、特定組成

であることにより、フィッシュアイ等の欠陥の問題がなく、成膜性に優れた接着性樹脂組成物が提供される。

[0036] 従って、この接着性樹脂組成物を接着樹脂層とする本発明の積層体、特にポリエステル系樹脂を用いた積層体によれば、接着強度及びその耐久性に優れ、しかも外観も良好な積層体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0037] 以下に本発明の接着性樹脂組成物及び積層体の実施の形態を詳細に説明する。
なお、以下において、「(共)重合」とは「重合」と「共重合」との両方を含む。

[0038] [接着性樹脂組成物]

まず本発明の接着性樹脂組成物について説明する。

本発明の接着性樹脂組成物は、樹脂成分として、樹脂成分(A)10～99.5重量%と、樹脂成分(B)0.5～30重量%と、樹脂成分(C)0～89.5重量%とを全体で100重量%となるように含むものである。

[0039] 〈樹脂成分(A)〉

樹脂成分(A)は、下記(a1)成分10～60重量%と下記(a2)成分40～90重量%とを含み、かつ重合により(a1)成分を生成させた後に(a2)成分を生成させることにより得られるプロピレン系逐次重合生成物であって、(a1)成分由来の室温キシレン可溶分が樹脂成分(A)に対して1～20重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン不溶分が樹脂成分(A)に対して20重量%未満で、(a2)成分由来の室温キシレン可溶分が樹脂成分(A)に対して10～60重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン可溶分のプロピレン以外の α -オレフィンの含有量が20重量%以上であるプロピレン系逐次重合生成物である。

[0040] ((a1)成分)

(a1)成分はプロピレンの単独重合体、又はプロピレンと炭素数2～8の他の α -オレフィンとの共重合体である。

[0041] (a1)成分がプロピレンの共重合体である場合、炭素数2～8の他の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の1種又は2種以上が挙げられ

るが、好ましくはエチレンである。

[0042] (a1)成分は、プロピレンを主成分とするプロピレン系共重合体であることが好ましい。ここでプロピレンを主成分とするプロピレン系共重合体としては、共重合体中にプロピレン由来の構成単位を70重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは85重量%以上含み、炭素数2~8の他の α -オレフィン、好ましくはエチレン由来の構成単位を2重量%以上、好ましくは3重量%以上含むものが好ましい。ここで、 α -オレフィン由来の構成単位の含有量が2重量%未満であると、ポリエステル系樹脂、特にPETとの接着強度が低下する傾向にあり、プロピレン由来の構成単位の含有量が70重量%未満であると、耐熱接着性(高温雰囲気下での接着強度)が低下する傾向にある。

[0043] また、(a1)成分は、アイソタクチックインデックスが80%以上、特に90%以上であることが好ましい。アイソタクチックインデックスとは、この(共)重合体中の室温のキシレンに不溶性の結晶性成分の含有割合に実質的に対応するものであるが、(a1)成分のアイソタクチックインデックスが80%未満では、得られる組成物の耐熱性が劣る傾向となる。

[0044] (a1)成分は、重合1段目で抜き出したプロピレン(共)重合体の室温キシレン不溶分と室温キシレン可溶分とからなる。樹脂成分(A)全体の室温キシレン可溶分から前述の(a1)成分中の室温キシレン可溶分を引いた数値が(a2)成分中の室温キシレン可溶分となり、2段目で注入したモノマー全量から(a2)成分中の室温キシレン可溶分量を引いた数値が(a2)成分中の室温キシレン不可溶分となり、後述の値となるような組成とされる。

[0045] ((a2)成分)

(a2)成分は、プロピレンとエチレンとを必須成分とするプロピレンと炭素数2~8の他の α -オレフィンとの共重合体からなり、ここで他の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の1種又は2種以上が挙げられ、中でもエチレンが好ましい。

[0046] 即ち、(a2)成分はプロピレンとエチレンとの共重合体であることが好ましい。

[0047] この(a2)成分は、室温キシレン不溶分と室温キシレン可溶分とからなり、樹脂成分(A)全体において、その室温キシレン不溶分、室温キシレン可溶分及び室温キシレン可溶分中のプロピレン以外の α -オレフィン含有量、特にエチレン含有量が、後述の値となるような組成とされる。

[0048] (樹脂成分(A)の組成)

樹脂成分(A)は、前記(a1)成分10~60重量%と前記(a2)成分40~90重量%とを合計で100重量%となるように含むものであるが、(a1)成分と(a2)成分の好ましい含有量は、(a1)成分20~50重量%、(a2)成分50~80重量%である。更に好ましくは(a1)成分30~45重量%、(a2)成分55~70重量%である。(a1)成分が上記範囲未満で(a2)成分が上記範囲を超えると、得られる組成物の耐熱性が劣ることとなり、一方、(a1)成分が上記範囲を超え、(a2)成分が上記範囲未満では、接着性と耐低温衝撃性が劣ることとなる。

[0049] 樹脂成分(A)において、(a1)成分由来の室温キシレン可溶分は、樹脂成分(A)に対して1~20重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン不溶分は、樹脂成分(A)に対して20重量%未満であり、(a2)成分由来の室温キシレン可溶分は樹脂成分(A)全体に対して10~60重量%であり、室温キシレン可溶分中のプロピレン以外の α -オレフィン含有量は20重量%以上である。好ましくは、(a2)成分由来の室温キシレン不溶分は、樹脂成分(A)に対して5~17重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン可溶分は樹脂成分(A)全体に対して35~60重量%であり、室温キシレン可溶分中のプロピレン以外の α -オレフィン含有量は20~40重量%である。更に好ましくは、(a2)成分由来の室温キシレン不溶分は、樹脂成分(A)に対して5~15重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン可溶分は樹脂成分(A)に対して40~60重量%であり、室温キシレン可溶分中のプロピレン以外の α -オレフィン含有量は樹脂成分(A)に対して20~35重量%である。

[0050] 前記(a2)成分の室温キシレン不溶分が上記範囲を超えるとポリステル系樹脂との接着強度が低下する傾向にある。

また、(a2)成分の室温キシレン可溶分が上記範囲より少ないと、接着性、耐低温衝撃性に劣ることとなり、一方、上記範囲を超えると、透明性に劣ることとなる。

さらに、(a2)成分の室温キシレン可溶分中のプロピレン以外の α -オレフィンの含有量が前記範囲外ではポリエステル樹脂との接着強度が低下する傾向にある。

[0051] また、樹脂成分(A)中の(a1)成分の室温キシレン可溶分は、樹脂成分(A)に対して特に1~18重量%、とりわけ2~15重量%、さらには3~15重量%であることが好ましい。(a1)成分の室温キシレン可溶分がこの範囲外であると、接着強度が低下する傾向にあると共に、上限を過ぎると耐熱接着性に劣る傾向にある。

[0052] (逐次重合による樹脂成分(A)の製造)

このような樹脂成分(A)のプロピレン系重合体は、前述の通り重合により(a1)成分を生成した後に(a2)成分を生成(重合)させることによって得られる。

[0053] このような逐次重合に用いられる触媒は、特に限定されるものではないが、有機アルミニウム化合物と、チタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子及び電子供与性化合物を必須とする固体成分とからなるものが好ましい。

[0054] ここで、有機アルミニウム化合物としては、一般式 $R^1_mAlX_{(3-m)}$ (式中、 R^1 は炭素原子数1~12の炭化水素残基、Xはハロゲン原子を示し、mは1~3の数である)で表される化合物、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のアルキルアルミニウムジハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライド等が挙げられる。

[0055] チタン原子、マグネシウム原子、ハロゲン原子、及び電子供与性化合物を必須とする固体成分の、チタン原子の供給源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR^2)_{(4-n)}X_n$ (式中、 R^2 は炭素原子数1~10の炭化水素残基、Xはハロゲン原子を示し、nは0~4の数である)で表される化合物が挙げられ、中でも四塩化チタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン等が好ましい。マグネシウム原子の供給源となるマグネシウム化合物としては、例えば、ジアルキルマグネシウム、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド等が挙げられ、中でもマグネシウムジハライド等が好ましい。ハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素、沃素が

挙げられ、この内では塩素が好ましい。ハロゲン原子は通常、前記のチタン化合物やマグネシウム化合物から供給されるが、アルミニウムのハロゲン化物、珪素のハロゲン化物、タングステンのハロゲン化物等の他のハロゲン供給源から供給されてもよい。

[0056] 電子供与性化合物としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸及びその誘導体等の含酸素化合物、アンモニア、アミン類、ニトリル類、イソシアネート類等の含窒素化合物等が挙げられる。この中で、無機酸エステル、有機酸エステル、有機酸ハライド等が好ましく、珪酸エステル、フタル酸エステル、酢酸セロソルブエステル、フタル酸ハライド等が更に好ましい。

[0057] 上記の珪酸エステルとしては、一般式 $R^3R^4_{(3-p)}Si(OR^5)_p$ (式中、 R^3 は炭素原子数3~20、好ましくは4~10の分岐脂肪族炭化水素残基又は炭素原子数5~20、好ましくは6~10の環状脂肪族炭化水素残基を示し、 R^4 は炭素原子数1~20、好ましくは1~10の分岐又は直鎖脂肪族炭化水素残基を示し、 R^5 は炭素原子数1~10、好ましくは1~4の脂肪族炭化水素残基を示し、 p は1~3の数である)で表される有機珪素化合物、例えば t -ブチル-メチル-ジメトキシシラン、 t -ブチル-メチル-ジエトキシシラン、シクロヘキシル-メチル-ジメトキシシラン、シクロヘキシル-メチル-ジエトキシシラン等が特に好ましい。

[0058] 樹脂成分(A)を製造するための逐次重合は、例えば第一段階でプロピレン又はプロピレンと炭素原子数2~8の他の α -オレフィンを供給して、前記の触媒の存在下に温度50~150℃、好ましくは50~100℃、プロピレンの分圧0.5~4.5MPa、好ましくは1.0~3.5MPaの条件で、プロピレンを主成分とし必要に応じて用いられる α -オレフィンの(共)重合を実施して(a1)成分を生成させ、続いて第二段階でプロピレンとエチレン又はプロピレンとエチレンと炭素原子数4~8の α -オレフィンとを供給して、前記触媒の存在下に温度50~150℃、好ましくは50~100℃、プロピレン及びエチレンの分圧各0.3~4.5MPa、好ましくは0.5~3.5MPaの条件で、プロピレン-エチレン共重合又はプロピレン-エチレン- α -オレフィン共重合を実施して(a2)成分を生成させることにより行うことができる。

[0059] この(共)重合は、回分式、連続式、半回分式のいずれによってもよく、第一段階の(共)重合は気相又は液相中、また第二段階以降の共重合も気相又は液相中、特に

は気相中で実施するのが好ましく、各段階の滞留時間は各々0.5～10時間、好ましくは1～5時間とするのがよい。

[0060] この方法において、(a1)成分及び(a2)成分の含有量は、各段階において(共)重合させる単量体の量により、また(a1)成分のアイソタクチックインデックスは用いる触媒の種類や重合条件、例えば温度、圧力等や仕込単量体の組成により、それぞれ調整することができる。

[0061] また、(a2)成分の室温キシレン可溶分は、各(共)重合段階において仕込む単量体の組成や各段階における(共)重合体の生成量、及び例えば水素供給量で調節される分子量により調整することができる。また触媒の種類を選択によっても調整が可能である。

[0062] 前記の方法により製造されるプロピレン系(共)重合体の粉体粒子にベタツキ等の問題が生じる際は、粉体粒子の流動性を付与するため、第一段階での(共)重合後、第二段階での共重合開始前又は共重合途中に、活性水素含有化合物を、触媒の固体成分中のチタン原子に対して100～1000倍モルで、かつ触媒の有機アルミニウム化合物に対して2～5倍モルの範囲で添加することが好ましい。ここで、活性水素含有化合物としては、例えば、水、アルコール類、フェノール類、アルデヒド類、カルボン酸類、酸アミド類、アンモニア、アミン類等が挙げられる。

[0063] (樹脂成分(A)の物性)

樹脂成分(A)の曲げ弾性率は、好ましくは50MPa以上300MPa未満(約3000kg/cm²未満)、より好ましくは50～250MPa、更に好ましくは50～200MPa、特に好ましくは50～150MPa、とりわけ好ましくは50～100MPaである。曲げ弾性率がこの範囲外であると、ポリエステル系樹脂、特にPETとの接着強度が低下する傾向にあり、特に50MPaより小さいと、ハンドリング性が劣るものとなり、造粒または成形の際にベタツキがひどくベース樹脂としての実用性に劣る傾向にある。

[0064] 樹脂成分(A)の引張降伏点強度は、好ましくは3MPa以上、より好ましくは5～13MPa、更に好ましくは5～10MPa、特に好ましくは5～8MPaである。引張降伏点強度がこの範囲外であると、接着強度が低下する傾向にあり、特に3MPaより小さいと、ハンドリング性が劣るものとなり、造粒または成形の際にベタツキがひどくベース樹脂

としての実用性に劣る傾向にある。

[0065] また、樹脂成分(A)は、DSC法による融点測定でのピークトップ値 T_m が 162°C 以下であることが好ましく、この値はより好ましくは $120\sim 162^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $130\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは、 $135\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、とりわけ好ましくは $138\sim 145^{\circ}\text{C}$ である。このピークトップ値 T_m が上記範囲外であると、ポリエステル系樹脂、特にPETとの接着強度が低下する傾向にある。

[0066] 樹脂成分(A)のMFR(g/10分(230°C , 2. 16kg))については後述の通りである。

[0067] 〈樹脂成分(B)〉

樹脂成分(B)は、不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体(以下「不飽和カルボン酸類」と称す場合がある。)成分の含有量が0. 01重量%以上となるように不飽和カルボン酸類により変性された、プロピレンの単独重合体又はプロピレンを含む共重合体(以下「変性ポリプロピレン」と称す場合がある。)である。

[0068] (プロピレン系(共)重合体)

樹脂成分(B)の変性ポリプロピレンの出発原料としては、プロピレンの単独重合体、或いはプロピレンを主成分とし、プロピレンと、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン、アクリル酸、アクリル酸エチル等の不飽和カルボン酸及びその誘導体、酢酸ビニル等のビニルエステル、スチレン、メチルスチレン等の不飽和芳香族化合物等の1種又は2種以上との、ランダム共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体を挙げることができる。なお、プロピレン共重合体の場合、プロピレンの含有量は、50重量%以上、特に80重量%以上、とりわけ95重量%以上であることが好ましい。特に好ましくはこの原料はプロピレンの単独重合体である。

[0069] (不飽和カルボン酸類)

樹脂成分(B)の変性ポリプロピレンは、このようなプロピレン系(共)重合体を、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸TM(エンドシス-ビスクロ[2, 2, 1]-ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸)等の不飽和カルボン酸或いはその誘導体の1種又は2種以

上により変性することにより得ることができる。中でもマレイン酸、無水マレイン酸で変性したプロピレン系(共)重合体が好ましい。

[0070] (変性方法)

プロピレン系(共)重合体を不飽和カルボン酸類により変性する方法は特に限定されるものではなく、例えば前記のプロピレン系(共)重合体を有機溶剤に溶解した溶液に不飽和カルボン酸類及びラジカル発生剤等を加え、通常60～350℃、好ましくは80～190℃の温度で、0.5～15時間、好ましくは1～10時間反応させることにより行う溶液変性法や、押出機等を使用して、上記のプロピレン系(共)重合体と不飽和カルボン酸類とをプロピレン系(共)重合体の融点以上、例えば170～280℃で熔融状態として、通常0.5～10分間程度反応させることにより変性させる熔融変性法を用いることができる。

[0071] いずれの変性方法を採用するにしても、変性用の不飽和カルボン酸類を効率良く反応させるために、ラジカル発生剤の存在下に反応を行うことが好ましい。

[0072] (不飽和カルボン酸成分含量)

変性ポリプロピレンとしては、不飽和カルボン酸類成分の含有量が0.01重量%以上のものを用いるが、この含有量は好ましくは0.01～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは1～8重量%である。不飽和カルボン酸成分含量が0.01重量%未満では十分な接着強度を得ることができず、20重量%を超えると併用する樹脂成分(A)に均一に分散するのが困難となり接着不良を生ずる。

[0073] (MFR)

樹脂成分(B)のMFR(メルトフローインデックス)($MFR(180)_B$)は30～1000g/10分(180℃, 2.16kg荷重)、特に50～800g/10分、とりわけ100～500g/10分であって、前述の樹脂成分(A)のMFR(g/10分(230℃, 2.16kg))($MFR(230)_A$)とのMFR比: $MFR(180)_B / MFR(230)_A$ が1～10000、中でも1～5000、特に2～2000、とりわけ3～1600であることが好ましい。

[0074] $MFR(180)_B$ が30g/10分未満であると、十分な接着強度を得ることができず、100g/10分を超えると材料強度が弱く十分な接着強度を出すことができない。

また、 $MFR(180)_B / MFR(230)_A$ が1未満では、樹脂成分(B)のモビリティが

生かされず十分な接着強度を得ることができず、10000を超えると樹脂成分(B)の分散状態が不均一となり接着不良となりやすい。

[0075] なお、樹脂成分(A)のMFR(g/10分(230°C, 2.16kg))(MFR(230)_A)は0.1~50g/10分、特に0.1~30g/10分であることが好ましい。樹脂成分(A)は成形加工性の向上効果を奏する成分である。

[0076] 〈樹脂成分(C)〉

樹脂成分(C)のオレフィン系樹脂としては、プロピレン系(共)重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン系(共)重合体等が挙げられる。

プロピレン系(共)重合体としては、前述の樹脂成分(B)の変性ポリプロピレンの原料となるプロピレン系(共)重合体として挙げたものを用いることができる。

[0077] エチレン- α -オレフィン共重合体としては、例えば、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-オクタデセン等の炭素原子数3~18の α -オレフィンの1種又は2種以上との共重合体が挙げられ、又、プロピレン- α -オレフィン共重合体としては、プロピレンと、エチレン、1-ブテン等の α -オレフィンの1種又は2種以上との共重合体が挙げられる。

[0078] エチレン系(共)重合体としては、例えば、低密度、中密度または高密度ポリエチレン等(分岐状又は直鎖状)のエチレン単独重合体や、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-オクタデセン等の炭素原子数3~18の α -オレフィン、及び、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物の1種又は2種以上との共重合体等が挙げられる。

[0079] 樹脂成分(C)としては、特にプロピレンの単独重合体、又はプロピレンとエチレン、ブテン等の α -オレフィンとの共重合体であって、プロピレン含有量が75~80重量%のもの、又は高圧法エチレン単独重合体、又はエチレン-ブテン共重合体でエチ

レン含有量70～90重量%のものなどが挙げられる。

[0080] 〈樹脂成分(A)～(C)の配合〉

本発明の接着性樹脂組成物は、樹脂成分として

樹脂成分(A):10～99.5重量%、好ましくは30～95重量%、より好ましくは60～95重量%

樹脂成分(B):0.5～30重量%、好ましくは1～10重量%、より好ましくは1～5重量%

樹脂成分(C)0～89.5重量%、好ましくは0～60重量%、より好ましくは0～30重量%

を合計で100重量%となるように含むものである。

[0081] 樹脂成分(A)の含有量が10重量%未満では接着性と耐低温衝撃性が劣り、99.5重量%を超えると接着成分である樹脂成分(B)の含有量が少なくなり、やはり接着性が劣ることとなる。

[0082] また、樹脂成分(B)の含有量が0.5重量%未満では接着性が不足し、30重量%を超えると接着性樹脂組成物全体の強度が低下する。

[0083] 樹脂成分(C)は必要に応じて使用されるものであり、例えば、フィルムの腰(張り)を上げたり、成形加工性を付与する目的で、前述のプロピレン単独重合体や高圧法エチレン単独重合体などを用い、柔軟性、接着強度の向上を目的として前述のエチレン系やプロピレン系の共重合ゴムを添加する。ただし、その含有量が89.5重量%を超えると、接着強度が低下する傾向にあり、特に高温下での耐熱接着性の低下が顕著となる傾向にあるため、89.5重量%以下とするのが好ましい。

[0084] 〈その他の成分〉

本発明においては、上記の成分に加えて、樹脂成分(A)～(C)に該当しないポリオレフィン系エラストマー等を樹脂成分として添加することもできる。また、これらの樹脂成分以外にも、必要に応じて通常プロピレン系(共)重合樹脂組成物に使用される配合剤を、本発明の効果を損なわない範囲で添加しても構わない。

[0085] このような配合剤としては、例えば熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、中和剤、防錆剤、造核剤、滑剤、ブロッキング防止剤、分散剤、流動性改良剤、離型剤、難燃

剤、着色剤、充填剤、顔料等を挙げることができる。

[0086] 特に、本発明の接着性樹脂組成物の樹脂成分100重量部あたり、フェノール系、硫黄系、又はリン系の酸化防止剤を0.1～2重量部、ハイドロタルサイト等の中和剤を0.01～0.2重量部配合すると実用上好適である。

[0087] 〈製造方法〉

本発明の接着性樹脂組成物は、前述の樹脂成分(A)、(B)、及び必要に応じて配合される樹脂成分(C)及びその他の添加剤を、タンブラーブレンダー、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等により均一に混合した後、一軸又は二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ブラベンダー等により熔融混練することにより調製される。

[0088] 〈用途〉

本発明の接着性樹脂組成物は、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂との共押出フィルム、シート、ボトル、チューブ用の接着性樹脂に用いられるが、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等の樹脂との共押出フィルム、ブロー、チューブ、シートにおける接着にも用いることができる。また、炭素鋼、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、ニッケル等の金属(合金を含む。)、紙、不織布、織布との接着にも使用できる。特に、ポリエステル系樹脂との接着及び耐熱接着性に優れることは特筆に値する。

[0089] [積層体]

本発明の積層体は、上述の本発明の接着性樹脂組成物よりなる接着樹脂層を有するものである。

[0090] 本発明の積層体において、接着性樹脂組成物よりなる接着樹脂層が積層される相手材としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、金属、紙、不織布、織布などが挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

[0091] 特に、本発明の積層体は、本発明の接着性樹脂組成物よりなる接着性樹脂組成物層の少なくとも一方の面にポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂層、又はポリプロピレン系樹脂層から選択される一種類の樹脂層が積層されていることが好ましい。

- [0092] 特に、本発明の接着性樹脂組成物層の少なくとも片側面にポリエステル系樹脂層が隣接した構成と、本発明の接着性樹脂組成物層の少なくとも片側面にポリエチレン系樹脂層が隣接した構成と、本発明の接着性樹脂組成物層の少なくとも片側面にポリプロピレン系樹脂層が隣接した構成とが任意の構成で積層されているのが好ましい。
- [0093] 更に、特に、本発明の接着性樹脂組成物層の一方の面に隣接してポリエステル系樹脂層が存在し、もう一方の面にポリエチレン系樹脂層もしくはポリプロピレン系樹脂層が隣接した積層体であることが好ましい。特に、ポリエステル系樹脂層とポリプロピレン系樹脂層との積層体に関しては、耐熱性を必要とする用途において有用である。
- [0094] このような場合において、本発明の接着性樹脂組成物層の厚みとポリエステル系樹脂層の厚みの比率が、1:100~1:1であることが好ましい。
- [0095] ここで、ポリエステル系樹脂としては、各種エステル系樹脂全般を総称しているが、一般的に使用されるポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート類が好ましく、特に限定されるものではない。特に、広く使用されるポリエチレンテレフタレートとの接着性が良好である。また、ポリエチレンテレフタレートのグリコール成分の一部を、1,4-シクロヘキサジメタノールで置換してポリエチレンテレフタレートの結晶化速度を制御させることによって得られるヒートシール可能なコポリエステル(代表例 イーストマンケミカル社製「PET-G」)との積層は産業上有効であり、耐熱性を改良した、1,4-ヘキサジメタノールとテレフタル酸を主成分とするポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレート(代表例 イーストマンケミカル社製「PCT」)との積層も同様に産業上重要な積層体となりうる。
- [0096] 本発明の積層体は、例えば、従来公知の方法により、接着しようとする樹脂等からなる基材上に逐次押出ラミネート、サンドイッチ押出ラミネート、共押出ラミネート等により本発明の接着性樹脂組成物をラミネートすることにより製造されるが、特に、本発明の接着性樹脂組成物の層とプロピレン系樹脂の層とを共押出し、基材上に樹脂組成物の層を共押出ラミネートして積層体とするのが好ましい。
- [0097] 〈基材〉

積層体を構成する基材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合体、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン6、ナイロン12、ナイロン66、ナイロンMXD6、ナイロン6/66等のポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物等の未延伸又は延伸フィルムまたはシート、或いは、それらの表面に印刷等が施された印刷フィルムまたはシート等の厚み5~2000 μ m程度の樹脂製、及び、紙、板紙等の紙製等が挙げられる。

[0098] 以下本発明を実施例により説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

[0099] [樹脂成分(A)]

以下の実施例及び比較例で用いた樹脂成分(A)の製造方法及び組成または物性分析方法は次の通りである。

[0100] 〈製造方法〉

(1) 固体成分触媒の製造

窒素置換した内容積50リットルの攪拌機付反応槽に脱水及び脱酸素したn-ヘプタン20リットルを導入し、次いで塩化マグネシウム4モルとテトラブトキシチタン8モルを導入して95°Cで2時間反応させた後、温度を40°Cに下げ、メチルヒドロポリシロキサン(粘度20センチストークス)480ミリリットルを添加して更に3時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

[0101] 続いて、前記と同様の攪拌機付反応槽に脱水及び脱酸素したn-ヘプタン15リットルを導入し、次いで得られた固体成分をマグネシウム原子換算で3モルを加え、更に四塩化珪素8モルをn-ヘプタン25ミリリットルに加えた混合液を30°Cで30分間かけて導入して、温度を90°Cに昇温して、1時間反応させた後、反応液を取り出し、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

[0102] 更に、前記と同様の攪拌機付反応槽に脱水及び脱酸素したn-ヘプタン5リットルを導入し、次いで上で得られた四塩化珪素処理したチタン含有固体成分250グラムと、1, 5-ヘキサジエン750グラム、t-ブチル-メチル-ジメトキシシラン130ミリリッ

トル、ジビニルジメチルシラン10ミリリットル、トリエチルアルミニウム225グラムをそれぞれ導入して30°Cで2時間接触させた後、反応液を取り出し、n-ヘプタンで洗浄して固体成分触媒を得た。

[0103] 得られた固体成分触媒は、1, 5-ヘキサジエンの予備重合量がチタン含有固体成分あたり、2. 97グラムであった。

[0104] (2)プロピレン/プロピレン-エチレンの二段重合

内容積550リットルの第一段反応器に、温度70°Cで加圧下(70°Cにおいては約3. 2MPaになる)において、プロピレン(A-1, A-5, A-X, A-Y, A-Z)又は共重体の組成割合に応じたプロピレンとエチレン(A-2, A-3, A-4)と、トリエチルアルミニウム及び、重合体生成速度が20kg/時間となるような量の前記固体成分触媒とを連続的に供給し、更に分子量調整剤として水素をやはり連続的に供給して液相中で第一段階の重合を実施した。

[0105] 続いて、プロピレンパージ槽を経由して、生成重合体を内容積1900リットルの第二段反応器に導入し、温度60°Cで、圧力3. 0MPaになるように、目的とする共重体の組成割合に応じたプロピレンとエチレンとを連続的に供給し、更に分子量調整剤として水素を連続的に供給するとともに、活性水素化合物(エタノール)を、第一段階で供給した固体成分触媒中のチタン原子に対して200倍モルで、トリエチルアルミニウムに対して2. 5倍モルになるように供給して気相中で重合を実施し、生成重合体を連続的にベッセルに移した後、水分を含んだ窒素ガスを導入して反応を停止させた(第二段階重合)。

[0106] このような方法で、主に原料単量体(プロピレン等)の仕込量を調節して、種々の室温キシレン可溶分、室温キシレン不溶分の樹脂成分(A)である(A-1~A-5)を製造した。

[0107] 〈樹脂成分(A)の組成または物性分析方法〉

上記で得た樹脂成分(A)について、以下に示す方法で、樹脂成分(A)中の(a1)成分及び(a2)成分の重合割合、(a1)成分及び(a2)成分に含まれる室温キシレン不溶分、可溶分の樹脂成分(A)中の重量割合、(a1)成分のアイソタクチックインデックス、及び(a2)成分の室温キシレン可溶分中のプロピレン以外の α -オレフィン(エ

チレン)の含有量等をそれぞれ測定した。

[0108] (1) (a1)成分及び(a2)成分の樹脂成分(A)中の重量割合

(a2)成分の樹脂成分(A)中の重量割合(これをa2(重量%)とする)を、得られた樹脂成分(A)の重量と、第二段階の重合で供給したプロピレンとエチレンの合計重量から算出した。これより、樹脂成分(A)中の(a1)成分の重量割合(a1(重量%)とする)を、「100-a2」によって算出した。

[0109] (2) (a1)成分及び(a2)成分中の室温キシレン不溶分、可溶分

第一段階の重合後に生成した重合体をサンプリングし、その試料1gを油浴中のキシレン300ミリリットル中に入れ、キシレンの沸点である140°Cで攪拌下に溶解してそのまま1時間攪拌を続ける。続いて攪拌しながら1時間以内で100°Cまで降温した後、急冷用油浴に移して攪拌を継続しながら23±2°Cまで急冷してポリマーを析出させ、23±2°Cで20分間以上放置した。析出物を濾紙(アドバンテック東洋製定量濾紙)で自然濾過し、濾液をエバポレータを用いて蒸発乾固して、120°Cで2時間減圧乾燥した後、常温まで放冷してその重量を測定し、(a1)成分中の室温キシレン可溶分を求め、これと当初の試料量と比較することにより、(a1)成分中の室温キシレン可溶分の重量割合(a1cxs(重量%)とする)を算出した。

同様にして生成した樹脂成分(A)全体に含まれる室温キシレン可溶分を測定し、その重量割合(As(重量%)とする)を算出した。これらより、樹脂成分(A)に対する、(a1)成分中の室温キシレン可溶分(a1s(重量%)とする)を、 $a1s = (a1 \times a1cxs) / 100$ により、(a1)成分中の室温キシレン不溶分(a1i(重量%)とする)を $a1i = a1 - a1s$ により、また(a2)成分中の室温キシレン可溶分(a2s(重量%)とする)を、 $a2s = As - a1s$ により、それぞれ算出した。

また、樹脂成分(A)に対する(a2)成分中の室温キシレン不溶分(a2i(重量%)とする)を、 $a2i = a2 - a2s$ として算出した。

[0110] (3) (a2)成分の室温キシレン可溶分中のエチレン含有量

上記(2)において得られた第一段階の重合後に生成した重合体の室温キシレン可溶分及び樹脂成分(A)全体に含まれる室温キシレン可溶分について、検量線を用いた赤外分光光度法により、そのエチレン含有量(それぞれEa1s(重量%)及びEA

s(重量%)とする)を測定し、下式により(a2)成分の室温キシレン可溶分のエチレン含有量(Ea2s(重量%)とする)を算出した。

$$Ea2s = (EAs - Ea1s(a1s/As)) / (a2s/As)$$

[0111] (4)MFR

JIS K7210に準拠し、温度230℃{樹脂成分(A)}、温度180℃{樹脂成分(B)}、荷重はいずれも2.16kgにて測定した。

[0112] (5)密度

JIS K7112(A法(水中置換法))に準拠して測定した。

[0113] (6)ビカット軟化温度

JIS K7206-1974(A50法:試験荷重10N及び昇温速度50℃/hr)に準拠して測定した。

[0114] (7)Tm

示差操作熱量計(セイコーインスツルメンツ社製DSC)を用いて、JIS K7121に準拠して、昇温速度10℃/分で融解ピーク温度(のピークトップ値Tm)を測定した。

[0115] (8)曲げ弾性率

JIS K7171-1994に準拠して測定した。

[0116] (9)引張降伏点強度

JIS K7161-1994に準拠して測定した。

[0117] 〈樹脂成分(A)の種類と組成及び物性〉

樹脂成分(A)として用いたものの組成及び物性を表1に示す。

[0118] [表1]

樹脂成分(A)No.		本発明例					比較用		
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-X	A-Y	A-Z
樹脂(A)中の (a1)成分 (重量%)	室温キシレン不溶分	37	29	43	30	40.5	27.2	45.5	45.2
	室温キシレン可溶分	1	10	5	6	1.5	0.2	0.5	0.8
	合計 ((a1)成分含有量)	38	39	48	36	42	27.4	46	46.0
樹脂(A)中の (a2)成分 (重量%)	室温キシレン不溶分	15	9	10	11	10	32.8	18	6.4
	室温キシレン可溶分	47	52	42	53	48	39.8	36	47.6
	合計 ((a2)成分含有量)	62	61	52	64	58	72.6	54	54
	室温キシレン可溶分 中のエチレン含有量	25	29	26	30	27	15.7	49	41.0
MFR(230) _A (g/10分)		25	27	5	0.4	1	15	0.5	0.8
密度 (g/cm ³)		0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.89	0.88	0.88
ピカット軟化温度 (°C)		70	56	84	58	63	102	73	100
T _m (°C)		163	142	147	149	162	165	162	165
曲げ弾性率 (MPa)		85	75	215	90	150	400	350	310
引張降伏点応力 (MPa)		11	6.1	10	7.9	9	15	15	9

[0119] [樹脂成分(B)]

樹脂成分(B)としては次のものを準備した。

[0120] 樹脂成分B-1:無水マレイン酸変性ポリプロピレン(プロピレン単独重合体の無水マレイン酸変性物であって、マレイン酸成分含量が1.8重量%のもの。MFR(JIS K7210 180°C, 2.16kg荷重)は130g/10分)

この樹脂成分B-1の製造方法は、以下の通りである。

反応器にプロピレンの単独重合体(MFR230°C、0.5g/10分)900g、無水マレイン酸150g、クロルベンゼン6000gを仕込み、攪拌しながら130°Cに昇温した後、ジクミルパーオキサイド70gをクロルベンゼン500gに溶解させた溶液を1時間かけて投入し、3時間、温度120~130°Cに制御し、攪拌を続けて反応を完結させた。反応は窒素置換雰囲気下で行った。

冷却後、スラリーを大量のアセトンで洗浄し、未グラフトの無水マレイン酸を十分に

取り除き、乾燥して無水マレイン酸変性ポリプロピレンを得た。

[0121] 樹脂成分B-2:無水マレイン酸変性ポリプロピレン(プロピレン単独重合体の無水マレイン酸変性物であって、マレイン酸成分含量が2.8重量%のもの。MFR(JIS K7210)180°C, 2.16kg荷重)は500g/10分)

この樹脂成分B-2の製造方法は以下の通りである。

反応器にプロピレンの単独重合体(MFR230°C, 0.5g/10分)900g、無水マレイン酸300g、クロルベンゼン6000gを仕込み、攪拌しながら130°Cに昇温した後、ジクミルパーオキサイド100gをクロルベンゼン500gに溶解させた溶液を1時間かけて投入し、3時間、温度120~130°Cに制御し、攪拌を続けて反応を完結させた。反応は窒素置換雰囲気下で行った。

冷却後、スラリーを大量のアセトンで洗浄し、未グラフトの無水マレイン酸を充分に取り除き、乾燥して無水マレイン酸変性ポリプロピレンを得た。

[0122] [樹脂成分(C)]

樹脂成分(C)としては次のものを準備した。

[表2]

樹脂成分	商品名	商品名	物性			
			MFR (230°C) (g/10分)	密度 (g/cm ³)	曲げ 弾性率 (MPa)	引張降伏点 強度 (MPa)
C-1	日本ポリプロピレン社製 「ノバテックFL02C」	プロピレン-エチレン共重合体 (エチレン含量4.5重量%)	20	0.90	700	21
C-2	日本ポリプロピレン社製 「ノバテックFL03H」	プロピレン単独重合体	25	0.90	1600	34
C-3	三井化学社製 「タフマーP0375」	プロピレン-エチレン共重合体	6	0.86	15	無し
C-4	日本ポリエチレン社製 「カーネルKF360」	エチレン-プロピレン -ブテン共重合体	7	0.898	20	無し
C-5	日本ポリプロピレン社製 「ノバテックPP FG4FA」	ランダムポリプロピレン	7.8	0.90	900	26
C-6	日本ポリプロピレン社製 「ニューコンNF4103」	低結晶性ポリプロピレン	2.5	0.88	320	17
C-7	日本ポリプロピレン社製 「ウインテックWFX4T」	ランダムポリプロピレン	7	0.90	700	22
C-8	日本ポリプロピレン社製 「ノバテックPP FX4E」	ランダムポリプロピレン	5.3	0.90	650	22
C-9	日本ポリプロピレン社製 「ノバテックPP FY4」	ホモポリプロピレン	5	0.90	1500	34
C-10	日本ポリプロピレン社製 「ノバテックPP BC4ASW」	ブロックポリプロピレン	5	0.90	1250	27
C-11	三井化学社製 「タフマーS4030」	プロピレン-エチレン共重合体	0.4	0.86	15	無し

[0123] [実施例1~8、比較例1~9]

〈接着性樹脂組成物の調製〉

表3に示す種類及び量の樹脂成分(A)、樹脂成分(B)及び樹脂成分(C)を、それぞれ合計量で100重量%となるようにして配合し、更にこの合計量100重量部あたり、フェノール系酸化防止剤(チバ スペシャルティ ケミカルズ株式会社製、イルガノツ

クス1010)0.2重量部、リン系酸化防止剤(チバ スペシャルティ ケミカルズ株式会社製、イルガフォス168)0.1重量部、中和剤(協和化学株式会社製、アルカマイザー-DHT-4A)0.03重量部を加えて、スーパーミキサーを用いて1分間混合し、池貝社製二軸押出機「PCM30φ」(設定温度210°C)を用いて、スクリー回転数100rpm、押出量10kg/hで熔融混練して、紐状に押し出し、冷却後ペレット状に切断して接着性樹脂組成物を得た。

[0124] 〈3層積層フィルムの成形〉

プラコー社製3層樹脂3層Tダイ成形機を使用し、3層共押出成形(ダイス温度:230°C)によりポリプロピレン系樹脂/接着樹脂層/EVOHの3層積層フィルムを成形した。

[0125] ポリプロピレン系樹脂(PP)としては日本ポリプロ社製「ノバテックFY4」を用い、EVOHとしては日本合成社製「ソアノール4403B」を用い、接着樹脂層には、表3の接着性樹脂組成物を用い、下記I, IIの厚さ比の積層フィルムを成形した。

フィルムI:PP/接着樹脂層/EVOH=4/1/3(厚さ比)

合計厚さ=80 μm

(接着樹脂層厚さ=10 μm)

フィルムII:PP/接着樹脂層/EVOH=4/1/3(厚さ比)

合計厚さ=40 μm

(接着樹脂層厚さ=5 μm)

[0126] 〈単層フィルムの成形〉

プラコー社製Tダイ単層成形機を用いて、接着性樹脂組成物から厚さ30 μmのフィルムを成形した。

[0127] 〈評価〉

得られた3層積層フィルム又は単層フィルムにつき、下記の評価を行い、結果を表3に示した。

[0128] (1)接着強度

3層積層フィルムについて、EVOH層と接着樹脂層との層間接着力(g/cm)を下記の条件で測定した。

剥離幅:10mm

剥離状態:Tピール

剥離速度:300mm/min

測定雰囲気温度:23℃又は80℃

なお、表中、「 \geq 」は基材が伸びながら剥離が進行することを表し、「 $>$ 」は剥離開始直後に基材が破断することを示す。

[0129] (2)フィッシュアイ

単層フィルムについて、目視にて表面を観察し、20cm×20cmの面積当たりの、直径0.2mm以上のフィッシュアイの個数を調べ、20個以下を実用レベルとした。

[0130] [表3]

		実 施 例								比 較 例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	31	32
接着性樹脂組成物	樹脂成分(A)	90	90	80	97	50	20	50	87	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	A-X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	90	-	-
	A-Z	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	90
樹脂成分(B)	B-1	10	-	20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	-	-	-	-	10	-	10
	B-2	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-1	-	-	-	-	47	77	-	-	97	-	87	49	-	100	-	-	-	-	-
樹脂成分(C)	C-2	-	-	-	-	-	-	47	-	-	97	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C-3	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	10	48	-	-	-	-	-	-	-
	フィルム I	>900	>900	>900	350	330	300	290	≥510	190	110	200	300	0	0	0	0	≥700	0	≥710
接着強度 (g/cm)	フィルム II	≥790	≥790	≥800	360	320	280	320	300	-	100	190	290	0	0	0	0	390	0	400
	フィッシュアイ(個)	9	14	12	6	7	8	5	4	-	-	-	-	-	-	-	-	35	-	33

[0131] [実施例9、比較例10, 11]

〈接着性樹脂組成物の調製〉

表4に示す樹脂配合としたこと以外は実施例1～8、比較例1～9におけると同様にして接着性樹脂組成物を得た。

[0132] 〈3層積層フィルムの成形〉

下記III, IVに示すフィルム構成及びダイス温度としたこと以外は実施例1～8、比較例1～9におけると同様にして、3層積層フィルムを成形した。

[0133] なお、ポリエチレン系樹脂(PE)としては日本ポリケム社製「ノバテックSF8402」を用い、ポリプロピレン系樹脂(PP)としては日本ポリケム社製「ノバテックFY4」を用い、ポリエステル系樹脂(PET)としては三菱レイヨン社製「PA500D」を用い、接着樹脂層には表4に示す接着性樹脂組成物を用いた。

フィルムIII: PE/接着樹脂層/PET=4/1/3(厚さ比)

合計厚さ=80 μm

(接着樹脂層厚さ=10 μm)

ダイス温度:265℃

フィルムIV: PP/接着樹脂層/PET=4/1/3(厚さ比)

合計厚さ=80 μm

(接着樹脂層厚さ=10 μm)

ダイス温度:265℃

[0134] 〈評価〉

得られた3層積層フィルムについて実施例1～8及び比較例1～9におけると同様にしてPET/接着樹脂層間と、PE又はPP/接着樹脂層間の接着強度を測定した。

結果を表4に示す。

表4より、樹脂成分(A)がPETとの接着性に大きな役割を果たしていることが分かる。

。

[0135] [表4]

例		実施例9	比較例10	比較例11		
接着性樹脂組成物 配合(重量%)	樹脂成分A-2	60	—	—		
	樹脂成分B-1	10	10	10		
	樹脂成分C-1	—	60	—		
	樹脂成分C-3	30	30	30		
	樹脂成分C-4	—	—	60		
接着強度 (g/cm)	フィルムⅢ	PET/接着層 23°C	250	接着せず	2	
		PE/接着層 23°C	剥がれず※	接着せず	剥がれず※	
	フィルムⅣ	PET/接着層	23°C	250	0	接着せず
			80°C	260	—	—
		PP/接着層	23°C	剥がれず※	剥がれず※	接着せず
			80°C	剥がれず※	—	—

※剥がれず:当該層間では剥離せず、他の接着面で剥れる状態をいう。以下においても同様である。

[0136] [実施例10~27、比較例12~30]

〈接着性樹脂組成物の調製〉

表5~7に示す樹脂配合としたこと以外は実施例1~8、比較例1~9におけると同様にして接着性樹脂組成物を得た。

[0137] 〈3層積層フィルムの成形〉

下記V, VIに示すフィルム構成及びダイス温度としたこと以外は実施例1~8、比較例1~9におけると同様にして、3層積層フィルムを成形した。

[0138] なお、非晶性ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)としてはイーストマン ケミカルズ社製「6763」(ビカット軟化温度(ASTM D1525)82°C, ガラス転移温度(Tg)81°C)を用い、ホモポリプロピレン(PP)としては日本ポリプロピレン社製「ノバテックPP FY4」(MFR(230°C):5g/10分, 密度:0.90g/cm³)を用い、直鎖状ポリエチレン(PE)としては日本ポリエチレン社製「ノバテックLLD SF8402」(MFR(190°C):3g/10分, 密度:0.93g/cm³)を用い、接着樹脂層には表5~7に示す接着性樹脂組成物を用いた。

フィルムV:PE/接着樹脂層/PET=4/1/4(厚さ比)

合計厚さ=90 μ m

(接着樹脂層厚さ=10 μ m)

ダイス温度:240°C

フィルムVI:PP/接着樹脂層/PET=4/1/4(厚さ比)

合計厚さ=90 μ m

(接着樹脂層厚さ=10 μ m)

ダイス温度:240°C

[0139] 〈評価〉

得られた3層積層フィルムについて実施例1~8及び比較例1~9におけると同様にしてPET/接着樹脂層間と、PE又はPP/接着樹脂層間の接着強度を測定した。

結果を表5~7に示す。

なお、接着強度は、50g/cm以上が実用可能範囲であり、特に100g/cm以上は良好である。接着強度250g/cm以上は剥離面に白化現象(材料破壊)が確認されている。これらの結果からも明らかなように、本発明の接着性樹脂組成物はPETとの接着性が大変良好である。

[0140] [表5]

[0141] [表6]

[0142] [表7]

[0143] 以上の結果から、本発明の接着性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂やポリエステル系樹脂、EVOH等の接着性及び耐熱接着性に優れ、またフィッシュアイの問題もなく、従って、この接着性樹脂組成物によれば高品質で耐久性に優れた積層体を提供することができることが分かる。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2005年9月2日出願の日本特許出願(特願2005-255193)及び2006年6月9日出願の日本特許出願(特願2006-161184)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の接着性樹脂組成物は、逐次重合により得られた樹脂成分(A)を有することにより、接着性、特にポリエステル系樹脂、中でもPET(ポリエチレンテレフタレート樹脂)との接着性及びその耐熱性に優れる。しかも、この樹脂成分(A)が、特定組成であることにより、フィッシュアイ等の欠陥の問題がなく、成膜性に優れた接着性樹脂組成物が提供される。本発明の工業的価値は顕著である。

請求の範囲

- [1] 樹脂成分として、下記の樹脂成分(A) 10～99.5重量%と、下記の樹脂成分(B) 0.5～30重量%と、下記の樹脂成分(C) 0～89.5重量%とを含有することを特徴とする接着性樹脂組成物。

樹脂成分(A): 下記の(a1)成分10～60重量%と下記の(a2)成分40～90重量%とを含み、かつ重合により(a1)成分を生成させた後に(a2)成分を生成させることにより得られるプロピレン系逐次重合生成物であって、(a1)成分由来の室温キシレン可溶分が樹脂成分(A)に対して1～20重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン不溶分が樹脂成分(A)に対して20重量%未満であり、(a2)成分由来の同室温キシレン可溶分が樹脂成分(A)に対して10～60重量%であり、(a2)成分由来の室温キシレン可溶分のプロピレン以外の α -オレフィンの含有量が20重量%以上であるプロピレン系逐次重合生成物。

(a1)成分: プロピレンの単独重合体、又はプロピレンと炭素数2～8の他の α -オレフィンとの共重合体。

(a2)成分: プロピレンとエチレンを必須成分とするプロピレンと炭素数2～8の他の α -オレフィンとの共重合体。

樹脂成分(B): 不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体成分の含有量が0.01重量%以上となるように不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体により変性された、プロピレンの単独重合体又はプロピレンを含む共重合体。

樹脂成分(C): オレフィン系樹脂。

- [2] 請求項1において、樹脂成分(B)は、MFR(以下「MFR(180)_B」)と記す。)が30～1000g/10分(180°C, 2.16kg荷重)であり、樹脂成分(A)のMFR(g/10分(230°C, 2.16kg)) (以下「MFR(230)_A」)と記す。)とのMFR比: MFR(180)_B/MFR(230)_A が1～10000であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [3] 請求項1又は2において、(a2)成分の室温キシレン可溶分中のエチレン含有量が樹脂成分(A)に対して20～40重量%であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、樹脂成分(A)中の(a2)成分がプロピレンとエチレンとの共重合体であることを特徴とする接着性樹脂組成物。

- [5] 請求項1ないし4のいずれか1項において、樹脂成分(A)中の(a1)成分がプロピレンの単独重合体であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [6] 請求項1ないし4のいずれか1項において、樹脂成分(A)中の(a1)成分と(a2)成分がプロピレンとエチレンとの共重合体であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [7] 請求項1ないし6のいずれか1項において、樹脂成分(A)は、曲げ弾性率が50MPa以上300MPa未満(約3000kg/cm²未満)であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [8] 請求項7において、樹脂成分(A)は、引張降伏点強度が3MPa以上であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [9] 請求項7又は8において、樹脂成分(A)は、DSC法による融点測定でのピークトップ値T_mが162°C以下であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [10] 請求項1ないし9のいずれか1項において、樹脂成分(A)のMFR(230)_Aが0.1～50g/10分であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [11] 請求項1ないし10のいずれか1項において、樹脂成分(C)は、プロピレンの単独重合体、又はプロピレンと α -オレフィンとの共重合体であって、そのプロピレン含量が5～100重量%であることを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [12] 請求項1ないし11のいずれか1項に記載の接着性樹脂組成物よりなる接着樹脂層を有することを特徴とする積層体。
- [13] 請求項12において、前記接着樹脂層と、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、金属、紙、不織布、及び織布よりなる群から選ばれる材料を含む層とが積層されていることを特徴とする積層体。
- [14] 請求項13において、前記接着樹脂層の少なくとも一方の面にポリエステル系樹脂層が積層されていることを特徴とする積層体。
- [15] 請求項13において、前記接着樹脂層の少なくとも一方の面にポリエチレン系樹脂層が積層されていることを特徴とする積層体。
- [16] 請求項13において、前記接着樹脂層の一方の面にポリエステル樹脂層が積層され、他方の面にポリエチレン系樹脂層が積層されていることを特徴とする積層体。

- [17] 請求項14又は16において、前記接着樹脂層の厚みと、前記ポリエステル系樹脂層の厚みとの比が、1:100～1:1であることを特徴とする積層体。
- [18] 接着樹脂層とポリエステル系樹脂層とが直接接触した状態で積層された積層体であって、接着樹脂層とポリエステル系樹脂層との層間接着力が測定雰囲気温度23℃及び80℃においていずれも70g/cm以上であることを特徴とする積層体。
- [19] ポリエステル系樹脂層がポリエチレンテレフタレート層であることを特徴とする請求項18に記載の積層体。
- [20] 層間接着力が測定雰囲気温度23℃及び80℃においていずれも100g/cm以上であることを特徴とする請求項18に記載の積層体。
- [21] 層間接着力が測定雰囲気温度23℃及び80℃においていずれも200g/cm以上であることを特徴とする請求項20に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/10(2006.01) i, B32B27/32(2006.01) i

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)

C08L23/00-23/36, B32B27/00-27/42, C08F297/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-25460 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Full descriptions (Family: none)	1-21
Y	JP 2000-186174 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 July, 2000 (04.07.00), Full descriptions	1-21
Y	JP 2000-198860 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 July, 2000 (18.07.00), Full descriptions	1-21
A	JP 2002-194174 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Full descriptions (Family: none)	1-21

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2006 (22.11.06)

Date of mailing of the international search report
05 December, 2006 (05.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317377

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-294837 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 October, 2001 (23.10.01), Full descriptions (Family: none)	1-21
A	JP 6-25367 A (Hymont Inc.), 01 February, 1994 (01.02.94), Full descriptions	1-21
A	JP 7-149970 A (Hymont Inc.), 13 June, 1995 (13.06.95), Full descriptions	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2006/317377

JP 2000-186174 A	2000.07.04	JP 3627549 B2	2005.03.09
JP 2000-198860 A	2000.07.18	JP 3589059 B2	2004.11.17
JP 6-25367 A	1994.02.01	EP 472946 A1	1992.03.04
		NO 9102978 A	1992.02.03
		AU 9181407 A	1992.02.06
		CA 2048152 A	1992.02.02
		FI 9103681 A	1992.02.02
		ZA 9105782 A	1992.04.29
		BR 9103295 A	1992.05.26
		PT 98541 A	1992.06.30
		CS 9102393 A2	1992.02.19
		CN 1059537 A	1992.03.18
		EP 472946 A3	1992.04.08
		AU 643810 B	1993.11.25
		US 5286564 A	1994.02.15
		IT 1243188 B	1994.05.24
		EP 472946 B1	1995.11.15
		IL 98936 A	1996.01.31
		NO 301023 B1	1997.09.01
		PH 29076 A	1995.08.22
		FI 103513 B1	1999.07.15
		EP 472946 B2	2000.10.11
		KR 217158 B1	1999.09.01
		HU 219765 B	2001.07.30
		JP 2002-012715 A	2002.01.15
		JP 3270074 B2	2002.04.02
		JP 3385274 B2	2003.03.10
		CN 2048152 A	2003.04.08
JP 7-149970 A	1995.06.13	EP 633289 A1	1995.01.11
		IT 1264681 B	1996.10.04
		EP 633289 B1	1998.10.28
		KR 310185 B	2002.02.19
		JP 3406389 B2	2003.05.12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i											
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)) Int.Cl. C08L23/00-23/36, B32B27/00-27/42, C08F297/08											
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 <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国实用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開实用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国实用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録实用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国实用新案公報	1922-1996年	日本国公開实用新案公報	1971-2006年	日本国实用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録实用新案公報	1994-2006年
日本国实用新案公報	1922-1996年										
日本国公開实用新案公報	1971-2006年										
日本国实用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録实用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
Y	JP 2004-25460 A(三菱化学株式会社)2004.01.29, 全明細書 (ファミリーなし)	1-21									
Y	JP 2000-186174 A(三菱化学株式会社)2000.07.04, 全明細書	1-21									
Y	JP 2000-198860 A(三菱化学株式会社)2000.07.18, 全明細書	1-21									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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 22.11.2006		国際調査報告の発送日 05.12.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9362								

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-194174 A(三菱化学株式会社)2002. 07. 10, 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2001-294837 A(三菱化学株式会社)2001. 10. 23, 全明細書 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 6-25367 A(ハイモント、インコーポレーテッド)1994. 02. 01, 全明細書	1-21
A	JP 7-149970 A(ハイモント、インコーポレーテッド)1995. 06. 13, 全明細書	1-21

JP 2000-186174 A	2000. 07. 04	JP 3627549 B2	2005. 03. 09

JP 2000-198860 A	2000. 07. 18	JP 3589059 B2	2004. 11. 17

JP 6-25367 A	1994. 02. 01	EP 472946 A1	1992. 03. 04
		NO 9102978 A	1992. 02. 03
		AU 9181407 A	1992. 02. 06
		CA 2048152 A	1992. 02. 02
		FI 9103681 A	1992. 02. 02
		ZA 9105782 A	1992. 04. 29
		BR 9103295 A	1992. 05. 26
		PT 98541 A	1992. 06. 30
		CS 9102393 A2	1992. 02. 19
		CN 1059537 A	1992. 03. 18
		EP 472946 A3	1992. 04. 08
		AU 643810 B	1993. 11. 25
		US 5286564 A	1994. 02. 15
		IT 1243188 B	1994. 05. 24
		EP 472946 B1	1995. 11. 15
		IL 98936 A	1996. 01. 31
		NO 301023 B1	1997. 09. 01
		PH 29076 A	1995. 08. 22
		FI 103513 B1	1999. 07. 15
		EP 472946 B2	2000. 10. 11
KR 217158 B1	1999. 09. 01		
HU 219765 B	2001. 07. 30		
JP 2002-012715 A	2002. 01. 15		
JP 3270074 B2	2002. 04. 02		
JP 3385274 B2	2003. 03. 10		
CN 2048152 A	2003. 04. 08		

JP 7-149970 A	1995. 06. 13	EP 633289 A1	1995. 01. 11
		IT 1264681 B	1996. 10. 04
		EP 633289 B1	1998. 10. 28
		KR 310185 B	2002. 02. 19
		JP 3406389 B2	2003. 05. 12
