(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
2020年12月30日(30.12.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/262369 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01)　*C08L 23/04* (2006.01)
C08F 8/44 (2006.01)　*C08L 23/26* (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/024574

(22) 国際出願日：　2020年6月23日(23.06.2020)

(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 2019-116697　2019年6月24日(24.06.2019)　JP

(71) 出願人: 日本ポリエチレン株式会社(JAPAN POLYETHYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP). 日本ポリプロ株式会社(JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上野 真寛(UENO Masahiro); 〒2108548 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目３番２号 日本ポリエチレン株式会社内 Kanagawa (JP). 柳衛 真人(YANAGIE Makoto); 〒2108548 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目３番２号 日本ポリエチレン株式会社内 Kanagawa (JP). 上松 正弘(UEMATSU Masahiro); 〒2108548 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目３番２号 日本ポリエチレン株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国，外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町５－３－１ 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) **Title:** POLYMER COMPOSITION FOR LAMINATION AND LAYERED BODY USING SAME

(54) 発明の名称： ラミネート用重合体組成物及びそれを用いた積層体

(57) **Abstract:** This composition is characterized by comprising: (X1) 100–60% by weight of an ionomer characterized in that, in a copolymer (P) that includes as essential constituent units a structural unit (A) derived from ethylene and/or an α-olefin with a carbon number from 3 to 20 and a structural unit (B) derived from a monomer with a carboxyl group and/or a dicarboxylic acid anhydride group, at least a portion of the carboxyl group and/or the dicarboxylic acid anhydride group is converted into a metal-containing carboxylate that contains metal ions of at least one type chosen from group 1, group 2, or group 12 on the periodic table and, when the absolute value G* of the complex elastic modulus, measured with a rotational rheometer, is 0.1 MPa, the phase angle δ is 50°–75°; and (X2) 40–0% by weight of an ethylene-based copolymer having ethylene produced by high-pressure radical polymerization as an essential monomer.

(57) 要約：（Ｘ１）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であることを特徴とするアイオノマー １００～６０重量％と、（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体４０～０重量％からなることを特徴とする、組成物である。

WO 2020/262369 A1

［続葉有］

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)）

明　細　書

発明の名称 ： ラミネート用重合体組成物及びそれを用いた積層体

技術分野

[0001] 本発明は、新規アイオノマーを用いたラミネート用重合体組成物及びそれを用いた積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、包装用基材としては、透明性や機械的強度に優れるポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂等が使用されている。しかし、これらの樹脂はヒートシール温度が高く、包装速度を速く出来ないこと、ヒートシール時にフィルムが収縮して包装外観が悪化すること、ヒートシール強度が低いこと等の問題を有している。このため、これらの基材が単独で使用されることは少なく、通常はこれらの基材をラミネート用の基材として用い、その上にポリエチレン系樹脂などをラミネートして得られたヒートシール層を設けた複合フィルムが使用されている。例えば液体包装用基材には、表面基材層上にシーラント層を設けた複合フィルム、あるいは基材上に種々の中間層を積層させ、さらにその上にシーラント層を積層させて得られる包装用フィルムが知られている。

[0003] 一方、エチレン系アイオノマーは、エチレン－不飽和カルボン酸共重合体をベース樹脂とし、ナトリウムや亜鉛等の金属イオンで分子間結合した樹脂である（米国特許第３２６４２７２号明細書）。強靭で弾性に富み、かつ柔軟性があり、耐摩耗性、及び透明性等の特徴がある。

現在、市販されているエチレン系アイオノマーとしては、Ｄｕｐｏｎｔ社が開発したエチレン－メタクリル酸共重合体のナトリウム塩や亜鉛塩「Ｓｕｒｌｙｎ（登録商標）」、及び、三井・ダウポリケミカル社が販売している「ハイミラン（登録商標）」等が知られている。

[0004] これら現在市販されているエチレン系アイオノマーに用いられるベース樹脂のエチレン－不飽和カルボン酸共重合体には、いずれも、エチレンと不飽

和カルボン酸等の極性基含有モノマーを、高圧ラジカル重合法により重合した極性基含有オレフィン共重合体が用いられている。高圧ラジカル重合法は、比較的極性基含有モノマーの種類を選ばずに安価に重合可能であるという利点がある。しかし、この、高圧ラジカル重合法で製造される極性基含有オレフィン共重合体の分子構造は、図１に示すイメージ図のように、多くの長鎖分岐及び短鎖分岐を不規則に有する多分岐型の分子構造であり、強度的には不十分であるという欠点がある。

[0005] 一方、従来より、触媒を用いた重合方法を用いて、図２に示すイメージ図のように、分子構造が直鎖状の極性基含有オレフィン共重合体を製造する方法が模索されていたが、極性基含有モノマーは一般的に触媒毒となるため重合が難しく、実際に、工業的に安価で安定的な方法で、所望の物性を有する極性基含有オレフィン共重合体を得ることは長年難しいとされていた。

しかしながら近年、本願出願人等により開発された新触媒及び新製造方法を用いることにより、分子構造が実質的に直鎖状の極性基含有オレフィン共重合体を、工業的に安価で安定的に得る方法が提案されている。

そして、エチレン系アイオノマーのベース樹脂となる極性基含有オレフィン共重合体の製造方法として、後周期遷移金属触媒を用い、エチレンとアクリル酸ｔ－ブチルの共重合体を製造し、得られた極性基含有オレフィン共重合体を熱又は酸処理を行うことでエチレン－アクリル酸共重合体に変性した後、金属イオンと反応させ二元アイオノマーを製造することに成功したことが本願出願人等により報告されている（特開２０１６－７９４０８号公報）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第３２６４２７２号明細書

特許文献2：特開２０１６－７９４０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 複合フィルムのシーラント層等を形成するラミネート用重合体としては、当初は低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）やエチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）等が使用されていた。しかし、ＬＤＰＥフィルムは低温ヒートシール性、耐熱性及びホットタック性等に難点を有し、ＥＶＡは耐熱性及びホットタック性等に難点を有している。また従来知られていた多分岐型の分子構造を有するエチレン系アイオノマーは強度が不足するほか、本発明者らが明らかにしたところによると、ヒートシール特性、特にホットタック強度にも難点を有している。ホットタック強度が低いとシール直後の溶融状態で内容物の充填ができないなど、包装速度、加工性に影響する。

本願は、かかる従来技術の状況に鑑み、加工性に優れ、ホットタック強度に優れるアイオノマーを用いたラミネート用重合体樹脂組成物及び積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 特開２０１６－７９４０８号公報に記載されているようなエチレン系アイオノマーは、ベース樹脂が実質的に直鎖状の分子構造を有すると共にアイオノマーとしての機能も有する、従来にはない新規のエチレン系アイオノマーであり、その物性等は従来のエチレン系アイオノマーとは大きく異なり、特有の特性及び適した用途についても未知であった。

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討をした結果、エチレンと不飽和カルボン酸エステルとから後期遷移金属触媒を用いて得られるエチレン／不飽和カルボン酸エステル共重合体のエステル基が金属含有カルボン酸塩に変換されたエチレン系アイオノマーを含む樹脂組成物を用いることで、加工性に優れるラミネート用重合体樹脂組成物が得られると共に、このラミネート用重合体樹脂組成物を積層体のシーラント層に用いることで従来の高圧ラジカル重合法で得られる極性基含有オレフィン共重合体ベースのアイオノマーよりも優れたヒートシール特性、特にホットタック特性に優れる積層体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下の［１］～［１３］で示されるとおりである。

［１］（Ｘ１）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であることを特徴とするアイオノマー　１００～６０重量％と、

（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体　４０～０重量％

からなり、メルトフローレートが１．０～１００ｇ／１０分であることを特徴とする、ラミネート用重合体組成物である。

［２］（Ｘ１）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含み、さらに前記構造単位（Ａ）と前記構造単位（Ｂ）以外の、分子構造中に炭素－炭素二重結合を１つ以上有する化合物である構造単位（Ｃ）を構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であることを特徴とするアイオノマー　１００～６０重量％と、

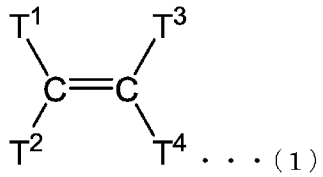
（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体　４０～０重量％

からなり、メルトフローレートが１．０～１００ｇ／１０分であることを特

徴とする、ラミネート用重合体組成物である。

［３］前記共重合体（Ｐ）中の前記構造単位（Ｃ）が、下記一般式（１）で表される非環状モノマー又は下記一般式（２）で表される環状モノマーであることを特徴とする、［２］に記載のラミネート用重合体組成物である。

[化1]

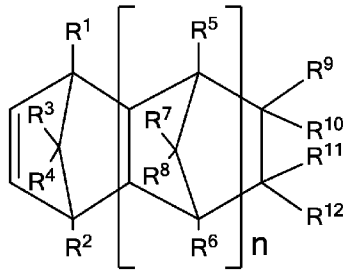


・・・（１）

［一般式（１）中、Ｔ[1]～Ｔ[3]はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基であり、

Ｔ[4]は、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基である。］

[化2]



・・・（2）

［一般式（２）中、Ｒ[1]～Ｒ[12]は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭素数１～２０の炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、Ｒ[9]及びＲ[10]、並びに、Ｒ[11]及びＲ[12]は、各々一体化して２価の有機基を形成してもよく、Ｒ[9]又はＲ[10]と、Ｒ[11]又はＲ[12]とは、互いに環を形成していてもよい。

また、ｎは、０又は正の整数を示し、ｎが２以上の場合には、Ｒ[5]～Ｒ[8]は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なっていてもよい。］

［４］前記共重合体（Ｐ）中の前記構造単位（Ｃ）が、前記一般式（１）で表される非環状モノマーであることを特徴とする［３］に記載のラミネート用重合体組成物である。

［５］前記共重合体（Ｐ）中の前記構造単位（Ｃ）が、前記一般式（２）で表される環状モノマーであることを特徴とする［３］に記載のラミネート用重合体組成物である。

［６］前記共重合体（Ｐ）の[13]Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５０個以下であることを特徴とする、［１］～［５］のいずれかに記載のラミネート用重合体組成物である。

［７］前記共重合体（Ｐ）の[13]Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５個以下であることを特徴とする、［１］～［５］のいずれかに記載のラミネート用重合体組成物である。

［８］前記共重合体（Ｐ）が、共重合体中に前記構造単位（Ｂ）を２～２０ｍｏｌ％含むことを特徴とする、［１］～［７］のいずれかに記載のラミネ

ート用重合体組成物である。

［９］前記構造単位（Ａ）が、エチレンに由来する構造単位であることを特徴とする、［１］～［８］のいずれかに記載のラミネート用重合体組成物である。

［１０］前記共重合体（Ｐ）が、周期表第８～１１族の遷移金属を含む遷移金属触媒を用いて製造されることを特徴とする、［１］～［９］のいずれかに記載のラミネート用重合体組成物である。

［１１］前記遷移金属触媒がリンスルホン酸又はリンフェノール配位子とニッケル又はパラジウムからなる遷移金属触媒であることを特徴とする、［１０］に記載のラミネート用重合体組成物である。

［１２］前記（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレン系共重合体がエチレンホモポリマーであることを特徴とする、［１］～［１１］のいずれかに記載のラミネート用重合体組成物である。

［１３］少なくとも基材層からなる第Ｉ層と、シーラント層からなる第II層で構成される積層体であって、前記シーラント層が［１］～［１２］のいずれかに記載のラミネート用重合体組成物からなることを特徴とする積層体である。

発明の効果

[0010] 実質的に直鎖状構造である本発明のアイオノマーを用いたラミネート用重合体樹脂組成物は、従来の高圧ラジカル重合法で得られる極性基含有オレフィン共重合体ベースのアイオノマーに比べヒートシール特性、特にホットタック特性が格段に優れる。この樹脂組成物をシーラント層として用いると、優れたヒートシール特性、特にホットタック特性が良好な積層体を得ることができる。これにより、ヒートシール工程でのサイクルアップが可能になるほか、シーラント層のゲージダウンによる減容化やコストダウンも可能になるなど、包材としての性能を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]高圧ラジカル重合法で製造される極性基含有オレフィン共重合体の多分

岐型の分子構造のイメージ図である。図中の丸印は極性基を表す。

[図2]分子構造が直鎖状の極性基含有オレフィン共重合体のイメージ図である。図中の丸印は極性基を表す。

[図3]実施例１，２、比較例１の温度に対するホットタック強度を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、

（Ｘ１）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）とを必須構成単位として、さらに場合により分子構造中に炭素－炭素二重結合を１つ以上有する化合物である構造単位（Ｃ）を構成単位として含み、これらが実質的に直鎖状に共重合、好ましくはランダム共重合した共重合体（Ｐ）をベース樹脂とし、該構造単位（Ｂ）のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されていることを特徴とするアイオノマー　１００～６０重量％と、

（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体　４０～０重量％

からなる樹脂組成物であり、該組成物のメルトフローレートが１．０～１００ｇ／１０分であることを特徴とするラミネート用重合体重合体組成物、及びこれを用いた積層体である。

[0013] 以下、本発明に関わるアイオノマー、アイオノマーを用いたラミネート用重合体樹脂組成物、及び、これを用いた積層体、その用途などについて、項目毎に詳細に説明する。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、本明細書において数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。また、本明細書において、共重合体とは、少な

くとも一種の単位（Ａ）と、少なくとも一種の単位（Ｂ）とを含む、二元系以上の共重合体を意味する。

また、本明細書において、アイオノマーとは、前記構造単位（Ａ）と、前記構造単位（Ｂ）の少なくとも一部が金属含有カルボン酸塩に変換されている構造単位（Ｂ’）とを含み、更に前記構造単位（Ｂ）を含んでいてもよい、２元系以上の共重合体のアイオノマーを意味する。

[0014] １．アイオノマー

本発明の（Ｘ１）成分であるアイオノマーは、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）とを必須構成単位として、さらに場合により分子構造中に炭素－炭素二重結合を１つ以上有する化合物である構造単位（Ｃ）を構成単位として含み、これらが実質的に直鎖状に共重合、好ましくはランダム共重合した共重合体（Ｐ）をベース樹脂とし、該構造単位（Ｂ）のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されていることを特徴とする。

[0015] （１）構造単位（Ａ）

構造単位（Ａ）はエチレンに由来する構造単位及び炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位である。

本発明に関わるα－オレフィンは構造式：CH_2＝ＣＨＲ^{18}で表される、炭素数３～２０のα－オレフィンである（Ｒ^{18}は炭素数１～１８の炭化水素基であり、直鎖構造であっても分岐を有していてもよい）。α－オレフィンの炭素数は、より好ましくは、３～１２である。

[0016] 構造単位（Ａ）の具体例として、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、３－メチル－１－ブテン、及び４－メチル－１－ペンテン等が挙げられ、エチレンであっても

よい。エチレンとしては、石油原料由来の他、植物原料由来等の非石油原料由来のエチレンを用いることができる。

また、構造単位（Ａ）は、一種類であってもよいし、複数種であってもよい。

二種の組み合わせとしては、例えば、エチレン－プロピレン、エチレン－１－ブテン、エチレン－１－ヘキセン、エチレン－１－オクテン、プロピレン－１－ブテン、プロピレン－１－ヘキセン、及びプロピレン－１－オクテン等が挙げられる。

三種の組み合わせとしては、例えば、エチレン－プロピレン－１－ブテン、エチレン－プロピレン－１－ヘキセン、エチレン－プロピレン－１－オクテン、プロピレン－１－ブテン－ヘキセン、及びプロピレン－１－ブテン－１－オクテン等が挙げられる。

[0017] 本発明においては、構造単位（Ａ）としては、好ましくは、エチレンを必須で含み、必要に応じて１種以上の炭素数３～２０のα－オレフィンをさらに含んでもよい。

構造単位（Ａ）中のエチレンは、構造単位（Ａ）の全ｍｏｌに対して、６５～１００ｍｏｌ％であってもよく、７０～１００ｍｏｌ％であってもよい。

耐衝撃性の点から前期構造単位（Ａ）が、エチレンに由来する構造単位であってもよい。

[0018] （２）構造単位（Ｂ）

構造単位（Ｂ）は、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位である。なお、構造単位（Ｂ）は、カルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位と同じ構造であることを表し、後述の製造方法において述べるように、必ずしもカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いて製造されたものでなくてもよい。

[0019] カルボキシル基を有するモノマーに由来する構造単位としては例えば、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、ビシクロ［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が挙げられ、ジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位としては例えば、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、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、３，６－エポキシ－１，２，３，６－テトラヒドロフタル酸無水物、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$］ドデカ－９－エン－４，５－ジカルボン酸無水物、２，７－オクタジエン－１－イルコハク酸無水物などの不飽和ジカルボン酸無水物が挙げられる。

カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位として、工業的入手の容易さの点から好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物に由来する構造単位が挙げられ、特にアクリル酸に由来する構造単位であってもよい。

また、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位は、一種類であってもよいし、複数種であってもよい。

[0020] なお、ジカルボン酸無水物基は空気中の水分と反応して開環し、一部がジカルボン酸となる場合があるが、本発明の主旨を逸脱しない範囲においてならば、ジカルボン酸無水物基が開環していてもよい。

[0021] （３）その他の構造単位（Ｃ）

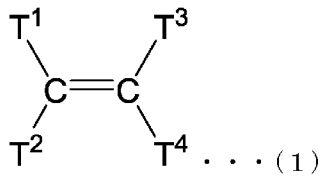
本発明に関わる共重合体（Ｐ）としては、構造単位（Ａ）と構造単位（Ｂ）のみからなる二元共重合体と、構造単位（Ａ）と構造単位（Ｂ）と、それら以外の構造単位（Ｃ）をさらに含む多元共重合体を用いることができるが、好ましくは、構造単位（Ａ）及び構造単位（Ｂ）で示される構造単位以外の構造単位（Ｃ）をさらに含む、多元共重合体である。構造単位（Ｃ）を与えるモノマーは、構造単位（Ａ）及び、構造単位（Ｂ）を与えるモノマーに包含されるものでなければ、任意のモノマーを使用できる。構造単位（Ｃ）

を与えるモノマーは、分子構造中に炭素－炭素二重結合を１つ以上有する化合物であれば限定されないが、例えば一般式（１）で表される非環状モノマーや一般式（２）で表される環状モノマーなどが挙げられる。

構造単位（Ａ）と構造単位（Ｂ）のみからなる二元共重合体に比べて、構造単位（Ｃ）成分を含む三元以上の多元共重合体をアイオノマーのベース樹脂として用いることにより、ラミネート用途に用いる際に、二元共重合体よりも、より柔軟なラミネート用重合体を得ることができ、ヒートシール特性や、ホットタック特性にもより優れたラミネート用重合体組成物を得ることができる。構造単位（Ｃ）は、１種類のモノマーに基づくものでもよく、２種類以上のモノマーを組み合わせて用いてもよい。

[0022] ・非環状モノマー

[化3]



・・・（1）

［一般式（１）中、Ｔ[1]～Ｔ[3]はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基であり、

Ｔ[4]は、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３

～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基である。]

[0023] Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関する炭化水素基、置換アルコキシ基、置換エステル基、アルコキシ基、アリール基、エステル基、シリル基が有する炭素骨格は、分岐、環、及び／又は不飽和結合を有してもよい。

Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関する炭化水素基の炭素数は、下限値が１以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関する置換アルコキシ基の炭素数は、下限値が１以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関する置換エステル基の炭素数は、下限値が２以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関するアルコキシ基の炭素数は、下限値が１以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関するアリール基の炭素数は、下限値が６以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１１以下であってもよい。

Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関するエステル基の炭素数は、下限値が２以上であればよく、上限値は２０以下であればよく、１０以下であってもよい。

Ｔ^{1}～Ｔ^{4}に関するシリル基の炭素数は、下限値が３以上であればよく、上限値は１８以下であればよく、１２以下であってもよい。シリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリｎ－プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、及びトリフェニルシリル基等が挙げられる。

[0024] 本発明のアイオノマーにおいては、製造の容易さの点から、Ｔ^{1}及びＴ^{2}は水素原子であってもよく、Ｔ^{3}は水素原子又はメチル基であってもよく、Ｔ^{1}～Ｔ^{3}が、いずれも水素原子であってもよい。

また、耐衝撃性の点から、Ｔ^{4}は炭素数２～２０のエステル基であってもよい。

[0025] 非環状モノマーとしては、具体的には、（メタ）アクリル酸エステル等を

含むT^4が炭素数２～２０のエステル基である場合等が挙げられる。

T^4が炭素数２～２０のエステル基である場合、非環状モノマーとしては、構造式：CH_2＝Ｃ（R^{21}）CO_2（R^{22}）で表される化合物が挙げられる。ここで、R^{21}は、水素原子又は炭素数１～１０の炭化水素基であり、分岐、環、及び／又は不飽和結合を有してもよい。R^{22}は、炭素数１～２０の炭化水素基であり、分岐、環、及び／又は不飽和結合を有してもよい。さらに、R^{22}内の任意の位置にヘテロ原子を含有してもよい。

構造式：CH_2＝Ｃ（R^{21}）CO_2（R^{22}）で表される化合物として、R^{21}が、水素原子又は炭素数１～５の炭化水素基である化合物が挙げられる。また、R^{21}が水素原子であるアクリル酸エステル又はR^{21}がメチル基であるメタクリル酸エステルが挙げられる。

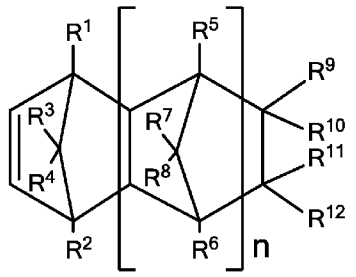
構造式：CH_2＝Ｃ（R^{21}）CO_2（R^{22}）で表される化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

具体的な化合物として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチル（ｎＢＡ）、アクリル酸イソブチル（ｉＢＡ）、アクリル酸ｔ－ブチル（ｔＢＡ）、及びアクリル酸２－エチルヘキシル等が挙げられ、特にアクリル酸ｎ－ブチル（ｎＢＡ）、アクリル酸イソブチル（ｉＢＡ）、及びアクリル酸ｔ－ブチル（ｔＢＡ）であってもよい。

なお、非環状モノマーは、一種類であってもよいし、複数種であってもよい。

[0026] ・環状モノマー

[化4]



・・・(2)

[一般式（２）中、Ｒ[1]～Ｒ[12]は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭素数１～２０の炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、Ｒ[9]及びＲ[10]、並びに、Ｒ[11]及びＲ[12]は、各々一体化して２価の有機基を形成してもよく、Ｒ[9]又はＲ[10]と、Ｒ[11]又はＲ[12]とは、互いに環を形成していてもよい。

また、ｎは、０又は正の整数を示し、ｎが２以上の場合には、Ｒ[5]～Ｒ[8]は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なっていてもよい。]

[0027] 環状モノマーとしては、ノルボルネン系オレフィン等が挙げられ、ノルボルネン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ノルボルナジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロ［４．３．０．１[2,5]］、トリシクロ［４．３．０．１[2,5]］デカ－３－エン、などの環状オレフィンの骨格を有する化合物等が挙げられ、２－ノルボルネン（ＮＢ）、及び、テトラシクロ［６．２．１．１[3,6]．０[2,7]］ドデカ－４－エン等であってもよい。

[0028] （４）共重合体（Ｐ）

本発明で用いるアイオノマーのベース樹脂となる共重合体（Ｐ）は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）とを必須構成単位として含み、さらに場合により前記（Ａ）及び（Ｂ）以外の任意の構造単位（Ｃ）を含み、これらが実質的に直鎖状に共重合、好ましくはランダム共重合していることを特徴とする。ここ

で、「実質的に直鎖状」とは、共重合体が分岐を有していないか又は分岐構造が現れる頻度が小さく、共重合体を直鎖状とみなしうる状態であることを指す。具体的には、後述する条件下で共重合体の位相角δが５０度以上である状態を指す。

[0029] 本発明に関わる共重合体は、構造単位（Ａ）及び、構造単位（Ｂ）をそれぞれ１種類以上含有し、合計２種以上のモノマー単位を含むことが必要であり、前記（Ａ）及び（Ｂ）以外の任意の構造単位（Ｃ）を含んでいてもよいが、そのような構造単位（Ｃ）を含んだ多元共重合体であることが好ましい。

本発明に関わる共重合体の構造単位と構造単位量について説明する。

エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（Ａ）、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー（Ｂ）、並びに（Ａ）及び（Ｂ）以外の任意のモノマー（Ｃ）それぞれ１分子に由来する構造を、共重合体中の１構造単位と定義する。

そして、共重合体中の構造単位全体を１００ｍｏｌ％とした時に各構造単位の比率をｍｏｌ％で表したものが構造単位量である。

[0030] ・エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（Ａ）の構造単位量：

本発明に関わる構造単位（Ａ）の構造単位量は、下限が６０．０ｍｏｌ％以上、好ましくは７０．０ｍｏｌ％以上、より好ましくは８０．０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは８５．０ｍｏｌ％以上、さらにより好ましくは９０．０ｍｏｌ％以上、特に好ましくは９１．２ｍｏｌ％以上であり、上限が９７．９ｍｏｌ％以下、好ましくは９７．５ｍｏｌ％以下、より好ましくは９７．０ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは９６．５ｍｏｌ％以下から選択される。

エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン（Ａ）に由来する構造単位量が６０．０ｍｏｌ％よりも少なければ共重合体の靭性が劣り、９７．９ｍｏｌ％よりも多ければ共重合体の結晶化度が高くなり、透明性が悪く

なる場合がある。

[0031] ・カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー（Ｂ）の構造単位量：

本発明に関わる構造単位（Ｂ）の構造単位量は、下限が２．０ｍｏｌ％以上、好ましくは２．９ｍｏｌ％以上であり、より好ましくは５．２ｍｏｌ％以上、上限が２０．０ｍｏｌ％以下、好ましくは１５．０ｍｏｌ％以下、より好ましくは１０．０ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは８．０ｍｏｌ％以下、特に好ましくは６．０ｍｏｌ％以下、最も好ましくは５．６ｍｏｌ％以下から選択される。

カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー（Ｂ）に由来する構造単位量が２．０ｍｏｌ％よりも少なければ、共重合体の極性の高い異種材料との接着性が充分ではなく、２０．０ｍｏｌ％より多ければ共重合体の充分な機械物性が得られない場合がある。

更に、用いられるカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーは単独でもよく、２種類以上を合わせて用いてもよい。

[0032] ・任意のモノマー（Ｃ）の構造単位量：

本発明のアイオノマーの構成要素に前記（Ａ）及び（Ｂ）以外の任意のモノマーが含まれる場合、構造単位（Ｃ）の構造単位量は、下限が０．００１ｍｏｌ％以上、好ましくは０．０１０ｍｏｌ％以上、より好ましくは０．０２０ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは０．１ｍｏｌ％以上、さらにより好ましくは１．９ｍｏｌ％以上であり、特に好ましくは２．０ｍｏｌ％以上であり、上限が２０．０ｍｏｌ％以下、好ましくは１５．０ｍｏｌ％以下、より好ましくは１０．０ｍｏｌ％以下、さらに好ましくは５．０ｍｏｌ％以下、特に好ましくは３．６ｍｏｌ％以下から選択される。

任意のモノマー（Ｃ）に由来する構造単位量が０．００１ｍｏｌ％以上であると、共重合体の柔軟性が充分となりやすく、２０．０ｍｏｌ％以下であると、共重合体の充分な機械物性が得られやすい。

用いられる任意のモノマーは単独でもよく、２種類以上を組み合わせても

よい。

[0033] 共重合体の炭素１，０００個当たりの分岐数：

本発明の共重合体においては、弾性率を高くし、充分な機械物性を得る点から、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり、上限が５０個以下であってもよく、５個以下であってもよく、１個以下であってもよく、０．５個以下であってもよく、下限は、特に限定されず、少なければ少ないほどよい。またエチル分岐数が炭素１，０００個当たり、上限が３．０個以下であってもよく、２．０個以下であってもよく、１．０個以下であってもよく、０．５個以下であってもよく、下限は、特に限定されず、少なければ少ないほどよい。さらにブチル分岐数が炭素１，０００個当たり、上限が７．０個以下であってもよく、５．０個以下であってもよく、３．０個以下であってもよく、０．５個以下であってもよく、下限は、特に限定されず、少なければ少ないほどよい。

[0034] 共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマーに由来する構造単位量、及び分岐数の測定方法：

本発明の共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマーに由来する構造単位量、及び炭素１，０００個当たりの分岐数は^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを用いて求められる。^{13}Ｃ－ＮＭＲは以下の方法によって測定する。

試料２００～３００ｍｇをｏ－ジクロロベンゼン（$C_6H_4Cl_2$）と重水素化臭化ベンゼン（C_6D_5Br）の混合溶媒（$C_6H_4Cl_2$／C_6D_5Br＝２／１（体積比））２．４ｍｌ及び化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径１０ｍｍφのＮＭＲ試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液としてＮＭＲ測定試料とする。

ＮＭＲ測定は１０ｍｍφのクライオプローブを装着したブルカー・ジャパン（株）のＡＶ４００Ｍ型ＮＭＲ装置を用いて１２０℃で行う。

^{13}Ｃ－ＮＭＲは、試料の温度１２０℃、パルス角を９０°、パルス間隔を５１．５秒、積算回数を５１２回以上、逆ゲートデカップリング法で測定す

る。

化学シフトはヘキサメチルジシロキサンの^{13}Ｃシグナルを１．９８ｐｐｍに設定し、他の^{13}Ｃによるシグナルの化学シフトはこれを基準とする。

得られた^{13}Ｃ－ＮＭＲにおいて、共重合体が有するモノマー又は分岐に特有のシグナルを同定し、その強度を比較することで、共重合体中の各モノマーの構造単位量、及び分岐数を解析することができる。モノマー又は分岐に特有のシグナルの位置は公知の資料を参照することもできるし、試料に応じて独自に同定することもできる。このような解析手法は、当業者にとって一般的に行いうるものである。

[0035] ・重量平均分子量（Ｍｗ）と分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）：

本発明に関わる共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、下限が通常１，０００以上であり、好ましくは６，０００以上であり、より好ましくは１０，０００以上であり、上限が通常２，０００，０００以下であり、好ましくは１，５００，０００以下であり、更に好ましくは１，０００，０００以下であり、特に好適なのは８００，０００以下であり、最も好ましくは１００，０００以下である。

Ｍｗが１，０００未満では共重合体の機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではなく、Ｍｗが２，０００，０００を超えると共重合体の溶融粘度が非常に高くなり、共重合体の成形加工が困難となる場合がある。

[0036] 本発明に関わる共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常１．５～４．０、好ましくは１．６～３．５、更に好ましくは１．９～２．３の範囲である。Ｍｗ／Ｍｎが１．５未満では共重合体の成形を始めとして各種加工性が充分でなく、４．０を超えると共重合体の機械物性が劣るものとなる場合がある。

また、本発明においては（Ｍｗ／Ｍｎ）を分子量分布パラメーターと表現することがある。

[0037] 本発明に関わる共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）はゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求めら

れる。また、分子量分布パラメーター（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって、更に数平均分子量（Ｍｎ）を求め、ＭｗとＭｎの比、Ｍｗ／Ｍｎを算出するものである。

[0038] 本発明に関わるＧＰＣの測定方法の一例は以下の通りである。

（測定条件）

使用機種：ウォーターズ社製１５０Ｃ

検出器：ＦＯＸＢＯＲＯ社製ＭＩＲＡＮ１Ａ・ＩＲ検出器（測定波長：３．４２μｍ）

測定温度：１４０℃

溶媒：オルトジクロロベンゼン（ＯＤＣＢ）

カラム：昭和電工社製ＡＤ８０６Ｍ／Ｓ（３本）

流速：１．０ｍＬ／分

注入量：０．２ｍＬ

（試料の調製）

試料はＯＤＣＢ（０．５ｍｇ／ｍＬのＢＨＴ（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール）を含む）を用いて１ｍｇ／ｍＬの溶液を調製し、１４０℃で約１時間を要して溶解させる。

（分子量（Ｍ）の算出）

標準ポリスチレン法により行い、保持容量から分子量への換算は、予め作成しておいた標準ポリスチレンによる検量線を用いて行う。使用する標準ポリスチレンは例えば、東ソー社製の、（Ｆ３８０、Ｆ２８８、Ｆ１２８、Ｆ８０、Ｆ４０、Ｆ２０、Ｆ１０、Ｆ４、Ｆ１、Ａ５０００、Ａ２５００、Ａ１０００）の銘柄、昭和電工製単分散ポリスチレン（Ｓ－７３００、Ｓ－３９００、Ｓ－１９５０、Ｓ－１４６０、Ｓ－１０１０、Ｓ－５６５、Ｓ－１５２、Ｓ－６６．０、Ｓ－２８．５、Ｓ－５．０５、の各０．０７ｍｇ／ｍｌ溶液）などである。各々が０．５ｍｇ／ｍＬとなるようにＯＤＣＢ（０．５ｍｇ／ｍＬのＢＨＴを含む）に溶解した溶液を０．２ｍＬ注入して較正曲線を作成する。較正曲線は最小二乗法で近似して得られる三次式、又は溶出

時間と分子量の対数値を４次式で近似したものなどを用いる。分子量（Ｍ）への換算に使用する粘度式［η］＝Ｋ×Ｍαは以下の数値を用いる。

ポリスチレン（ＰＳ）：Ｋ＝１．３８×１０$^{-4}$、α＝０．７

ポリエチレン（ＰＥ）：Ｋ＝３．９２×１０$^{-4}$、α＝０．７３３

ポリプロピレン（ＰＰ）：Ｋ＝１．０３×１０$^{-4}$、α＝０．７８

[0039] ・融点（Ｔｍ、℃）：

本発明に関わる共重合体の融点は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）により測定した吸熱曲線の最大ピーク温度によって示される。最大ピーク温度とは、ＤＳＣ測定において、縦軸に熱流（ｍＷ）、横軸に温度（℃）をとった際に得られる吸熱曲線に複数ピークが示された場合、そのうちベースラインからの高さが最大であるピークの温度の事を示し、ピークが１つだった場合には、そのピークの温度の事を示している。

融点は５０℃～１４０℃であることが好ましく、６０℃～１３８℃であることが更に好ましく、７０℃～１３５℃であることが最も好ましい。この範囲より低ければ耐熱性が充分ではなく、この範囲より高い場合は接着性が劣るものとなる場合がある。

本発明において、融点は、例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製のＤＳＣ（ＤＳＣ７０２０）を使用し、試料約５．０ｍｇをアルミパンに詰め、１０℃／分で２００℃まで昇温し、２００℃で５分間等温保持後、１０℃／分で２０℃まで降温し、２０℃で５分間等温保持後、再度、１０℃／分で２００℃まで昇温させる際の吸収曲線より求めることができる。

[0040] ・結晶化度（％）：

本発明の共重合体においては、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により観測される結晶化度は、特に限定されないが、０％を超え、３０％以下であることが好ましく、０％を超え、２５％以下であることが更に好ましく、５％を超え、２５％以下であることが特に好ましく、７％以上、２４％以下であることが最も好ましい。

本発明において、結晶化度は、例えば、上記融点の測定と同じ手順でのＤ

ＳＣ測定により得られる融解吸熱ピーク面積から融解熱（ΔＨ）を求め、その融解熱を高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の完全結晶の融解熱２９３Ｊ／ｇで除することにより求めることができる。

[0041] ・共重合体の分子構造：

本発明に関わる共重合体の分子鎖末端は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）であってもよく、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）であってもよく、（Ａ）及び（Ｂ）以外の任意のモノマーの構造単位（Ｃ）であってもよい。

[0042] また、本発明に関わる共重合体は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）、及び任意のモノマーの構造単位（Ｃ）のランダム共重合体、ブロック共重合体、並びにグラフト共重合体等が挙げられる。これらの中では、構造単位（Ｂ）を多く含むことが可能なランダム共重合体であってもよい。

一般的な三元系の共重合体の分子構造例（１）を下記に示す。

ランダム共重合体とは、下記に示した分子構造例（１）のエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）とカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）と任意のモノマーの構造単位（Ｃ）とが、ある任意の分子鎖中の位置においてそれぞれの構造単位を見出す確率が、その隣接する構造単位の種類と無関係な共重合体である。

下記のように、共重合体の分子構造例（１）は、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）とカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）と任意のモノマーの構造単位（Ｃ）とが、ランダム共重合体を形成している。

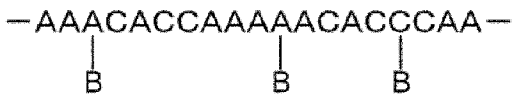
[化5]

－ABCAAABBCBAABACCAA－

・・・分子構造例（１）

[0043] なお、グラフト変性によってカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）を導入した共重合体の分子構造例（２）も参考に掲載すると、エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンの構造単位（Ａ）及び任意のモノマーの構造単位（Ｃ）とが共重合された共重合体の一部が、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）にグラフト変性される。

[化6]



・・・分子構造例（２）

[0044] また、共重合体におけるランダム共重合性は種々の方法により確認することが可能であるが、共重合体のコモノマー含量と融点との関係からランダム共重合性を判別する手法が特開２０１５－１６３６９１号公報及び特開２０１６－０７９４０８号公報に詳しく述べられている。上記文献から共重合体の融点（Ｔｍ、℃）が－３．７４×[Ｚ]＋１３０（ただし、[Ｚ]はコモノマー含量／ｍｏｌ％である）よりも高い場合はランダム性が低いと判断できる。

[0045] 本発明に関わる共重合体は示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により観測される融点（Ｔｍ、℃）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーの構造単位（Ｂ）及び任意のモノマーの構造単位（Ｃ）の合計の含有量［Ｚ］（ｍｏｌ％）とが下記の式（Ｉ）を満たすことが好ましい。

５０＜Ｔｍ＜－３．７４×[Ｚ]＋１３０・・・（Ｉ）

共重合体の融点（Ｔｍ、℃）が－３．７４×[Ｚ]＋１３０（℃）よりも高い場合はランダム共重合性が低い為、衝撃強度など機械物性が劣り、融点が

５０℃よりも低い場合は耐熱性が劣る場合がある。

[0046] さらに本発明に関わる共重合体は、その分子構造を直鎖状とする観点から、遷移金属触媒の存在下で製造されたものであることが好ましい。

なお、高圧ラジカル重合法プロセスによる重合、金属触媒を用いた重合など、製造方法によって共重合体の分子構造は異なることが知られている。

この分子構造の違いは製造方法を選択する事によって制御が可能であるが、例えば、特開２０１０－１５０５３２号公報に記載されている様に、回転式レオメータで測定した複素弾性率によっても、その分子構造を推定する事ができる。

[0047] ・複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δ：

本発明の共重合体においては、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δは、下限が５０度以上であってもよく、５１度以上であってもよく、５４度以上であってもよく、５６度以上であってもよく、５８度以上であってもよく、上限が７５度以下であってもよく、７０度以下であってもよい。

より具体的には、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（Ｇ*＝０．１ＭＰａ）が５０度以上である場合、共重合体の分子構造は直鎖状の構造であって、長鎖分岐を全く含まない構造か、機械的強度に影響を与えない程度の少量の長鎖分岐を含む程度の実質的に直鎖上の構造であることを示す。

また、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δ（Ｇ*＝０．１ＭＰａ）が５０度より低い場合、共重合体の分子構造は長鎖分岐を過多に含む構造を示し、機械的強度が劣るものとなる。

回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δは、分子量分布と長鎖分岐の両方の影響を受ける。しかし、Ｍｗ／Ｍｎ≦４、より好ましくはＭｗ／Ｍｎ≦３である共重合体に限れば長鎖分岐の量の指標になり、その分子構造に含まれる長鎖分岐が多いほどδ（Ｇ*＝

０．１ＭＰａ）値は小さくなる。なお、共重合体のＭｗ／Ｍｎが１．５以上であれば、当該分子構造が長鎖分岐を含まない構造である場合でもδ（Ｇ*＝０．１ＭＰａ）値が７５度を上回ることはない。

[0048] 複素弾性率の測定方法は、以下の通りである。

試料を厚さ１．０ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで溶融樹脂中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、５分間保持する。その後、試料を表面温度２５℃のプレス機に移し替え、４．９ＭＰａの圧力で３分間保持することで冷却し、厚さが約１．０ｍｍの試料からなるプレス板を作成する。試料からなるプレス板を直径２５ｍｍ円形に加工したものをサンプルとし、動的粘弾性特性の測定装置としてＲｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ社製ＡＲＥＳ型回転式レオメータを用い、窒素雰囲気下において以下の条件で動的粘弾性を測定する。

・プレート：φ２５ｍｍ　　パラレルプレート

・温度：１６０℃

・歪み量：１０％

・測定角周波数範囲：１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{2}　ｒａｄ／ｓ

・測定間隔：５点／ｄｅｃａｄｅ

複素弾性率の絶対値Ｇ*（Ｐａ）の常用対数ｌｏｇＧ*に対して位相角δをプロットし、ｌｏｇＧ*＝５．０に相当する点のδ（度）の値をδ（Ｇ*＝０．１ＭＰａ）とする。測定点の中にｌｏｇＧ*＝５．０に相当する点がないときは、ｌｏｇＧ*＝５．０前後の２点を用いて、ｌｏｇＧ*＝５．０におけるδ値を線形補間で求める。また、測定点がいずれもｌｏｇＧ*＜５であるときは、ｌｏｇＧ*値が大きい方から３点の値を用いて２次曲線でｌｏｇＧ*＝５．０におけるδ値を補外して求める。

[0049] ・共重合体の製造について

本発明に関わる共重合体は、その分子構造を直鎖状とする観点から、遷移金属触媒の存在下で製造されたものであることが好ましい。

・重合触媒

本発明に関わる共重合体の製造に用いる重合触媒の種類は、構造単位（Ａ）、構造単位（Ｂ）、及び任意の構造単位（Ｃ）を共重合することが可能なものであれば特に限定されないが、例えば、キレート性配位子を有する第５～１１族の遷移金属化合物が挙げられる。

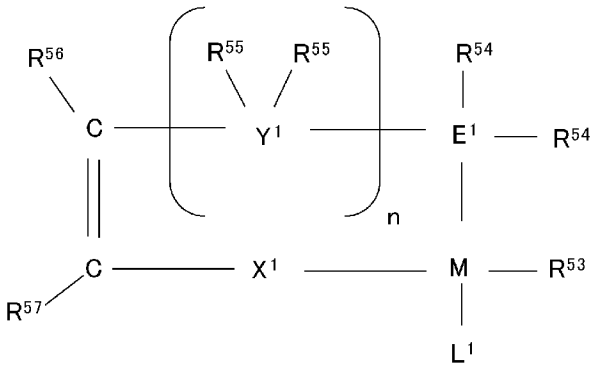
好ましい遷移金属の具体例としては、バナジウム原子、ニオビウム原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子、タングステン原子、マンガン原子、鉄原子、白金原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、銅原子などが挙げられる。これらの中で好ましくは、第８～１１族の遷移金属であり、さらに好ましくは第１０族の遷移金属であり、特に好ましくはニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）である。これらの金属は、単一であっても複数を併用してもよい。

キレート性配位子は、Ｐ、Ｎ、Ｏ、及びＳからなる群より選択される少なくとも２個の原子を有しており、二座配位（ｂｉｄｅｎｔａｔｅ）又は多座配位（ｍｕｌｔｉｄｅｎｔａｔｅ）であるリガンドを含み、電子的に中性又は陰イオン性である。Ｂｒｏｏｋｈａｒｔらによる総説に、キレート性配位子の構造が例示されている（Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，２０００，１００，１１６９）。

キレート性配位子としては、好ましくは、二座アニオン性Ｐ、Ｏ配位子が挙げられる。二座アニオン性Ｐ、Ｏ配位子として例えば、リンスルホン酸、リンカルボン酸、リンフェノール、リンエノラートが挙げられる。キレート性配位子としては、他に、二座アニオン性Ｎ、Ｏ配位子が挙げられる。二座アニオン性Ｎ、Ｏ配位子として例えば、サリチルアルドイミナートやピリジンカルボン酸が挙げられる。キレート性配位子としては、他に、ジイミン配位子、ジフェノキサイド配位子、及びジアミド配位子等が挙げられる。

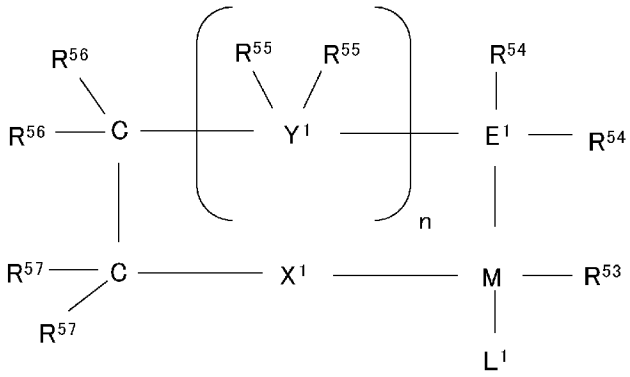
[0050] キレート性配位子から得られる金属錯体の構造は、置換基を有してもよいアリールホスフィン化合物、アリールアルシン化合物又はアリールアンチモン化合物が配位した下記構造式（ａ）又は（ｂ）で表される。

[化7]



構造式（ａ）

[化8]



構造式（ｂ）

[構造式（ａ）、及び構造式（ｂ）において、

Ｍは、元素の周期表の第５～１１族のいずれかに属する遷移金属、即ち前述したような種々の遷移金属を表す。

Ｘ^{1}は、酸素、硫黄、－ＳＯ$_{3}$－、又は－ＣＯ$_{2}$－を表す。

Ｙ^{1}は、炭素又はケイ素を表す。

ｎは、０又は１の整数を表す。

Ｅ^{1}は、リン、砒素又はアンチモンを表す。

Ｒ^{53}及びＲ^{54}は、それぞれ独立に、水素又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。

Ｒ^{55}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。

R^{56}及びR^{57}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、OR^{52}、CO_2R^{52}、CO_2M'、$C(O)N(R^{51})_2$、$C(O)R^{52}$、SR^{52}、SO_2R^{52}、SOR^{52}、OSO_2R^{52}、$P(O)(OR^{52})_{2-y}(R^{51})_y$、CN、$NHR^{52}$、$N(R^{52})_2$、$Si(OR^{51})_{3-x}(R^{51})_x$、$OSi(OR^{51})_{3-x}(R^{51})_x$、$NO_2$、$SO_3M'$、$PO_3M'_2$、$P(O)(OR^{52})_2M'$又はエポキシ含有基を表す。

R^{51}は、水素又は炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。

R^{52}は、炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。

M’は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、４級アンモニウム又はフォスフォニウムを表し、ｘは、０から３までの整数、ｙは、０から２までの整数を表す。

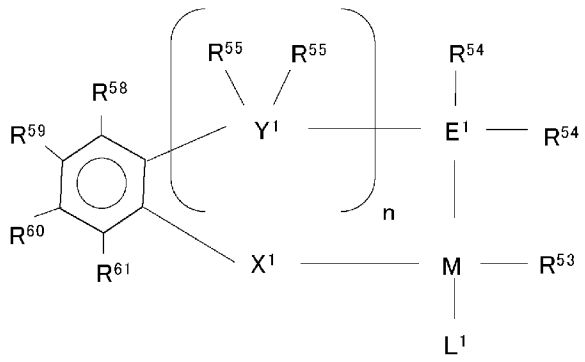
なお、R^{56}とR^{57}が互いに連結し、脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、若しくは硫黄から選ばれるヘテロ原子を含有する複素環を形成してもよい。この時、環員数は５～８であり、該環上に置換基を有していても、有していなくてもよい。

L^1は、Mに配位したリガンドを表す。

また、R^{53}とL^1が互いに結合して環を形成してもよい。]

[0051] より好ましくは、下記構造式（ｃ）で表される遷移金属錯体である。

[化9]



構造式（ｃ）

［構造式（ｃ）において、

Ｍは、元素の周期表の第５～１１族のいずれかに属する遷移金属、即ち前述したような種々の遷移金属を表す。

X^1は、酸素、硫黄、－SO_3－、又は－CO_2－を表す。

Y^1は、炭素又はケイ素を表す。

ｎは、０又は１の整数を表す。

E^1は、リン、砒素又はアンチモンを表す。

R^{53}及びR^{54}は、それぞれ独立に、水素又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。

R^{55}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、又は炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基を表す。

R^{58}、R^{59}、R^{60}及びR^{61}は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、炭素数１ないし３０のヘテロ原子を含有してもよい炭化水素基、OR^{52}、CO_2R^{52}、CO_2M'、$C(O)N(R^{51})_2$、$C(O)R^{52}$、SR^{52}、SO_2R^{52}、SOR^{52}、OSO_2R^{52}、$P(O)(OR^{52})_{2-y}(R^{51})_y$、ＣＮ、$NHR^{52}$、$N(R^{52})_2$、$Si(OR^{51})_{3-x}(R^{51})_x$、$OSi(OR^{51})_{3-x}(R^{51})_x$、$NO_2$、$SO_3M'$、$PO_3M'_2$、$P(O)(OR^{52})_2M'$又はエポキシ含有基を表す。

R^{51}は、水素又は炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。

R^{52}は、炭素数１ないし２０の炭化水素基を表す。

Ｍ’は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、４級アンモニウム又はフォスフォニウムを表し、ｘは、０から３までの整数、ｙは、０から２までの整数を表す。

なお、R^{58}～R^{61}から適宜選択された複数の基が互いに連結し、脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、若しくは硫黄から選ばれるヘテロ原子を含有する複素環を形成してもよい。この時、環員数は５～８であり、該環上に置換基を有していても、有していなくてもよい。

L^1は、Ｍに配位したリガンドを表す。

また、R^{53}とL^{1}が互いに結合して環を形成してもよい。]

[0052] ここで、キレート性配位子を有する第５～１１族の遷移金属化合物の触媒としては、代表的に、いわゆる、ＳＨＯＰ系触媒及びＤｒｅｎｔ系触媒等の触媒が知られている。

ＳＨＯＰ系触媒は、置換基を有してもよいアリール基を有するリン系リガンドがニッケル金属に配位した触媒である（例えば、ＷＯ２０１０－０５０２５６号公報を参照）。

また、Ｄｒｅｎｔ系触媒は、置換基を有してもよいアリール基を有するリン系リガンドがパラジウム金属に配位した触媒である（例えば、特開２０１０－２０２６４７号公報を参照）。

[0053] ・共重合体の重合方法：

本発明に関わる共重合体の重合方法は限定されない。

重合方法としては、媒体中で少なくとも一部の生成重合体がスラリーとなるスラリー重合、液化したモノマー自身を媒体とするバルク重合、気化したモノマー中で行う気相重合、又は、高温高圧で液化したモノマーに生成重合体の少なくとも一部が溶解する高圧イオン重合などが挙げられる。

重合形式としては、バッチ重合、セミバッチ重合、又は連続重合のいずれの形式でもよい。

また、リビング重合を行ってもよいし、連鎖移動を併発しながら重合を行ってもよい。

更に、重合の際には、いわゆるｃｈａｉｎ ｓｈｕｔｔｌｉｎｇ ａｇｅｎｔ（ＣＳＡ）を併用し、ｃｈａｉｎ ｓｈｕｔｔｌｉｎｇ反応や、ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｖｅ ｃｈａｉｎ ｔｒａｎｓｆｅｒ ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ（ＣＣＴＰ）を行ってもよい。

具体的な製造プロセス及び条件については、例えば、特開２０１０－２６０９１３号公報、及び特開２０１０－２０２６４７号公報等に開示されている。

[0054] ・共重合体へのカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法

：

本発明に関わる共重合体へのカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法は特に限定されない。

本発明の主旨を逸脱しない範囲においては種々の方法によりカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入することができる。

カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法は、例えば、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するコモノマーを直接共重合する方法や、他のモノマーを共重合した後、変性によりカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入する方法などが挙げられる。

[0055] 変性によりカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入する方法としては、例えばカルボン酸を導入する場合、アクリル酸エステルを共重合した後に加水分解し、カルボン酸に変化する方法やアクリル酸ｔ－ブチルを共重合した後、加熱分解によりカルボン酸に変化させる方法等が挙げられる。

[0056] 上記、加水分解又は加熱分解する際に、反応を促進させる添加剤として、従来公知の酸・塩基触媒を使用してもよい。酸・塩基触媒としては特に制限されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウムや炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩、モンモリロナイトなどの固体酸、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、安息香酸、クエン酸、パラトルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸などを適宜用いることが出来る。

反応促進効果、価格、装置腐食性等の観点から水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸が好ましく、トリフルオロ酢酸、パラトルエンスルホン酸がより好ましい。

[0057] （５）アイオノマー

本発明に関わるアイオノマーは、本発明の共重合体の構造単位（Ｂ）のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１

族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換された、実質的に直鎖状構造を有するアイオノマーである。なお、アイオノマーは、後述のとおりアイオノマーベース樹脂に金属塩を作用させることにより得られ、その際に重合体の分子鎖を切断するような反応は通常起こらない。このため、コモノマーのモル比、分岐の程度、ランダム性等の構造に関するパラメーターは、通常はアイオノマーベース樹脂とアイオノマーとの間で保存されている。

[0058] ・アイオノマーの構造

本発明に関わるアイオノマーは本発明に関わる共重合体と同様に実質的に直鎖状構造を有することから、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０～７５度であることを特徴とする。位相角δの下限は５１度以上であってもよく、位相角δの上限は６４度以下であってもよい。

位相角δ（Ｇ*＝０．１ＭＰａ）が５０度より低い場合、アイオノマーの分子構造は長鎖分岐を過多に含む構造を示し、機械的強度が劣るものとなる。前述のとおり、Ｍｗ／Ｍｎ≦４であれば位相角δの値は長鎖分岐の量の指標になる。アイオノマーのＭｗ／Ｍｎが１．５以上であれば、当該分子構造が長鎖分岐を含まない構造である場合でもδ（Ｇ*＝０．１ＭＰａ）値が７５度を上回ることはない。

[0059] ・アイオノマーの融点（Ｔｍ、℃）

本発明に関わるアイオノマーの融点（Ｔｍ、℃）は、５０℃～１４０℃であることが好ましく、６０℃～１３８℃であることが更に好ましく、７０℃～１３５℃が最も好ましい。この範囲より低ければ耐熱性が充分ではなく、この範囲より高い場合は接着性が劣るものとなる場合がある。

本願発明に関わるアイオノマーのうち、構造単位（Ａ）と構造単位（Ｂ）のみからなる二元共重合体をベースとするアイオノマーは、融点が９０℃以上、好ましくは９５℃以上、更に好ましくは１００℃以上を示し、三元以上の多元系共重合体をベースとするアイオノマーの融点は、１００℃未満、好

ましくは９５℃未満、更に好ましくは９０℃未満を示す。

[0060] ・結晶化度（％）：

本発明のアイオノマーにおいては、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により観測される結晶化度は、特に限定されないが、０％を超え、３０％以下であることが好ましく、０％を超え、２５％以下であることが更に好ましく、５％を超え、２５％以下であることが特に好ましく、７％以上、２４％以下であることが最も好ましい。

結晶化度が、０％であるとアイオノマーの靭性が充分ではなく、結晶化度が、３０％より高い場合は共重合体の透明性が劣るものとなる場合がある。なお、結晶化度は透明性の指標となり、アイオノマーの結晶化度が低くなればなるほど、その透明性が優れると判断することができる。

[0061] ・金属イオン

本発明に関わるアイオノマーに含まれる金属イオンは、特に限定されず、従来公知のアイオノマーに用いられる金属イオンを含むことができる。金属イオンとしては、中でも、周期表１族、２族、又は１２族の金属イオンであることが好ましく、Li^+、Na^+、K^+、Rb^+、Cs^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}及びZn^{2+}からなる群から選ばれる少なくとも１種がより好ましい。特に好ましくは、Li^+、Na^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、及びZn^{2+}、更に好ましくは、Na^+、及びZn^{2+}からなる群から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。

これらの金属イオンを必要に応じて２種以上混合して含むことができる。

[0062] ・中和度（ｍｏｌ％）

金属イオンの含有量としては、ベースポリマーとしての共重合体中のカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部又は全部を中和する量を含むことが好ましく、好ましい中和度（平均中和度）としては、５～９５ｍｏｌ％、より好ましくは１０～９０ｍｏｌ％、さらに好ましくは２０～８０ｍｏｌ％である。

中和度が高いと、アイオノマーの引張強度及び引張破壊応力が高く、引張

破壊ひずみが小さくなるが、アイオノマーのメルトフローレート（ＭＦＲ）が低くなる傾向がある。一方、中和度が低いと、適度なＭＦＲのアイオノマーが得られるが、引張弾性率及び引張破壊応力は低く、引張破壊ひずみが高くなる傾向がある。

なお、中和度は、共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基に含まれ得るカルボキシ基の合計ｍｏｌ量に対する、金属イオンの価数×ｍｏｌ量の合計ｍｏｌ量の割合から求めることができる。

ジカルボン酸無水物基はカルボン酸塩を形成する際に、開環してジカルボン酸となるため、ジカルボン酸無水物基１ｍｏｌにつき、２ｍｏｌのカルボキシ基を有するものとして前記カルボキシ基の合計ｍｏｌ量を求める。また、例えばZn^{2+}等の二価の金属イオンは、１ｍｏｌにつき、２ｍｏｌのカルボキシ基と塩を形成できるものとして、２×ｍｏｌ量により中和度の分子の合計ｍｏｌ量を算出する。

[0063] ・アイオノマーの製造方法

本発明に関わるアイオノマーは、上述のとおりの共重合体へのカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の導入方法によって得たエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸の共重合体を、周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属塩により処理し金属含有カルボン酸塩に変換する変換工程を経ることにより得てもよい。また、本発明に関わるアイオノマーはエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱し、該共重合体中の少なくとも一部のエステル基を、周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換する加熱変換工程を経ることにより得てもよい。

[0064] 重合体にカルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を導入してからアイオノマーを製造する場合、その製造方法は、例えば、以下のとおりである。すなわち、エチレン／メタクリル酸（ＭＡＡ）共重合体などの金属イオンを捕捉する物質と金属塩を場合により加熱して混練することで金属イオン

供給源を作製し、ついでアイオノマーベース樹脂に当該金属イオン供給源を所望の中和度となる量投入し、混練することで得ることができる。

[0065] また、加熱変換工程においては、（ｉ）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱し、加水分解又は加熱分解によりエチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸共重合体にした後、周期表１族、２族、又は１２族の金属イオンを含有する化合物と反応させることで、該エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸共重合体中のカルボン酸を該金属含有カルボン酸塩に変換してもよく、また、（ｉｉ）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱し、該共重合体のエステル基を加水分解又は加熱分解させながら、周期表１族、２族、又は１２族の金属イオンを含有する化合物と反応させることで、前記エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体中のエステル基部分を前記金属含有カルボン酸塩に変換してもよい。

[0066] さらに金属イオンを含有する化合物は、周期表１族、２族、又は１２族の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、酢酸塩、ギ酸塩などであってもよい。

金属イオンを含有する化合物は、粒状あるいは微粉状で反応系に供給してもよく、水や有機溶媒に溶解又は分散させた後、反応系に供給してもよく、エチレン／不飽和カルボン酸共重合体やオレフィン共重合体をベースポリマーとするマスターバッチを作製し、反応系に供給してもよい。反応を円滑に進行させるためにはマスターバッチを作製し、反応系に供給する方法が好ましい。

[0067] さらにまた、金属イオンを含有する化合物との反応はベント押出機、バンバリーミキサー、ロールミルの如き種々の型の装置により、溶融混練することによって行ってもよく、反応はバッチ式でも連続法でもよい。反応によって副生する水及び炭酸ガスを脱気装置により排出することにより、円滑に反

応を行うことができることからベント押出機のような脱気装置付きの押出機を用い連続的に行うことが好ましい。

金属イオンを含有する化合物との反応に際し、反応を促進させるために、少量の水を注入してもよい。

[0068] エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィン／不飽和カルボン酸エステル共重合体を加熱する温度は、エステルがカルボン酸になる温度であればよく、加熱温度が低すぎる場合はエステルがカルボン酸に変換されず、高すぎる場合には脱カルボニル化や共重合体の分解が進む場合がある。従って、本発明の加熱温度は、好ましくは８０℃～３５０℃、より好ましくは１００℃～３４０℃、更に好ましくは１５０℃～３３０℃、更により好ましくは２００℃～３２０℃の範囲で行われる。

[0069] 反応時間は加熱温度やエステル基部分の反応性等により変わるが、通常１分～５０時間であり、より好ましくは２分～３０時間であり、更に好ましくは２分～１０時間であり、よりさらに好ましくは２分～３時間であり、特に好ましくは３分～２時間である。

[0070] 上記工程において、反応雰囲気下に特に制限はないが、一般に不活性ガス気流下で行われるほうが好ましい。不活性ガスの例としては、窒素、アルゴン、二酸化炭素雰囲気が使用できる。少量の酸素や空気の混入があってもよい。

[0071] 上記工程で用いる反応器としては、特に制限は無いが、共重合体を実質的に均一に攪拌できる方法であれば何ら限定されず、攪拌器を装備したガラス容器やオートクレーブ（ＡＣ）を用いてもよいし、ブラベンダープラストグラフ、一軸あるいは二軸押出機、強力スクリュー型混練機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等の従来知られているいかなる混練機も使用することができる。

[0072] アイオノマーベース樹脂に対し金属イオンが導入され、アイオノマーとなったかどうかは、得られた樹脂のＩＲスペクトルを測定してカルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来するピークの減少を調べることによって確認す

ることができる。中和度も同じく、前述のモル比からの計算のほか、カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来するピークの減少と、カルボン酸塩基のカルボニル基に由来するピークの増加を調べることによって、確認することができる。

[0073] ＜アイオノマー物性＞

本発明に用いるアイオノマー、特にラミネート用途に好適なラミネート用アイオノマーとしては、後述する実施例の欄に記載した測定条件下において、下記物性のいずれか又はそれらを組み合わせて有するものである。

・ＭＦＲ：

本発明のアイオノマーにおいては、温度１９０℃、荷重２．１６ｋｇにおけるメルトフローレート（ＭＦＲ）が、０．０１～３０ｇ／１０分であり、好ましくは０．１～１５ｇ／１０分であり、より好ましくは０．５～２０ｇ／１０分である。

アイオノマーのＭＦＲがこの範囲であると、ラミネート成形が容易である。

[0074] ・引張弾性率：

本発明のアイオノマーにおいては、引張弾性率が２０ＭＰａ以上、好ましくは２０～３５０ＭＰａであり、好ましくは２０～３００ＭＰａである。

アイオノマーの引張弾性率がこの範囲であると、ラミネート積層体としたときの密着性が良好となる。また、弾性率の面での設計が困難となることなくアイオノマーを製造することができる。

[0075] ・引張衝撃強度：

本発明のアイオノマーにおいては、引張衝撃強度が１００ＫＪ／ｍ^{2}以上、好ましくは引張衝撃強さが７００ＫＪ／ｍ^{2}以上であり、更に好ましくは８００ＫＪ／ｍ^{2}以上である。

三元系以上の多元系共重合体をベースとしたアイオノマーにおいて、特に引張衝撃強度が７００ＫＪ／ｍ^{2}以上を達成するアイオノマーを得ることができる。アイオノマーの引張衝撃強さがこの範囲であると、擦れ等があっても

、破損する恐れが小さくなる。引張衝撃強さの上限は当業者にとって用いられる材料から得られる範囲において特に制限はない。

[0076] ・樹脂組成物

本発明における（Ｘ１）アイオノマーはイオン架橋により単体でも押出ラミネート成型が可能であるが、さらに押出ラミネート成型加工時の加工性を向上させる目的で（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体を添加し重合体組成物としてもよい。ここでの「重合体組成物」には、（Ｘ１）アイオノマーの重量比率が１００重量％のもの、すなわち（Ｘ１）アイオノマー単体の材料も含まれる。

[0077] 本発明における（Ｘ１）アイオノマーの重合体組成物における重量比率は１００～６０重量％である。重量比率を６０重量％以上とすることで、高いホットタック強度等の物性がより得られやすくなる。

[0078] （Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体は、高圧ラジカル重合プロセスで得られる低密度ポリエチレン（以下ＬＤＰＥと称す）、もしくはエチレンとエチレン以外のラジカル重合性モノマーからなるエチレン系共重合体である。（Ｘ２）が高圧ラジカル重合によるエチレン以外のラジカル重合性モノマーを含有する場合、（Ｘ２）におけるエチレンの構造単位量は、（Ｘ２）全体の７５ｍｏｌ％以上であることが好ましく、８０ｍｏｌ％以上であることがより好ましい。この範囲とすることで、重合体組成物の溶融張力が適切な範囲となり押出ラミネート成形等を容易にしやすくなる。

[0079] エチレン以外のラジカル重合性モノマーとしては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどのビニルエステル類、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸－ｎ－ブチル、メタクリル酸－ｎ－ブチル、アクリル酸シクロヘキシル

、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル等のα，β－不飽和カルボン酸又はそのエステル誘導体を挙げることができる。この中でも特に好ましいものとして（メタ）アクリル酸及びそのメチルエステル、エチルエステル等のアルキルエステルを挙げることができる。

[0080] 高圧ラジカル重合プロセスで得られる低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）のＭＦＲは０．０５～５０ｇ／１０分、好ましくは０．１～３０ｇ／１０分の範囲で選択される。この範囲内であれば重合体組成物の溶融張力が適切な範囲となり押出ラミネート成形等が容易である。

[0081] 該ＬＤＰＥの密度は０．９１～０．９４ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．９１２～０．９３５ｇ／ｃｍ^3、さらに好ましくは０．９１２～０．９３０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲で選択される。また、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は３．０～１２、好ましくは４．０～１２．０である。

[0082] 高圧ラジカル重合プロセスで得られるエチレン系共重合体における（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸エステル含有量は３～２０重量％、好ましくは５～１５重量％の範囲である。これら共重合体のＭＦＲは、０．１～３０ｇ／１０分、好ましくは０．２～２０ｇ／１０分の範囲で選択される。ＭＦＲがこの範囲内であれば組成物の溶融張力が適切な範囲となり押出ラミネート成形等が容易である。

[0083] これらＬＤＰＥ及びエチレン系共重合体の製法は、公知の高圧ラジカル重合法により製造され、チューブラー法、オートクレーブ法のいずれでもよい。

[0084] 本発明における（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体の重合体組成物における重量比率は０～４０重量％である。４０重量％以下とすることで、成型加工時の加工性を向上させつつ、（Ｘ１）成分のアイオノマーによる高いホットタック強度等の物性を得やすくなる。

[0085] 本発明の重合体組成物のメルトフローレート（ＭＦＲ）は１．０～１００

ｇ／１０分の範囲、好ましくは２．０～５０ｇ／１０分の範囲、より好ましくは２．０～２０ｇ／１０分の範囲である。上記ＭＦＲの範囲とすることで、押出し負荷を低く抑え延展性が良好になる等、良好な成形加工性が得られるほか、ネックインが大きくならず、成膜時の膜の安定性が向上する。

[0086] 本発明の重合体組成物の配合は、従来の樹脂組成物配合法として一般に用いられる公知の方法により配合することができる。その一例としては（Ｘ１）成分、（Ｘ２）成分、及びその他の添加可能な添加剤等を単にドライブレンドすることにより行える。また他の例としては（Ｘ１）成分、（Ｘ２）成分、及び所望により各種添加剤をタンブラー、リボンブレンダー又はヘンシェルミキサー等の混合機を使用してドライブレンドした後、単軸押出機、二軸押出機等の公知の連続式溶融混練機により溶融混合し、押出してペレットを調製することによって該重合体組成物を得ることができる。

[0087] 本発明の重合体組成物には、防曇剤、有機あるいは無機フィラー、酸化防止剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、飽和もしくは不飽和脂肪酸アミド、飽和もしくは不飽和高級脂肪酸の金属塩等の滑剤、分散剤、核剤、架橋剤などの公知の添加剤を、本願発明の特性を本質的に阻害しない範囲で添加することができる。

[0088] ＜積層体＞

本発明の積層体とは、少なくとも基材層である第Ｉ層と、シーラント層である第II層を含む積層体からなるものである。場合により、基材層とシーラント層との間、さらには基材層の外側にポリラミと称されるポリエチレン等のポリオレフィン層や各種のポリオレフィン及び／又はゴムに不飽和カルボン酸又はその誘導体をグラフト変性させた酸変性ポリオレフィン層等の層を設けたりしてもよい。また、基材には蒸着処理、ポリ塩化ビニリデンコート等を施してあってもよい。

[0089] 本発明の積層体における第Ｉ層である基材層としては、上質紙、クラフト紙、薄葉紙、ケント紙等の紙、アルミニウム箔等の金属箔、セロファン、織布、不織布、延伸ナイロン、無延伸ナイロン、特殊ナイロン（ＭＸＤ６等）

、Ｋ－ナイロン（ポリフッ化ビニリデンコート）等のナイロン系基材、延伸ＰＥＴ、無延伸ＰＥＴ、Ｋ－ＰＥＴ、アルミニウム蒸着ＰＥＴ（ＶＭＰＥＴ）等のＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）系基材、延伸ＰＰ（ＯＰＰ）、無延伸ＰＰ（ＣＰＰ）、アルミニウム蒸着ＰＰ、Ｋ－ＰＰ、共押出フィルムＰＰ等のポリプロピレン系基材、ＬＤＰＥフィルム、ＬＬＤＰＥ、ＥＶＡフィルム、延伸ＬＤＰＥフィルム、延伸ＨＤＰＥフィルム、ポリスチレン系フィルム等の合成樹脂フィルム系基材等が挙げられる。また第Ｉ層である基材層は上記に例示した複数の基材を公知のドライラミネート成型や押出ラミネート成型によってあらかじめ貼合してある複合基材であっても差し支えない。これらの複合基材の例としては、延伸ナイロン／延伸ＰＥＴ、延伸ＰＥＴ／アルミニウム箔／延伸ＰＥＴ、延伸ＰＥＴ／ＬＤＰＥ／アルミニウム箔、延伸ＰＥＴ／ＬＤＰＥ／アルミニウム箔／ＬＤＰＥ、延伸ＰＥＴ／エチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化物、延伸ポリプロピレン／エチレン－酢酸ビニル共重合体のケン化物などが例示される。また、これらは印刷されたものでも差し支えない。

[0090] 本発明の積層体における第II層であるシーラント層には、本発明のラミネート用重合体組成物を用いる。本発明による効果を損なわない範囲内で、シーラント層には本発明の重合体組成物以外にも従来のラミネート用重合体樹脂組成物に用いられる任意の公知の樹脂材料を配合してもよい。例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、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、他のアイオノマー等を挙げることができる。配合量は、樹脂組成物の含有量が１～５０重量％、好ましくは５～２０重量％から任意に選択しうる。

樹脂組成物は、２種類以上の材料を複合して用いることもできる。シーラント層は本発明の重合体組成物のみで構成される層であることが好ましい。

[0091] 本発明の積層体を製造する方法としては、第II層であるシーラント層をあらかじめフィルム成形にてフィルム形態に加工しておき、第Ｉ層の基材とフィルムとした第II層をドライラミネート成形によって貼り合わせて積層する

方法、あるいは第Ｉ層の基材に対しフィルムとした第II層をサンド基材として用いてＬＤＰＥやエチレン系共重合体などの押出ラミネート加工が可能な樹脂により押出ラミネート成形にてサンドラミネートにより積層する方法、あるいは、第Ｉ層の基材に対し、ラミネート用重合体組成物を押出ラミネート成形によって第II層として押出して積層する方法をはじめ、公知の種々の方法で行ってもよい。本発明の積層体のシーラント層を押出ラミネート成形によって直接押出してラミネート成形する場合には、特に制限されるものではないが、特に本発明のラミネート用重合体組成物においては、成形樹脂温度２５０～２９０℃、冷却ロール温度１０～２５℃として成形を行うことが好ましい。

[0092] 本発明の積層体は、実質的に直鎖状のアイオノマーにより特にホットタック特性に優れたシーラント層を有するものである。そのため、袋状にして包装材として好適に用いられる。

実施例

[0093] 以下に、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、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における物性の測定と評価は、以下に示す方法によって実施した。また、表中のｎｏ　ｄａｔａは未測定を意味し、ｎｏｔ　ｄｅｔｅｃｔｅｄは検出限界未満を意味する。

[0094] ＜測定と評価＞

（１）複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δの測定

１）試料の準備、測定

試料を厚さ１．０ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで溶融樹脂中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、５分間保持した。その後、表面温度２５℃のプレス機に移し替え、４．９ＭＰａの圧力で３分間保持することで冷却し、厚さが約１．０ｍｍの試料からなるプレス板を作製した。試料からなるプレス板を直径２５ｍｍ円形に加工したものをサンプルとし、

動的粘弾性特性の測定装置としてＲｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ社製ＡＲＥＳ型回転式レオメータを用い、窒素雰囲気下において以下の条件で動的粘弾性を測定した。

・プレート：φ２５ｍｍ（直径）　パラレルプレート

・温度：１６０℃

・歪み量：１０％

・測定角周波数範囲：１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０^{2}　ｒａｄ／ｓ

・測定間隔：５点／ｄｅｃａｄｅ

複素弾性率の絶対値Ｇ*（Ｐａ）の常用対数ｌｏｇＧ*に対して位相角δをプロットし、ｌｏｇＧ*＝５．０に相当する点のδ（度）の値をδ（Ｇ*＝０．１ＭＰａ）とした。測定点の中にｌｏｇＧ*＝５．０に相当する点がないときは、ｌｏｇＧ*＝５．０前後の２点を用いて、ｌｏｇＧ*＝５．０におけるδ値を線形補間で求めた。また、測定点がいずれもｌｏｇＧ*＜５であるときは、ｌｏｇＧ*値が大きい方から３点の値を用いて２次曲線でｌｏｇＧ*＝５．０におけるδ値を補外して求めた。

[0095] （２）重量平均分子量（Ｍｗ）及び分子量分布パラメーター（Ｍｗ／Ｍｎ）の測定

重量平均分子量（Ｍｗ）はゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求めた。また、分子量分布パラメーター（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって、更に数平均分子量（Ｍｎ）を求め、ＭｗとＭｎの比、Ｍｗ／Ｍｎによって算出した。

測定は下記の手順及び条件に従って行った。

[0096] １）試料の前処理

試料にカルボン酸基が含まれる場合は、例えばジアゾメタンやトリメチルシリル（ＴＭＳ）ジアゾメタンなどを用いたメチルエステル化などのエステル化処理を行い測定に用いた。また、試料にカルボン酸塩基が含まれる場合は酸処理を行い、カルボン酸塩基をカルボン酸基へと変性した後、上記のエステル化処理を行い測定に用いた。

[0097] ２）試料溶液の調製

４ｍＬバイアル瓶に試料３ｍｇ及びｏ－ジクロロベンゼン３ｍＬを秤り採り、スクリューキャップ及びテフロン（登録商標）製セプタムで蓋をした後、センシュー科学製ＳＳＣ－７３００型高温振とう機を用いて１５０℃で２時間振とうを行った。振とう終了後、不溶成分がないことを目視で確認した。

[0098] ３）測定

ウォーターズ社製Ａｌｌｉａｎｃｅ　ＧＰＣＶ２０００型に昭和電工製高温ＧＰＣカラムＳｈｏｗｄｅｘ　ＨＴ－Ｇ×１本及び同ＨＴ－８０６Ｍ×２本を接続し、溶離液にｏ－ジクロロベンゼンを使用し、温度１４５℃、流量：１．０ｍＬ／分下にて測定を行った。

[0099] ４）較正曲線

カラムの較正は、昭和電工製単分散ポリスチレン（Ｓ－７３００、Ｓ－３９００、Ｓ－１９５０、Ｓ－１４６０、Ｓ－１０１０、Ｓ－５６５、Ｓ－１５２、Ｓ－６６．０、Ｓ－２８．５、Ｓ－５．０５、の各０．０７ｍｇ／ｍｌ溶液）、ｎ－エイコサン及びｎ－テトラコンタンの測定を上記と同様の条件にて行い、溶出時間と分子量の対数値を４次式で近似した。なお、ポリスチレン分子量（M_{PS}）とポリエチレン分子量（M_{PE}）の換算には次式を用いた。

$$M_{PE}=0.468\times M_{PS}$$

[0100] （３）メルトフローレート（ＭＦＲ）

ＭＦＲは、ＪＩＳ　Ｋ－７２１０（１９９９年）の表１－条件７に従い、温度１９０℃、荷重２１．１８Ｎ（＝２．１６ｋｇ）の条件で測定した。

[0101] （４）引張試験

試料をＪＩＳ　Ｋ７１５１（１９９５年）に記載の方法（冷却方法Ａ）で厚さ１ｍｍのシートを作製し、これを打抜いて作製したＪＩＳ　Ｋ７１６２（１９９４年）に記載の５Ｂ形小型試験片を用いて、ＪＩＳ　Ｋ７１６１（１９９４年）に従って温度２３℃の条件下において引張試験を行い、引張弾

性率、引張破壊応力及び引張破壊ひずみを測定した。なお、試験速度は１０ｍｍ／分とした。

[0102] （５）融点及び結晶化度

融点は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）により測定した吸熱曲線のピーク温度によって示される。測定にはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製のＤＳＣ（ＤＳＣ７０２０）を使用し、次の測定条件で実施した。

試料約５．０ｍｇをアルミパンに詰め、１０℃／分で２００℃まで昇温し、２００℃で５分間保持した後に１０℃／分で３０℃まで降温させた。３０℃で５分間保持した後、再度、１０℃／分で昇温させる際の吸収曲線のうち、最大ピーク温度を融点Ｔｍとし、融解吸熱ピーク面積から融解熱（ΔＨ）を求め、その融解熱を高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）の完全結晶の融解熱２９３Ｊ／ｇで除することにより、結晶化度（％）を求めた。

[0103] （６）カルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマー由来の構造単位量と炭素１，０００個当たりの分岐数の測定方法

本発明の共重合体中のカルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマーに由来する構造単位量、及び炭素１，０００個当たりの分岐数は^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを用いて求められる。^{13}Ｃ－ＮＭＲは以下の方法によって測定した。

試料２００～３００ｍｇをｏ－ジクロロベンゼン（$C_6H_4Cl_2$）と重水素化臭化ベンゼン（C_6D_5Br）の混合溶媒（$C_6H_4Cl_2$／C_6D_5Br＝２／１（体積比））２．４ｍｌ及び化学シフトの基準物質であるヘキサメチルジシロキサンと共に内径１０ｍｍφのＮＭＲ試料管に入れて窒素置換した後封管し、加熱溶解して均一な溶液としてＮＭＲ測定試料とした。

ＮＭＲ測定は１０ｍｍφのクライオプローブを装着したブルカー・ジャパン（株）のＡＶ４００Ｍ型ＮＭＲ装置を用いて１２０℃で行った。

^{13}Ｃ－ＮＭＲは、試料の温度１２０℃、パルス角を９０°、パルス間隔を５１．５秒、積算回数を５１２回以上、逆ゲートデカップリング法で測定した

。

化学シフトはヘキサメチルジシロキサンの^{13}Cシグナルを１．９８ｐｐｍに設定し、他の^{13}Cによるシグナルの化学シフトはこれを基準とした。

[0104] １）試料の前処理

試料にカルボン酸塩基が含まれる場合は酸処理を行うことにより、カルボン酸塩基をカルボキシ基へと変性した後に測定に用いた。また試料にカルボキシ基が含まれる場合は、例えばジアゾメタンやトリメチルシリル（ＴＭＳ）ジアゾメタンなどを用いたメチルエステル化などのエステル化処理を適宜行ってもよい。

[0105] ２）カルボキシ基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマー、及び非環状モノマー由来の構造単位量の算出

＜Ｅ／ｔＢＡ＞

ｔＢＡのｔ－ブチルアクリレート基の四級炭素シグナルは、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの７９．６～７８．８に検出される。これらのシグナル強度を用い、以下の式からコモノマー量を算出した。

ｔＢＡ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ｔＢＡ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（Ｅ）〕

ここで、Ｉ（ｔＢＡ）、Ｉ（Ｅ）はそれぞれ、以下の式で示される量である。

$I(tBA) = I_{79.6\sim78.8}$

$I(E) = (I_{180.0\sim135.0} + I_{120.0\sim5.0} - I(tBA) \times 7) / 2$

[0106] ＜Ｅ／ｔＢＡ／ＮＢ＞

ｔＢＡのｔ－ブチルアクリレート基の四級炭素シグナルは、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの７９．６～７８．８ｐｐｍ、ＮＢのメチン炭素シグナルは４１．９～４１．１ｐｐｍに検出される。これらのシグナル強度を用い、以下の式からコモノマー量を算出した。

ｔＢＡ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ｔＢＡ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（ＮＢ）＋Ｉ（Ｅ）〕

ＮＢ総量（ｍｏｌ％）＝Ｉ（ＮＢ）×１００／〔Ｉ（ｔＢＡ）＋Ｉ（ＮＢ）＋Ｉ（Ｅ）〕

ここで、Ｉ（ｔＢＡ）、Ｉ（ＮＢ）、Ｉ（Ｅ）はそれぞれ、以下の式で示される量である。

$I(tBA) = I_{79.6\sim78.8}$

$I(NB) = (I_{41.9\sim41.1})/2$

$I(E) = (I_{180.0\sim135.0} + I_{120.0\sim5.0} - I(NB)\times7 - I(tBA)\times7)/2$

[0107] なお、各モノマーの構造単位量が不等号を含む「＜０．１」で示されている場合、共重合体中の構成単位として存在しているが有効数字を考慮して０．１ｍｏｌ％未満の量であることを意味する。

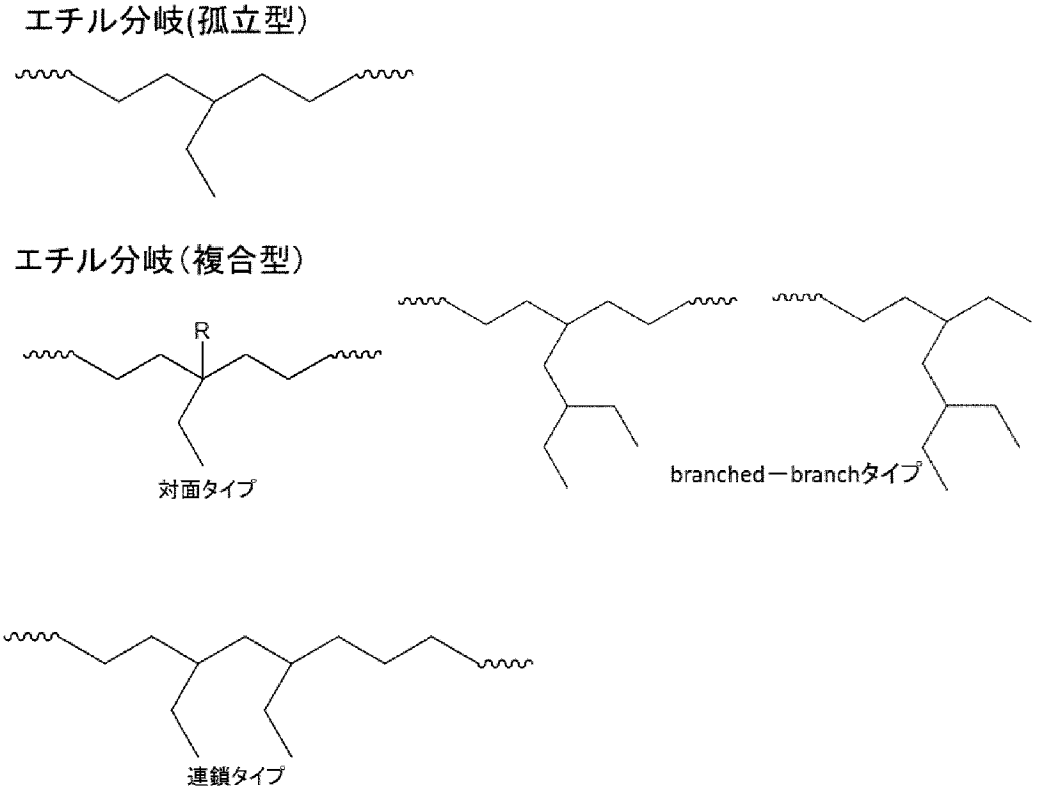
[0108] ３）炭素１，０００個当たりの分岐数の算出

共重合体には、主鎖に分岐が単独で存在する孤立型と、複合型（主鎖を介して分岐と分岐が対面した対面タイプ、分岐鎖中に分岐のあるｂｒａｎｃｈｅｄ－ｂｒａｎｃｈタイプ、及び連鎖タイプ）が存在する。

以下は、エチル分岐の構造の例である。なお、対面タイプの例において、Ｒはアルキル基を表す。

[0109]

[化10]



[0110] 炭素１，０００個当たりの分岐数は、以下の式のＩ（分岐）項に、下記のＩ（B1）、Ｉ（B2）、Ｉ（B4）のいずれかを代入し求める。B1はメチル分岐、B2はエチル分岐、B4はブチル分岐を表す。メチル分岐数はＩ（B1）を用い、エチル分岐数はＩ（B2）を用い、ブチル分岐数はＩ（B4）を用いて求める。

分岐数（個／炭素１，０００個当たり）＝Ｉ（分岐）×１０００／Ｉ（total）

ここで、Ｉ（total）、Ｉ（B1）、Ｉ（B2）、Ｉ（B4）は以下の式で示される量である。

$$I(\mathrm{total}) = I_{180.0\sim135.0} + I_{120.0\sim5.0}$$

$$I(\mathrm{B1}) = (I_{20.0\sim19.8} + I_{33.2\sim33.1} + I_{37.5\sim37.3}) / 4$$

$$I(\mathrm{B2}) = I_{8.6\sim7.6} + I_{11.8\sim10.5}$$

$$I(\mathrm{B4}) = I_{14.3\sim13.7} - I_{32.2\sim32.0}$$

ここで、Ｉは積分強度を、Ｉの下つき添字の数値は化学シフトの範囲を示す。例えば$I_{180.0\sim135.0}$は１８０．０ｐｐｍと１３５．０ｐｐｍの間に検出した^{13}Ｃシグナルの積分強度を示す。

帰属は、非特許文献Macromolecules 1984, 17, 1756-1761、Macromolecules 1979, 12, 41を参考にした。

なお、各分岐数が不等号を含む「＜０．１」で示されている場合、共重合体中の構成単位として存在しているが有効数字を考慮して０．１ｍｏｌ％未満の量であることを意味する。また、ｎｏｔ　ｄｅｔｅｃｔｅｄは検出限界未満を意味する。

[0111] （７）赤外吸収スペクトル

試料を１８０℃にて３分間溶融し、圧縮成形して、厚さ５０μｍ程度のフィルムを作製する。このフィルムをフーリエ変換赤外分光分析により分析して、赤外吸収スペクトルを得た。

製品名：ＦＴ／ＩＲ－６１００　日本分光株式会社製

測定手法：透過法

検出器：ＴＧＳ（Ｔｒｉｇｌｙｃｉｎｅ　ｓｕｌｆａｔｅ）

積算回数：１６～５１２回

分解能：４．０ｃｍ$^{-1}$

測定波長：５０００～５００ｃｍ$^{-1}$

[0112] （８）引張衝撃強さ

１）引張衝撃強さ試験サンプルの作製方法

試料を、厚さ１ｍｍの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度１８０℃の熱プレス機中で５分間予熱後、加圧と減圧を繰り返すことで試料を溶融すると共に試料中の残留気体を脱気し、更に４．９ＭＰａで加圧し、５分間保持した。その後、４．９ＭＰａの圧力をかけた状態で、１０℃／分の速度で徐々に冷却し、温度が室温付近まで低下したところでモールドから成形板を取り出した。得られた成形板を温度２３±２℃、湿度５０±５℃の環境下で４８時間以上、状態調節した。状態調節後のプレス板からＡＳＴＭ　Ｄ１８２

２　Ｔｙｐｅ－Ｓの形状の試験片を打ち抜き、引張衝撃強さ試験サンプルとした。

[0113] ２）引張衝撃強さ試験条件

上記試験片を用い、ＪＩＳ　Ｋ　７１６０－１９９６のＢ法を参考として引張衝撃強さを測定した。なお、ＪＩＳ　Ｋ　７１６０－１９９６と異なるのは、試験片の形状のみである。その他測定条件等に関しては、ＪＩＳ　Ｋ　７１６０－１９９６に準じた方法で試験を実施した。

[0114] （９）接着強度

得られた積層体を成形流れ方向に沿って１５ｍｍ幅に切断し、テンシロン（東洋精機（株）製）引張試験機を用いて、５０ｍｍ／分の速さでＴ剥離することで接着強度を測定した。接着強度の単位はＮ／１５ｍｍで示した。

[0115] （１０）ホットタック強度

Ｌａｋｏｔｏｏｌ社製ホットタックテスターＳＬ－１０を用いて、ＡＳＴＭ　Ｆ１９２１－９８に準拠し、シール温度１１０～１４０℃、シール圧力０．４１４ＭＰａ、シール時間１０００ｍｓ、剥離速度２００ｃｍ／分　の条件でホットタック強度の測定を行った。シール完了後５００ｍｓの剥離強度をホットタック強度とした。

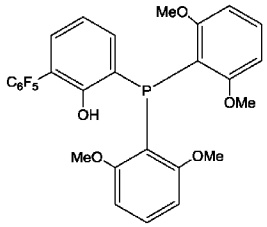
[0116] ［実施例１］

＜金属錯体の合成＞

（１）Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ錯体の合成

Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ錯体は、国際公開第２０１０／０５０２５６号に記載された合成例４に従い、下記の２－ビス（２，６－ジメトキシフェニル）ホスファノ－６－ペンタフルオロフェニルフェノール配位子（Ｂ－２７ＤＭ）を使用した。国際公開第２０１０／０５０２５６号の実施例１に準じて、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）（Ｎｉ（ＣＯＤ）$_2$と称する）を用いて、Ｂ－２７ＤＭとＮｉ（ＣＯＤ）$_2$とが１対１で反応したニッケル錯体（Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ）を合成した。

[化11]



B-27DM

[0117] ＜（製造例１）：アイオノマーベース樹脂前駆体の製造＞

遷移金属錯体（Ｂ－２７ＤＭ／Ｎｉ錯体又はＢ－４２３／Ｎｉ錯体）を用いて、エチレン／アクリル酸ｔＢｕ／ノルボルネン共重合体を製造した。特開２０１６－７９４０８号公報に記載された製造例１又は製造例３を参考に共重合体の製造を行い、金属触媒種、金属触媒量、トリオクチルアルミニウム（TNOA）量、トルエン量、コモノマー種、コモノマー量、エチレン分圧、重合温度、重合時間など、適宜変更した製造条件及び製造結果を表１、得られた共重合体の物性を表２に示す。

[0118] [表1]

表１ E/tBA/Ｘ共重合結果

	金属錯体種	錯体量	TNOA	トルエン	コモノマー1	コモノマー2	コモノマー１濃度	コモノマー２濃度	重合条件			収量	触媒効率
									エチレン分圧	温度	時間		
		mmol	mmol	L			mmol/L	mmol/L	MPa	℃	分	g	g/mol
製造例１	B-27DM/Ni	1000	225	1000	アクリル酸t-ブチル	2-ノルボルネン	230	210	0.8	85	330	117000	1.2E+05

[0119] [表2]

表２ E/tBA/Ｘ共重合結果

	コモノマー１	コモノマー２	コモノマー１含量	コモノマー２含量	融点	結晶化度	重量平均分子量	分子量分布パラメーター	メチル分岐量	エチル分岐量	ブチル分岐量
			mol%	mol%	Tm ℃	%	$Mw*10^{-4}$	Mw/Mn	個/1000C	個/1000C	個/1000C
製造例１	アクリル酸t-ブチル	2-ノルボルネン	5.1	2.9	80.5	14.6	3.8	2.3	0.5	not detected	not detected

[0120] ＜アイオノマーベース樹脂の製造＞

内容積１．６ｍ^{3}の攪拌翼付きＳＵＳ３１６Ｌ製のオートクレーブに、得られた製造例１の共重合体を１００ｋｇとパラトルエンスルホン酸一水和物を２．０ｋｇ、トルエンを１７３Ｌ投入し、１０５℃で４時間撹拌した。イオン交換水１７３Ｌを投入し撹拌、静置した後、水層を抜き出した。以後、抜き出した水層のｐＨが５以上となるまで、イオン交換水の投入と抜き出しを

繰り返し行った。残った溶液を４２ｍｍφベント装置付二軸押出機（Ｌ／Ｄ＝４２）に投入し、ベントを真空に引くことで溶媒を留去した。さらに押出機先端のダイスから連続的にストランドの形で押出される樹脂を水中で冷却しカッターで切断することにより樹脂のペレットを得た。

得られた樹脂のＩＲスペクトルにおいて、ｔＢｕ基に由来する８５０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの消失及び、エステルのカルボニル基に由来する１７３０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの減少と、カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来する１７００ｃｍ$^{-1}$付近のピークの増加を観測した。

これにより、t-Ｂｕエステルの分解及びカルボン酸の生成を確認し、アイオノマーベース樹脂１を得た。得られた樹脂の物性を表３、表４に示す。以下の表において、「Ｅ」「ＡＡ」「ＮＢ」はそれぞれ、ベース樹脂中に含有されている構造単位としての「エチレン」「アクリル酸」「ノルボルネン」の略号である。

[0121] [表3]

表３　E/AA/Ｘベース樹脂結果

ベース樹脂	樹脂組成	MFR	融点	結晶化度	構造単位量[Z]	－３．７４×[Ｚ]＋１３０	位相角	メチル分岐量	エチル分岐量	ブチル分岐量
	A/B/C	190deg、2.16kg	Tm		[B]+[C]		δ(G*=0.1MPa)			
	mol/mol/mol	g/10min	℃	%	mol%		°	個/1000C	個/1000C	個/1000C
樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9	17	84	20	8	100	62	0.5	not detected	not detected

[0122] [表4]

表４　E/AA/Ｘベース樹脂結果

ベース樹脂	樹脂組成	引張弾性率	引張破断応力	引張破断伸び	引張衝撃強度
	A/B/C				
	mol/mol/mol	MPa	MPa	%	kJ/m2
樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9	88	15	477	764

[0123] ＜アイオノマーの製造＞

１）Ｚｎイオン供給源の作製

東芝機械製２６ｍｍφベント装置付き二軸押出機（Ｌ／Ｄ＝６４）に、エチレン／メタクリル酸（ＭＡＡ）共重合体（三井・ダウポリケミカル（株）製　銘柄：Ｎｕｃｒｅｌ　Ｎ１０５０Ｈ）を５４．５ｗｔ％、酸化亜鉛を４

５ｗｔ％、ステアリン酸亜鉛を０．５ｗｔ％の配合比率となるように連続的に投入し、バレル設定温度１５０℃、スクリュー回転数１５０ｒｐｍの混練条件で、混練中に発生するガス及び水を真空ポンプにてベント部分より除去しながら押出を行った。さらに押出機先端のダイスから連続的にストランドの形で押出される樹脂を水中で冷却しカッターで切断することによりＺｎイオン供給源のペレットを得た。

[0124] ２）：アイオノマーの作製

東芝機械製２６ｍｍφベント装置付き二軸押出機（Ｌ／Ｄ＝６５）に、樹脂１とＺｎイオン供給源を所望の中和度となるような配合比率で連続的に投入し、バレル設定温度２００℃、スクリュー回転数１５０ｒｐｍの混練条件で、投入樹脂量１００部に対して４部の割合で水を注入しつつ、混練中に発生するガス及び水を真空ポンプにてベント部分より除去しながら押出を行った。さらに押出機先端のダイスから連続的にストランドの形で押出される樹脂を水中で冷却しカッターで切断することによりアイオノマーのペレットを得た。

得られた樹脂のＩＲスペクトルにおいて、カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来する１７００ｃｍ$^{-1}$付近のピークが減少し、カルボン酸塩基のカルボニル基に由来する１５６０ｃｍ$^{-1}$付近のピークが増加していた。カルボン酸（二量体）のカルボニル基に由来する１７００ｃｍ$^{-1}$付近のピークの減少量から所望の中和度のアイオノマーが作製できていることを確認した。得られたアイオノマーの物性を表５、表６に示す。

[0125] [表5]

表５　アイオノマー樹脂結果

	ベース樹脂	樹脂組成	中和度		MFR	融点	位相角
		A/B/C	Na^+/(M)AA	2×Zn^{2+}/(M)AA	190deg、2.16kg	Tm	δ (G*=0.1 MPa)
		mol/mol/mol	mol%	mol%	g/10min	℃	°
アイオノマー１	樹脂１	E/AA/NB= 92.0/5.1/2.9		10	5	85	61

[0126]

[表6]

表６　アイオノマー樹脂結果

	ベース樹脂	樹脂組成	中和度		引張弾性率	引張破断応力	引張破断伸び	引張衝撃強度
		A/B/C	Na^+/(M)AA	$2\times Zn^{2+}$/(M)AA				
		mol/mol/mol	mol%	mol%	ＭＰａ	MPa	%	KJ/m2
アイオノマー１	樹脂１	E/AA/NB=92.0/5.1/2.9		10	104	43	433	1020

[0127] ＜アイオノマーを用いた積層体の作製＞

予めドライラミネートにより１２μｍ厚の２軸延伸ＰＥＴと７μｍ厚のアルミ箔を貼りあわせた基材を用意した。基材のアルミ面に、４０ｍｍφ押出機と、面長３００ｍｍ、リップギャップ０．８ｍｍのＴダイを有する押出しラミネート装置を用い、エアーギャップ９０ｍｍ、成形樹脂温度２８０℃、冷却ロール温度２０℃、ライン速度１０ｍ／分の条件でアイオノマー１を用いて２５μｍの厚みで押出しラミネート成型を行い、積層体を得た。押出しラミネート加工条件及び得られた積層体のアルミ接着強度及びホットタック強度を表９に示す。

[0128] ［実施例２］

＜アイオノマーを用いた重合体組成物の作製＞

アイオノマー１を７０重量％と、オートクレーブ高圧法で重合されたＬＤＰＥ樹脂（ＭＦＲ＝５　密度＝０．９１８ｇ／ｃｍ^3　Ｍｗ／Ｍｎ＝１１）３０重量％とをミキサーで約３０秒間均一に混合した後、３０ｍｍφ単軸混練押出機を用い、１７０℃にて混練を行い、重合体組成物１のペレットを得た。得られた重合体組成物１のＭＦＲは６．０ｇ／１０分であった。

＜アイオノマーを用いた重合体組成物を用いた積層体の作製＞

アイオノマー１に代わり得られた重合体組成物１を用いた以外は実施例１と同じく２５μｍの厚みで押出しラミネート成型を行い、積層体を得た。押出しラミネート加工条件及び得られた積層体のアルミ接着強度及びホットタック強度を表９に示す。

[0129] ［比較例１］：Ｅ／ＭＡＡベース二元アイオノマー

エチレンとメタクリル酸とメタクリル酸亜鉛の共重合体であって、高圧ラジカル法プロセスによって製造されたアイオノマー樹脂（三井・ダウポリケ

ミカル（株）製　銘柄：ＨＩＭＩＬＡＮ　ＨＩＭ１６５２）を参考アイオノマーとして用いた。物性を表７、表８に示す。

[0130] [表7]

	樹脂	樹脂組成	中和度		MFR	融点	位相角
		A/B	Na^+/(M)AA	$2\times Zn^{2+}$/(M)AA	190deg、2.16kg	Tm	δ (G*=0.1 MPa)
		mol/mol/mol	mol%	mol%	g/10min	℃	°
比較例１	HIM1652	E/MAA= 96.9/3.1		17	5.5	97	41

[0131] [表8]

	ベース樹脂	樹脂組成	中和度		引張弾性率	引張破断応力	引張破断伸び	引張衝撃強度
		A/B/C	Na^+/(M)AA	$2\times Zn^{2+}$/(M)AA				
		mol/mol/mol	mol%	mol%	MPa	MPa	%	KJ/m2
比較例１	HIM1652	E/MAA= 96.9/3.1		17	126	28	445	508

[0132] ＜アイオノマーを用いた重合体組成物を用いた積層体の作製＞

アイオノマー１に代わりＨＩＭ１６５２を用いた以外は実施例１と同じく２５μｍの厚みで押出しラミネート成型を行い、積層体を得た。押出しラミネート加工条件及び得られた積層体のアルミ接着強度及びホットタック強度を表９に示す。また、温度とホットタック強度との関係をグラフにしたものを図３に示す。

[0133]

[表9]

			実施例１	実施例２	比較例１
配合	アイオノマー１	重量%	100	70	
	ＬＤＰＥ	重量%		30	
	ＨＩＭ１６５２	重量%			100
	ＭＦＲ	ｇ／１０分	5	6	5.5
ラミ加工条件	加工温度	℃	280	280	280
	スクリュー回転数	ｒｐｍ	20	18	18
	引取り速度	ｍ／分	10	10	10
	ラミ厚み	μｍ	25	25	25
	ネックイン	ｍｍ	129	85	43
対アルミ接着強度		Ｎ／１５ｍｍ	3.5	0.4	3.1
ホットタック強度	１１０℃	Ｎ／２５ｍｍ	6.3	1.3	6.6
	１２０℃	Ｎ／２５ｍｍ	13.3	11.4	7.1
	１３０℃	Ｎ／２５ｍｍ	10.5	8.4	6.7
	１４０℃	Ｎ／２５ｍｍ	6.2	5.9	5.4

[0134] ＜実施例と比較例の結果の考察＞

表９及び図３から、実施例は比較例に対し、１２０～１３０℃におけるホットタック強度が非常に高くホットタック性に優れていることがわかる。これは本発明におけるエチレン系アイオノマーは、従来のアイオノマーと異なり実質的に直鎖状の分子構造を有することによるためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0135] 本発明のアイオノマーを用いたラミネート用重合体組成物は、従来の高圧ラジカル重合法で得られるアイオノマーと比較して、機械物性やホッタック性に優れるため、これを用いた積層体はシール特性に優れ包材等に有用に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] （Ｘ１）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であることを特徴とするアイオノマー　１００～６０重量％と、

（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体　４０～０重量％

からなり、メルトフローレートが１．０～１００ｇ／１０分であることを特徴とする、ラミネート用重合体組成物。

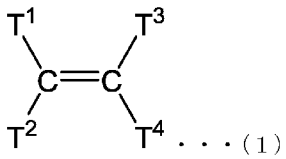
[請求項2] （Ｘ１）エチレン及び／又は炭素数３～２０のα－オレフィンに由来する構造単位（Ａ）と、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基を有するモノマーに由来する構造単位（Ｂ）を必須構成単位として含み、さらに前記構造単位（Ａ）と前記構造単位（Ｂ）以外の、分子構造中に炭素－炭素二重結合を１つ以上有する化合物である構造単位（Ｃ）を構成単位として含む共重合体（Ｐ）中の、カルボキシル基及び／又はジカルボン酸無水物基の少なくとも一部が周期表１族、２族、又は１２族から選ばれる少なくとも１種の金属イオンを含有する金属含有カルボン酸塩に変換されてなり、回転式レオメータで測定した複素弾性率の絶対値Ｇ*＝０．１ＭＰａにおける位相角δが、５０度～７５度であることを特徴とするアイオノマー　１００～６０重量％と、

（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレンを必須モノマーとするエチレン系共重合体　４０～０重量％

からなり、メルトフローレートが１．０～１００ｇ／１０分であることを特徴とする、ラミネート用重合体組成物。

[請求項3] 前記共重合体（Ｐ）中の前記構造単位（Ｃ）が、下記一般式（１）で表される非環状モノマー又は下記一般式（２）で表される環状モノマーであることを特徴とする、請求項２に記載のラミネート用重合体組成物。

[化12]

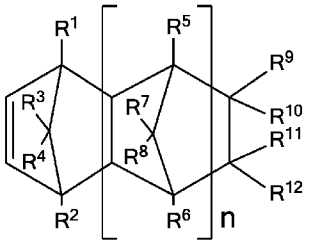


．．．（１）

［一般式（１）中、Ｔ[1]～Ｔ[3]はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数１～２０の炭化水素基、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基であり、

Ｔ[4]は、水酸基で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基で置換された炭素数２～２０の炭化水素基、炭素数２～２０のエステル基で置換された炭素数３～２０の炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数２～２０のエステル基、炭素数炭素数３～２０のシリル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基からなる群より選択される置換基である。］

[化13]



・・・(2)

[一般式（２）中、Ｒ[1]～Ｒ[12]は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭素数１～２０の炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、Ｒ[9]及びＲ[10]、並びに、Ｒ[11]及びＲ[12]は、各々一体化して２価の有機基を形成してもよく、Ｒ[9]又はＲ[10]と、Ｒ[11]又はＲ[12]とは、互いに環を形成していてもよい。

また、ｎは、０又は正の整数を示し、ｎが２以上の場合には、Ｒ[5]～Ｒ[8]は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なっていてもよい。]

[請求項4] 前記共重合体（Ｐ）中の前記構造単位（Ｃ）が、前記一般式（１）で表される非環状モノマーであることを特徴とする請求項３に記載のラミネート用重合体組成物。

[請求項5] 前記共重合体（Ｐ）中の前記構造単位（Ｃ）が、前記一般式（２）で表される環状モノマーであることを特徴とする請求項３に記載のラミネート用重合体組成物。

[請求項6] 前記共重合体（Ｐ）の[13]Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５０個以下であ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ラミネート用重合体組成物。

[請求項7] 前記共重合体（Ｐ）の[13]Ｃ－ＮＭＲにより算出されるメチル分岐数が、炭素１，０００個当たり５個以下であ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ラミネート用重合体組成物。

[請求項8] 前記共重合体（Ｐ）が、共重合体中に前記構造単位（Ｂ）を２～２０ｍｏｌ％含むことを特徴とする、請求項１～７のいずれか１項に記載のラミネート用重合体組成物。

[請求項9] 前記構造単位（Ａ）が、エチレンに由来する構造単位であることを特徴とする、請求項１～８のいずれか１項に記載のラミネート用重合体組成物。

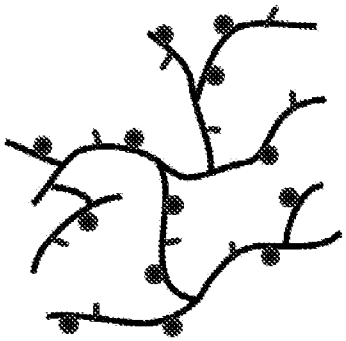
[請求項10] 前記共重合体（Ｐ）が、周期表第８～１１族の遷移金属を含む遷移金属触媒を用いて製造されることを特徴とする、請求項１～９のいずれか１項に記載のラミネート用重合体組成物。

[請求項11] 前記遷移金属触媒がリンスルホン酸又はリンフェノール配位子とニッケル又はパラジウムからなる遷移金属触媒であることを特徴とする、請求項１０に記載のラミネート用重合体組成物。

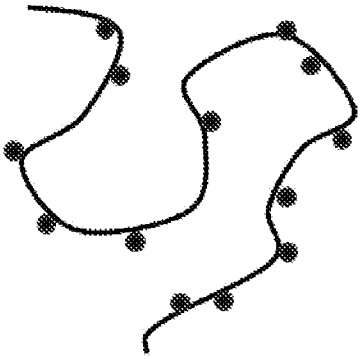
[請求項12] 前記（Ｘ２）高圧ラジカル重合によるエチレン系共重合体がエチレンホモポリマーであることを特徴とする、請求項１～１１のいずれか１項に記載のラミネート用重合体組成物。

[請求項13] 少なくとも基材層からなる第Ｉ層と、シーラント層からなる第II層で構成される積層体であって、前記シーラント層が請求項１～１２のいずれか１項に記載のラミネート用重合体組成物からなることを特徴とする積層体。

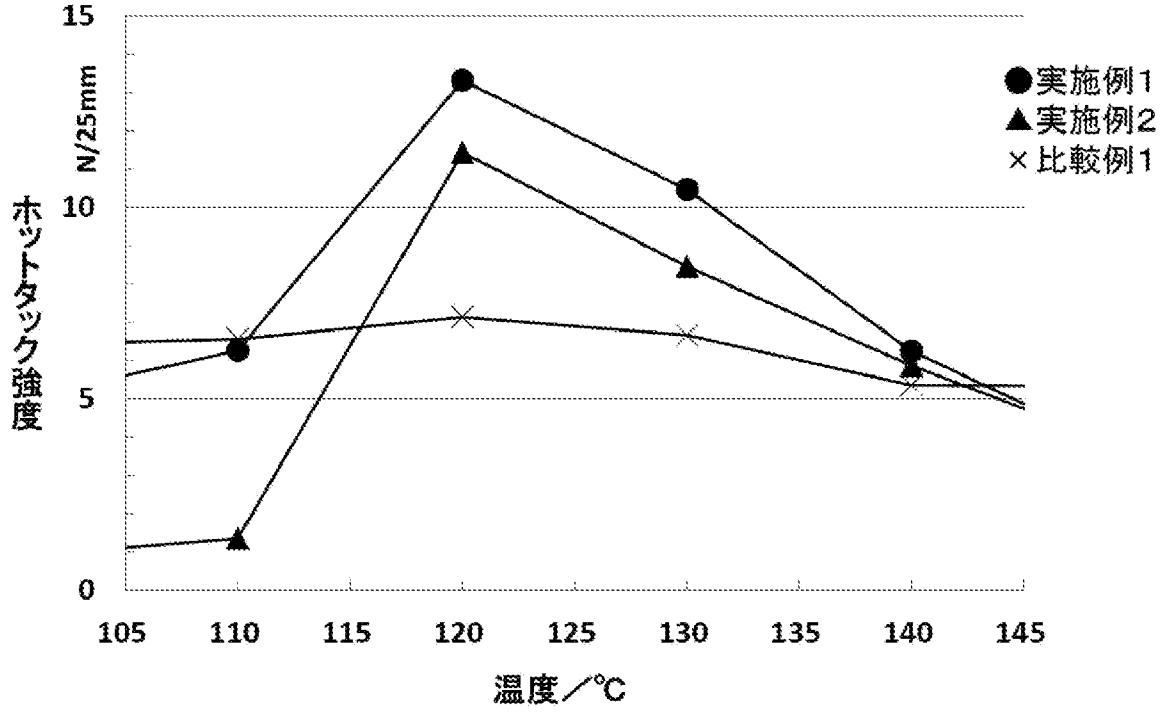
[図1]



[図2]



[図3]


15
10
5
0
N/25mm
ホットタック強度
105
110
115
120
125
130
135
140
145
温度／℃
●実施例1
▲実施例2
×比較例1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/024574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B 27/32(2006.01)i; C08F 8/44(2006.01)i; C08F 4/70(2006.01)i; C08L 23/04(2006.01)i; C08L 23/26(2006.01)i
FI: C08L23/26; C08L23/04; C08F8/44; C08F4/70; B32B27/32 101
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)
B32B27/32; C08F8/44; C08F4/70; C08L23/04; C08L23/26

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	JP 2016-79408 A (JAPAN POLYETHYLENE CORP.) 16.05.2016 (2016-05-16) claims 1-14, paragraphs [0002], [0004], [0022], production example 1, example 1, tables 3-4	1-13
A	WO 2010/050256 A1 (JAPAN POLYETHYLENE CORP.) 06.05.2010 (2010-05-06) claims, examples	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
02 September 2020 (02.09.2020)	15 September 2020 (15.09.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/024574

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-79408 A	16 May 2016	US 2017/0306134 A1 claims 1-14, paragraphs [0002], [0005], [0067], production example 1, example 1, tables 3,4 WO 2016/060218 A1 EP 3208285 A1 CN 107075005 A	
WO 2010/050256 A1	06 May 2010	US 2011/0213110 A1 claims, examples EP 2351761 A1 CN 102197040 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/024574

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B32B 27/32(2006.01)i; C08F 8/44(2006.01)i; C08F 4/70(2006.01)i; C08L 23/04(2006.01)i; C08L 23/26(2006.01)i
FI: C08L23/26; C08L23/04; C08F8/44; C08F4/70; B32B27/32 101

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））

B32B27/32; C08F8/44; C08F4/70; C08L23/04; C08L23/26

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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
X	JP 2016-79408 A (日本ポリエチレン株式会社) 16.05.2016 (2016-05-16) 請求項1-14,[0002],[0004],[0022],製造例1,実施例1,表3,4	1-13
A	WO 2010/050256 A1 (日本ポリエチレン株式会社) 06.05.2010 (2010-05-06) 請求の範囲,実施例	1-13

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
02.09.2020	15.09.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
今井　督 4J 5812
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/024574

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-79408 A	16.05.2016	US 2017/0306134 A1 請求項1-14,[0002],[0005],[0067],製造例1,実施例1,表3,4 WO 2016/060218 A1 EP 3208285 A1 CN 107075005 A	
WO 2010/050256 A1	06.05.2010	US 2011/0213110 A1 請求の範囲,実施例 EP 2351761 A1 CN 102197040 A	