

(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
2017年11月23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/199985 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 201/00 (2006.01) *C09J 131/00* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C09J 151/00* (2006.01)
C09J 123/08 (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018456

(22) 国際出願日: 2017年5月17日(17.05.2017)

(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 2016-100425 2016年5月19日(19.05.2016) JP
特願 2017-040422 2017年3月3日(03.03.2017) JP
特願 2017-041726 2017年3月6日(06.03.2017) JP

(71) 出願人: 東 ソ ー 株 式 会 社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4 5 6 0 番地 Yamaguchi (JP).

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 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))

(72) 発明者: 川 戸 大 輔 (KAWATO Daisuke); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 高山みどり(TAKAYAMA Midori); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 大嶽真都(ODAKE Makoto); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 幸田真吾(KOUDA Shingo); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内 Mie (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: ADHESIVE, ADHESIVE RESIN COMPOSITION AND LAMINATE COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 接着剤、接着性樹脂組成物及びこれよりなる積層体

(57) Abstract: Provided is an adhesive having excellent adhesiveness with thermoplastic resins and ethylene-vinyl alcohol copolymers. Provided are an adhesive including a thermoplastic resin (A), a copolymer (B) of ethylene and a vinyl ester and/or acrylic acid ester in which the content of vinyl ester and/or acrylic acid ester is 5 mol% or more greater than that of (A), and a hydrolysate of a resin composition including a product of (A) graft modified by (B), and an adhesive resin composition including the adhesive.

(57) 要約: 熱可塑性樹脂及びエチレン・ビニルアルコール共重合体との接着性に優れた接着剤を提供する。熱可塑性樹脂(A)、(A)よりもビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が5 mol%以上多い、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体(B)、並びに(A)が(B)によりグラフトされた変性体を含む樹脂組成物の加水分解物を含む接着剤及びこれを含む接着性樹脂組成物を提供する。



WO 2017/199985 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤、接着性樹脂組成物及びこれよりなる積層体 技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂（Ａ）、（Ａ）よりもビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が５ｍｏｌ％以上多い、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（Ｂ）、並びに（Ａ）が（Ｂ）によりグラフトされた変性体を含む樹脂組成物の加水分解物を含む接着剤及びこれを含む接着性樹脂組成物に関するものである。またこれらの接着剤又は接着性樹脂組成物からなる層を少なくとも１層以上含む積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 食品や飲料、医薬品などの熱可塑性樹脂を素材とした包装材料は、内容物劣化の防止を目的として、ガスバリア性、保香性、耐溶剤性などに優れるエチレン・ビニルアルコール系共重合体（以下、ＥＶＯＨと略記することがある）が、種々の用途で使用されている。しかしながらＥＶＯＨは親水性であり、吸湿によりガスバリア性等の低下が起こることから、一般的にポリエチレンやポリプロピレンなどの耐水性に優れたポリオレフィン等との積層体の中間層に使用されることが知られている。

[0003] ＥＶＯＨは分子内に多くの水酸基を有するため、ポリエチレンやポリプロピレンなどの極性基をもたない熱可塑性樹脂等との親和性は極めて低く、両者は一般に接着しない。そのためポリオレフィンと接着困難なＥＶＯＨに対し、不飽和カルボン酸またはその誘導体によってグラフトされたグラフト変性エチレン系樹脂組成物（例えば、特許文献１～２）やエチレン・酢酸ビニル共重合体加水分解物（例えば、特許文献３）を接着剤として用いることは既に知られている。

[0004] 前者の不飽和カルボン酸またはその誘導体によってグラフトされたグラフト変性エチレン系樹脂組成物は優れた接着性を備えているが、ＥＶＯＨとの

反応性が高いため、繰り返し混練すると、押出機やダイ内に滞留した樹脂が粘度上昇するとともに着色してゲル化し、その結果として製品中に多数のフィッシュアイやゲル状物質が混在することとなり、商品価値が低下する問題がある。

[0005] 一方、後者のエチレン・酢酸ビニル共重合体加水分解物は繰り返し混練による着色やゲル化は発生せず、エチレン・酢酸ビニル共重合体加水分解物に粘着性樹脂を加えることでEVOHに対する接着性が向上するものの、その効果は小さく、運搬中や使用中に小さい衝撃や摩擦を受けると剥離することが多く、十分な接着力が得られなかった。

[0006] このような背景から、従来より接着性に優れ、且つ繰り返し再利用可能な接着剤が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開昭61-270155号公報

特許文献2：日本国特開昭62-158043号公報

特許文献3：日本国特開平7-108655号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記のような状況を鑑みなされたものであって、ポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂およびEVOHとの接着性に優れた接着剤およびこれよりなる積層体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題は、熱可塑性樹脂（A）、（A）よりもビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が5mol%以上多い、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）、並びに（A）が（B）によりグラフトされた変性体を含む樹脂組成物の加水分解物を含む接着剤を提供することによって解決される。

[0010] 即ち、本発明は以下の〔1〕～〔18〕に存する。

〔1〕 熱可塑性樹脂（A）、（A）よりもビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が5 mol %以上多い、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）、並びに（A）が（B）によりグラフトされた変性体を含む樹脂組成物の加水分解物を含む接着剤。

〔2〕 （A）又は（B）を含む樹脂の分散粒子径が0.01～50 μm であることを特徴とする〔1〕に記載の接着剤。

〔3〕 熱可塑性樹脂（A）が炭素数2～12の α -オレフィンの単独重合体もしくはこれらの共重合体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の接着剤。

〔4〕 熱可塑性樹脂（A）がエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）よりもビニルエステル含量及び／又はアクリル酸エステル含量が5 mol %以上少ないエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の接着剤。

〔5〕 エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）のビニルエステル含量及び／又はアクリル酸エステル含量が5～35 mol %であることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の接着剤。

〔6〕 架橋剤（C）を含有することを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の接着剤。

〔7〕 ビニルアルコール含量が0.5～40 mol %、ビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が30 mol %以下であることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の接着剤。

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の接着剤と下記要件（1）を満たすポリビニルアルコール及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体を含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

（1）エチレン含量が55 mol %以下

〔 9 〕 〔 1 〕 ～ 〔 7 〕 のいずれかに記載の接着剤とポリオレフィンを含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

〔 1 0 〕 〔 1 〕 ～ 〔 7 〕 のいずれかに記載の接着剤又は〔 8 〕 ～ 〔 9 〕 のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる層及び他の素材からなる少なくとも 1 つの層を含む積層体。

〔 1 1 〕 他の素材がエチレン・ビニルアルコール共重合体である〔 1 0 〕 に記載の積層体。

〔 1 2 〕 他の素材が熱可塑性樹脂（A）である〔 1 0 〕 に記載の積層体。

〔 1 3 〕 エチレン・ビニルアルコール共重合体を含む層、〔 1 〕 ～ 〔 7 〕 のいずれかに記載の接着剤又は〔 8 〕 ～ 〔 9 〕 のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる層、熱可塑性樹脂（A）を含む層が順次積層された積層体。

〔 1 4 〕 〔 8 〕 に記載の接着性樹脂組成物からなる層の両面にポリオレフィンを含む層が積層されていることを特徴とする積層体。

〔 1 5 〕 ポリビニルアルコール及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体を含む層の両面に〔 9 〕 に記載の接着性樹脂組成物を含む層が積層されたことを特徴とする積層体。

〔 1 6 〕 〔 1 0 〕 ～ 〔 1 5 〕 のいずれかに記載の積層体からなるブロー成形品。

〔 1 7 〕 〔 1 0 〕 ～ 〔 1 5 〕 のいずれかに記載の積層体からなるシート成形品。

〔 1 8 〕 〔 1 0 〕 ～ 〔 1 5 〕 のいずれかに記載の積層体からなるフィルム成形品。

〔 0011 〕 以下に本発明を詳細に説明する。

〔 0012 〕 本発明の熱可塑性樹脂（A）は、エチレン、プロピレン、1-ブテンなど炭素数 2 ～ 12 の α -オレフィンの単独重合体若しくはこれらの共重合体、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）よりもビニルエステル含量及び／又はアクリル酸エステル含量が 5 mol

%以上少ない、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体、又はポリスチレン、スチレン系重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミドなどが挙げられる。

[0013] 例えば、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、エチレン・１－ブテン共重合体、エチレン・１－ヘキセン共重合体、エチレン・１－オクテン共重合体、エチレン・４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体等のエチレン系重合体、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・１－ブテン共重合体、ポリ１－ブテン、ポリ１－ヘキセン、ポリ４－メチル－１－ペンテン等が挙げられ、熱可塑性樹脂（Ａ）は、１種単独又は２種以上の組み合わせで用いてもよい。中でも、熱可塑性樹脂層との接着性およびコストの観点から高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・１－ブテン共重合体、エチレン・１－ヘキセン共重合体、ポリプロピレンが好ましく、これらの組成物が成形性にも優れるため最も好ましい。

[0014] 高圧法低密度ポリエチレンの製造方法は、高圧ラジカル重合を例示することができ、このような樹脂は、市販品の中から便宜選択することができ、例えば東ソー株式会社からペトロセンの商品名で市販されている。高密度ポリエチレン、エチレン・１－ブテン共重合体およびエチレン・１－ヘキセン共重合体の製造方法は特に限定するものではないが、チーグラ－ナッタ触媒やフィリップス触媒、メタロセン触媒を用いた高・中・低圧イオン重合法などを例示することができ、このような樹脂は、市販品の中から便宜選択することができる。例えば東ソー株式会社からニポロンハード、ニポロン－Ｌ、ニポロン－Ｚの商品名で各々市販されている。

[0015] ポリプロピレンの製造方法は特に限定するものではないが、例えば、典型的には固体状チタン触媒成分と有機金属化合物触媒成分から形成される触媒、あるいはこれら両成分及び電子供与体から形成される触媒、若しくはメタロセン触媒を代表例とするシングルサイト触媒の存在下でプロピレンを重合

するかあるいはプロピレンと1種以上の他の α -オレフィンを共重合することにより得ることができる。このような樹脂は、市販品の中から便宜選択することができる。例えば日本ポリプロ株式会社からノバテック、ウィンテックの商品名で各々市販されている。

[0016] 本発明のエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）は、（A）よりもビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が5 mol %以上多いものである。

[0017] エチレンとビニルエステル、アクリル酸エステルとの共重合体（B）としては、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。中でも、コストの観点からエチレン・酢酸ビニル共重合体が好ましい。また、EVOHとの接着性の観点からビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が5～35 mol %であることが好ましい。

[0018] エチレン・酢酸ビニル共重合体の製造方法は、エチレン・酢酸ビニル共重合体の製造が可能であれば特に制限されるものではないが、公知の高圧ラジカル重合法やイオン重合法を例示することができる。高圧ラジカル重合法により製造されたエチレン・酢酸ビニル共重合体として、東ソー株式会社からウルトラセンの商品名で市販されている。

[0019] 該組成物の好適な配合比は、双方に対する接着性向上の観点から、熱可塑性樹脂（A）が5～95重量部及びエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル（B）が5～95重量部（（1）及び（2）の合計は100重量部）を含むものであり、さらに好ましくは熱可塑性樹脂（A）が15～85重量部及びエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル（B）が15～85重量部（（A）及び（B）の合計は100重量部）、最も好ましくは熱可塑性樹脂（A）が20～80重量部及びエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル（B）が20～80重量部（（A）及び（B）の合計は100重量部）を含むものである。

[0020] 熱可塑性樹脂（A）とエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル（B）のグラフト変性方法としては、グラフト変性できるものであれば特に限定されず、反応性などを考慮して適宜選択され、（A）にエチレンと酢酸ビニルをグラフト共重合する方法、（B）にエチレン単独、エチレンと α -オレフィンをグラフト共重合する方法、（A）と（B）を予め重合し、これらを架橋剤（C）によりグラフト変性する方法が挙げられるが、生産性の観点から上記（A）、（B）成分に架橋剤（C）を添加するのが好ましい。熱可塑性樹脂（A）がポリエチレンやポリプロピレンの場合、架橋剤（C）として有機化酸化物を使用することが最も好ましい。

[0021] 架橋剤（C）の有機過酸化物としては有機過酸化物であれば特に限定されず、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、1,1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、1,3-ビス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、1,1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,3-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）-ジイソプロピルベンゼン、*n*-ブチル-4,4-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）バレレート、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシドなどが挙げることができる。これらは単独で或いは2種類以上を混合して使用することができる。

[0022] なかでも、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、1,1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサンが反応性の観点から好ましく用いられる。また、前記架橋剤（C）と共に、必要に応じて、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼンなどの架橋助剤を用いてもよい。

- [0023] 熱可塑性樹脂（Ａ）及びエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（Ｂ）合計１００重量部に対する架橋剤（Ｃ）の配合量は、０．００５～１重量部の範囲がＥＶＯＨに対する接着性向上および成形性の観点で好ましい。
- [0024] 本発明の熱可塑性樹脂（Ａ）の少なくとも一部が、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（Ｂ）によりグラフトされた樹脂組成物は、前記（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）成分を用いてグラフト体を製造する場合は、これらを溶融混練する方法が経済性の観点から好ましい。
- [0025] 溶融混練の方法は、各成分を均一に分散しうる溶融混練装置であれば特に制限はなく、通常用いられる樹脂の混合装置により製造することができる。例えば、単軸押出機、多軸押出機、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、回転ロールなどの溶融混練装置が挙げられる。中でも混練度が高く連続的に運転できる二軸押出機は、分散状態を細かく均一にできるため好ましい。溶融温度は熱可塑性樹脂（Ａ）の融点～２６０℃程度が好ましい。
- [0026] 本発明の熱可塑性樹脂（Ａ）の少なくとも一部がエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（Ｂ）によりグラフトされた樹脂組成物の製造プロセスの具体例は次のとおりである。
- [0027] 前記（Ａ）～（Ｃ）成分のドライブレンド物を、押出機のホッパーに投入する。熱可塑性樹脂（Ａ）、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（Ｂ）及び架橋剤（Ｃ）の少なくとも一部をサイドフィーダー等から添加してもよい。さらに、二台以上の押出機を使用し、段階的に順次溶融混練してもよい。前記成分（Ａ）～（Ｃ）の混合には、ヘンシェルミキサー、Ｖブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーなどを使用してもよい。
- [0028] また、本発明の熱可塑性樹脂（Ａ）の少なくとも一部がエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（Ｂ）によりグラフトされた樹脂組成物は、上記した成分以外に、必要に応じて架橋助剤、酸化防止剤、滑剤、中和剤、ブロッキング防止剤、界面活性剤、スリップ剤等、通

常熱可塑性樹脂に使用される添加剤や他のポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂を添加したものでもかまわない。

[0029] また本発明における樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（A）又はエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）を含む樹脂が分散してなる樹脂組成物であることが好ましい。このとき熱可塑性樹脂（A）又はエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）を含む樹脂の分散粒子径が $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0030] 本発明における接着剤は、該樹脂組成物の加水分解の処理方法は特に限定されないが、生産性の観点から上記樹脂組成物のペレット又はパウダーをアルカリ中で直接加水分解処理するのが好ましい。また本発明の接着剤は、ビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル成分のケン化度が $10\text{mol}\%$ 以上のものが好ましい。 $10\text{mol}\%$ 以上であればEVOHに対する接着性が十分である。

[0031] また本発明における加水分解物の動的粘弾性測定により得られた複素弾性率 G^* （（貯蔵弾性率 G' ²＋損失弾性率 G'' ²）^{1/2}）が 500Pa となる条件における、ひずみと応力又はたわみと荷重の位相角である損失角 δ （ $\arctan(G''/G')$ ）が 80 度以下であることが、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、EVOHとの接着性向上の観点で好ましい。

[0032] また本発明の接着剤に対してポリビニルアルコール及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体やポリオレフィンを添加し、接着性樹脂組成物として使用することもできる。

[0033] 本発明の接着剤に対して添加するポリビニルアルコール及び／又はEVOHとしては、主としてビニルアルコール単位からなる重合体、又はエチレン単位とビニルアルコール単位とからなる共重合体である。本発明において使用されるポリビニルアルコール及び／又はEVOHとしては、特に限定されることはなく、例えば、成形用途で 사용되는ような公知のものを挙げるこ

とができる。ただし、ポリビニルアルコール及び／又はEVOHのエチレン単位の含有量は、気体、有機液体等に対する遮断性の高さと成形加工性の良好さの点から、55mol%以下が好ましく、10～55mol%のものがさらに好ましい。

[0034] ポリビニルアルコール及び／又はEVOHの製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、公知の方法にしたがって、脂肪酸ビニルエステルの重合体、若しくはエチレンと脂肪酸ビニルエステルとの共重合体を製造し、次いで、これを加水分解することによってポリビニルアルコール及び／又はEVOHを製造することができ、このような樹脂は、市販品の中から便宜選択することができ、例えばクラレ株式会社からポバールやエバール、日本合成化学株式会社からゴーセノールやソアノールの商品名で各々市販されている。

[0035] またEVOHは、エチレン単位およびビニルアルコール単位に加えて、少量であれば他の構成単位を有していてもよい。

[0036] ポリビニルアルコール及び／又はEVOHのメルトフローマスレート（温度190℃、荷重2.16kg）は、成形加工性の点から、0.1～100g/10分であることが好ましく、0.5～50g/10分であることがより好ましく、1～20g/10分であることが最も好ましい。

[0037] 接着剤とポリビニルアルコール及び／又はEVOHの好適な配合比は、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンとの接着性向上の観点から、接着剤が10～90重量部、ポリビニルアルコール及び／又はEVOHが10～90重量部（これらの合計は100重量部）を含むものであり、さらに好ましくは接着剤が15～85重量部、ポリビニルアルコール及び／又はEVOHが15～85重量部（これらの合計は100重量部）、最も好ましくは接着剤が20～80重量部およびポリビニルアルコール及び／又はEVOHが20～80重量部（これらの合計は100重量部）を含むものである。

[0038] 本発明の接着剤に対して添加するポリオレフィンとしては、熱可塑性樹脂

(A)と同じでもよく、特に限定されるものではない。例えば、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体等のエチレン系重合体、ポリプロピレン、ポリプロピレン・エチレン共重合体、ポリプロピレン・1-ブテン共重合体、ポリ1-ブテン、ポリ1-ヘキセン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

[0039] 接着剤とポリオレフィンの好適な配合比は、EVOHとポリオレフィンの接着性向上の観点から、接着剤が10～90重量部およびポリオレフィンが10～90重量部（接着剤及びポリオレフィンの合計は100重量部）を含むものであり、さらに好ましくは接着剤が15～85重量部およびポリオレフィンが15～85重量部（接着剤及びポリオレフィンの合計は100重量部）、最も好ましくは接着剤が20～80重量部およびポリオレフィンが20～80重量部（接着剤及びポリオレフィンの合計は100重量部）を含むものである。

[0040] また本発明の接着剤及び接着性樹脂組成物は、ペレットやパウダーなどの任意の形態にしておいて使用することができる。

[0041] さらに本発明の接着剤及び接着性樹脂組成物は、該接着剤又は接着性樹脂組成物からなる層と他の素材からなる少なくとも1つの層からなる積層体として使用してもよい。

[0042] 本発明の積層体は、該接着剤又は接着性樹脂組成物からなる層と少なくとも1つ以上のポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ乳酸やポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン等のポリアミド、EVOH層を有するものが好ましい。また、これらの2組以上の組合せや種々の熱可塑性樹脂層の組合せをもつ積層構造を有していてもよい。特にコストや成形性の観点から、ポリエチレン又はポリプロピレン、及びEVOH

を有するものが好ましい。

[0043] 本発明の積層体は、通常の成形加工装置を用いて成形加工することができ、成形加工方法としては、例えば、押出成形、ブロー成形、シート成形、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形、真空成形などの任意の方法が挙げられ、シート状、フィルム状、パイプ状、ブロック状その他任意の形状に成形することができ、他の素材との積層構造を採用することによって、積層体に、ガスバリア性、機械的特性、耐油性、耐候性など、他の素材の有する特性を付与することが可能である。

[0044] 本発明の積層体は、これらの性質が要求される食品や飲料、医薬品などの熱可塑性樹脂を素材とした包装材や容器などに使用することができる。

発明の効果

[0045] 本発明の接着剤及び接着性樹脂組成物は、ポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂およびEVOHとの接着性に優れており、熱可塑性樹脂とEVOHを接着することができる。

実施例

[0046] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[ケン化度]

実施例より得られた各接着剤をJIS K7192(1999年)に準拠して測定した。

[分散粒子径]

実施例より得られた各接着剤を神藤工業(株)製50t自動プレス機を用いてプレス成形した。続いて、プレス成形品をクライオミクロトーム(RMC-Boeckeler製)ウルトラミクロトームMT-XL+CR-Xにより断面を調製し、調製面にArプラズマエッチング(2W、10min)を施した。エッチング面にOsコートを施した後、SEM観察(キーエンス製SEM VE-9800)により分散粒子径を評価した。

[接着強度]

実施例より得られた各接着剤を用いて各被着体（LDPE又はPP、及びEVOH）との接着性を調査した。接着強度の評価手順は次の通りである。各ペレット約4gを神藤工業（株）製50t自動プレス機を用いてプレス成形した。成形品のサイズは150mm×150mm×0.1mmとした。続いて、テスター産業（株）製ホットタックテスターを用い、シール温度200℃、シール圧力0.1MPa、シール時間1秒にて上下加熱で接着剤と被着体とをヒートシールし、引張試験機（ORIENTEC製 テンシロンRT-1210）を用い、サンプル幅15mm、300mm/分の引張速度にて、180度剥離での接着強度（N/15mm幅）を測定した。なお評価に用いたLDPE、PP、PS、EVOHは以下に示すものを使用した。

（1）LDPE：メルトマスフローレート7g/10分、密度922kg/m³の低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン204）

（2）PP：メルトマスフローレート6.5g/10分、密度900kg/m³のポリプロピレン（日本ポリプロ（株）製、商品名ノバテックFW4BT）

（3）PS：メルトマスフローレート2.4g/10分のポリスチレン（DIC（株）製、商品名GH-8300-1）

（4）EVOH：メルトマスフローレート5.7g/10分、エチレン含量44mol%のエチレン・ビニルアルコール共重合体（クラレ（株）、商品名エバールE105B）

実施例1

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート16g/10分、密度920kg/m³の低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン350）を70重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート70g/10分、密度968kg/m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760、以下EVAと略記する）を30重量部、及び架橋剤（C）として有機過酸化物（日油

(株) 製、商品名パーヘキサ25B) を0.1重量部の割合でドライブレンドし、熔融樹脂温度190℃で、二軸押出機で熔融混練しペレット状のグラフト体を得た。続いて、本グラフト体を1重量部の水酸化ナトリウムメタノール溶液中で60℃で加水分解処理を行い、本接着剤（ケン化度：75mol%、分散粒子径：0.1～2μm）を得た。得られた接着剤を用いて、LDPEおよびEVOHに対する接着性を評価したところ、表1に示す通りだった。

[0047] 実施例2

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート16g/10分、密度920kg/m³の低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン350）を50重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート70g/10分、密度968kg/m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760）を50重量部とした以外は実施例1と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：75mol%、分散粒子径：観測できず）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表1に示す通りだった。

[0048] 実施例3

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート16g/10分、密度920kg/m³の低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン350）を30重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート70g/10分、密度968kg/m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760）を70重量部とした以外は実施例1と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：75mol%、分散粒子径：0.1～2μm）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表1に示す通りだった。

[0049] 実施例4

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート20 g／10分、密度920 kg／m³の低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ニポロンーL M65、以下LLDPEと略記する）を70重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート70 g／10分、密度968 kg／m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760）を30重量部とした以外は実施例1と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：75 mol％、分散粒子径：0.1～2 μm）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表1に示す通りだった。

[0050] 実施例5

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート6.5 g／10分、密度900 kg／m³のポリプロピレン（日本ポリプロ（株）製、商品名ノバテックFW4BT、以下PPと略記する）を70重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート70 g／10分、密度968 kg／m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760）を30重量部とした以外は実施例1と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：75 mol％、分散粒子径：0.1～2 μm）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表1に示す通りだった。

[0051] 実施例6

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート14／10分、密度935 kg／m³、酢酸ビニル含量15重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン625）を70重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート70 g／10分、密度968 kg／m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760）を30重量部、及架橋剤（C）として有機過酸化物（日油（株）製、商品名パーヘキサC）を0.001重量部の割合で

ドライブレンドした以外は実施例 1 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：20mol%、分散粒子径：0.1～2 μ m）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表 1 に示す通りだった。

[0052] 実施例 7

架橋剤（C-2）を0.1重量部添加した以外は実施例 6 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：20mol%、分散粒子径：0.1～2 μ m）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表 1 に示す通りだった。

[0053] 実施例 8

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート14g/10分、密度935kg/m³、酢酸ビニル含量15重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン625）を70重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、酢酸ビニル含量70重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（日本合成化学（株）製、商品名ソアブレンDH）を30重量部、及び架橋剤（C-2）を0.1重量部の割合でドライブレンドした以外は実施例 1 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：25mol%、分散粒子径：0.1～2 μ m）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表 1 に示す通りだった。

[0054] 実施例 9

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート5.7/10分、密度952kg/m³、酢酸ビニル含量28重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン751）を70重量部、メルトマスフローレート70g/10分、密度968kg/m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760）を30重量部とした以外は実施例 1 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：40mol%、分散粒子径：0.1～2 μ m）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表 1 に示す通りだった。

[0055] 実施例 10

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート65 g／10分（200℃、5.0 kg）の水添スチレン系熱可塑性エラストマー（クレイトンポリマージャパン（株）製、商品名KRATONG：G1726）を30重量部、メルトマスフローレート70 g／10分、密度968 kg／m³、酢酸ビニル含量42重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン760）を70重量部とした以外は実施例1と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：40 mol %、分散粒子径：0.1～2 μm）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、表1に示す通りだった。

[0056]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
接着剤の 500Pa における 損失角	78	76	75	79	77	80	70	68	65	76
接着強度 (N/15mm 幅)	15	16	20	16	15	6	14	19	18	10
	20	17	15	24	22	14	11	7	6	8

比較例 1

熱可塑性樹脂組成物（A）として、メルトマスフローレート 16 g / 10 分、密度 920 kg / m³ の低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン 350）に架橋剤（C-1）を 0.1 重量部の割合でドライブレンドした以外は実施例 1 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：70 mol %）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、EVOH に対する接着性が低かった。結果を表 2 に示す。

[0057] 比較例 2

エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート 70 g / 10 分、密度 968 kg / m³、酢酸ビニル含量 42 重量%のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン 760）に架橋剤（C-2）を 0.1 重量部の割合でドライブレンドした以外は実施例 1 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：70 mol %）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、EVOH に対する接着性が低かった。結果を表 2 に示す。

[0058] 比較例 3

架橋剤を用いなかった以外は実施例 1 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：75 mol %）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、EVOH に対する接着性が低かった。結果を表 2 に示す。

[0059] 比較例 4

加水分解処理をしなかった以外は実施例 1 と同様の方法で製造し本接着剤（ケン化度：0 mol %）を得た。得られた接着剤を用いて評価したところ、EVOH に対する接着性が低かった。結果を表 2 に示す。

[0060]

[表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
接着剤の 500Pa における 損失角		79	70	84	79
接着強度 (N/15mm 幅)	対 EVOH	0.5	10	0.5	1.2
	対 LDPE、				
	対 PP 又は	13	0.4	12	14
	対 PS				

実施例 1 1

下記に記載の製造方法で製造した接着剤 1 を 75 重量部、メルトマスフローレート 5.4 g/10 分、エチレン含有量 44 mol% のエチレン・ビニルアルコール共重合体（クラレ（株）製、商品名 E-105B、以下 EVOH1 という）を 25 重量部ドライブレンドした後、200℃に設定したラボプラストミルに前記ドライブレンド物を投入し、混練を開始した。混練開始から 3 分後に混練を終了し、その後混練物を室温まで冷却して接着性樹脂組成物を得た。得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 3 に示す通りだった。

[接着剤 1 の製造方法]

メルトマスフローレート 45 g/10 分、密度 924 kg/m³ の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン 209、以下（A-1）という）を 70 重量部、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）として、メルトマスフローレート 70 g/10 分、密度 968 kg/m³、酢酸ビニル含量 42 重量%（19 mol%）のエチレン・酢酸ビニル共重合体（東ソー（株）製、商品名ウルトラセン 760、以下（B）という）を 30 重量部、及び有機過酸化物（日油（株）製、商品名パーヘキサ 25B）を 0.1 重量部の割合でドライブレンドし、熔融樹脂温度 190℃で、二軸押出機で熔融混練しペレット状のサンプルを得た。続いて、本サンプルを 1 重量%の水酸化ナトリウムメタノール溶液中で 6

0℃で加水分解処理を行い、本接着剤（エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）のケン化度が50mol%）を得た。

[0061] 実施例 1 2

実施例 1 1 に記載の接着剤 1 を 50 重量部、EVOH 1 を 50 重量部とした以外は実施例 1 1 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 3 に示す通りだった。

[0062] 実施例 1 3

実施例 1 1 に記載の接着剤 1 を 30 重量部、EVOH 1 を 70 重量部とした以外は実施例 1 1 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 3 に示す通りだった。

[0063] 実施例 1 4

実施例 1 1 に記載の接着剤 1 を 50 重量部、メルトマスフローレート 1.7 g / 10 分、エチレン含有量 32 mol% のエチレン・ビニルアルコール共重合体（クラレ（株）製、商品名 F-171B、以下 EVOH 2 という）を 50 重量部とした以外は実施例 1 1 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 3 に示す通りだった。

[0064] 実施例 1 5

下記に記載の製造方法で製造した接着剤 2 を 50 重量部、EVOH 1 を 50 重量部とした以外は実施例 1 1 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 3 に示す通りだった。

[接着剤 2 の製造方法]

（A-1）を 30 重量部、（B）を 70 重量部とした以外は接着剤 1 と同様の方法で製造し本接着剤（エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）のケン化度が 50 mol%）を得た。

[0065] 実施例 1 6

下記に記載の製造方法で製造した接着剤 3 を 50 重量部、EVOH 1 を 50 重量部とした以外は実施例 11 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 3 に示す通りだった。

[接着剤 3 の製造方法]

(A-1) の代わりにメルトマスフローレート 14 g / 10 分、密度 935 kg / m³、酢酸ビニル含量 15 重量% (5.4 mol%) のエチレン・酢酸ビニル共重合体 (東ソー (株) 製、商品名ウルトラセン 625) を 70 重量部、(B) を 30 重量部とした以外は接着剤 1 と同様の方法で製造し本接着剤 (エチレンとビニルエステル及び / 又はアクリル酸エステルとの共重合体 (B) のケン化度が 50 mol%) を得た。

[0066] [表 3]

		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
接着剤	接着剤 1	75	50	30	50		
	接着剤 2					50	
	接着剤 3						50
EVOH	EVOH1	25	50	70		50	50
	EVOH2				50		
LDPE に対する 接着強度 (N/15mm 幅)		10	8	3	8	5	8

比較例 5

接着性樹脂組成物として EVOH 1 とした以外は実施例 1 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 4 に示す通りだった。

[0067] 比較例 6

下記に記載の製造方法で製造した接着剤 4 を 50 重量部、EVOH 1 を 50 重量部として以外は実施例 11 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 4 に示す

通りだった。

[接着剤4の製造方法]

接着剤4として、(B)を100重量部とした以外は接着剤1と同様の方法で製造し本接着剤(エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体(B)のケン化度が50mol%)を得た。

[0068] 比較例7

下記に記載の製造方法で製造した接着剤5を50重量部、EVOH1を50重量部とした以外は実施例11と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPEに対する接着性を評価したところ、表4に示す通りだった。

[接着剤5の製造方法]

接着剤5として、(A-1)を100重量部とした以外は接着剤1と同様の方法で製造し本接着剤を得た。

[0069] 比較例8

下記に記載の製造方法で製造した接着剤6を50重量部、EVOH1を50重量部とした以外は実施例1と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPEに対する接着性を評価したところ、表4に示す通りだった。

[接着剤6の製造方法]

接着剤6として、グラフト体の加水分解処理を行わなかった以外は接着剤1と同様の方法で製造し本接着剤を得た。

[0070]

[表4]

		比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
接着剤	接着剤 1	0	50	50	50
	接着剤 4				
	接着剤 5				
	接着剤 6				
EVOH	EVOH1	100	50	50	50
	EVOH2				
LDPE に対する 接着強度(N/15mm 幅)		0.5	0.5	0.6	0.3

実施例 1 7

実施例 1 1 に記載の接着剤 1 を 7 5 重量部、メルトマスフローレート 3 g / 1 0 分、密度 9 2 4 k g / m³ の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン 2 0 5、以下 LDPE（MFR 3）という）2 5 重量部をドライブレンドした後、2 0 0 °C に設定したラボプラストミルに前記ドライブレンド物を投入し、混練を開始した。混練開始から 3 分後に混練を終了し、その後混練物を室温まで冷却して接着性樹脂組成物を得た。得られた接着性樹脂組成物を用いて、EVOH および LDPE に対する接着性を評価したところ、表 5 に示す通りだった。

[0071] 実施例 1 8

実施例 1 1 に記載の接着剤 1 を 5 0 重量部、LDPE（MFR 3）5 0 重量部とした以外は実施例 1 7 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、EVOH および LDPE に対する接着性を評価したところ、表 5 に示す通りだった。

[0072] 実施例 1 9

実施例 1 1 に記載の接着剤 1 を 4 0 重量部、LDPE（MFR 3）6 0 重量部とした以外は実施例 1 7 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、EVOH および LDPE に対する接着性を評価したところ、表 5 に示す通りだった。

[0073] 実施例 20

実施例 11 に記載の接着剤 1 を 50 重量部、メルトマスフローレート 8 g / 10 分、密度 919 kg / m³ の高圧法低密度ポリエチレン（東ソー（株）製、商品名ペトロセン 203、以下 LDPE（MFR 8）という）50 重量部とした以外は実施例 17 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、EVOH および LDPE に対する接着性を評価したところ、表 5 に示す通りだった。

[0074] 実施例 21

実施例 15 に記載の接着剤 2 を 50 重量部、LDPE（MFR 3）50 重量部とした以外は実施例 17 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、EVOH および LDPE に対する接着性を評価したところ、表 5 に示す通りだった。

[0075] 実施例 22

実施例 16 に記載の接着剤 3 を 75 重量部、LDPE（MFR 3）25 重量部を以ては実施例 17 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、EVOH および LDPE に対する接着性を評価したところ、表 5 に示す通りだった。

[0076]

[表5]

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
接着剤	75	50	40	50	50	75
接着剤 1						
接着剤 2						
接着剤 3						
ポリオレフィン	25	50	60	50	50	25
LDPE(MFR3)						
LDPE(MFR8)						
EVOH に対する	4	2.5	2	3	7	6
接着強度(N/15mm 幅)						
LDPE に対する	12	12	12	12	3	10
接着強度(N/15mm 幅)						

比較例 9

接着性樹脂組成物としてLDPE（MFR3）とした以外は実施例17と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、EVOHおよびLDPEに対する接着性を評価したところ、表6に示す通りだった。

[0077] 比較例 10

比較例6に記載の接着剤4を50重量部、LDPE（MFR3）50重量

部とした以外は実施例 1 7 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 6 に示す通りだった。

[0078] 比較例 1 1

比較例 7 に記載の接着剤 5 を 5 0 重量部、LDPE (MFR 3) を 5 0 重量部とした以外は実施例 1 7 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 6 に示す通りだった。

[0079] 比較例 1 2

比較例 8 に記載の接着剤 6 を 5 0 重量部、LDPE (MFR 3) を 5 0 重量部とした以外は実施例 1 7 と同様の方法で製造し、得られた接着性樹脂組成物を用いて、LDPE に対する接着性を評価したところ、表 6 に示す通りだった。

[0080] [表6]

		比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
接着剤	接着剤 1	0	50	50	50
	接着剤 4				
	接着剤 5				
	接着剤 6				
ポリオレフィン	LDPE(MFR3)	100	50	50	50
	LDPE(MFR8)				
EVOH に対する 接着強度(N/15mm 幅)		0.5	5	0.5	0.3
LDPE に対する 接着強度(N/15mm 幅)		12	0.5	12	12

なお、2016 年 5 月 19 日に出願された日本特許出願 2016-100425 号、2017 年 3 月 3 日に出願された日本特許出願 2017-040422 及び 2017 年 3 月 6 日に出願された日本特許出願 2017-041726 号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本

発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂（A）、（A）よりもビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が5 mol %以上多い、エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）、並びに（A）が（B）によりグラフトされた変性体を含む樹脂組成物の加水分解物を含む接着剤。
- [請求項2] （A）又は（B）を含む樹脂の分散粒子径が0.01～50 μm であることを特徴とする請求項1に記載の接着剤。
- [請求項3] 熱可塑性樹脂（A）が炭素数2～12の α -オレフィンの単独重合体もしくはこれらの共重合体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の接着剤。
- [請求項4] 熱可塑性樹脂（A）がエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）よりもビニルエステル含量及び／又はアクリル酸エステル含量が5 mol %以上少ないエチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体を少なくとも1種以上含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の接着剤。
- [請求項5] エチレンとビニルエステル及び／又はアクリル酸エステルとの共重合体（B）のビニルエステル含量及び／又はアクリル酸エステル含量が5～35 mol %であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の接着剤。
- [請求項6] 架橋剤（C）を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の接着剤。
- [請求項7] ビニルアルコール含量が0.5～40 mol %、ビニルエステル及び／又はアクリル酸エステル含量が30 mol %以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の接着剤。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の接着剤と下記要件（1）を満たすポリビニルアルコール及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体

を含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。

(1) エチレン含量が55mol%以下

- [請求項9] 請求項1～7のいずれかに記載の接着剤とポリオレフィンを含むことを特徴とする接着性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれかに記載の接着剤又は請求項8～9のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる層及び他の素材からなる少なくとも1つの層を含む積層体。
- [請求項11] 他の素材がエチレン・ビニルアルコール共重合体である請求項10に記載の積層体。
- [請求項12] 他の素材が熱可塑性樹脂(A)である請求項10に記載の積層体。
- [請求項13] エチレン・ビニルアルコール共重合体を含む層、請求項1～7のいずれかに記載の接着剤又は請求項8～9のいずれかに記載の接着性樹脂組成物からなる層、熱可塑性樹脂(A)を含む層が順次積層された積層体。
- [請求項14] 請求項8に記載の接着性樹脂組成物からなる層の両面にポリオレフィンを含む層が積層されていることを特徴とする積層体。
- [請求項15] ポリビニルアルコール及び／又はエチレン・ビニルアルコール共重合体を含む層の両面に請求項9に記載の接着性樹脂組成物を含む層が積層されたことを特徴とする積層体。
- [請求項16] 請求項10～15のいずれかに記載の積層体からなるブロー成形品。
- [請求項17] 請求項10～15のいずれかに記載の積層体からなるシート成形品。
- [請求項18] 請求項10～15のいずれかに記載の積層体からなるフィルム成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J201/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i,
C09J123/08(2006.01)i, C09J131/00(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i,
C09J151/00(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)

C09J201/00, B32B27/00, B32B27/28, C09J123/08, C09J131/00, C09J133/04,
C09J151/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 59-075915 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 April 1984 (28.04.1984), claims (Family: none)	1-18
A	JP 56-103234 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 18 August 1981 (18.08.1981), claims (Family: none)	1-18
A	JP 07-108655 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 25 April 1995 (25.04.1995), claims (Family: none)	1-18

☐ 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

"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
06 June 2017 (06.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09J201/00(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C09J123/08(2006.01)i,
C09J131/00(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i, C09J151/00(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. C09J201/00, B32B27/00, B32B27/28, C09J123/08, C09J131/00, C09J133/04, C09J151/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	JP 59-075915 A (昭和電工株式会社) 1984.04.28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 56-103234 A (東洋曹達工業株式会社) 1981.08.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18

☑ 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

06.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

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)

松原 宜史

4Z

4162

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 請求項の番号
A	JP 07-108655 A (出光石油化学株式会社) 1995. 04. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18