

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3721265号
(P3721265)

(45) 発行日 平成17年11月30日(2005.11.30)

(24) 登録日 平成17年9月16日(2005.9.16)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 L 23/20

C O 8 L 23/20

B 3 2 B 27/28

B 3 2 B 27/28 1 O 2

C O 9 J 123/20

C O 9 J 123/20

// (C O 8 L 23/20

C O 8 L 23/20

C O 8 L 23:26)

C O 8 L 23:26

請求項の数 19 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-219989

(22) 出願日 平成10年8月4日(1998.8.4)

(65) 公開番号 特開平11-124479

(43) 公開日 平成11年5月11日(1999.5.11)

審査請求日 平成15年8月14日(2003.8.14)

(31) 優先権主張番号 特願平9-215349

(32) 優先日 平成9年8月8日(1997.8.8)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005887

三井化学株式会社

東京都港区東新橋一丁目5番2号

(74) 代理人 100075524

弁理士 中嶋 重光

(74) 代理人 100070493

弁理士 山口 和

(72) 発明者 乗富 勝美

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72) 発明者 高田 敏正

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

審査官 三谷 祥子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物及びこれを用いた積層体並びに接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

[A] 4-メチル-1-ペンテン系重合体(A) 25~95重量%と、

[B] -オレフィンがプロピレン、ブテン-1及び4-メチル-1-ペンテンからなる群より選ばれた不飽和カルボン酸変性-オレフィン系重合体(B-1)と、不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2)との混合物からなる変性ポリオレフィン系樹脂(B) 5~75重量%

とからなる4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物。

【請求項2】

前記変性ポリオレフィン系樹脂(B)の変性量が0.01~10重量%である請求項1に記載の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物。 10

【請求項3】

前記不飽和カルボン酸変性-オレフィン系重合体(B-1)の組成物中の濃度が0.1~20重量%であり、前記不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2)の組成物中の濃度が4~65重量%である請求項1に記載の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物。

【請求項4】

[A] 4-メチル-1-ペンテン系重合体(A) 25~90重量%と、

[B1] -オレフィンがプロピレン、ブテン-1及び4-メチル-1-ペンテンからなる群より選ばれた不飽和カルボン酸変性-オレフィン系重合体(B-1) 0.1~20重 20

量%と、

〔B2〕不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2) 4 ~ 60重量%と

、

〔C〕ブテン - 1系重合体(C) 5 ~ 50重量%

とからなる4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項5】

前記不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)の変性量が0.01 ~ 10重量%である請求項1、3又は4のいずれかに記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項6】

10

〔A〕少なくとも一部が不飽和カルボン酸で変性された4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体(A')であって、変性量が0.1 ~ 5重量%かつメルトフローレートが5 ~ 500 g / 10分のもの26 ~ 96重量%と、

〔B〕不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2) 4 ~ 74重量%

とからなる4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項7】

〔A〕少なくとも一部が不飽和カルボン酸で変性された4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体(A')であって、変性量が0.1 ~ 5重量%かつメルトフローレートが5 ~ 500 g / 10分のもの26 ~ 91重量%と、

〔B〕不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2) 4 ~ 60重量%と

20

、

〔C〕ブテン - 1系重合体(C) 5 ~ 50重量%

とからなる4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項8】

前記不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)の変性量が0.01 ~ 10重量%である請求項1、3、4、6又は7のいずれかに記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項9】

前記4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体(A)が、ポリ4 - メチル - 1 - ペンテンの単体重合体又は4 - メチル - 1 - ペンテン構成単位を85モル%以上含む共重合体である請求項1又は4に記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

30

【請求項10】

前記4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体(A')が、ポリ4 - メチル - 1 - ペンテンの単体重合体又は4 - メチル - 1 - ペンテン構成単位を85モル%以上含む共重合体の変性物である請求項6又は7に記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項11】

前記不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)が、不飽和カルボン酸変性4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体である請求項1、3 ~ 5のいずれかに記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項12】

40

前記不飽和カルボン酸変性4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体が、ポリ4 - メチル - 1 - ペンテンの単体重合体又は4 - メチル - 1 - ペンテン構成単位を85モル%以上含む共重合体である請求項11に記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物。

【請求項13】

極性基含有樹脂層と、該樹脂層上に積層された請求項1 ~ 12のいずれかに記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物層とからなる積層体。

【請求項14】

4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層と、極性基含有樹脂層と、両層の間に介在する請求項1 ~ 12のいずれかに記載の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物層とからなる積層体。

50

【請求項 15】

前記極性基含有樹脂が、OH基又はNH基を含有する樹脂である請求項13又は14に記載の積層体。

【請求項 16】

前記OH基含有樹脂がエチレン・ビニルアルコール共重合体である請求項15に記載の積層体。

【請求項 17】

前記NH基含有樹脂がポリアミドである請求項15に記載の積層体。

【請求項 18】

請求項1～12のいずれかに記載の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物からなる接着剤。 10

【請求項 19】

4-メチル-1-ペンテン系重合体と極性基含有樹脂との接着に用いる請求項18に記載の接着剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物に関する。さらに、4-メチル-1-ペンテン系重合体層と極性基含有樹脂層とに優れた接着性を示す4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物およびそれを用いた積層体に関する。 20

【0002】**【従来の技術】**

従来、4-メチル-1-ペンテン系重合体は、その耐熱性、耐薬品性、離型性、透明性等を生かして、離型性フィルム、プリント配線離型用材料、種々の容器などに用いられている。しかしながら機械的強度、ガス遮断性、高温での機械強度などを必要とする用途においては、なお改良が望まれていた。

【0003】

このような性質を付与するための試みの1つが、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアミドなどの極性基含有樹脂と4-メチル-1-ペンテン系重合体とを積層することである。エチレン・ビニルアルコール共重合体やポリアミドなどはガスバリアー性に優れており、これらを積層することにより、ガスバリアー性の向上が望まれる。また、ポリアミド、特に二軸延伸ポリアミドは、剛性、強靱性、耐衝撃性等にも優れており、これを積層することにより、それらの特性の向上も期待される。 30

【0004】

しかしながら、単に4-メチル-1-ペンテン系重合体層と極性基含有樹脂とを単に積層しただけでは両者は接着しないため、全く実用には耐え得ない。両者を接着しようとする試みは従来から行われており、例えば特開平2-107438号公報には、これらの積層体の中間層として、エチレン・オレフィンランダム共重合体、粘着付与剤、変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物が例示されている。 40

【0005】

また、特開平2-107438号公報には、ポリオレフィン層とナイロン層を接着するために、少なくとも一方の層に、変性ポリオレフィンと共にポリブテン-1及び/又は4-メチル-1-ペンテン系重合体をブレンドすることが記載されている。しかし、これらの従来技術では、達成される接着強度のレベルが低く、接着構造物の耐熱性も低い点で未だ十分満足しうるものではなかった。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

上記の課題を解決するため、本発明の目的は、極性基含有樹脂層に強固に接着し、しかも耐熱性に優れる接着性組成物、特に4-メチル-1-ペンテン系重合体層と極性基含有樹脂層との両者に優れた接着性を示す接着性組成物、およびそれを用いた層間接着性に優れ 50

る積層体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る第1の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物は、

[A] 4-メチル-1-ペンテン系重合体(A) 25~95重量%と、

[B] -オレフィンがプロピレン、ブテン-1及び4-メチル-1-ペンテンからなる群より選ばれた不飽和カルボン酸変性-オレフィン系重合体(B-1)と、不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2)との混合物からなる変性ポリオレフィン系樹脂(B) 5~75重量%

とからなっている。

10

【0008】

また、本発明に係る第2の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物は、

[A] 4-メチル-1-ペンテン系重合体(A) 25~90重量%と、

[B1] -オレフィンがプロピレン、ブテン-1及び4-メチル-1-ペンテンからなる群より選ばれた不飽和カルボン酸変性-オレフィン系重合体(B-1) 0.1~20重量%と、

[B2] 不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2) 4~60重量%と、

、

[C] ブテン-1系重合体(C) 5~50重量%

とからなっている。

20

【0009】

また、本発明に係る第3の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物は、

[A] 少なくとも一部が不飽和カルボン酸で変性された4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')であって、変性量が0.1~5重量%かつメルトフローレートが5~500 g/10分のもの26~96重量%と、

[B] 不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2) 4~74重量%とからなっている。

【0010】

さらに、本発明に係る第4の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物は、

[A] 少なくとも一部が不飽和カルボン酸で変性された4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')であって、変性量が0.1~5重量%かつメルトフローレートが5~500 g/10分のもの26~91重量%と、

[B] 不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2) 4~60重量%と、

、

[C] ブテン-1系重合体(C) 5~50重量%

とからなっている。

30

【0011】

本発明では、極性基含有樹脂層と、該樹脂層上に積層された前記の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物層とからなる積層体が提供される。

【0012】

40

また、本発明では、4-メチル-1-ペンテン系重合体層と、極性基含有樹脂層と、両層の間に介在する前記の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物層とからなる積層体が提供される。

【0013】

さらに、本発明によれば、前記の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物を用いた接着剤が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物は、(A) 4-メチル-1-ペンテン系重合体と、(B) 変性ポリオレフィン系樹脂として、-オレフィンがプロピレン、ブ

50

テン - 1 及び 4 - メチル - 1 - ペンテンからなる群より選ばれた不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体と、不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体との混合物を用いる。

以下に本発明の 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物の各成分について詳細に説明する。

【0015】

(A) 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体

本発明において使用される 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体は、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 - オレフィン、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 - オクタデセンなどの炭素数 2 ~ 20 の - オレフィンとの共重合体で、通常、4 - メチル - 1 - ペンテン構成単位を 85 モル% 以上、好ましくは 90 モル% 以上含む 4 - メチル - 1 - ペンテンを主体とした共重合体である。4 - メチル - 1 - ペンテン構成単位の量がこの範囲にあるとき、得られる組成物は耐熱性および接着強度に優れている。

10

【0016】

本発明に用いる 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体 (A) のメルトフローレート (MFR) は、ASTM D1238 に準じ、温度 260 、荷重 5 kg の条件で測定した値が、1 ~ 400 g / 10 分の範囲にあることが好ましく、10 ~ 300 g / 10 分の範囲にあることがさらに好ましい。

20

【0017】

(B) 変性ポリオレフィン系樹脂

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、 - オレフィンがプロピレン、ブテン - 1 及び 4 - メチル - 1 - ペンテンからなる群より選ばれた不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体 (B-1) と、不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体 (B-2) との混合物からなる。以下、各成分について詳述する。

【0018】

(B-1) 不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体

本発明に用いる不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系共重合体は、 - オレフィンがプロピレン、ブテン - 1 及び 4 - メチル - 1 - ペンテンからなる群より選ばれるものからなる。すなわち変性処理前のベースポリマーである - オレフィン系重合体は、モノマーとしてプロピレン、ブテン - 1、4 - メチル - 1 - ペンテンから選ばれる - オレフィンが用いられ、該 - オレフィンの - オレフィン系重合体中における割合は 80 重量% 以上である。この範囲内であれば、上記 - オレフィンは混合して用いられても差し支えない。

30

【0019】

また 20 重量% 以内であれば、上記以外の、炭素数 2 ~ 20 の他の - オレフィンを共重合したものでもよい。他のオレフィンとして、例えばエチレン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン等が挙げられる。

40

【0020】

該 - オレフィン系重合体の具体例としては、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ(4 - メチル - 1 - ペンテン) 等のホモポリマー、プロピレン・エチレン共重合体 (ランダム共重合体、ブロック共重合体)、ブテン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体、ブテン・プロピレン共重合体、4 - メチル - 1 - ペンテンと炭素数 2 ~ 20 の他の - オレフィンとの共重合体を挙げることができる。これらの内では、ポリプロピレン、4 - メチル - 1 - ペンテン単独重合体あるいは 4 - メチル - 1 - ペンテンと他の - オレフィンとの共重合体が好ましく、特に 4 - メチル - 1 - ペンテン単独重合体あるいは 4 - メチル - 1 - ペンテンと他の - オレフィンとの共重合体が耐熱性、経済性、接着性の点から好適である。

50

【0021】

該 - オレフィン系重合体が4 - メチル - 1 - ペンテンと他の - オレフィンとの共重合体の場合、好ましい共重合成分としては、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセンであり、4 - メチル - 1 - ペンテン構成単位を85モル%以上、さらには90モル%以上含有する共重合体が好ましい。また、該 - オレフィン系重合体として、本発明の(A)成分に用いられる4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体と同じ性状のものを用いてもよい。

【0022】

このベースポリマーに不飽和カルボン酸変性を行うには、一般に、不飽和カルボン酸をグラフト反応させることによって行うことが出来る。本発明においてグラフトする不飽和カルボン酸には、不飽和カルボン酸又はその誘導体が用いられ、例えばマレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸(エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸の登録商標)、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、または、その誘導体、例えば上記不飽和カルボン酸の酸無水物、イミド、アミド、エステル等を挙げることが出来る。

【0023】

該誘導体として、具体的には、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、グリシジルマレート等を例示することができる。

これらの中では、不飽和カルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特に、マレイン酸、ナジック酸、それらの酸無水物がとりわけ好適である。

【0024】

この様な不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれるものをグラフトモノマーとして、前記 - オレフィン系重合体にグラフト共重合させて変性物を製造するには、従来公知の方法を用いることが出来る。例えば、 - オレフィン系重合体として4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体を用いる場合、該4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体を溶融させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる溶融変性法、あるいは4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体を溶媒に溶解させグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる溶液変性法等を用いることが出来る。

【0025】

ベースポリマーに前記変性用モノマーを効率よくグラフトさせて本発明の変性 - オレフィン系重合体(B-1)を得るには、ラジカル開始剤の存在下に反応を行うことが好ましい。この場合グラフト反応は通常60～350の温度で行われる。ラジカル開始剤の使用割合は、ベースポリマー100重量部に対して通常0.001～2重量部の範囲である。

【0026】

ラジカル開始剤としては、ジクミルパーオキシド、ジ - tert - ブチルパーオキシド、2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ(tert - ブチルパーオキシ)ヘキシン - 3,2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ(tert - ブチルパーオキシ)ヘキサン、1,4 - ビス(tert - ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン等の有機パーオキシドが好ましい。

【0027】

本発明の変性 - オレフィン系重合体(B-1)は、その変性量が、グラフトモノマー重量として0.01～10重量%、さらには0.1～5重量%、特に1～5重量%の範囲で変性されることが好ましい。グラフト変性量が前記範囲内であると、積層体とした際、極性基含有樹脂層との層間接着性が良好となる。

【0028】

本発明の不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)は、通常、その平均分子量の指標である極限粘度、即ちデカリン溶媒中135での極限粘度が、0.1～10dl/g、特に、0.2～5dl/gであることが好ましい。

【0029】

また、本発明の不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)は、通常、DSCで測定した融点が100以上、好ましくは120以上、より好ましくは150以上で

10

20

30

40

50

ある。

【0030】

本発明では、(B-1)が不飽和カルボン酸変性4-メチル-1-ペンテン系重合体である場合には、(A)と(B-1)を使用するのに代えて、少なくとも一部が変性された不飽和カルボン酸変性4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')を使用することもできる。この場合、4-メチル-1-ペンテン系重合体には、前記(A)と同様なものが挙げられるが、その中では、4-メチル-1-ペンテンの単独重合体又は4-メチル-1-ペンテンと他の-オレフィンとの共重合体が好ましい。

【0031】

該4-メチル-1-ペンテン系重合体が、4-メチル-1-ペンテンと他の-オレフィンとの共重合体の場合、好ましい共重合成分としては、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンであり、4-メチル-1-ペンテン構成単位を85モル%以上、さらには90モル%以上含む共重合体が好ましい。

10

【0032】

この場合も、変性に使用される不飽和カルボン酸ないしはその誘導体、変性方法などは、前記(B-1)と同様のものが使用できる。

【0033】

本発明の不飽和カルボン酸変性4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')においては、変性量が、(A')に対して0.1~5重量%、さらには1~5重量%であることが好ましい。

20

また、メルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238に準じ、温度260、荷重5kgの条件で測定した値が、5~500g/10分の範囲にあることが好ましく、さらに10~400g/10分の範囲にあることが好ましく、10~300g/10分の範囲にあることが特に好ましい。

【0034】

(B-2)不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体

本発明の不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体に使用されるエチレン・-オレフィン共重合体は、エチレンと炭素数3から20の-オレフィンとの共重合体である。炭素数3から20の-オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンを挙げることができる。

30

この中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが接着強度の面からさらに好ましい。

【0035】

共重合するエチレン/-オレフィンのモル比率としては、45/55~95/5の範囲にあることが好ましい。

変性に用いられる不飽和カルボン酸、変性方法などは、(B-1)と同様のものが使用できる。

【0036】

本発明の不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2)は、その変性量が、グラフトモノマー重量として0.01~10重量%、さらには0.1~5重量%、特に1~5重量%の範囲であることが好ましく、グラフト変性量が前記範囲内であると、積層体とした際、極性基含有樹脂層との層間接着性が良好である。

40

【0037】

本発明の不飽和カルボン酸変性エチレン・-オレフィン共重合体(B-2)は、通常、そのメルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238に準じ、温度190、荷重2.16kgの条件で測定した値が0.05~200g/10分の範囲にあることが好ましく、0.1~100g/10分の範囲にあることがより好ましい。

【0038】

50

また、本発明の不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)は、通常、X線で測定した結晶化度が30%以下である。

【0039】

本発明では、上記の不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)と、不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)との混合物を用いる。混合物としての好ましい変性量の範囲は、0.01~10重量%、さらには0.1~5重量%、特に1~5重量%である。

【0040】

混合物の調製には、従来公知の方法が用いられ、ドライブレンド、熔融混練などを挙げることが出来る。

10

また、(B-1)と(B-2)とを4-メチル-1-ペンテン系重合体に別別に加えることももちろん可能である。

【0041】

(C) プテン - 1系重合体

本発明で所望によって用いられるプテン - 1系重合体は、プテン - 1の単独重合体または、プテン - 1と炭素数2~20の他の - オレフィンとの共重合体である。プテン - 1系重合体が共重合体の場合、4-メチル-1-ペンテン系共重合体との相溶性の点から、プテン - 1構成単位は60重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上含有される。

【0042】

20

共重合に用いる他の - オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等の炭素数2以上20以下の - オレフィンを例示することができる。このような他の - オレフィンを用いる場合には、その - オレフィンは単独でも或いは2種以上の組み合わせで用いてもよい。これらの中では、エチレン、プロピレンが好ましく用いられる。

【0043】

プテン - 1系重合体の分子量の指標として、ASTM D1238に準拠して測定される190、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、0.01~100g/10分、特に0.05~50g/10分であることが、他の樹脂との相溶性の点で好ましい。

30

【0044】

4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物

本発明の第1の組成物は、

[A] 4-メチル-1-ペンテン系重合体(A) 25~95重量%、好ましくは35~92重量%、より好ましくは45~88重量%と、

[B] - オレフィンがプロピレン、プテン - 1、4-メチル-1-ペンテンからなる群より選ばれた不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)と、不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)との混合物からなる変性オレフィン系樹脂(B) 5~75重量%、好ましくは8~65重量%、より好ましくは12~55重量%とからなる。

40

【0045】

本発明では、不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂の内でも、特定の - オレフィン系樹脂を選択し、これを不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体と特定の量比で組み合わせて、4-メチル-1-ペンテン系重合体に配合することにより、これを接着剤樹脂として用いたとき、何れか一方の不飽和カルボン酸変性オレフィン系樹脂を用いた場合に比して、OH基やNH基などを有する極性基含有樹脂と4-メチル-1-ペンテン系重合体との接着力や、接着構造物の耐熱性を飛躍的に向上させることができる。

【0046】

50

組成物中の不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)の濃度は、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは0.2~15重量%、さらに好ましくは0.5~10重量%であり、一方、不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)の組成物中の濃度は、好ましくは4~65重量%、より好ましくは7~60重量%、さらに好ましくは10~55重量%である。

【0047】

本発明の第2の組成物は、

[A] 4-メチル-1-ペンテン系重合体25~90重量%、好ましくは35~80重量%、より好ましくは40~70重量%と、

[B1] - オレフィンがプロピレン、ブテン-1、4-メチル-1-ペンテンから選ばれる不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)0.1~20重量%、好ましくは0.2~15重量%、より好ましくは0.5~10重量%と、

[B2] 不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)4~60重量%、好ましくは7~53重量%、より好ましくは10~45重量%と、

[C] ブテン-1系重合体(C)5~50重量%、好ましくは7~40重量%、より好ましくは10~35重量%とからなる。

【0048】

本発明の第3の組成物は、

[A] 少なくとも一部が不飽和カルボン酸で変性された4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')であって、変性量が0.1~5重量%かつメルトフローレート(MFR)が5~500g/10分のもので26~96重量%、好ましくは36~93重量%、より好ましくは46~89重量%と、

[B] 不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)4~74重量%、好ましくは7~64重量%、より好ましくは11~54重量%とからなる。

【0049】

第3の組成物では、未変性の4-メチル-1-ペンテン系重合体(A)と不飽和カルボン酸変性 - オレフィン重合体(B-1)との組み合わせを用いる代わりに、少なくとも一部が不飽和カルボン酸で変性された4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')を用いたものである。不飽和カルボン酸変性4-メチル-1-ペンテン系重合体は、前記成分(B-1)に相当するものを含み、しかも前記成分(A)をも含有するため同様の効果が奏される。

【0050】

本発明の第4の組成物は、

[A] 少なくとも一部が不飽和カルボン酸で変性された4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')であって、変性量が0.1~5重量%かつメルトフローレート(MFR)が5~500g/10分のもので26~91重量%、好ましくは36~84重量%、より好ましくは41~80重量%と、

[B] 不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)4~60重量%、好ましくは7~53重量%、より好ましくは10~45重量%と、

[C] ブテン-1系重合体(C)5~50重量%、好ましくは7~40重量%、より好ましくは10~35重量%とからなる。

【0051】

第1及び第2の組成物中の4-メチル-1-ペンテン系重合体(A)含有量が、或いは第3及び第4の組成物中の4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')含有量が上記範囲を下回ると、4-メチル-1-ペンテン系重合体層への接着性が低下し、接着構造物の耐熱性も低下する傾向がある。一方、第1及び第2の組成物中の4-メチル-1-ペンテン系重合体(A)含有量が、或いは第3及び第4の組成物中の4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')含有量が上記範囲を上回ると、極性基含有樹脂層への接着性が低下する傾向がある。

【0052】

第1の組成物中の変性ポリオレフィン系樹脂含有量が、上記範囲内であると、極性基含有

樹脂層への接着性が良好となり、接着構造物の耐熱性にも優れる。

【0053】

また、不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)の含有量が上記範囲を下回ると、極性基含有樹脂層への接着性が低下し、接着構造物の耐熱性も低下する傾向がある。この傾向は、第3及び第4の組成物中の4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')変性量が前記範囲を下回る場合にも同様に認められる。一方、第1及び第2の組成物中の不飽和カルボン酸変性 - オレフィン系重合体(B-1)含有量が上記範囲を上回ると、やはり極性基含有樹脂層への接着性が低下する傾向がある。この傾向は、第3及び第4の組成物中の4-メチル-1-ペンテン系重合体(A')変性量が前記範囲を上回る場合にも同様に認められる。

10

【0054】

さらに、第1～第4の組成物中の不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)含有量が上記範囲を下回ると、極性基含有樹脂層への接着性が低下する傾向がある。一方、第1～第4の組成物中の不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)含有量が上記範囲を上回ると、4-メチル-1-ペンテン系重合体層や極性基含有樹脂層への接着性が低下し、接着構造物の耐熱性も低下する傾向がある。

【0055】

また、第2及び第4の組成物中のブテン-1系重合体(C)含有量が上記範囲内であると、接着界面での衝撃剥離を防止することが出来、接着構造物の耐熱性の低下も抑えることが出来る。

20

【0056】

本発明の組成物では、不飽和カルボン酸変性エチレン・ - オレフィン共重合体(B-2)成分が非常に細かく分散しているため、接着性や耐熱性の点で好ましい結果を生じていると考えられるが、さらに(C)ブテン-1系重合体加わることにより、一層優れた結果が得られるようになる。

【0057】

ここで、上記組成物において、(B-1)の変性量をHb(wt%)、組成物中の配合割合(重量基準)をWb、(B-2)の変性量をHc(wt%)、組成物中の配合割合(重量基準)をWc、(A')の変性量をHa(wt%)、組成物中の配合割合(重量基準)をWaとした場合、 $(HbWb)/(HcWc)$ 或いは $(HaWa)/(HcWc)$ の比が $1/9 \sim 9/1$ 、より好ましくは $2/8 \sim 8/2$ の範囲にあることが、接着性と耐熱性及びこれらのバランスの点で好ましい。

30

【0058】

4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物を極性基含有樹脂に積層してなる積層体

本発明の積層体は、4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物の層と、極性基含有樹脂の層とを備えている限り任意の層構成、二層、三層、四層、五層或いはそれ以上の多層の層構成をとりうる。

【0059】

極性基含有樹脂

本発明の積層体を構成する極性基含有樹脂は、ガスバリアー性に寄与する極性基を有するものであれば、特に制限を受けないが、繰り返し単位中にOH基やNH基を有するものが適している。このOH基としては、ヒドロキシル基が挙げられる。また、NH基としてはアミド基、アミン基、ウレタン基、ウレア基などが挙げられる。

40

【0060】

ヒドロキシル基を含有する樹脂としては、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ヒドロキシル基含有1-オレフィンの単独重合体または共重合体、ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシアルキルビニルエーテル)などが挙げられる。

【0061】

ガスバリアー性樹脂の最も適当な例としては、エチレン・ビニルアルコール共重合体を挙

50

げることができ、例えば、エチレン含有量が20～60モル%、特に25～50モル%であるエチレン・酢酸ビニル共重合体を、ケン化度が96モル%以上、特に99モル%以上となるようにケン化して得られる共重合体ケン化物が使用される。このエチレン・ビニルアルコール共重合体ケン化物は、フィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般に、190、2.16kg荷重で測定したMFRが0.1～50g/10分、特に0.5～20g/10分であることが好ましい。

【0062】

アミド基含有樹脂としては、ポリアミド（ナイロン）、ポリアクリルアミドなどが挙げられる。アミン基含有樹脂としてはポリアクリルアミンなどが挙げられる。ウレタン基含有樹脂としては、ポリウレタンなどが挙げられる。ウレア基含有樹脂としては、ポリウレア

10

などが挙げられる。
これらの内、ポリアミドが特に好ましい。

【0063】

ポリアミドのうち、具体的に好ましいポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン612、ナイロン12、ナイロン46、ナイロンMXD6、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレン（テレフタルアミド-イソフタルアミド）（共重合体）、ポリヘキサメチレン（テレフタルアミド-アジパミド）（共重合体）、ポリメタフェニレンイソフタルアミド（メタ系アラミド）、ポリパラフェニレンテレフタルアミド（パラ系アラミド）等が挙げられる。特にナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン612、ナイロン12などの脂肪族ポリアミドが好ましい。

20

【0064】

これらのポリアミドもフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、濃硫酸中30の温度で測定した極限相対粘度[]が0.5dl/g以上、好ましくは0.8dl/g以上、特に1.0dl/g以上であることが望ましい。

【0065】

積層体

積層体の具体的層構成としては、本発明の4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物をMPC、エチレン・ビニルアルコール共重合体をEVOH、ポリアミドをNy、4-メチル-1-ペンテン系重合体をTPXとして表して、次の構成のようなものであるが、勿論この例に限定されない。

30

二層構成：MPC/EVOH、MPC/Ny、

三層構成：MPC/EVOH/MPC、MPC/Ny/MPC、TPX/MPC/EVOH、TPX/MPC/Ny、EVOH/MPC/Ny、

四層構成：TPX/MPC/EVOH/MPC、TPX/MPC/Ny/MPC、MPC/EVOH/MPC/Ny、MPC/EVOH/MPC/TPX、

五層構成：TPX/MPC/EVOH/MPC/TPX、TPX/MPC/Ny/MPC/TPX、TPX/MPC/EVOH/MPC/Ny、

六層構成：TPX/MPC/EVOH/MPC/Ny/MPC、

七層構成：TPX/MPC/EVOH/MPC/Ny/MPC/TPX。

40

【0066】

本発明の積層体をフィルムやシートに用いる場合には、通常5～500μm、好ましくは10～200μmの厚みを有するものが好ましい。

また、4-メチル-1-ペンテン系重合体組成物の厚みは、特に制限はない。フィルムやシートに用いる場合には、通常1～500μm、特に5～200μmの範囲にあるのがよい。ボトルなどに用いる場合には、これとは異なる厚みであってもよい。

【0067】

本発明の積層体は、押出コート、共押し出し、サンドイッチラミネーション等のそれ自体公知の方法で製造することができる。勿論、この積層体は前述した層以外の層、例えば紙基材、不織布、アルミ箔等の金属素材、オレフィン系樹脂のヒートシーラント層等の他の

50

素材を含んでいてもよい。

【0068】

積層方法としては、例えば（a）あらかじめ形成された極性基含有樹脂層に、本発明の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物を押し出しコーティングし、これに4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体の層を積層させる方法、（b）あらかじめ形成された極性基含有樹脂層および4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層の間に接着剤として本発明の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物を押し出してサンドイッチラミネートする方法、（c）あらかじめ形成された4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層に、中間層に用いる本発明の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物および極性基含有樹脂を押し出しコーティングする方法、（d）極性基含有樹脂、本発明の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物、必要に応じて4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体を多層構造を有する多層ダイを用い、共押し出し成形する方法、（e）あらかじめ形成された極性基含有樹脂層、本発明の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物の層、必要に応じて使用する4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層を加熱圧縮成形することによる方法等が挙げられる。

10

【0069】

ここで、4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体とは、前記（A）成分として示した4 - メチル - 1 - ペンテンの単独重合体または共重合体の樹脂であって、本発明の積層体では、4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層と極性基含有樹脂層を接着させるに当たって本発明の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物が用いられる。

【0070】

多層同時押出に際しては、各樹脂層に対応する押出機で熔融混練した後、T - ダイ、サーキュラーダイ等の多層多重ダイスを通して所定の形状に押出すことにより、多層フィルム、多層シート、多層チューブ、多層パリソン等を製造することができる。また、各樹脂層に対応する射出機で熔融混練した後、射出金型中に共射出又は逐次射出して、多層容器又は容器用のプリフォームを製造することもできる。サンドイッチラミネーション、押出コート等の積層方式でも、同様の多層フィルム～シートが形成される。

20

【0071】

成形物は、フィルム、シート、ボトル又はチューブ形成用パリソンないしはパイプ、ボトル又はチューブ成形用プリフォーム等の形をとり得る。パリソン、パイプ或いはプリフォームからのボトルの形成は、押出物を一對の割型でピンチオフし、その内部に流体を吹込むことにより容易に行われる。また、パイプ或いはプリフォームを冷却した後、延伸温度に加熱し、軸方向に延伸すると共に、流体圧によって周方向にブロー延伸することにより、延伸ブローボトル等が得られる。このボトルは、特に4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層が内側にあるボトルは、各種液体、薬物、薬液用ボトルとして適している。

30

【0072】

また、フィルム又はシートを、真空成形、圧空成形、押出成形、プラグアシスト成形等の手段に付することにより、カップ状、トレイ状、プレススルーパック（PTP）等の包装容器が得られる。

このようにして得られた積層体は、熱収縮が起こりにくく、且つ高温での力学的物性にも優れている。これは、高温引っ張り試験で確認できる。

40

【0073】

用途

本発明で得られる4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物は、接着剤として用いられる。そしてそれをを用いて得られる積層体、とりわけ4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層 / 極性基含有樹脂層の積層体は、工業用離型フィルム、食品包装材、プリントサーキットボード用離型フィルム、航空機製造部品としてのACM (Advanced Composite Material)などに使用できる。

【0074】

【発明の効果】

本発明の4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物は、極性基含有樹脂層に強固に接着し

50

、しかも耐熱性に優れる。特に 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体層と極性基含有樹脂層との両者に優れた接着性を示し、その積層体は層間接着性に優れる。この性質を利用して、本発明の 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物は接着剤として用いられる。

【 0 0 7 5 】

【実施例】

本発明を下記の例により具体的に説明するが、本発明は下記の例により何等限定されるものではない。

【 0 0 7 6 】

以下の各例において、用いた樹脂組成は、下記表 1 の通りである。

【表 1】

記号	ポリマー種類	モノマー	変性量 (wt%)	MFR (g/10 分)	MFR測 定温度 (°C)	[η] (dl/g)
(A)	4-メチル-1-ペンテン系 重合体	1-ヘキサデセン、1-オクタデセンの混合物が6.5wt%	—	20	260	—
(B-1a)	無水マレイン酸変性4- メチル-1-ペンテン系重 合体	1-デセンが3.2wt %	4.0	—	—	0.4
(B-1b)	無水マレイン酸変性PP	—	3.0	—	—	0.4
(B-2)	無水マレイン酸変性エチレン・ブテン共重合体	1-ブテンが20mol %	1.0	0.5	230	—
(C)	ポリブテン	エチレンが9mol%	—	0.2	190	—
	ナイロン6	—	—	—	—	1.0
	EVOH	—	—	5.5	190	—

【 0 0 7 7 】

ここで、用いた樹脂の物性測定条件は、以下の通りである。

(1) 変性量

マレイン酸の赤外吸収スペクトルのカルボニル吸収帯は、 1850 cm^{-1} と 1785 cm^{-1} に観察されることから、その波数における単位フィルム当たりの吸光度を測定し、あらかじめ求めた検量線からマレイン酸量を測定し変性量とした。(赤外分光光度計：日本分光社製 A-302型)

(2) メルトフロ - レート (M F R)

A S T M D 1 2 3 8 に準拠し表 1 記載の温度で、荷重 2 . 1 6 k g (ただし (A) は荷重 5 k g) の条件で測定した。

(3) 極限粘度 ([η])

(i) 変性重合体

デカリン溶媒中 1 3 5 の温度で定法に従って測定した。

(i) ポリアミド

濃硫酸中 30 の温度で定法に従って測定した。

【0078】

また、組成物は次の熔融ブレンド条件で調製した。

[熔融ブレンド条件]

押出機：池貝鉄工(株)製 二軸押出機 (スクリュー径 40 mm)

押出温度：シリンダー各部、アダプター(AD)、ダイス(D)の温度を、樹脂入口側方向から示す

C1/C2/C3/C4/C5/C6/AD/D=240/260/260/260/260/260/260 []

押出速度：スクリュー回転数 200 rpm

スクリューフィード回転数 40 rpm

さらに、積層体製造のための押出多層キャストフィルムの成形は、次の条件で行った。

【0079】

[押出多層キャストフィルム成形条件]

積層体の構成：4-メチル-1-ペンテン系重合体 / 接着性樹脂 / ナイロン 6 = 40 μ m / 15 μ m / 15 μ m

使用した樹脂：

(i)4-メチル-1-ペンテン系重合体

4-メチル-1-ペンテン・1-デセン共重合体、1-デセン含有量6.5%、MFR(温度260 、荷重 5kg)20g/10分、三井化学(株)製

(ii)接着性樹脂 表1の各成分を表2の配合組成で混合したもの。

(iii)ナイロン 6 東レ(株)製CM1021FX

押出機：

4-メチル-1-ペンテン系重合体層用押出機 モダンマシナリー(株)製 40mm 押出機

接着性樹脂層用押出機 モダンマシナリー(株)製 40mm 押出機

ナイロン 6 樹脂層用押出機 モダンマシナリー(株)製 40mm 押出機

加工温度条件：(装置各部の温度を樹脂入口側方向から示す)

4-メチル-1-ペンテン系重合体層用押出機 C1/C2/C3/H(ヘッド)=270/280/280/280 []

接着性樹脂層用押出機 C1/C2/C3=200/230/230 []

ナイロン 6 樹脂層用押出機 C1/C2/C3=240/260/260 []

ジョイント(J)及びアダプター(A) J/A1/A2/A3/A4=260/260/270/270/270 []

ダイ(D) D1/D2/D3=270/270/270 []

加工速度：7 m / 分

【0080】

上記で得られた積層体の物性は、以下の方法により測定した。

(1)エルメンドルフ引裂強度

試験装置：エルメンドルフ引裂試験機 (東洋精機(株)製)

引裂強度：フィルム試験片を引き裂いた時に要する力をフィルム試験片の断面積で除した値として示す。単位はN / cm。

試験条件：JIS Z1702に準じて行った。試験するフィルム的一方を、固定したクランプに、フィルムの他方を、試験装置に接続したクランプに、それぞれセットし、更に、試験装置に備え付けの刃によって、両クランプの間隔2.5 mmの中央部分に引き裂き方向に沿って20 mmの切れ目を入れ、振り子止めを開放し、切れていない試験片の残り43 mmを引き裂くのに要したエネルギーを測定した。

【0081】

(2)フィルムインパクト

プラスチックフィルムの衝撃強度を測定したもので、単位はKJ/mで表す。

試験装置：フィルムインパクトテスター (東洋精機(株)製)

試験条件：試験するフィルムは、100 mm x 100 mmのものをを用い、エアークランプで装置に取り付けた後、試験フィルムを衝撃頭 (先頭径1.27 mm) で打ち抜くことで衝撃破壊エネルギーを測定した。

10

20

30

40

50

(3) スティフネス

プラスチックフィルムの腰の強さを測定したもので、単位はMPaで表さす。

試験装置：フィルムスティフネステスター（東洋精機（株）製）

試験条件：フィルムスティフネステスターを用い、フィルムを上凸の扇形に撓ませ、その頂点を圧子で押し、一定変形させた時の荷重を読みとり、腰の強さを測定した。

【0082】

(4) 平均剥離強度

貼り合わせてある4-メチル-1-ペンテン系重合体層と、ナイロン層と、両者の間に介在する接着性樹脂層との積層フィルムを剥離し、その剥離強度を求めて接着強度を測定した。

剥離強度：幅15mmの短冊状の多層フィルムを剥離する際に必要な力であり、単位はN/15mm。

試験装置：イソテスコ社MODEL2005型万能材料試験機

試験方法：幅15mmの短冊状に切り取った積層フィルムの一部を予め剥離しておき、その剥離した両端を試験機の治具に装着してT字状態にし、剥離速度300mm/分の速度で剥離して5回測定の平均剥離強度を測定した。

【0083】

（実施例1～10、比較例1～5）

下記表2に記載の配合組成の樹脂組成物を、上記溶融ブレンド条件により調製した。得られた樹脂組成物の変性量は表2に示す。次に、樹脂組成物を中間層として、4-メチル-1-ペンテン系重合体/接着性樹脂組成物/ナイロン6からなる積層体を上記の押出多層キャストフィルム条件により製造した。得られた積層体について、上記の方法で剥離試験を行い、平均剥離強度を測定した。結果を表2に示す。

なお、表2の変性量は、組成物全体（(A)+(B-1a)+(B-1b)+(B-2)+(C)）に対する、(B-1a)、(B-1b)、(B-2)樹脂の無水マレイン酸合計量の重量割合（wt%）である。

【0084】

【表2】

10

20

実施例 No.	接着性樹脂の配合組成 (wt%)					変性量 (wt%)	平均剥離 強度 (N/15mm)
	(A)	(B-1a)	(B-1b)	(B-2)	(C)		
実施例1	84	1	0	15	0	0.18	6.8
実施例2	82	3	0	15	0	0.29	6.2
実施例3	80	5	0	15	0	0.36	15.3
実施例4	47.5	5	0	47.5	0	0.625	16.1
比較例1	50	0	0	50	0	0.5	2
実施例5	54	1	0	15	30	0.18	10.1
実施例6	52	3	0	15	30	0.24	16.4
比較例2	55	0	0	15	30	0.15	0.13
比較例3	55	0	0	30	15	0.3	0.88
実施例7	50	5	0	15	30	0.425	14
実施例8	50	5	0	30	15	0.65	30
実施例9	45	5	0	35	15	0.725	20
実施例10	50	0	5	30	15	0.35	4.0
比較例4	50	0	0	35	15	0.525	0.34
比較例5	80	20	0	0	0	0.6	2.57

【 0 0 8 5 】

以上の結果より、(B-1)成分を含まない比較例 1 では、(B-1)、(B-2)成分ともに含む実施例 4 に比べナイロン 6 に対する接着強度（平均剥離強度）が劣っている事が分かった。また、(C)成分を含む系でも、(B-1)成分を含まない比較例 2 ～ 4 では、(B-1)、(B-2)成分ともに含む実施例 5 ～ 9 に比べナイロン 6 に対する接着強度（平均剥離強度）が劣っている。比較例 5 では、(B-2)成分が配合されていないので、実施例 3 に比べて接着強度が劣っていた。

【 0 0 8 6 】

次に、上記実施例 6 の積層体と比較例 5 の積層体について、上記の方法により積層体の物性を測定した。結果を表 3 に示す。

【表 3】

10

20

30

40

	実施例 6	比較例 5
引裂強度 (MD)	205	173
(N/cm) (TD)	978	930
フィルムインパクト (KJ/m)	20.1	17.6
スティフネス (MD)	16.0	18.8
(MPa) (TD)	14.6	9.5
平均剥離強度 (N/15mm)	16.4	2.57
剥離試験後の剥離状態	剥離面が材料破壊	単なる剥離状態

10

表 3 から、本発明の積層体は、フィルムインパクト、引裂強度などにも優れていることがわかる。

【 0 0 8 7 】

(実施例 1 1 ~ 1 4)

20

以下の方法により、実施例 2、実施例 4、実施例 5、実施例 6 で用いた本発明の 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体組成物を接着性樹脂組成物として用い、EVOH に対する接着強度を評価した。結果を下記表 4 に示す。

[EVOH / 接着性樹脂 / 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体積層体の接着強度測定方法]

積層体サンプルは、EVOH フィルム、接着性樹脂フィルム及び 4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体フィルムを、下記の積層構成となるように重ねて、下記の条件でプレスすることにより製造した。

積層構成：EVOH/接着性樹脂/4-メチル-1-ペンテン系重合体 = 1.0mm / 0.1mm / 1.0mm

使用した樹脂：

30

(i) EVOH

(ii) 接着性樹脂 実施例 2、4 ~ 6 で用いたもの

(iii) 4-メチル-1-ペンテン系重合体

4-メチル-1-ペンテン・1-デセン共重合体、1-デセン含有量 6.5%、MFR(温度 260 、荷重 5kg) 20g/10分、三井化学(株)製

プレス条件：プレス温度 270

プレス時間 6 分

プレス圧力 6 MPa

【 0 0 8 8 】

【 表 4 】

40

	接着性樹脂組成物	平均剥離強度 (MPa)
実施例 1 1	実施例 2 の組成物	9 . 5 0
実施例 1 2	実施例 4 の組成物	9 . 7 1
実施例 1 3	実施例 5 の組成物	7 . 8 7
実施例 1 4	実施例 6 の組成物	1 3 . 1 2

10

なお、接着性樹脂として本発明に係る組成物を使用せず、4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体とEVOHだけをもちいて同じ条件で行った結果、全く接着はしなかった。

【 0 0 8 9 】

以上から、本発明の組成物は、4 - メチル - 1 - ペンテン系重合体とEVOHとの接着にも有効であることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
(C 0 9 J 123/20 C 0 9 J 123/20
C 0 9 J 123:26) C 0 9 J 123:26

(56) 参考文献 特表平 0 4 - 5 0 5 1 6 5 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 9 7 4 4 5 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 0 7 4 3 8 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 5 3 8 0 3 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C08L1/00-101/16
C09J101/00-210/10
B32B27/00-27/42