

(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
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/097964 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 123/26 (2006.01) C09J 7/00 (2006.01)
C08F 255/00 (2006.01) C09J 123/02 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01) C09J 151/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083357
- (22) 国際出願日: 2013年12月12日(12.12.2013)
- (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 2012-276102 2012年12月18日(18.12.2012) JP
特願 2012-276103 2012年12月18日(18.12.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 杉山 武史(SUGIYAMA Takeshi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 中山 亮二(NAKAYAMA Ryoji); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.
- (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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR HOT MELT ADHESIVE AND HOT MELT ADHESIVE FILM USING SAME

(54) 発明の名称: ホットメルト接着剤用樹脂組成物およびこれを用いたホットメルト接着フィルム

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a resin composition that is for a hot melt adhesive and that has heat resistance and adhesiveness; and a hot melt adhesive film using same. The modified polyolefin resin composition for a hot melt adhesive is obtained by means of a graft modification, using a monomer having an ethylenic double bond, in a polyolefin resin composition containing a polyolefin resin (A) having a melting point of no greater than 180°C and a polyolefin resin (B) having a melting point of at least 200°C, and the polyolefin resin composition is characterized by the melt flow rate of the pre-modification polyolefin resin (B) at 260°C and 5 kg being 10-50 g/10 minutes.

(57) 要約: 本発明の目的は耐熱性および接着性を有するホットメルト接着剤用樹脂組成物およびこれを用いたホットメルト接着フィルムを提供することにある。融点が180°C以下であるポリオレフィン系樹脂(A)と融点が200°C以上であるポリオレフィン系樹脂(B)を含むポリオレフィン系樹脂組成物にエチレン性二重結合を有する単量体を用いてグラフト変性して得られるホットメルト接着剤用変性ポリオレフィン系樹脂組成物であって、変性前のポリオレフィン系樹脂(B)の260°C、5kgにおけるメルトフローレートが10~50g/10分であることを特徴とする。

WO 2014/097964 A1

明 細 書

発明の名称：

ホットメルト接着剤用樹脂組成物およびこれを用いたホットメルト接着フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、変性ポリオレフィン系樹脂からなるホットメルト接着剤用樹脂組成物および当該樹脂組成物からなるホットメルト接着フィルムに関する。

背景技術

[0002] ホットメルト接着フィルムは、フィルム状の熱可塑性樹脂を主成分とする無溶剤タイプの接着剤で、加熱溶融させて接着面に貼り合わせ、基材同士を加圧密着した後、冷却固化させることで基材同士を接着させる。ホットメルト接着フィルムの熱可塑性樹脂として、成形性、剛性、耐薬品性、電気絶縁性などが優れ、さらに安価であるポリオレフィン系樹脂を変性した変性ポリオレフィン系樹脂が用いられている。

[0003] ホットメルト接着フィルムでは、使用した基材の表面に意匠性を付与する点から塗装することがあり、その場合、塗装した表面を高温で乾燥させる。例えば、アクリル樹脂系塗料を塗布した場合、一般的には150℃程度で塗料を乾燥させる。そのため、その温度において基材同士が剥離しないような剥離強度を有する耐熱性のホットメルト接着フィルムが求められている。しかしながら、十分に満足したホットメルト接着フィルムが出来ていない。

[0004] 例えば、特許文献1には、ポリオレフィン系樹脂にエポキシ基含有ビニル単量体及び芳香族ビニル単量体を、またはさらに（メタ）アクリル酸エステル単量体をグラフトさせた樹脂組成物であって、融点が80～190℃の範囲で2つ以上有しており、100℃を超える融点と100℃以下の融点をそれぞれ少なくとも1つ有することを特徴とする変性ポリオレフィン系樹脂組成物が開示されている。しかしながら、より高い温度における耐熱性については、まだ改善の余地がある。

[0005] 例えば、特許文献2には、高融点ポリオレフィン系樹脂である4-メチルー1-ペンテン系重合体と不飽和カルボン酸変性 α -オレフィン系重合体と不飽和カルボン酸変性エチレン・ α -オレフィン共重合体からなる樹脂組成物を接着剤として使用することが開示されており、このような方法によれば確かに耐熱性の向上は期待できる。しかしながら、このような組成物をホットメルト接着剤として使用する場合、高い耐熱性が仇となり一般的な加熱接着条件では十分な接着性が得られないばかりか、フィルム等へ加工する際には厚みが安定しないなど加工面での不具合が生じることがあった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-126922号公報

特許文献2：特開平11-124479号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、耐熱性および接着性を有するホットメルト接着剤用樹脂組成物およびこれを用いたホットメルト接着フィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上述の現状に鑑み鋭意検討した結果、特定のポリオレフィン系樹脂2種または3種を混合した後、極性基を有する単量体を用いてグラフト変性することで上記課題を解決できることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は、融点が180℃以下であるポリオレフィン系樹脂（A）と融点が200℃以上であるポリオレフィン系樹脂（B）を含むポリオレフィン系樹脂組成物にエチレン性二重結合を有する単量体を用いてグラフト変性して得られるホットメルト接着剤用変性ポリオレフィン系樹脂組成物であって、
変性前のポリオレフィン系樹脂（B）の260℃、5kgにおけるメルトフローレートが10～50g/10分であることを特徴とするホットメルト接

着剤用変性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

- [0010] さらに、融点が130～180℃で融解熱量が30mJ/mgを超えるポリオレフィン系樹脂(C)を含有し、ポリオレフィン系樹脂(A)の融点は100～160℃で融解熱量が30mJ/mg以下であることが好ましい。
- [0011] ポリオレフィン系樹脂(B)の含有量は、ポリオレフィン系樹脂(A)およびポリオレフィン系樹脂(B)中に10～50重量%であることが好ましい。
- [0012] ポリオレフィン系樹脂(A)、(B)及び(C)の含有量は、ポリオレフィン系樹脂(A)50～95重量%、ポリオレフィン系樹脂(B)3～40重量%、及びポリオレフィン系樹脂(C)2～25重量%であることが好ましい。
- [0013] 前記単量体成分は、エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む化合物、および芳香族ビニル化合物を含有することが好ましい。
- [0014] 前記単量体成分は、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、及び(メタ)アクリル酸グリシジルからなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。
- [0015] 前記芳香族ビニル化合物はスチレンであることが好ましい。
- [0016] また、本発明は、前記変性ポリオレフィン系樹脂組成物を用いて得られることを特徴とするホットメルト接着フィルムに関する。
- [0017] 厚みは20～200μmであることが好ましい。
- [0018] さらに、本発明は、前記ホットメルト接着フィルムと、粘着性を有しない熱可塑性樹脂フィルムが積層されたインサート成形用積層ホットメルト接着フィルムに関する。

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、融点が180℃以下であるポリオレフィン系樹脂(A)と融点が200℃以上であるポリオレフィン系樹脂(B)を含むポリオレフィン系樹脂組成物にエチレン性二重結合を有する単量体を用いてグラフト変性しているため、耐熱性および接着性に優れたホットメルト接着剤用ポリオレ

フィン系樹脂組成物およびそれからなるホットメルト接着フィルムを提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の一実施形態について説明すれば以下の通りである。なお、本発明は以下の説明に限定されるものではない。

[0021] <ポリオレフィン系樹脂組成物>

本発明のホットメルト接着剤用変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、融点が 180°C 以下であるポリオレフィン系樹脂(A)と融点が 200°C 以上であるポリオレフィン系樹脂(B)を含むポリオレフィン系樹脂組成物にエチレン性二重結合を有する単量体を用いてグラフト変性して得られるものであって、変性前のポリオレフィン系樹脂(B)の 260°C 、 5 kg におけるメルトフローレート(MFR)は $10\sim 50\text{ g}/10\text{ 分}$ である。

本発明のホットメルト接着剤用変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、好ましい態様において、さらに、融点が $130\sim 180^{\circ}\text{C}$ で融解熱量が $30\text{ mJ}/\text{mg}$ を超えるポリオレフィン系樹脂(C)を含有し、ポリオレフィン系樹脂(A)の融点は $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ で融解熱量は $30\text{ mJ}/\text{mg}$ 以下であることが好ましい。

[0022] ポリオレフィン系樹脂(A)としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリイソブチレン、プロピレンとエチレンおよび／または1-ブテンとのあらゆる比率でのランダム共重合体またはブロック共重合体、エチレンとプロピレンとのあらゆる比率においてジエン成分が50重量%以下であるエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、エチレンまたはプロピレンと50重量%以下のビニル化合物などとのランダム共重合体、ブロック共重合体などが挙げられる。

[0023] 中でもポリプロピレン単独共重合体やオレフィン系エラストマーが好適である。具体的には、ランダムポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ホモポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、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、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン単独重合体、1-ブテン・エチレン共重合体、1-ブテン・プロピレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体等を挙げることができる。原料調達の容易さや変性後の物性から、ポリプロピレン単独重合体、エチレン・プロピレン共重合体が特に好ましい。さらに、これらを任意の比率で混合した樹脂も好適に用いることができる。

[0024] ポリオレフィン系樹脂（A）は、グラフト変性前の230℃、2.16kgにおけるメルトフローレート（MFR）が、5.0～60.0g/10分が好ましく、5.0～30.0g/10分がより好ましい。

[0025] ポリオレフィン系樹脂（A）は、示差走査熱量測定装置（DSC）にて測定された融点が180℃以下であるが、100～180℃が好ましく、110～170℃がより好ましく、130～170℃がさらに好ましい。融点が100℃未満であると、熱により樹脂が容易に軟化するため耐熱性が低下する傾向にある。

[0026] 後述するポリオレフィン系樹脂（C）を配合する場合、ポリオレフィン系樹脂（A）は各種流動性の異なるものが使用可能であるが、フィルム加工性および接着性の観点から、230℃、2.16kgにおけるメルトフローレート（MFR）は、3.0～60.0g/10分が好ましく、4.0～40.0g/10分がより好ましく、5.0～30.0g/10分がさらに好ましい。

[0027] 後述するポリオレフィン系樹脂（C）を配合する場合、ポリオレフィン系樹脂（A）は、示差走査熱量測定装置（DSC）にて測定された融点が100～160℃でかつ融解熱量が30mJ/mg以下であることが好ましい。融点と融解熱量が上記範囲にあることで、接着性と耐熱性の両立が得られやすい。融点は110～155℃がより好ましく、120～150℃がさらに好ましい。融点が100℃未満であると、熱により樹脂が容易に軟化するため

耐熱性が低下する傾向にある。融解熱量は $20 \text{ mJ} / \text{mg}$ 以下がより好ましく、 $15 \text{ mJ} / \text{mg}$ 以下がさらに好ましい。

[0028] 前記、ポリオレフィン系樹脂（A）には、必要に応じて、他の樹脂またはゴムを本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。

[0029] 前記の他の樹脂またはゴムとしては、たとえばプロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン／ブテンー1共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン／ α -オレフィン共重合体；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン／プロピレン／5-エチリデンー2-ノルボルネン共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン／ α -オレフィン／ジエン単量体共重合体；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン共重合体；スチレン／ブタジエンランダム共重合体、スチレン／イソプレンランダム共重合体などのビニル単量体／ジエン単量体ランダム共重合体；スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体などのビニル単量体／ジエン単量体／ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン／ブタジエンランダム共重合体）、水素化（スチレン／イソプレンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン／ブタジエン／スチレンブロック共重合体）、水素化（スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体）などの水素化（ビニル単量体／ジエン単量体／ビニル単量体ブロック共重合体）；アクリロニトリル／ブタジエン／スチレングラフト共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレングラフト共重合体などのビニル単量体／ジエン単量体／ビニル単量体グラフト共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどのビニル重合体；塩化ビニル／アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル／スチレン共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン共重合体などのビニル共重合体などが挙げられる。

[0030] ポリオレフィン系樹脂（A）に対するこれら他の樹脂またはゴムの添加量は

、この樹脂の種類またはゴムの種類により異なり、前述のように本発明の効果を損なわない範囲内にあればよいものであるが、通常、25重量%程度以下であることが好ましい。

[0031] また、ポリオレフィン系樹脂（A）（各種の添加材料を含む場合もある）は粒子状のものであってもペレット状のものであってもよく、その大きさや形はとくに制限されるものではない。

[0032] また、前記の添加材料（ほかの樹脂、およびゴム）を用いる場合は、この添加材料は予めポリオレフィン系樹脂（A）に添加されているものであっても、ポリオレフィン系樹脂（A）を溶融するときに添加されるものであってもよい。

[0033] ポリオレフィン系樹脂（A）は、該ポリオレフィン系樹脂（A）に対しラジカルが発生し易くなる点で、プロピレン単位が過半量であることが好ましい。ここでいう過半量とはポリオレフィン系樹脂に対するプロピレン成分が50重量%以上のことを意味する。

[0034] ポリオレフィン系樹脂（B）としては、例えば4-メチル-1-ペンテンの単独重合体もしくは、4-メチル-1-ペンテンと他の α -オレフィンとの共重合体が挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン等の炭素数2～20の α -オレフィンが挙げられる。

[0035] ポリオレフィン系樹脂（B）は、260℃、5.00kgで測定したメルトフローレートが10～50g/10分であるが、20～40g/10分が好ましく、20～35g/10分がより好ましい。メルトフローレートが10g/10分未満である場合、樹脂の溶融粘度が高いため、単量体との混練が低下しグラフト変性が起こりにくくなる。一方、メルトフローレートが50g/10分を超える場合、加熱により樹脂が流動しやすくなるため、耐熱性が低下する傾向がある。

[0036] ポリオレフィン系樹脂（B）は、示差走査熱量測定装置（DSC）にて測定

された融点が200℃以上であるが、200～260℃が好ましく、200～250℃がより好ましく、200～240℃がさらに好ましい。融点が200℃未満であると耐熱性が低下する恐れがあり、融解温度が260℃を超えると樹脂を溶融するための温度が高くなり加工性が低下する恐れがある。

[0037] 後述するポリオレフィン系樹脂(C)を配合する場合、ポリオレフィン系樹脂(B)は、示差走査熱量測定装置(DSC)にて測定された融点が200℃以上、MFR(260℃、5kg)が10以上であり、i) MFR(260℃、5kg)が50以下、または、ii) ビカット軟化点が150℃以上、の少なくともいずれかを満たすものである。

[0038] 融点は、210℃以上が好ましく、220℃以上がより好ましい。200℃以上であることで、所望の耐熱性が得られやすくなる。融点の上限は、加工性の観点から260℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、240℃以下がさらに好ましい。

MFR(260℃、5kg)は、15以上が好ましく、20以上がより好ましい。10以上であることで、他成分への分散性、加工性およびグラフト変性時の単量体との混練性が向上する。MFR(260℃、5kg)は40以下が好ましく、30以下がより好ましい。ビカット軟化点は155℃以上が好ましく、160℃以上がより好ましい。

なお、上記要件i)、ii)の双方が上記範囲を外れると所望の耐熱性が得られにくくなる傾向にある。

[0039] ポリオレフィン系樹脂(C)としては、上述したポリオレフィン系樹脂(A)と同様の成分が使用できる。これらの中でも、ポリオレフィン系樹脂(A)およびポリオレフィン系樹脂(B)との分散性や耐熱性の観点から、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体が好ましく、さらにはプロピレン単独重合体が好ましい。

[0040] ポリオレフィン系樹脂(C)は各種流動性の異なるものが使用可能であるが、フィルム加工性および耐熱性の観点から、230℃、2.16kgにおけるメルトフローレート(MFR)は、5.0～70.0g/10分が好まし

く、8.0～60.0 g/10分がより好ましく、10.0～50.0 g/10分がさらに好ましい。さらにポリオレフィン系樹脂（A）への分散性の観点からポリオレフィン系樹脂（A）より高いMFRを有することが好ましい。

[0041] ポリオレフィン系樹脂（C）は、示差走査熱量測定装置（DSC）にて測定された融点が130～180℃でかつ融解熱量が30 mJ/mgを超えるものであることが好ましい。融点と融解熱量が上記範囲にあることで、接着性と耐熱性の両立が得られやすい。融点は140～170℃がより好ましく、150～165℃がさらに好ましい。またポリオレフィン系樹脂（C）の融点は、ポリオレフィン系樹脂（A）の融点より高いことが好ましく、10℃以上高いことがより好ましい。このような関係とすることで、接着性と耐熱性を両立し易くなる傾向にある。融解熱量は50 mJ/mg以上がより好ましく、80 mJ/mg以上がさらに好ましい。

[0042] ポリオレフィン系樹脂組成物としてポリオレフィン系樹脂（A）とポリオレフィン系樹脂（B）を必須成分として含有する場合、ポリオレフィン系樹脂（B）の含有量は、前記ポリオレフィン系樹脂（A）およびポリオレフィン系樹脂（B）中に10～50重量%であることが好ましく、10～40重量%であることがより好ましく、10～30重量%であることがさらに好ましい。ポリオレフィン系樹脂（B）の含有量が該範囲であると、それを用いてグラフト変性した変性ポリオレフィン系樹脂組成物は接着性と耐熱性を両立できるため好ましい。

[0043] ポリオレフィン系樹脂組成物としてポリオレフィン系樹脂（A）、（B）及び（C）を必須成分として含有する場合、ポリオレフィン系樹脂組成物中に、ポリオレフィン系樹脂（A）の含有量は50～95重量%、ポリオレフィン系樹脂（B）の含有量は3～40重量%、ポリオレフィン系樹脂（C）の含有量は2～25重量%であることが好ましい。ポリオレフィン系樹脂（A）の含有量が60～92重量%、ポリオレフィン系樹脂（B）の含有量が5～30重量%、ポリオレフィン系樹脂（C）の含有量が3～20重量%であ

ることがより好ましく、ポリオレフィン系樹脂（Ａ）の含有量が６５～８５重量％、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の含有量が１０～２７重量％、ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）の含有量が３～１５重量％であることがさらに好ましい。上記範囲にあることで、それを用いてグラフト変性した変性ポリオレフィン系樹脂組成物は所望の接着性と耐熱性を両立することが可能となる。特にポリオレフィン系樹脂（Ｃ）は上記配合の中で比較的少量添加するだけで、接着性と耐熱性のバランスを取りやすくなる効果があり、ポリオレフィン系樹脂（Ｃ）の添加量は、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）よりも少量であることが好ましい。

[0044] ＜変性ポリオレフィン系樹脂組成物＞

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂（Ａ）及びポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、さらに必要に応じてポリオレフィン系樹脂（Ｃ）を含有するポリオレフィン系樹脂組成物をグラフト変性することで得られる。本発明の変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、上記各ポリオレフィン系樹脂がブレンドされたポリオレフィン系樹脂組成物をグラフト変性、より好ましくは溶融グラフト変性する（共変性）点に特徴があり、共変性することで、耐熱性および接着性に優れた接着フィルムを得ることが出来る。

[0045] ポリオレフィン系樹脂組成物をグラフト変性するためのエチレン性二重結合を有する単量体としては、例えば、エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む化合物、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ビニルエステル化合物、塩化ビニル、オキサゾリン基含有不飽和単量体、カルボキシル基含有不飽和単量体等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。単独で用いる場合は、エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む化合物あるいはカルボキシル基含有不飽和単量体が好ましい。併用する場合は、エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む化合物と芳香族ビニル化合物との組み合わせが好ましい。

- [0046] エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸グリシジル、マレイン酸ジグリシジル、イタコン酸ジグリシジル、アリルコハク酸ジグリシジル、p-スチレンカルボン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、メタアリルグリシジルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテル、p-グリシジルスチレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを挙げることができる。カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。これらの中では、金属材料との層間密着性を得るためには（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸が好ましい。
- [0047] 芳香族ビニル化合物を用いた場合、ポリプロピレンなどの分子鎖切断型ポリオレフィンへのグラフトの際に分子鎖の切断が抑制され、高い分子量を保ったまま、エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む単量体を高い比率で導入することができるので好ましい。
- [0048] 芳香族ビニル化合物を例示するならば、スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレンなどのメチルスチレン；o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、 α -クロロスチレン、 β -クロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレンなどのクロロスチレン；o-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、p-ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレンなどのブロモスチレン；o-フルオロスチレン、m-フルオロスチレン、p-フルオロスチレン、ジフルオロスチレン、トリフルオロスチレンなどのフルオロスチレン；o-ニトロスチレン、m-ニトロスチレン、p-ニトロスチレン、ジニトロスチレン、トリニトロスチレンなどのニトロスチレン；o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、ジヒドロキシスチレン、トリヒドロキシスチレンなどのビニルフェノール；o-ジビニルベン

ゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼンなどのジビニルベンゼン；*o*-ジイソプロペニルベンゼン、*m*-ジイソプロペニルベンゼン、*p*-ジイソプロペニルベンゼンなどのジイソプロペニルベンゼン；などの1種または2種以上が挙げられる。これらのうちスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなどのメチルスチレン、ジビニルベンゼン単量体またはジビニルベンゼン異性体混合物が安価であるという点で好ましい。なかでもスチレンが特に好ましい。

[0049] エチレン性二重結合を有する単量体の使用量は、特に制限されないが、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、0.1～7重量部がより好ましい。

[0050] エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む化合物の使用量は、特に制限されないが、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、0.1～7重量部がより好ましく、0.1～4重量部がさらに好ましい。0.1重量部より少ないと接着性が十分でない場合がある。一方、10重量部より多いと、残留モノマーが多く発生し、物性に悪影響を与える場合がある。

[0051] 芳香族ビニル化合物の使用量は、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して、0.01～10重量部が好ましく、0.1～7重量部がより好ましく、0.1～4重量部がさらに好ましい。使用量が少なすぎるとポリオレフィン系樹脂組成物に対するエチレン性二重結合及びエポキシ基を同一分子内に含む単量体のグラフト率が劣る傾向がある。一方、使用量が10重量部を超えるとエチレン性二重結合及びエポキシ基を同一分子内に含む単量体のグラフト効率が飽和域に達する場合がある。

[0052] 上記ポリオレフィン系樹脂組成物とエチレン性二重結合を有する単量体を、ラジカル重合開始剤の存在下で加熱して反応させることにより、変性ポリオレフィン系樹脂組成物を得ることができる。

[0053] ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを挙げることができる。例示するならば、メチルエチルケトンパーオキサイド、メ

チルアセトアセテートパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド；1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ー3，3，5ートリメチルシクロヘキサン、1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）シクロヘキサン、*n*ーブチルー4，4ービス（*t*ーブチルパーオキシ）バレレート、2，2ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール；パーメタンハイドロパーオキサイド、1，1，3，3ーテトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド；ジクミルパーオキサイド、2，5ージメチルー2，5ージ（*t*ーブチルパーオキシ）ヘキサン、 α ， α' ービス（*t*ーブチルパーオキシー*m*ーイソプロピル）ベンゼン、*t*ーブチルクミルパーオキサイド、ジー*t*ーブチルパーオキサイド、2，5ージメチルー2，5ージ（*t*ーブチルパーオキシ）ヘキシンー3などのジアルキルパーオキサイド；ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；ジ（3ーメチルー3ーメトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ジー2ーメトキシブチルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；*t*ーブチルパーオキシオクテート、*t*ーブチルパーオキシイソブチレート、*t*ーブチルパーオキシラウレート、*t*ーブチルパーオキシー3，5，5ートリメチルヘキサノエート、*t*ーブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2，5ージメチルー2，5ージ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*ーブチルパーオキシアセテート、*t*ーブチルパーオキシベンゾエート、ジー*t*ーブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどの有機過酸化物の1種または2種以上が挙げられる。

[0054] これらのうち、とくに水素引き抜き能が高いものが好ましく、そのようなラジカル重合開始剤としては、たとえば1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ー3，3，5ートリメチルシクロヘキサン、1，1ービス（*t*ーブチルパーオキシ）シクロヘキサン、*n*ーブチルー4，4ービス（*t*ーブチルパーオキシ）バレレート、2，2ービス（*t*ーブチルパーオキシ）ブタンなどのパーオキシケタール；ジクミルパーオキサイド、2，5ージメチルー2，5ー

ジ（ t -ブチルパーオキシ）ヘキサン、 α 、 α' -ビス（ t -ブチルパーオキシ- m -イソプロピル）ベンゼン、 t -ブチルクミルパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ t -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3などのジアルキルパーオキサイド；ベンゾイルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド； t -ブチルパーオキシオクテート、 t -ブチルパーオキシイソブチレート、 t -ブチルパーオキシラウレート、 t -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、 t -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、 t -ブチルパーオキシアセテート、 t -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- t -ブチルパーオキシイソフタレートなどのパーオキシエステルなどの1種または2種以上が挙げられる。

[0055] ラジカル重合開始剤の添加量は、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して、0.01～10重量部が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。0.01重量部未満では変性が十分に進行せず、10重量部を超えると流動性、機械的特性の低下を招くことがある。

[0056] グラフト変性のための重合反応としては、特に制限されないが、溶液重合、含浸重合、熔融重合などを用いることができる。特に、熔融重合が簡便で好ましい。

[0057] 熔融重合は、ポリオレフィン系樹脂組成物、ラジカル重合開始剤、およびエチレン性二重結合を有する単体を、ポリオレフィン系樹脂組成物の熔融下、混練する方法である。

[0058] 熔融混練時の加熱温度は、100～300℃であることが、ポリオレフィン系樹脂組成物が十分に熔融し、かつ熱分解しないという点で好ましい。また熔融混練の時間は、通常30秒間～60分間である。

[0059] 熔融混練の装置としては、押出機、バンバリーミキサー、ミル、ニーダー、加熱ロールなどを使用することができる。生産性の面から単軸あるいは2軸の押出機を用いる方法が好ましい。また、各々の材料を十分に均一に混合するために、熔融混練を複数回繰返してもよい。

[0060] 変性ポリオレフィン系樹脂組成物には必要に応じて、酸化防止剤、金属不活性剤、脱水剤、制酸吸着剤などの安定剤、または架橋剤、連鎖移動剤、核剤、滑剤、可塑剤、充填材、強化材、顔料、染料、難燃剤などの添加剤を本発明の効果を損なわない範囲内で添加してもよい。これらの安定剤および添加剤を用いる場合は、予めポリオレフィン系樹脂組成物に添加されているものであってもよく、ポリオレフィン系樹脂組成物をグラフト変性させる際に添加されるものであってもよく、また変性ポリオレフィン系樹脂組成物を製造したのちに適宜の方法でこの変性ポリオレフィン系樹脂組成物に添加されるものであってもよい。

[0061] 変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂と混合して用いても使用することができる。

[0062] 変性ポリオレフィン系樹脂組成物に混合される熱可塑性樹脂としては、例えばポリプロピレン単独重合体、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリ-1-ブテン、ポリイソブチレンなどのポリ α -オレフィン；プロピレン含有量が75重量%未満のプロピレン/ブテン-1共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン/ α -オレフィン共重合体；プロピレン含有量が75重量%未満のエチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体などのエチレンまたは α -オレフィン/ α -オレフィン/ジエン単量体共重合体；スチレン-イソブチレン-スチレン、スチレン-エチレン・プロピレン-スチレンなどのオレフィン系エラストマー；ポリブタジエン、ポリイソプレンなどのポリジエン共重合体；スチレン/ブタジエンランダム共重合体、スチレン/イソプレンランダム共重合体などのビニル単量体/ジエン単量体ランダム共重合体；スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体、スチレン/イソプレン/スチレンブロック共重合体などのビニル単量体/ジエン単量体/ビニル単量体ブロック共重合体；水素化（スチレン/ブタジエンランダム共重合体）、水素化（スチレン/イソプレンランダム共重合体）などの水素化（ビニル単量体/ジエン単量体ランダム共重合体）；水素化（スチレン/ブタジエン/スチレンブロッ

ク共重合体)、水素化(スチレン/イソプレン/スチレンブロック共重合体)などの水素化(ビニル単量体/ジエン単量体/ビニル単量体ブロック共重合体);アクリロニトリル/ブタジエン/スチレングラフト共重合体、メタクリル酸メチル/ブタジエン/スチレングラフト共重合体などのビニル単量体/ジエン単量体/ビニル単量体グラフト共重合体;ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどのビニル重合体;塩化ビニル/アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル/スチレン共重合体、メタクリル酸メチル/スチレン共重合体などのビニル共重合体などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

[0063] 前記変性ポリオレフィン系樹脂組成物に混合される熱可塑性樹脂の配合量は、接着フィルムとした際の接着性の観点から、変性ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して、0.1~50重量部が好ましく、0.1~30重量部がより好ましい。

[0064] 変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、粘着付与剤を混合して用いても使用することが出来る。粘着付与剤としては、特に限定なく種々のものを用いることができる。粘着付与剤の具体例としては、ロジン系樹脂(ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、マレイン化ロジン、ロジンエステル等)、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂(α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの重合体)、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂(脂肪族系、脂環族系、芳香族系等)、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂(アルキルフェノール、フェノールキシレンホルムアルデヒド、ロジン変性フェノール樹脂等)、キシレン樹脂などが挙げられ、これらは単独あるいは2種以上をあわせて用いることができる。これらのうち、熱安定性の観点から、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂、水添石油樹脂が好ましく、金属への接着性の観点から、ロジン系樹

脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂が特に好ましい。

[0065] 粘着付与剤の配合量としては、特に制限されないが、変性ポリオレフィン系樹脂組成物 100 重量部に対して、5～60 重量部であることが好ましい。

[0066] 変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、260℃、2.16 kg 荷重にて測定したメルトフローレート（MFR）が15～50 g／10分が好ましく、15～40 g／10分がより好ましく、15～30 g／10分がさらに好ましい。メルトフローレートが15 g／10分未満であると、樹脂の流動性が低いため、フィルム状などに加工する際の加工性が低下する傾向にあり、50 g／10分を超えると樹脂の流動性が高いため、接着性や耐熱性が低下する恐れがある。

[0067] 示差走査熱量測定装置（DSC）にて測定された変性ポリオレフィン系樹脂組成物の融点は、100～180℃の範囲に1つ以上と、200～260℃の範囲に1つ以上を有することが好ましい。融点が各範囲で存在する場合、フィルム状などへの加工性と接着性と耐熱性を両立できることから好ましい。融点とは、得られたDSC曲線の吸熱ピークにおけるピークトップの温度である。

[0068] <シートまたはフィルム状成形体>

本発明のホットメルト接着フィルムは、上記変性ポリオレフィン系樹脂組成物を用いて得られる。変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、熱接着性を有するシートまたはフィルム状成形体にすることができ、ホットメルト接着フィルムとして好適に用いることが出来る。ここでいう熱接着性とは、熱で溶けて被着体と接合する性質のことである。本発明のホットメルト接着フィルムは、成形体の厚みとしては3 μm～3 mmが例示でき、好ましくは10 μm～1 mm、さらに好ましくは20 μm～200 μmであり、シートまたはフィルムとして利用することができるものである。

[0069] 熱接着性を有するフィルム状成形体の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば変性ポリオレフィン系樹脂組成物を溶融混練した後に、先端にT型ダイスを有する押出成形機、カレンダー成形機、インフレーション成

形機、ロール成形機、あるいは加熱プレス成形機などを用いてフィルム状成形体に成形加工することが可能である。

[0070] 本発明のインサート成形用積層ホットメルト接着フィルムは、上記ホットメルト接着フィルムと、粘着性を有しない熱可塑性樹脂フィルムが積層されたフィルムである。熱接着性を有するフィルム状成形体は粘着性を有しない他の熱可塑性樹脂フィルムと共に積層してもよい。この時に使用される粘着性を有しない熱可塑性樹脂フィルムは、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂からなるフィルムなどが好適に用いることが出来る。また、これら熱可塑性樹脂フィルムは延伸されてフィルムでも無延伸のフィルムでも好適に用いることが出来る。これら熱可塑性樹脂フィルムの厚みとしては $3\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ が例示でき、好ましくは $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ である。上記積層ホットメルト接着フィルムは、インサート成形用として好適に用いることが出来る。

[0071] 熱接着性を有するフィルム状成形体と他の熱可塑性樹脂フィルムとの積層方法としては、特に限定されるものではないが、例えば変性ポリオレフィン系樹脂組成物を押出機に入れ、押出機先端に設けたT型ダイスからフィルム状に成形した熔融樹脂に対して熱可塑性樹脂フィルムを積層する押出ラミネート法や、熱接着性を有するフィルム状成形体と熱可塑性樹脂フィルムをロール成形機にて熱圧着するドライラミネート法、変性ポリオレフィン系樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂を共に熔融させ、共押出しすることにより積層する方法などが挙げられる。

実施例

[0072] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

[0073] <実施例、比較例において用いた試料>

1) ポリオレフィン系樹脂 (A)

・ P O A 1 : ポリプロピレンエチレンラバー（ダウケミカル社製「V e r s i f y 3 4 0 1 . 0 5」、M F R (2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 k g) = 8 、融点 = 1 4 0 ° C 、融解熱量 = 8 m J / m g)

・ P O A 2 : ポリプロピレンエチレンラバー（ダウケミカル社製「V e r s i f y 3 4 0 1」、M F R (2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 k g) = 8 、融点 = 9 7 ° C)

・ P O A 3 : 変性ポリオレフィン系樹脂（製造例 1 で合成）

・ P O A 4 : ランダムポリプロピレン（住友化学社製 S 1 3 1 、M F R (2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 k g) = 3 、融点 1 3 6 ° C)

2) ポリオレフィン系樹脂 (B)

・ P O B 1 : ポリメチルペンテン（三井化学社製「T P X R T 1 8」、M F R (2 6 0 ° C 、 5 k g) = 2 6 、融点 = 2 3 2 ° C 、ビカット軟化点 = 1 6 8 ° C)

・ P O B 2 : ポリメチルペンテン（三井化学社製「T P X D X 2 3 1」、M F R (2 6 0 ° C 、 5 k g) = 1 0 0 、融点 = 2 3 2 ° C 、ビカット軟化点 = 1 7 8 ° C)

・ P O B 3 : ポリメチルペンテン（三井化学社製「T P X M X 0 0 2」、M F R (2 6 0 ° C 、 5 k g) = 2 1 、融点 = 2 2 4 ° C 、ビカット軟化点 = 1 4 9 ° C)

・ P O B 4 : 変性ポリオレフィン系樹脂（製造例 2 で合成）

・ P O B 5 : ポリメチルペンテン（三井化学社製「T P X D X 3 1 0」、M F R = 1 0 0 、融点 = 2 2 6 ° C 、ビカット軟化点 = 1 4 5 ° C)

3) ポリオレフィン系樹脂 (C)

・ P O C 1 : ホモポリプロピレン（プライムポリマー社製「プライムポリプロ J 1 0 6 G」、M F R (2 3 0 ° C 、 2 . 1 6 k g) = 1 5 、融点 = 1 6 4 ° C 、融解熱量 = 1 0 3 m J / m g)

・ P O C 2 : 変性ポリオレフィン系樹脂（製造例 3 で合成）

4) 変性モノマー

- ・ GMA : (メタ) アクリル酸グリシジル
- ・ St : スチレン

[0074] <ポリオレフィン系樹脂の変性>

(製造例 1)

ポリオレフィン系樹脂 (A) として、100 重量部の POA1 に対して、1, 3-ジ (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (日油社製: パーブチル P、1 分間半減期 175℃) 0.5 重量部をホッパー口よりシリンダー温度 240℃、スクリー回転数 150 rpm に設定した二軸押出機 (神戸製鋼所社製、品名 KTX46; φ46 mm) に供給して溶融混練した後、次いで、シリンダー途中よりスチレン 4 重量部、(メタ) アクリル酸グリシジル 4 重量部を加え溶融混練して変性ポリオレフィン系樹脂 (A) ペレット (POA3) を得た。

[0075] (製造例 2)

ポリオレフィン系樹脂 (B) として、100 重量部の POB1 に対して、1, 3-ジ (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (日油社製: パーブチル P、1 分間半減期 175℃) 0.5 重量部をホッパー口よりシリンダー温度 240℃、スクリー回転数 150 rpm に設定した二軸押出機 (神戸製鋼所社製、品名 KTX46; φ46 mm) に供給して溶融混練した後、次いで、シリンダー途中よりスチレン 4 重量部、(メタ) アクリル酸グリシジル 4 重量部を加え溶融混練して変性ポリオレフィン系樹脂 (B) ペレット (POB4) を得た。

[0076] (製造例 3)

ポリオレフィン系樹脂 (C) として、100 重量部の POC1 に対して、1, 3-ジ (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン (日油社製: パーブチル P、1 分間半減期 175℃) 0.5 重量部をホッパー口よりシリンダー温度 240℃、スクリー回転数 150 rpm に設定した二軸押出機 (神戸製鋼所社製、品名 KTX46; φ46 mm) に供給して溶融混練した後、次いで、シリンダー途中よりスチレン 4 重量部、(メタ) アクリル酸グリシジル

4重量部を加え熔融混練して変性ポリオレフィン系樹脂（C）ペレット（P O C 2）を得た。

[0077] <樹脂、組成物の評価>

（M F R）

M F Rは、J I S K 7 2 1 0（1 9 9 9）記載のA法の規定に準拠し、メルトインデクサーS－O 1（東洋精機製作所社製）を用い、所定温度、一定荷重下でダイから一定時間に押し出される樹脂量から、1 0分間に押し出される量に換算した値である。

[0078]（ビカット軟化点）

ビカット軟化点は、A S T M－D 1 5 2 5に準拠し測定され、加熱浴槽の中にセットされた試験片に断面積1 m m²の針を押し当てた状態で浴槽の温度を上昇させ、試験片への針の侵入深さが1 m mになった時の温度である。

[0079]（示差走査熱量測定（D S C）による融点、融解熱量）

試料を6. 0 m g秤量した。これをアルミニウム製のセルに入れ、S h i m a d z u D S C－5 0（島津製作所社製）にて昇温速度2 0℃／分で2 0℃から3 0 0℃まで昇温した。この時得られたD S C曲線から融点を求めた。融点とは、一般的に得られたD S C曲線の吸熱ピークにおけるピークトップの温度である。融解熱量は、D S C曲線とベースラインとで囲まれた面積から算出される熱量から求めた。

[0080] <ホットメルト接着フィルムの評価>

（接着性）

アルミ箔（幅1 0 0 m m×長さ1 5 0 m m×厚み2 0 0 μ m）に、変性ポリオレフィン系樹脂組成物層とポリアミドフィルムからなるフィルム状成形体（巾8 0 m m×長さ1 2 0 m m×厚み1 0 0 μ m（変性ポリオレフィン系樹脂組成物層の厚み7 5 μ m、ポリアミドフィルムの厚み2 5 μ m））を積層し、1 6 0℃に加熱したラミネーター装置（フジプラ社製 L P D 3 2 1 2）で挟み込み、アルミ箔と変性ポリオレフィン系樹脂組成物層間のエア抜きを行った。次に、該積層体を2 2 0℃、3分間オーブンで加熱し、アルミ箔

とフィルム状成形体を接着させた。接着処理後のサンプルを剥離処理し、下記基準にて評価した。下記基準のうち、○が接着性に優れるものと評価した。

○：接着層が凝集破壊するもの

△：一部接着界面での剥離が見られるもの

×：大半が接着界面で隔離するもの

[0081] (耐熱性 1)

アルミ片 (A 1 0 5 0 幅 2 5 m m × 長さ 1 2 0 m m × 厚み 1 . 0 m m) の端部に、幅 2 5 m m × 長さ 1 2 . 5 m m × 厚み 7 5 μ m の 2 成分系の変性ポリオレフィン系樹脂組成物層とポリアミドフィルムからなるホットメルト接着フィルムを変性ポリオレフィン系樹脂組成物層がアルミ片側にくるよう貼り合せを行い、2 2 0 °C、3 分加熱した。次にホットメルト接着フィルムを貼り付けたアルミ片を射出成形金型に挿入し、ガラス繊維入りポリアミド樹脂をホットメルト接着フィルム部位に射出成形し、アルミ片とポリアミド樹脂が接着した試験片を得た。得られた試験片をオーブンに入れ、1 5 0 °C 4 時間加熱し、アルミ片とポリアミド樹脂間の剥離の有無を確認した。評価は以下のようにした。

○：剥離なし

×：剥離あり

[0082] (耐熱性 2)

3 成分系の変性ポリオレフィン系樹脂組成物層の接着性試験において、接着処理後の積層体を幅 2 5 m m × 長さ 1 2 0 m m に切り出し剥離試験用の試験片とし、該試験片を 2 3 °C、5 0 % R H の恒温室に一晩静置させた。次に A U T O G R A P H (島津製作所社製) を用いて 1 6 0 °C 下にて引張り速度 5 0 m m / 分で T 字剥離試験を行い、剥離強度 (N / 2 5 m m) を評価した。剥離試験時の接着層凝集破壊時の剥離強度を下記基準にてランク分けした。下記基準のうち、A ~ C が耐熱性に優れるものと評価した。

A : 0 . 4 5 N 以上

B : 0.4 以上 0.45 N 未満

C : 0.35 以上 0.4 N 未満

D : 0.3 以上 0.35 N 未満

E : 0.3 N 未満

[0083] <2成分系のホットメルト接着フィルムの製造例>

(実施例1)

表1に示す通り、ポリオレフィン系樹脂(A)としてPOA1を90重量%、ポリオレフィン系樹脂(B)としてPOB1を10重量%含有するポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対して、1,3-ジ(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン(日油社製:パーブチルP、1分間半減期175℃)0.5重量部をホッパー口よりシリンダー温度240℃、スクリュウ回転数150rpmに設定した二軸押出機(神戸製鋼所社製、品名KTX46;φ46mm)に供給して溶融混練した後、次いで、シリンダー途中よりスチレン4重量部、(メタ)アクリル酸グリシジル4重量部を加え溶融混練して変性ポリオレフィン系樹脂ペレットを得た。得られた変性樹脂の融点を測定し、表1に示した。

[0084] 次に、得られた樹脂ペレットを、押出ラミネーター装置に付随する単軸押出機に投入し、ダイス先端に取り付けたT型ダイスより、幅約600mm、厚み50μmの表面粘着性を有する接着フィルムを押出した。押出した接着フィルムと幅600mm×厚み25μmのポリアミドフィルム(三菱樹脂社製無延伸ナイロンフィルム、ダイアミロンCZ)とを押出ラミネート法により積層し、フィルム状成形体を得た。

得られた接着フィルムの耐熱性評価及び接着性評価を行い、その結果を表1に示した。

[0085] (実施例2~3、比較例1~3、5)

表1に示す成分および配合を用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。得られた変性樹脂の融点、接着フィルムの耐熱性評価及び接着性評価の結果を表1に示した。

[0086] (比較例 4)

ポリオレフィン系樹脂 (A) として P O A 3 のペレット 7 0 重量%に、ポリオレフィン系樹脂 (B) として P O B 3 を 3 0 重量%の比率で混合して変性ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。次に、得られた樹脂ペレットを、押出ラミネーター装置に付随する単軸押出機に投入し、ダイス先端に取り付けた T 型ダイスより、幅約 6 0 0 m m、厚み 5 0 μ m の表面粘着性を有する接着フィルムを押出した。押出した接着フィルムと幅 6 0 0 m m $\times$ 厚み 2 5 μ m のポリアミドフィルム (三菱樹脂社製無延伸ナイロンフィルム、ダイアミロン C Z) とを押出ラミネート法により積層し、フィルム状成形体を得た。得られた接着フィルムの耐熱性評価及び接着性評価を行い、その結果を表 1 に示した。

[0087] (比較例 6 ~ 7)

表 1 に示す成分および配合を用いたこと以外は、比較例 4 と同様に行った。得られた変性樹脂の融点、接着フィルムの耐熱性評価及び接着性評価の結果を表 1 に示した。

[0088]

[表1]

実施例番号	比較例	実施例			比較例						
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
配合	ポリオレフィン系樹脂(A)	90	80	70	90	80	70				
	POA2								50		
	POA3							70		90	70
	POA4								50		
配合	ポリオレフィン系樹脂(B)	10	20	30							
	POB2				10	20	30				
	POB3							30			
	POB4									10	30
評価	(B)成分のMFR(260℃、g/10分)	26	26	26	100	100	100	21	—	26	26
	樹脂組成物の融点(℃)	143/227	143/227	143/227	143/224	143/224	143/224	143/224	97/136	143*/227*	143*/227*
	接着性	○	○	○	x	x	x	x	x	△	△
	耐熱性	○	○	○	x	x	x	x	x	x	x

* 比較例6、7の融点は、変性ポリオレフィン系樹脂(A)、(B)それぞれの融点(POA3/POB4)を示す。

[0089] 耐熱性について、実施例1～3は、融点が180℃以下のポリオレフィン系

樹脂（Ａ）と、融点が２００℃以上で、ＭＦＲが１０～５０ｇ／１０分のポリオレフィン系樹脂（Ｂ）とをブレンドした後にグラフト変性（共変性）して得られた変性ポリオレフィン系樹脂組成物からなるホットメルト接着フィルムを用いた例であり、試験片を加熱して耐熱性を評価したが剥離は起こらなかった。これに対して、比較例１～３の結果から、実施例１～３と同様に、ポリオレフィン系樹脂（Ａ）とポリオレフィン系樹脂（Ｂ）とを共変性した場合でも、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のＭＦＲが５０ｇ／１０分を超えると、耐熱性に劣ることが分かる。比較例５の結果から、ポリオレフィン系樹脂（Ａ）のみを用いた場合、耐熱性に劣ることが分かる。また、比較例４の結果から、予めポリオレフィン系樹脂（Ａ）を変性し、これをポリオレフィン系樹脂（Ｂ）とブレンドした場合、耐熱性に劣ることが分かる。比較例６～７の結果から、予めポリオレフィン系樹脂（Ａ）、（Ｂ）をそれぞれ変性した樹脂同士をブレンドした場合、耐熱性に劣ることが分かる。

接着性については、実施例１～３は、接着層が凝集破壊したのに対し、比較例１～７では、一部あるいは大半が接着界面で剥離した。

[0090] 上記の結果から、２成分系において、耐熱性および接着性に優れたホットメルト接着フィルムを得るには、融点が１８０℃以下のポリオレフィン系樹脂（Ａ）と融点が２００℃以上のポリオレフィン系樹脂（Ｂ）をブレンドした後にグラフト変性すること、及びポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のＭＦＲが１０～５０ｇ／１０分の範囲にあることが必要であるといえる。実施例１～３の組成物では、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）の配合量が少ないにもかかわらず、グラフト変性した変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、マトリックスのポリプロピレン樹脂の融点よりも高い優れた耐熱性を示した。優れた耐熱性を有しているのは、ポリオレフィン系樹脂（Ａ）および（Ｂ）を共変性する際に、ポリオレフィン系樹脂（Ａ）と（Ｂ）の主鎖同士が変性モノマーによって一部結合した構造が形成されていることによるものと推測される。

[0091] ＜３成分系のホットメルト接着フィルムの製造例＞

（実施例４～８、比較例８～９、１１、１５）

表 2 に示す成分および配合を用いたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。
得られたホットメルト接着フィルムの耐熱性評価及び接着性評価の結果を表
2 に示した。

[0092] (比較例 10、12～14)

表 2 に示す成分および配合を用いたこと以外は、比較例 4 と同様に行った。
得られたホットメルト接着フィルムの耐熱性評価及び接着性評価の結果を表
2 に示した。

[0093]

[表2]

実施例番号	実施例	比較例									
		4	5	6	7	8	8	9	10	11	12
配合	ポリオレフィン系樹脂(A)	POA1	POA2	POA3	POA4	POA5	POA6	POA7	POA8	POA9	POA10
	ポリオレフィン系樹脂(B)	POB1	POB2	POB3	POB4	POB5	POB6	POB7	POB8	POB9	POB10
	ポリオレフィン系樹脂(C)	POC1	POC2	POC3	POC4	POC5	POC6	POC7	POC8	POC9	POC10
	(B)成分のMFR(260℃、g/10分)	26	26	26	26	21	21	100	26	—	26
	接着性	O	O	O	O	O	O	O	△	O	O
評価	耐熱性	C	A	A	A	B	B	D	B	E	E
	備考								ムラ		ムラ

* 接着性評価試験において、接着性および剥離性にムラがあったことを示す。

[0094] 耐熱性について、実施例4～8は、融点が100～160℃で、融解熱量が30mJ/mg以下のポリオレフィン系樹脂(A)と、融点が200℃以上で、MFRが10～50g/10分のポリオレフィン系樹脂(B)と、融点が130～180℃で、融解熱量が30mJ/mgを超えるポリオレフィン系樹脂(C)とをブレンドした後にグラフト変性(共変性)して得られた変性ポリオレフィン系樹脂組成物からなるホットメルト接着フィルムを用いた例であり、いずれも優れた耐熱性を示した。これに対して、比較例9の結果から、実施例4～8と同様に、ポリオレフィン系樹脂(A)、(B)、(C)を共変性した場合でも、ポリオレフィン系樹脂(B)のMFRが50g/10分を超えると、耐熱性に劣ることが分かる。また、比較例8、11の結果から、ポリオレフィン系樹脂(A)のみを用いた場合や、ポリオレフィン系樹脂(A)と(C)のみを用いて共変性した場合、耐熱性に劣ることが分かる。比較例10の結果から、予めポリオレフィン系樹脂(A)を変性し、これをポリオレフィン系樹脂(B)、(C)とブレンドした場合は、耐熱性に劣ることが分かる。比較例12～14の結果から、予めポリオレフィン系樹脂(A)、(B)、(C)をそれぞれ変性した樹脂同士をブレンドした場合、各変性ポリオレフィン系樹脂の含有量によって耐熱性評価にばらつきがあり、変性ポリオレフィン系樹脂(B)の含有量が多いほど、耐熱性が向上する傾向にあった。なお、比較例15の結果から、実施例4～8と同様に、ポリオレフィン系樹脂(A)、(B)、(C)を共変性する場合において、ポリオレフィン系樹脂(B)のMFRが50g/10分を超えるものを使用したとしても、ポリオレフィン系樹脂(B)のビカット軟化点が150℃以上のときは、耐熱性に優れることが分かる。

接着性については、大部分の実施例、比較例で優れた結果を示したが、変性ポリオレフィン系樹脂(A)を用いた比較例10、13、14については、接着性および剥離性にムラがあり、実用性に劣ることが示された。

[0095] 上記の結果から、3成分系において、耐熱性および接着性に優れたホットメルト接着フィルムを得るには、(i)融点が100～160℃で、融解熱量

が $30 \text{ mJ} / \text{mg}$ 以下のポリオレフィン系樹脂 (A)、融点が 200°C を超えるポリオレフィン系樹脂 (B)、及び、融点が $130 \sim 180^\circ\text{C}$ で、融解熱量が $30 \text{ mJ} / \text{mg}$ を超えるポリオレフィン系樹脂 (C) をブレンドした後にグラフト変性すること、及び (i i) ポリオレフィン系樹脂 (B) の MFR が $10 \sim 50 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の範囲にあるか、又は (i i i) ポリオレフィン系樹脂 (B) のピカット軟化点が 150°C 以上であること、が必要であるといえる。実施例 4 ～ 8 の組成物では、ポリオレフィン系樹脂 (B) の配合量が少ないにもかかわらず、グラフト変性した変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、マトリックスのポリプロピレン樹脂の融点よりも高い優れた耐熱性を示した。優れた耐熱性を有しているのは、ポリオレフィン系樹脂 (A)、(B) および (C) を共変性する際に、ポリオレフィン系樹脂 (A) および (C) と、ポリオレフィン樹脂 (B) の主鎖同士が変性モノマーによって一部結合した構造が形成されていることによるものと推測される。

請求の範囲

- [請求項1] 融点が180℃以下であるポリオレフィン系樹脂（A）と融点が200℃以上であるポリオレフィン系樹脂（B）を含むポリオレフィン系樹脂組成物にエチレン性二重結合を有する単量体を用いてグラフト変性して得られるホットメルト接着剤用変性ポリオレフィン系樹脂組成物であって、
変性前のポリオレフィン系樹脂（B）の260℃、5kgにおけるメルトフローレートが10～50g／10分であることを特徴とする、
ホットメルト接着剤用変性ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [請求項2] さらに、融点が130～180℃で融解熱量が30mJ／mgを超えるポリオレフィン系樹脂（C）を含有し、ポリオレフィン系樹脂（A）の融点が100～160℃で融解熱量が30mJ／mg以下である、請求項1に記載の変性ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [請求項3] ポリオレフィン系樹脂（B）の含有量が、ポリオレフィン系樹脂（A）およびポリオレフィン系樹脂（B）中に10～50重量%である、請求項1または2に記載の変性ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [請求項4] ポリオレフィン系樹脂（A）、（B）及び（C）の含有量が、ポリオレフィン系樹脂（A）50～95重量%、ポリオレフィン系樹脂（B）3～40重量%、及びポリオレフィン系樹脂（C）2～25重量%である、請求項2に記載の変性ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [請求項5] 前記単量体成分が、エチレン性二重結合およびエポキシ基を同一分子内に含む化合物、および芳香族ビニル化合物を含有する、請求項1～4の何れか一項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [請求項6] 前記単量体成分が、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、及び（メタ）アクリル酸グリシジルからなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項1～5の何れか一項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂組成物。
- [請求項7] 前記芳香族ビニル化合物がスチレンである、請求項5または6に記載

の変性ポリオレフィン系樹脂組成物。

- [請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂組成物を用いて得られるホットメルト接着フィルム。
- [請求項9] 厚みが20～200 μm である、請求項8に記載のホットメルト接着フィルム。
- [請求項10] 請求項8または9に記載のホットメルト接着フィルムと、粘着性を有しない熱可塑性樹脂フィルムが積層されたインサート成形用積層ホットメルト接着フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J123/26(2006.01)i, C08F255/00(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J123/02(2006.01)i, C09J151/06(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)

C09J123/26, C08F255/00, C08L51/06, C09J7/00, C09J123/02, C09J151/06

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2009-24136 A (Kaneka Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims; paragraphs [0025] to [0027]; examples 2, 3 (Family: none)	1-10
Y	JP 2009-126920 A (Kaneka Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims; paragraphs [0019] to [0021]; examples 2, 3 (Family: none)	1-10
Y	JP 2009-126922 A (Kaneka Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims; paragraphs [0020] to [0022]; examples 2, 3 (Family: none)	1-10

☒ 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
10 March, 2014 (10.03.14)

Date of mailing of the international search report
18 March, 2014 (18.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083357

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/027524 A1 (Kaneka Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims; paragraphs [0008], [0009]; examples 1, 4, 8, 9 & US 2012/0202057 A1 & EP 2474586 A1 & CN 102482545 A & KR 10-2012-0061796 A	1-10
Y	JP 2012-97233 A (Kaneka Corp.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims; paragraphs [0030] to [0032]; examples 1 to 6 (Family: none)	1-10
Y	JP 01-009255 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 12 January 1989 (12.01.1989), claims; page 2, lower right column to page 3, lower left column (Family: none)	1-10
Y	WO 2006/120983 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 November 2006 (16.11.2006), claims 2, 3; paragraph [0021] & JP 4786657 B & CN 101175637 A & KR 10-2008-0012356 A & TWB 00I294351	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J123/26(2006.01)i, C08F255/00(2006.01)i, C08L51/06(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i,
C09J123/02(2006.01)i, C09J151/06(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（I P C））

Int.Cl. C09J123/26, C08F255/00, C08L51/06, C09J7/00, C09J123/02, C09J151/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2009-24136 A（株式会社カネカ）2009.02.05 特許請求の範囲、段落 2 5 ～ 2 7、実施例 2、3 （ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2009-126920 A（株式会社カネカ）2009.06.11 特許請求の範囲、段落 1 9 - 2 1、実施例 2、3 （ファミリーなし）	1-10

☒ 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
「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

1 0 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

桜田 政美

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

3 7 7 1

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
Y	JP 2009-126922 A (株式会社カネカ) 2009.06.11 特許請求の範囲、段落 20-22、実施例 2、3 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2011/027524 A1 (株式会社カネカ) 2011.03.10 特許請求の範囲、段落 8、9、実施例 1、4、8、9 & US 2012/0202057 A1 & EP 2474586 A1 & CN 102482545 A & KR 10-2012-0061796 A	1-10
Y	JP 2012-97233 A (株式会社カネカ) 2012.05.24 特許請求の範囲、段落 30-32、実施例 1-6 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 01-009255 A (三井石油化学工業株式会社) 1989.01.12 特許請求の範囲、第 2 頁右下欄-第 3 頁左下欄 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2006/120983 A1 (三井化学株式会社) 2006.11.16 請求項 2、3、段落 21 & JP 4786657 B & CN 101175637 A & KR 10-2008-0012356 A & TWB 00I294351	1-10