

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/155448

発行日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(43) 国際公開日 平成30年8月30日(2018.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 48/21 (2019.01)	B29C 48/21	4F100
B29C 48/91 (2019.01)	B29C 48/91	4F207
B32B 27/36 (2006.01)	B32B 27/36 102	4J002
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00 D	
C08L 69/00 (2006.01)	C08L 69/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2019-501346 (P2019-501346)	(71) 出願人 000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/006050	
(22) 国際出願日 平成30年2月20日(2018.2.20)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-34875 (P2017-34875)	(74) 代理人 110001070 特許業務法人SSINPAT
(32) 優先日 平成29年2月27日(2017.2.27)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 山▲崎▼ 孝史 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社 社内
	(72) 発明者 志賀 綾平 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社 社内
	(72) 発明者 小川 慶之 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体の製造方法および共押出シート

(57) 【要約】

本発明は、ポリカーボネートと、下記要件(i)~(iii)を満たす接着用組成物とを共押出しして、ポリカーボネート層(A)および、少なくとも一部が該層(A)に積層する接着層(B)を形成する共押出工程と、前記ポリカーボネート層(A)および接着層(B)を熱処理する熱処理工程とを含むことを特徴とする積層体の製造方法である。(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるポリオレフィンを含む。(ii)該接着用組成物100gに対し、カルボジイミド基を0.1~50mmolの量で含む。(iii)密度が0.870g/cm³~0.940g/cm³である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネートと、下記要件(i)~(iii)を満たす接着用組成物とを共押しして、ポリカーボネート層(A)および、少なくとも一部が該層(A)に積層する接着層(B)を形成する共押し工程と、前記ポリカーボネート層(A)および接着層(B)を熱処理する熱処理工程とを含むことを特徴とする、積層体の製造方法。

(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるポリオレフィンを含む。

(ii)該接着用組成物100gに対し、カルボジイミド基を0.1~50mmolの量で含む。

(iii)密度が0.870g/cm³~0.940g/cm³である。

10

【請求項 2】

前記共押し工程は、ポリカーボネートおよび接着用組成物とともに、ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂を共押しして、ポリカーボネート層(A)と、接着層(B)と、接着層(B)層に積層される、ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂からなる層(C)とを形成する工程であり、前記熱処理工程は、ポリカーボネート層(A)、接着層(B)および層(C)を熱処理する工程である、請求項1に記載の積層体の製造方法。

【請求項 3】

前記ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂が、ポリオレフィンを含むことを特徴とする、請求項2に記載の積層体の製造方法。

20

【請求項 4】

前記ポリカーボネートが、ジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートまたはコポリカーボネートである、請求項1~3のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 5】

前記ジヒドロキシ化合物は4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン(ビスフェノールA)である、請求項4に記載の積層体の製造方法。

【請求項 6】

食品包装容器用途に用いられることを特徴とする、請求項1~5のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

30

【請求項 7】

前記共押し工程および熱処理工程の少なくとも一方が、260℃以上で行われる、請求項1~6のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 8】

前記共押し工程が260℃以上で行われ、さらに熱処理工程が60℃以上で行われる、請求項1~7のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 9】

前記熱処理工程が60℃以上の水中で4分間以上加熱することで行われる、請求項8に記載の積層体の製造方法。

40

【請求項 10】

ポリカーボネートからなるポリカーボネート層(A)と、少なくとも一部が該層(A)に積層し、下記要件(i)~(iii)を満たす接着用組成物からなる接着層(B)とを含む積層体をその一部として含む、共押しシート。

(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるポリオレフィンを含む。

(ii)該接着用組成物100gに対し、カルボジイミド基を0.1~50mmolの量で含む。

(iii)密度が0.870g/cm³~0.940g/cm³である。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な積層体の製造方法および共押出シートに関する。

詳しくは、本発明は、ポリカーボネート層と、接着用組成物からなる接着層と、好ましくは、さらにポリオレフィンなどのポリカーボネート以外の樹脂からなる層とが積層された構造を含む積層体の製造方法および共押出シートに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートは、透明性、光沢、耐熱性、耐衝撃性に優れ、大量生産が容易である等の特徴から、多くの分野において様々な用途で使用される。さらにポリカーボネートと別の材料を多層化することで別の材料の有利な特性を組み合わせることができる。例えばポリカーボネートの光沢を特徴とした包材では、ポリカーボネートよりもヒートシール性に優れるポリオレフィンをポリカーボネートに積層させて、ポリカーボネートの光沢とヒートシール性とを兼ね備えた積層体を使用される。食品などの高い耐ガス透過性が要求される包装材料には、ポリカーボネートよりも耐ガス透過性に優れる樹脂、たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体酸化物などをポリカーボネートに積層させて、ポリカーボネートの特性とさらに高い耐ガス透過性とを兼ね備えた積層体を使用される。

10

【0003】

たとえば、特許文献1には、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(A)と、カルボジイミド基含有化合物(B)とを、未変性ポリオレフィン(C)の存在下で反応させて得られる接着剤層を含む積層体が記載されている。特許文献2には、無水マレイン変性ポリオレフィンとポリカーボネートとを共押出しして得られる積層体が記載されている。特許文献3には、ポリカーボネート層、スチレン系結合層およびポリプロピレン層を含む積層体が記載されている。特許文献4には、ポリカーボネート層およびエチレン・ビニルアルコール共重合体層を含む積層体が記載されている。

20

しかし、上記いずれの積層体も、ポリカーボネートの接着力は必ずしも高くなく、使用中にポリカーボネート層が隔離しやすいという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

30

【特許文献1】特許第4699449号公報

【特許文献2】特許第3930515号公報

【特許文献3】特表2007-507374号公報

【特許文献4】特公平07-103278号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明者らは、ポリカーボネート層を含む積層体の製造方法の検討に際し、ポリカーボネートへの接着力向上を目的として、グラフト変性エチレン・オレフィンランダム共重合体を接着剤に用いる検討を行った。その結果、ポリカーボネート層とグラフト変性エチレン・オレフィンランダム共重合体層との接着性は、プレス成形で接着を行った場合には比較的良好だったものの、シートの連続生産に適した押出成形で接着を行った場合には必ずしも十分ではないことが判明した。特に高温下での接着性に問題があり、自動車などにおいて高温雰囲気下で使用される光学部品や、内容物の高温充填あるいはレトルト処理などの加熱処理を伴う包装材料では、加熱によって接着力が低下することがあり、積層した層が剥離するという問題が生じることが判明した。また、耐熱性の高い接着樹脂として無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレンを使用することも検討したが、該ポリプロピレンでは、ポリカーボネートとの接着は困難であった。

40

【0006】

本発明の課題は、ポリカーボネート層とポリオレフィンなどのポリカーボネート以外の

50

樹脂からなる層とを接着させて、接着性が良好で、特に高温雰囲気下あるいはレトルト処理などの苛酷な処理が行なわれても接着力が低下することがない積層体を容易に製造することができる積層体の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の積層体の製造方法は、ポリカーボネートと、下記要件(i)~(iii)を満たす接着用組成物とを共押し出して、ポリカーボネート層(A)および、少なくとも一部が該層(A)に積層する接着層(B)を形成する共押し出工程と、前記ポリカーボネート層(A)および接着層(B)を熱処理する熱処理工程とを含むことを特徴とする。

【0008】

(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるポリオレフィンを含む。

(ii)該接着用組成物100gに対し、カルボジイミド基を0.1~50mmolの量で含む。

(iii)密度が0.870g/cm³~0.940g/cm³である。

【0009】

前記共押し出工程は、ポリカーボネートおよび接着用組成物とともに、ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂を共押し出して、ポリカーボネート層(A)と、接着層(B)と、接着層(B)層に積層される、ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂からなる層(C)とを形成する工程であり、前記熱処理工程は、ポリカーボネート層(A)、接着層(B)および層(C)を熱処理する工程であることが好ましい。

【0010】

前記ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂は、ポリオレフィンを含むことが好ましい。

前記ポリカーボネートは、ジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとを反応させて得られるポリカーボネートまたはコポリカーボネートであることが好ましい。

【0011】

前記ジヒドロキシ化合物は4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン(ビスフェノールA)であることがより好ましい。

前記積層体の製造方法は、食品包装容器用途に用いることができる。

【0012】

前記共押し出工程および熱処理工程の少なくとも一方が、260以上で行われることが好ましい。

前記共押し出工程が260以上で行われ、さらに熱処理工程が60以上で行われることがより好ましい。

前記熱処理工程が60以上の水中で4分間以上加熱することで行われることが好ましい。

ポリカーボネートからなるポリカーボネート層(A)と、少なくとも一部が該層(A)に積層し、下記要件(i)~(iii)を満たす接着用組成物からなる接着層(B)とを含む積層体をその一部として含む、共押し出シート。

【0013】

(i)カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるポリオレフィンを含む。

(ii)該接着用組成物100gに対し、カルボジイミド基を0.1~50mmolの量で含む。

(iii)密度が0.870g/cm³~0.940g/cm³である。

【発明の効果】

【0014】

10

20

30

40

50

本発明によれば、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）とカルボジイミド基含有化合物（b）とが反応した、カルボジイミド基を有するポリオレフィンを含む特定の接着用組成物を、ポリカーボネート層（A）と、たとえば、ポリオレフィン層などの、その他の樹脂からなる層（C）との接着層（B）として用いることで、ポリカーボネート層（A）と該層（C）とが強固に接着され、高温雰囲気下あるいはレトルト処理などの苛酷な処理が行なわれても接着力が低下することがない積層体を容易に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の積層体の製造方法は、ポリカーボネートと、上記要件(i)~(iii)を満たす接着用組成物とを共押し出して、ポリカーボネート層（A）および、少なくとも一部が該層（A）に積層する接着層（B）を形成する共押し出工程と、前記ポリカーボネート層（A）および接着層（B）を熱処理する熱処理工程とを含む。

【0016】

[共押し出工程]

共押し出工程では、ポリカーボネートと接着用組成物とを共押し出して、ポリカーボネート層（A）および、少なくとも一部が該層（A）に積層する接着層（B）を形成する。共押し出工程は、たとえば、ポリカーボネートおよび接着用組成物をそれぞれ別々の押し出機で溶融した後、二層構造のダイに供給し、ポリカーボネートと接着用組成物とが少なくとも一部が積層されるように押し出すことにより行うことができる。形成されるポリカーボネート層（A）および接着層（B）は、少なくとも一部が積層されていればよく、一方の層または両方の層の全体が、それぞれ他方の層に積層されていてもよい。

【0017】

共押し出工程では、ポリカーボネートおよび接着用組成物とともに、ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂（以下「その他の樹脂」ともいう）を共押し出して、ポリカーボネート層（A）と、接着層（B）と、接着層（B）層に積層される、その他の樹脂からなる層（C）とを形成することもできる。この場合には、（A）層／（B）層／（C）層の三層構造が得られる。この場合、ポリカーボネート、接着用組成物およびその他の樹脂をそれぞれ別々の押し出機で溶融した後、三層構造のダイに供給し、接着用組成物を中間層として共押し出成形して製造することができる。

【0018】

共押し出しの方法としては、フラット・ダイを用いるT・ダイ法とサーキュラー・ダイを用いるインフレーション法とがあるが、いずれの方法も採用することができる。フラット・ダイはブラック・ボックスを使用したシングル・マニフォールド形式またはマルチ・マニフォールド形式のいずれを用いてもよい。インフレーション法に用いるダイについても公知のダイを用いることができる。

【0019】

共押し出工程における成形温度は、接着用組成物とポリカーボネートとを接着できる限り特に限定されない。接着用組成物とポリカーボネートとの接着性と、積層体全体の物性を考慮すると、接着用組成物の成形温度が、通常260以上、好ましくは260を超える温度、より好ましくは280以上であり、ポリカーボネートの成形温度は、その融点以上の温度において、流動性や各種の成形条件を考慮して適宜決定されるが、通常320以下、好ましくは310以下である。接着用組成物の成形温度の上限は特に限定されないが、たとえば、350である。

【0020】

[ポリカーボネートからなるポリカーボネート層（A）]

ポリカーボネート層（A）は、ポリカーボネートを含んでなる。該ポリカーボネートは、ジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとを公知の方法で反応させて得られる種々のポリカーボネートまたはコポリカーボネートである。ジヒドロキシ化

10

20

30

40

50

合物としては、ヒドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-エタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-n-ブタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-ヘプタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン(ビスフェノールA)、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジフェニル-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-ジクロロ-ジフェニル-2,2-プロパン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-1,1-シクロペンタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-1,1-シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-メチル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-エチル-フェニル-メタン、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2,2-トリクロロ-1,1-エタン、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジクロロジフェニルエーテルおよび4,4'-ジヒドロキシ-2,5-ジエトキシフェニルエーテルなどがある。このうち4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2,2-プロパン(ビスフェノールA)を用いたポリカーボネートが機械的性能、透明性に優れているので好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

〔接着用組成物からなる接着層(B)〕

接着層(B)は、下記要件(i)~(iii)を満たす接着用組成物を含んでなる。

(i) 接着用組成物は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるポリオレフィンを含む。

【0022】

すなわち該接着用組成物は、カルボジイミド基を有するポリオレフィンを含む。ポリオレフィン(a)およびカルボジイミド基含有化合物(b)は、共に固体であることが好ましい。

【0023】

(ポリオレフィン(a))

ポリオレフィン(a)は、ポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)を導入することにより得ることができる。ポリオレフィン(a)は、1種単独でも2種以上でもよい。

【0024】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)としては、カルボジイミド基と反応性を有する活性水素を持つ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等から由来する基を持つ化合物が挙げられる。これらの中では、カルボン酸から由来する基を持つ化合物が好適に用いられ、中でも不飽和カルボン酸および/またはその誘導体が特に好ましい。また、活性水素を持つ基を有する化合物以外でも、水などにより容易に活性水素を有する基に変換される基を有する化合物も好ましく使用することができる。具体的にはエポキシ基、グリシジル基を有する化合物が挙げられる。

【0025】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)は、1種単独でも、2種以上でもよい。

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)として用いられる不飽和カルボン酸および/またはその誘導体としては、カルボン酸基を1つ以上有する不飽和化合物、好ましくは、無水カルボン酸基を1つ以上有する不飽和化合物およびその誘導体を挙げることができる。不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、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、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体

(例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど)が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、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、グリシジル(メタ)アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げるができる。

【0026】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)として不飽和カルボン酸および/またはその誘導体を使用する場合には、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。これらの中では、無水マレイン酸、(メタ)アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。更には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などのジカルボン酸無水物が特に好ましい。

【0027】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)をポリオレフィンに導入する方法としては、周知の方法を採用することが可能であるが、例えば、ポリオレフィン主鎖にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)をグラフト共重合する方法や、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)とをラジカル共重合する方法等を例示することができる。

以下に、グラフト共重合する場合とラジカル共重合する場合とに分けて、具体的に説明する。

【0028】

<グラフト共重合>

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)は、ポリオレフィン主鎖に対し、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)をグラフト共重合することによって得ることが可能である。

【0029】

(ポリオレフィン主鎖)

ポリオレフィン主鎖として用いられるポリオレフィンは、炭素数2~20の脂肪族-オレフィン、環状オレフィン、非共役ジエンを主成分とする重合体であり、好ましくは炭素数2~10の脂肪族-オレフィン、更に好ましくは2~8の脂肪族-オレフィンを主成分とする重合体である。これらのオレフィンは、1種単独でも2種以上でもよい。共重合体の場合、モノマーとなるオレフィンの含有量は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常50モル%以下であり、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。このような範囲にあるポリオレフィンの中では、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1およびこれらの-オレフィン共重合体などの結晶性ポリオレフィンが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはプロピレン-エチレン共重合体がより好ましい。また、これらはアイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。

【0030】

グラフト変性に用いるポリオレフィンの密度(JIS K7112に準拠して測定)は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常0.8~1.10g/cm³、好ましくは0.8~1.05g/cm³、更に好ましくは0.8~1.00g/cm³であ

10

20

30

40

50

る。ASTM D1238による230、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常0.01~500g/10分、好ましくは0.05~200g/10分、さらに好ましくは0.1~100g/10分である。密度およびMFRがこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体の密度、MFRも同程度となることからハンドリングしやすい。

【0031】

また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンの結晶化度は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常2%以上、好ましくは5%以上、さらに好ましくは10%以上である。結晶化度がこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体のハンドリングに優れる。

【0032】

グラフト変性に用いられるポリオレフィンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(Mn)は、好ましくは5000~50万、さらに好ましくは1万~10万である。数平均分子量(Mn)がこの範囲にあれば、ハンドリングに優れる。尚、数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が10モル%以下であればポリエチレン換算、10モル%以上であればエチレン-プロピレン換算(エチレン含量70モル%を基準にする)で求めることが可能である。

【0033】

上記のようなポリオレフィンの製造は、公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンは、樹脂およびエラストマーのいずれの形態でもよく、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。市販の樹脂をそのまま利用することも可能である。

【0034】

(グラフト重合方法)

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)をグラフト共重合により得る場合には、上記のグラフト主鎖となるポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)、更に必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体等をラジカル開始剤の存在下で、グラフト共重合する。

【0035】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)をポリオレフィン主鎖にグラフトさせる方法については特に限定されず、溶液法、熔融混練法等、従来公知のグラフト重合法を採用することができる。

【0036】

カルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)のグラフト量は、ポリオレフィン(a)を100重量%とした場合に、通常0.05~20重量%、好ましくは0.05~10重量%、より好ましくは0.05~5重量%、さらに好ましくは0.05~3重量%である。なお、この化合物(m)のグラフト量は、ポリオレフィン(a)から遊離の化合物(m)を除いた後に測定される、正味のグラフト量である。また、グラフト量は、¹³C-NMR、¹H-NMR測定などの公知の手段で行うことができる。また、化合物(m)として、不飽和カルボン酸およびその無水物など酸性官能基を有する単量体を用いた場合、ポリオレフィン(a)に導入された官能基の量の目安となる量として、例えば、酸価を用いることも可能である。また、無水マレイン酸を用いる場合には、赤外分光光度計を用いて、通常1780~1790cm⁻¹付近に検出される無水マレイン酸のカルボニル基の吸収スペクトルに基づいてグラフト量を求めることもできる。

【0037】

<ラジカル共重合>

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)は、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物(m)とをラジカル共重合することによっても得

10

20

30

40

50

ることも可能である。オレフィンとしては、上述のグラフト主鎖となるポリオレフィンを形成する場合のオレフィンと同一のものを採用することが可能であり、また、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (m) も上述の通りである。

【 0 0 3 8 】

オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (m) とを共重合させる方法については特に限定されず、従来公知のラジカル共重合法を採用することができる。

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) 中におけるカルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (m) 残基の含有量は、通常は 0 . 1 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 8 . 0 重量 %、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 6 . 0 重量 % である。カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (m) 残基の含有量が、上記範囲であれば、ポリオレフィン (a) はカルボジイミド基含有化合物 (b) と好適に架橋して、接着用組成物を製造することが可能となるため、好ましい。上記範囲を下回ると、接着力が不足する場合がある。

10

【 0 0 3 9 】

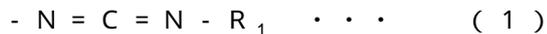
また、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) の密度 (J I S K 7 1 1 2 に準拠して測定) は、通常 0 . 8 7 0 ~ 0 . 9 4 0 g / c m ³、好ましくは 0 . 8 7 5 ~ 0 . 9 4 0 g / c m ³、更に好ましくは 0 . 8 8 0 ~ 0 . 9 4 0 g / c m ³ である。

【 0 0 4 0 】

(カルボジイミド基含有化合物 (b))

20

カルボジイミド基含有化合物 (b) は、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有するポリカルボジイミドである。カルボジイミド基含有化合物 (b) は、1 種単独でも 2 種以上でもよい。



[式中、R₁ は炭素数 2 から 4 0 の 2 価の有機基を示す。]

【 0 0 4 1 】

ポリカルボジイミドは、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなど有機ジイソシアネートを縮合触媒の存在下、無溶媒又は不活性溶媒中で、脱炭酸縮合反応を行なうことにより製造することができる。例えば、ヘキサメチレ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、1, 4 - フェレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート等が、単独で、又は複数混合して用いられる。脱炭酸縮合反応において、触媒、反応温度、末端封止剤等を選択することによってポリカルボジイミドの重合度を調節することができる。重合度としては、通常 2 ~ 4 0、好ましくは 4 ~ 2 0 のものが用いられる。末端封止剤としては、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等のモノイソシアネート、メタノール、エタノール、ジエチルアミン、シクロヘキシルアミン、コハク酸、安息香酸、エチルメルカプタンなど活性水素化合物が使用できる。縮合触媒としては、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、ナトリウム、カルシウム等のアルコラート、フォスホレンオキシド等の有機リン化合物が使用できる。

30

40

【 0 0 4 2 】

カルボジイミド基含有化合物 (b) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) により求めたポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常 4 0 0 ~ 5 0 0, 0 0 0、好ましくは 7 0 0 ~ 1 0, 0 0 0、更に好ましくは 1, 0 0 0 ~ 8, 0 0 0 である。数平均分子量 (M_n) がこの範囲にあると、接着用組成物の接着力に優れるため好ましい。

【 0 0 4 3 】

カルボジイミド基含有化合物 (b) は、ポリカルボジイミド中にモノカルボジイミドを含んでもよく、単独で、又は複数の化合物を混合して使用することも可能である。

50

カルボジイミド基含有化合物 (b) としては、市販のカルボジイミド基含有化合物をそのまま使用することも可能である。市販のカルボジイミド基含有化合物としては、日清紡績ケミカル株式会社製カルボジライト (登録商標) H M V - 8 C A、H M V - 1 5 C A やカルボジライト (登録商標) L A 1 などが挙げられる。

【 0 0 4 4 】

カルボジイミド化合物 1 分子におけるカルボジイミド基数が多くなるほど、接着剤 1 分子における極性樹脂との反応点が増えるため、極性樹脂とより強固に接着することができる。このことから、カルボジイミド基含有化合物 (b) 1 分子中のカルボジイミド基数は 1 0 個以上であることが好ましい。なお、カルボジイミド基含有化合物 (b) 1 分子中のカルボジイミド基数の上限は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、1 分子中のカルボジイミド基数が増えると、カルボジイミド化合物の添加量が増加し、原料コストが上がるため、コストを考慮すると通常で 3 0 である。

10

【 0 0 4 5 】

カルボジイミド基含有化合物 (b) におけるカルボジイミド基含有量は、 ^{13}C -NMR、IR、滴定法等により測定でき、カルボジイミド基当量として把握することが可能である。 ^{13}C -NMRでは 1 3 0 ~ 1 4 2 p p m、IRでは 2 1 3 0 ~ 2 1 4 0 cm^{-1} にピークを観察することが可能である。

【 0 0 4 6 】

^{13}C -NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、試料 0 . 3 5 g をヘキサクロロブタジエン 2 . 0 m l に加熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター (G 2) で濾過した後、重水素化ベンゼン 0 . 5 m l を加え、内径 1 0 m m の NMR チューブに装入する。そして日本電子 (株) 製 G X - 5 0 0 型 NMR 測定装置を用い、1 2 0 で ^{13}C -NMR 測定を行う。積算回数は、1 0 , 0 0 0 回以上とする。

20

【 0 0 4 7 】

(カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) とカルボジイミド基含有化合物 (b) との反応)

前記接着用組成物に含有されるカルボジイミド基を有するポリオレフィン (a) とカルボジイミド基含有化合物 (b) とを好ましくは 2 3 0 以上にて反応させることにより得られる。接着用組成物は、具体的には、溶融変性などのように溶融混練することにより得ることが可能であるが、この方法に限定されるものではない。

30

【 0 0 4 8 】

以下に、溶融混合する場合の例を示す。カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) と、カルボジイミド基含有化合物 (b) とを、好ましくは 2 3 0 以上にて反応させる方法については、特に限定はされないが、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) とカルボジイミド基含有化合物 (b) とを、たとえばヘンシェルミキサー、V 型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサーなどで溶融混練することによって得られる。これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンパリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散および反応された接着用組成物を得ることができるため好ましい。

40

【 0 0 4 9 】

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) およびカルボジイミド基含有化合物 (b) の供給については、予め混合した後にホッパーから供給する方法、一部の成分をホッパーから供給し、ホッパー部付近から押出機先端の間の任意の部分に設置した供給口よりその他の成分を供給する方法のいずれの方法を取ることが可能である。

【 0 0 5 0 】

上記各成分を溶融混練する際の温度は、混合する各成分の融点の内、最も高い融点以上とすることができるが、具体的には通常は 1 8 0 ~ 3 2 0 、好ましくは 2 3 0 ~ 3 0 0 、更に好ましくは 2 3 5 ~ 2 8 0 の範囲で溶融混練を行う。

50

また、下記の方法により、ポリオレフィン (a) とカルボジイミド基含有化合物 (b) との反応率を評価することができる。

【 0 0 5 1 】

上記のカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) (リファレンス) と、カルボジイミド基を有するポリオレフィンを含む接着用組成物に対し、各々の熱プレスシートを作成した後に、赤外吸収分析装置を用いて赤外線吸収を測定する。得られたチャートから、ポリオレフィン (a) 中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度と、該ポリオレフィン (a) 中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度と接着用組成物中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度との差を比較して、下記式 (2) を用いて反応率を計算できる。なお、カルボジイミド基と反応する基として無水マ
10
レイン酸を用いた場合は、 1790 cm^{-1} 付近の吸光度を用いることができる。

【 0 0 5 2 】

$$\text{反応率 (\%)} = \{ X / Y \} \times 100 \cdots (2)$$

X : ポリオレフィン (a) 中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度と接着性組成物中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度との差

Y : ポリオレフィン (a) 中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度

接着用組成物について上記方法で求めた反応率は、通常 40 ~ 100 %、好ましくは 60 ~ 100 %、更に好ましくは 80 ~ 100 % の範囲にある。

【 0 0 5 3 】

(ii) 前記接着用組成物 100 g に対し、カルボジイミド基を 0 . 1 ~ 50 mmol の量で含む。 20

前記接着用組成物は、カルボジイミド基を有するポリオレフィンを含み、そのカルボジイミド基の量は、接着用組成物 100 g あたり 0 . 1 ~ 50 mmol であり、好ましくは 0 . 2 ~ 40 mmol であり、より好ましくは 0 . 5 ~ 30 mmol である。接着用組成物中のカルボジイミド基の量が前記範囲内であると、接着用組成物は接着性に優れるとともに、ポリオレフィン (a) の架橋を抑制することができるので好ましい。

【 0 0 5 4 】

接着剤中のカルボジイミド基の含有量は、 ^{13}C - NMR、IR、滴定法等により測定でき、カルボジイミド基当量として把握することが可能である。 ^{13}C - NMR では 130 ~ 142 ppm、IR では $2130 \sim 2140\text{ cm}^{-1}$ にピークを観察することが可能である
30
。なお、 ^{13}C - NMR 測定は、たとえば、前述のカルボジイミド基含有化合物 (b) におけるカルボジイミド基含有量で記載の測定方法および実施例に記載の測定方法で行われる。

【 0 0 5 5 】

接着用組成物は、上記のようにポリカルボジイミドのカルボジイミド基 (NCN) が、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物 (m) と反応することで製造されるが、反応の過程である程度のカルボジイミド基が消費され、ポリオレフィン基と同一分子鎖としてつながっているカルボジイミド基の残基がポリカーボネートとの接着性に寄与する。カルボジイミド基の含量が上述の範囲を超えると、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン (a) に対して、過剰の遊離カルボジイミド基が存在することになり、接着性能や成形加工性が低下する。 40

【 0 0 5 6 】

(iii) 前記接着用組成物の密度が $0.870\text{ g/cm}^3 \sim 0.940\text{ g/cm}^3$ である。

前記接着用組成物の JIS K 7112 に準拠して測定された密度は、 $0.870 \sim 0.940\text{ g/cm}^3$ であり、好ましくは $0.875 \sim 0.940\text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.880 \sim 0.940\text{ g/cm}^3$ である。接着用組成物の密度が前記範囲にあると、接着用組成物の安定生産性、成形加工性および接着性が良好であるため、好ましい。

【 0 0 5 7 】

接着用組成物のメルトフローレート (MFR、ASTM D 1238 に準拠、230 50

、2.16kg荷重)は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常0.01~500g/10分、好ましくは0.05~200g/10分、さらに好ましくは0.01~150g/10分である。

【0058】

なお、カルボジイミド基は吸水によってウレア基へ変わるが、ウレア基でもポリカーボネートとの高い反応性を発揮する。したがって、本発明に係る接着用組成物中には、カルボジイミド基が、たとえば、大気中の水などによりウレア基へ変換されているポリオレフィンが含まれていても構わず、本発明の好適態様の一つである。

【0059】

接着用組成物にはカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)が使われるが、本発明の目的を損なわない範囲で、未変性ポリオレフィンなど該ポリオレフィン(a)と異なるポリオレフィンを含んでもかまわない。その他に、該ポリオレフィン(a)およびカルボジイミド基を有するポリオレフィンと異なる、カルボジイミド基と反応する基を有する変性された樹脂を配合することも可能である。このような樹脂としては、例えば、マレイン酸変性された樹脂、イミン変性された樹脂が挙げられる。これらの中ではマレイン酸変性エチレン・ブテン共重合体、マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、マレイン酸変性エチレン・オクテン共重合体、マレイン酸変性スチレン・ブテン・スチレン共重合体、マレイン酸変性スチレン・エチレン・ブテン・スチレン共重合体、イミン変性スチレン・ブテン・スチレン共重合体、イミン変性スチレン・エチレン・ブテン・スチレン共重合体が好ましい。これらの樹脂は、1種単独でも、適宜2種以上を使用して

10

20

【0060】

また、接着用組成物には、ポリオレフィンの分野で用いられる公知の添加剤、たとえば、粘着付与剤、プロセス安定剤、耐熱安定剤、耐熱老化剤、フィラー等を添加することも可能である。本発明においては、特に、粘着性を付与する目的で粘着付与剤を配合することが好ましい。粘着付与剤としては、例えば、ロジン誘導体、テルペン樹脂、石油樹脂、およびそれらの水素化物を挙げることができ、これらの中では、水素化テルペン樹脂、水素化石油樹脂が好ましい。粘着付与剤は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、たとえば、接着用組成物100重量%に対して、粘着付与剤を0~30重量%の割合で配合することが好ましい。

30

【0061】

〔ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の樹脂からなる層(C)〕

層(C)は、ポリカーボネートおよび接着用組成物に含まれる樹脂以外の、その他の樹脂からなる。その他の樹脂としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、ポリオレフィン、ポリ乳酸、ポリケトン、ポリアエステル、ポリアミド、エチレン・ビニルアルコール共重合体などが挙げられる。その他の樹脂は、1種単独でも2種以上であってよい。

【0062】

(ポリオレフィン層)

本発明では、層(C)として、ポリオレフィン層を用いることが好適である。

40

ポリオレフィン層は、ポリオレフィンを含んでなる。該ポリオレフィンとしては、炭素数が2~20の-オレフィンの単独重合体および共重合体が挙げられる。該ポリオレフィンは、1種単独でも2種以上であってよい。-オレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。またポリオレフィンには、-オレフィン以外の他のモノマーが少量、例えば10モル%以下共重合されていてもよい。他のモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、極性基(例えば、カルボニル基、水酸基、エーテル結合基など)および重合性の炭素・炭素二重結合を分子中に有するモノマーが挙げられる。

【0063】

ポリオレフィンの具体的な例としては、たとえば、(1)エチレン単独重合体(製法は

50

、低圧法、高圧法のいずれでも良い)、(2)エチレン99~80モル%と、プロピレン1~20モル%とのエチレン・プロピレン共重合体、好ましくはエチレン95~85モル%と、プロピレン5~15モル%とのエチレン・プロピレン共重合体、(3)エチレン99~80モル%と、1-ブテン1~20モル%とのエチレン・1-ブテン共重合体、好ましくはエチレン95~85モル%と、1-ブテン5~15モル%とのエチレン・1-ブテン共重合体、(4)エチレン99~80モル%と、1-オクテン1~20モル%とのエチレン・1-オクテン共重合体、好ましくはエチレン97~85モル%と、1-オクテン3~15モル%とのエチレン・1-オクテン共重合体、(5)エチレンと、10モル%以下の他の - オレフィン(プロピレン、1-ブテン、1-オクテンを除く)またはビニルモノマー(たとえば、酢酸ビニル、エチルアクリレートなど)との共重合体等のエチレン系共重合体、(6)プロピレン単独重合体、(7)プロピレンと30モル%以下の他の - オレフィンとのランダム共重合体、好ましくはプロピレンと20モル%以下の他の - オレフィンとのランダム共重合体、(8)プロピレンと40モル%以下の他の - オレフィンとのブロック共重合体、(9)1-ブテン単独重合体、(10)1-ブテンと10モル%以下の他の - オレフィンとのランダム共重合体、(11)4-メチル-1-ペンテン単独重合体、(12)4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の - オレフィンとのランダム共重合体などの単独重合体および共重合体が挙げられる。

10

【0064】

これらの中では、(2)エチレン95~85モル%と、プロピレン5~15モル%とのエチレン・プロピレン共重合体、(3)エチレン95~85モル%と、1-ブテン5~15モル%とのエチレン・1-ブテン共重合体、(4)エチレン97~85モル%と、1-オクテン3~15モル%とのエチレン・1-オクテン共重合体、(5)エチレンと、10モル%以下の他の - オレフィン(プロピレン、1-ブテン、1-オクテンを除く)またはビニルモノマー(たとえば、酢酸ビニル、エチルアクリレートなど)との共重合体等のエチレン系共重合体、(6)プロピレン単独重合体、(7)プロピレンと20モル%以下の他の - オレフィンとのランダム共重合体、(8)プロピレンと40モル%以下の他の - オレフィンとのブロック共重合体等の単独重合体および共重合体が好ましい。

20

【0065】

[熱処理工程]

熱処理工程では、共押出工程で形成されたポリカーボネート層(A)および接着層(B)を熱処理する。共押出工程でポリカーボネート層(A)および接着層(B)とともに層(C)を形成した場合には、熱処理工程でポリカーボネート層(A)、接着層(B)および層(C)を熱処理する。

30

【0066】

熱処理における加熱温度としては、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、より好ましくは80以上である。260以上で熱処理することも可能であるが、加熱温度の上限は、通常160である。

熱処理方法としては、例えば、高温の物体との接触による方法が挙げられる。具体的には、熱プレス、熱ロール、熱水処理、熱空気槽での処理、水蒸気加熱処理といった方法である、また、赤外線照射による方法も挙げられる。本発明の効果が得られる限り、共押出成形して形成されたシートをどの方法で熱処理しても良いが、好ましい処理方法の一つとして、120の水中、好ましくは加圧水中で4分間以上の加熱をする方法が挙げられる。

40

【0067】

共押出工程後に熱処理工程を行うことにより、ポリカーボネート層(A)と接着層(B)との接着力が向上する。その理由は明確ではないが、積層体の成形時にポリカーボネートと接着層の熱膨張率の差異によって界面に発生した歪が、熱処理によって除去されることで接着力が向上するのではないかと推測される。

【0068】

上記積層体の製造方法においては、前記共押出工程および熱処理工程の少なくとも一方

50

が、260 以上で行われることが好ましい。そうすると、ポリカーボネート層(A)と接着層(B)との接着力がいっそう向上する。さらに好ましくは、共押出工程が260 以上で行われ、さらに熱処理工程が60 以上、好ましくは70~160 で行われる。この場合、熱処理工程は、60 以上の水中で4分間以上加熱することで行われることが好ましい。

上記積層体の製造方法により積層体を得られ、積層体をその一部として含む共押出シートが得られる。

【実施例】

【0069】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例になんら制約されるものではない。

[各種測定方法]

本実施例等においては、以下の方法に従って測定を実施した。

[メルトフローレート(MFR)]

A S T M D 1 2 3 8 に従い、230、2.16kg 荷重の下、測定を実施した。

[密度]

密度は、J I S K 7 1 1 2 に準拠して測定した。

【0070】

[カルボジイミド基含有化合物の数平均分子量]

カルボジイミド基含有化合物の数平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、テトラヒドロフラン溶媒(移動相)とし、カラム温度40 で測定した(ポリスチレン換算、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)。標準ポリスチレンは、分子量が580 Mw 7×10^6 については、アジレント・テクノロジー(株)(旧ポリマーラボラトリーズリミテッド)社製ポリスチレンPS-1を用いた。

【0071】

[カルボジイミド基含有量]

カルボジイミド基含有量は、仕込み量から算出した。

[無水マレイン酸のグラフト量]

無水マレイン酸のグラフト量は、FT-IRを用いて次の方法にて測定した。

FT-IR測定は、試料を250、3分で熱プレスシートを作製した後に、赤外分光光度計(日本分光(株)社製、FT-IR410型)を用いて透過法で 1790 cm^{-1} 付近の赤外吸収スペクトルを測定した。測定条件は、分解能を 2 cm^{-1} 、積算回数を32回とした。

【0072】

[ポリオレフィン(a)とカルボジイミド基含有化合物(b)との反応率(%)]

反応率(%)は、FT-IRにて測定された、接着性組成物およびポリオレフィン(a)に対して測定した無水マレイン酸のグラフト量(接着性組成物中の無水マレイン酸に由来する吸光度(1790 cm^{-1}))と、ポリオレフィン(a)中の無水マレイン酸に由来する吸光度)とを用いて、上記式(2)により算出した。

【0073】

[積層体の接着力]

得られた積層体を15mm幅に切り取り、引張試験機を使用してTピール法にて、ポリカーボネート層と接着用組成物(CDI-PP1)からなる層との界面の接着力(単位:N/15mm)、または、ポリカーボネート層とMAH-PEからなる層との界面の接着力(単位:N/15mm)を測定した。測定は室温23 雰囲気下および高温100 雰囲気下で測定した。また、得られた積層体を121 の温水で30分間レトルト処理を行い、上記と同様に室温雰囲気下での接着力の測定をおこなった。クロスヘッドスピードは、300mm/minとした。

【0074】

[使用したポリオレフィン]

10

20

30

40

50

実施例及び比較例において使用したポリオレフィンを以下に示す。尚、特に断らない限り、該ポリオレフィンとしては、いずれも市販品を使用した。

(1) PP-1: ポリプロピレン(ランダムPP、MFR: 7 g / 10分、密度: 0.910 g / cm³、(株)プライムポリマー社製)

(2) PP-2: ポリプロピレン(ホモPP、MFR: 3 g / 10分、密度: 0.910 g / cm³、(株)プライムポリマー社製)

(3) MAH-PE: 無水マレイン酸変性エチレン・オレフィンランダム共重合体(MFR: 9.0 g / 10分、密度: 0.900 g / cm³、無水マレイン酸グラフト量: 0.2%、三井化学(株)社製)

【0075】

〔実施例1および比較例1〕

<カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)の製造>

PP-1 100重量部に、無水マレイン酸(和光純薬工業(株)社製、以下、MAHと略記)1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3(日油(株)社製、商品名パーヘキシン(登録商標)25B)0.25重量部を混合し、二軸混練機((株)日本製鋼所製、TEX-30、L/D: 40、真空ベント使用)を用いてシリンダー温度220、スクリュウ回転数200rpm、吐出量80g / 分にて押し出し、マレイン酸変性ポリプロピレン(以下、MAH-PP-1と略記する)を得た。MAH-PP-1の密度は0.915 g / cm³であった。

【0076】

得られたMAH-PP-1をキシレンに溶解し、次いで得られたキシレン溶液をアセトンに注ぐことで、MAH-PP-1を再沈させて精製した。無水マレイン酸のグラフト量をFT-IRにて測定したところ0.7重量%であった。

【0077】

<接着用組成物の製造>

PP-1 90重量部、上記で製造したMAH-PP-1 10重量部、およびカルボジイミド基含有化合物(日清紡ケミカル(株)社製、商品名カルボジライト(登録商標)HMV-8CA、カルボジイミド基当量278、数平均分子量2100、1分子中のカルボジイミド基数が9個)1.7重量部を混合し、二軸混練機((株)日本製鋼所製、TEX-30、L/D=40、真空ベント使用)を用いてシリンダー温度250、スクリュウ回転数200rpm、吐出量80g / 分にて押し出し、接着用組成物(以下、CDI-PP1と略記する)を製造した。

【0078】

得られたCDI-PP1は、MFR(230、2.16kg荷重)が3g / 10分であり、密度が0.910 g / cm³であった。尚、FT-IR分析によれば、CDI-PP1からは無水マレイン酸のピーク(1790 cm⁻¹)が消失していたことから、MAH-PP-1のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度とCDI-PP1中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度との差(X)と、MAH-PP-1中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度(Y)との比が1であるため、MAH-PP-1とカルボジイミド基含有化合物との反応率は100%であった。カルボジイミド基含有量は、CDI-PP1 100gに対し6.6mmol(仕込み量から算出)であった。

【0079】

<積層体の製造>

4種5層Tダイキャストシート成形機(EDI社製)を使用し、共押出成形によって、実施例1としてPP-2 / CDI-PP1 / ポリカーボネート / CDI-PP1 / PP-2の積層体を作製し、比較例1としてPP-2 / MAH-PE / ポリカーボネート / MAH-PE / PP-2の積層体を作製した。ポリカーボネートとしてはSabici社製、製品名LEXAN: 141R)を用いた。PP-2層押出機は50mmで温度を230とし、CDI-PP1層押出機およびMAH-PE層押出機は40mmで温度を280とし、ポリカーボネート層押出機は30mmで温度を280とし、ダイス部分の温

10

20

30

40

50

度を280として、1m/minで引き取った。各層の厚みは、実施例1のPP-2 / CDI-PP1 / ポリカーボネート / CDI-PP1 / PP-2および比較例1のPP-2 / MAH-PE / ポリカーボネート / MAH-PE / PP-2とも350 / 100 / 150 / 100 / 350 (μm)とした。

【0080】

<積層体の接着力評価>

上記で製造した積層体の接着力を評価した。結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

表1

10

		実施例1	比較例1
積層体の接着力 (N/15mm)	室温雰囲気下	26	1
	高温雰囲気下	12	<1
	レトルト処理後	66	<1

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/006050
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. B29C47/06(2006.01)i, B29C47/88(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B29K69/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n 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) Int.Cl. B29C47/00-B29C47/96, B32B27/36, B65D65/40, B29K69/00, B29L9/00 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 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 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.
P, X	WO 2017/104731 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 22 June 2017, paragraphs [0008]-[0171] (Family: none)	1-10
X Y	WO 2007/040261 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 12 April 2007, paragraphs [0006]-[0086] & US 2009/0110945 A1, paragraphs [0009]-[0093] & EP 1942168 A1 & CN 101278026 A & KR 10-2008-0055982 A	10 1-9
Y	JP 2003-292694 A (TOSOH CORPORATION) 15 October 2003, paragraphs [0015]-[0077] (Family: none)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02.04.2018		Date of mailing of the international search report 17.04.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006050

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/098290 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21 September 2006, paragraphs [0005]-[0075] & US 2008/0152904 A1, paragraphs [0009]-[0130] & EP 1860169 A1 & CN 101142291 A & KR 10-2007-0114213 A	1-10

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 0 6 0 5 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B29C47/06(2006.01)i, B29C47/88(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, B29K69/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n			
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. B29C47/00-B29C47/96, B32B27/36, B65D65/40, B29K69/00, B29L9/00			
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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
P, X	WO 2017/104731 A1 (三井化学株式会社) 2017.06.22, [0008] - [0171] (ファミリーなし)	1-10	
X	WO 2007/040261 A1 (三井化学株式会社) 2007.04.12, [0006] - [0086] & US 2009/0110945 A1, [0009]-[0093] & EP 1942168 A1 & CN 101278026 A & KR 10-2008-0055982 A	10 1-9	
Y	JP 2003-292694 A (東ソー株式会社) 2003.10.15, [0015] - [0077] (ファミリーなし)	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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		の日の後に公表された文献	
「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		「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	
「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		「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	
「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)		「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	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 02.04.2018		国際調査報告の発送日 17.04.2018	
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) 越本 秀幸	4R 4036
		電話番号 03-3581-1101 内線 3471	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2018/006050
C (続き) . 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
A	WO 2006/098290 A1 (三井化学株式会社) 2006.09.21, [0005] — [0075] & US 2008/0152904 A1, [0009]-[0130] & EP 1860169 A1 & CN 101142291 A & KR 10-2007-0114213 A	1-10

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 23/26	(2006.01)		C 0 8 L 23/26	
B 2 9 K 23/00	(2006.01)		B 2 9 K 23:00	
B 2 9 K 69/00	(2006.01)		B 2 9 K 69:00	
B 2 9 L 9/00	(2006.01)		B 2 9 L 9:00	

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 4F100 AH02B AH03B AK03B AK03C AK07B AK45A AL05B AL07B BA02 BA05
 CB00B EH20 EJ42 GB23 JA06 JA07 JA13 JA13B JL11
 4F207 AA03J AA28 AG03 KA01 KA17 KB26 KK51 KL84 KM16
 4J002 BB202 CG001 CG00W CG011 CG01W GC00 GF00 GG01 GG02 GN00
 GP00

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。