

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3671625号
(P3671625)

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005.7.13)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 9 J 153/00
B 3 2 B 27/00
C 0 9 J 123/04
// C 0 8 L 23/04
C 0 8 L 53/00C O 9 J 153/00
B 3 2 B 27/00
C O 9 J 123/04
C O 8 L 23/04
C O 8 L 53/00

D

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-297015
(22) 出願日 平成9年10月29日(1997.10.29)
(65) 公開番号 特開平11-131037
(43) 公開日 平成11年5月18日(1999.5.18)
審査請求日 平成14年7月8日(2002.7.8)(73) 特許権者 000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目33番8号
(74) 代理人 100057874
弁理士 曾我 道照
(74) 代理人 100068113
弁理士 小林 慶男
(74) 代理人 100071629
弁理士 池谷 豊
(74) 代理人 100084010
弁理士 古川 秀利
(74) 代理人 100094695
弁理士 鈴木 憲七
(74) 代理人 100081916
弁理士 長谷 正久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着用樹脂組成物、積層体および延伸フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記 (a) 成分 1 重量%以上 50 重量%未満および下記 (b) 成分 50 重量%超～99 重量%からなる材料と、該材料 100 重量部に対し、下記 (c) 成分を 10～1000 重量部含有してなる接着用樹脂組成物。

(a) 成分：ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体を水添してなる水添ブロック共重合体が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性され、且つ該不飽和カルボン酸またはその誘導体の含量が (a) 成分中 0.01～20 重量%である変性水添ブロック共重合体。

(b) 成分：粘着付与剤。

(c) 成分：メルトフローレート 0.05～50 g/10 分および密度 0.850～0.950 g/cm³ であるエチレン系重合体。

【請求項2】

水添ブロック共重合体において、その共役ジエン化合物からなる重合体ブロックのオレフィン型二重結合の 50%以上が水素添加されている請求項1に記載の接着用樹脂組成物。

【請求項3】

エチレン含量が 15～65 モル%であり、且つ鹼化度が 90%以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂およびポリカーボネート系樹脂からなる群より選ばれた

10

20

少なくとも1種以上の熱可塑性樹脂の層（A層）と、請求項1または2に記載の接着用樹脂組成物からなる層（B層）とからなる積層体。

【請求項4】

請求項3に記載の積層体を少なくとも一軸方向に面積比で1.5倍以上延伸処理を施して得られる延伸フィルム。

【請求項5】

請求項3に記載の積層体を二軸方向に面積比で1.5倍以上延伸処理を施して得られる延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、食品包装材料等種々の分野で幅広く必要とされているガスバリア性（酸素、炭酸ガス等）、耐内容物性（フレーバー性、保香性）、意匠性（表面光沢性、透明性）、機械的強度、収縮性等が改良された積層体を得る接着用樹脂組成物、積層体および該積層体を延伸してなる延伸フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のPO系樹脂は、各種分野で幅広く利用されているが、PO系樹脂は、成形性、機械強度、耐薬品性やヒートシール性に優れるが、ガスバリア性や保香性に劣り、成形手法や樹脂種によっては意匠性（表面光沢、透明性）が劣る等の欠点を有している。

20

この欠点の改良手法として、ガスバリア性に優れたEVOHやPA系樹脂との積層、さらに耐内容物性や意匠性改良の為、PES系樹脂との積層等が提案されている。

しかし、PO系樹脂は極性を有しない為、EVOH、PA系樹脂およびPES系樹脂と直接積層しても、積層後の層間接着力が非常に低く実用に耐えない。

【0003】

そこで、種々接着剤を用い積層する手法が提案されている。

例えば、PO系樹脂とEVOHやPA系樹脂等の極性樹脂との接着に関しては、不飽和カルボン酸等で変性したポリオレフィン系接着性樹脂が提案されている。

また、PO系樹脂とEVOH、PA系樹脂以外の積層体、すなわちPO系樹脂とPES系樹脂、PC系樹脂、アクリル系樹脂またはPS系樹脂との積層体、およびPS系樹脂とEVOH、PA系樹脂、PES系樹脂等との積層体用としては、オレフィン系ポリマーと粘着付与剤として脂環族または芳香族の重合体との組成物を接着材として用い積層する方法（特開昭50-116536号公報）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと称する）と粘着付与剤との組成物を接着材として用い積層する方法（特開昭53-147733号公報、特開昭54-10384号公報等）、EVAと変性ポリオレフィンおよび粘着付与剤として脂肪族石油樹脂との組成物を接着材として用い積層する方法（特開昭53-127546号公報）、変性低結晶性エチレン- α -オレフィンランダム共重合体と粘着付与剤との組成物を接着材として用い積層する方法（特開昭61-241144号公報）、低結晶性（低密度の）エチレン- α -オレフィンランダム共重合体と粘着付与剤および変性ポリエチレンとの組成物を接着材として用い積層する方法（特開昭61-162539号公報）、スチレン系熱可塑性エラストマーと粘着剤と低分子量ポリプロピレンおよびプロセスオイルの混合物よりなるホットメルト接着剤組成物（特開平1-144483号公報）を接着材として用い積層する方法、スチレン系熱可塑性エラストマーと脂環族系粘着剤および環状オレフィンランダム共重合体よりなるホットメルト型粘着剤組成物（特開平3-223381号公報）を接着材として用い積層する方法が提案されている。

30

40

【0004】

また、最近では各種包装材のさらなる性能向上の為、共押出成形品を延伸し、強度やガスバリア性の改良、さらには収縮包装分野への適用等が試みられ、延伸積層フィルムおよびその製造方法（特開昭52-146487号公報）、熱収縮性多層フィルムおよびその包

50

装体（特開昭57-205147号公報、58-8644号公報）、熱収縮性多層フィルムおよびその製造法（特開昭59-152853号公報）、熱可塑性ポリエステル組成物の二軸延伸成形体（特開昭60-76325号公報）、二軸延伸積層体の製造方法（特開昭60-82324号公報）、熱収縮包装フィルム（特開昭61-94753号公報）等に於いて、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸変性エチレン-1-ブテン共重合体とスチレン変性非晶性エチレン-プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性スチレン-ブタジエン共重合体の水素添加物を適用することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、何れの手法を用いた共押出積層体でも、冷却固化後、再加熱し縦方向、横方向共に少なくとも1.5倍以上延伸成形すると、極端に接着強度が低下し実用領域に達していない。また常温では実用領域に到達できても、成形性が悪く、ホットフィル等の高温状態での接着強度が低い等用途上の問題が多いのが現状である。

【0006】

かかる状況に鑑み、本発明は、EVOH、PA系樹脂、PO系樹脂、PS系樹脂、PE系樹脂、アクリル系樹脂、PC系樹脂等との延伸後の接着強度に優れ、且つフィルム、シート、ブロー等の押出成形適性にも優れた接着用樹脂組成物、これを用いた積層体および該積層体の延伸フィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはこれらの問題を解決し、加工性、接着性および熱安定性の向上を目的として鋭意検討した結果、以下の手段により性能が飛躍的に向上することを見出し、本発明に到達した。

【0008】

すなわち本発明は、下記（a）成分1重量%以上50重量%未満および下記（b）成分50重量%超～99重量%からなる材料と、該材料100重量部に対し、下記（c）成分を10～1000重量部含有してなる接着用樹脂組成物を提供するものである。

（a）成分：ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体を水添してなる水添ブロック共重合体が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性され、且つ該不飽和カルボン酸またはその誘導体の含量が（a）成分中0.01～20重量%である変性水添ブロック共重合体。

（b）成分：粘着付与剤。

（c）成分：メルトフローレート0.05～50g/10分および密度0.850～0.950g/cm³であるエチレン系重合体。

【0009】

また本発明は、水添ブロック共重合体において、その共役ジエン化合物からなる重合体ブロックのオレフィン型二重結合の50%以上が水素添加されている前記の接着用樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

さらに本発明は、エチレン含量が15～65モル%であり、且つ鹼化度が90%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂およびポリカーボネート系樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の熱可塑性樹脂の層（A層）と、前記の接着用樹脂組成物からなる層（B層）とからなる積層体を提供するものである。

【0011】

さらにまた本発明は、前記の積層体を少なくとも一軸方向に面積比で1.5倍以上延伸処理を施して得られる延伸フィルムを提供するものである。

【0012】

また本発明は、前記の積層体を二軸方向に面積比で1.5倍以上延伸処理を施して得られ

10

20

30

40

50

る延伸フィルムを提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

(1) 変性水添ブロック共重合体 (a)

本発明で用いる変性水添ブロック共重合体 (a) とは、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体を水添してなる水添ブロック共重合体が不飽和カルボン酸またはその誘導体で変性され、または、この変性物を未変性の水添ブロック共重合体で希釈したものであって、該不飽和カルボン酸またはその誘導体の含量が0.01～20重量%のものである。さらに好ましい不飽和カルボン酸またはその誘導体の含量は0.05～15重量%、とくに好ましくは0.1～7重量%である。ブロック共重合体とは、ブロックAがビニル芳香族化合物、ブロックBが共役ジエン化合物であるときに、一般式A-B、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-A等で表されるブロック共重合体で、重合体ブロック部Aを構成するビニル芳香族化合物を主成分とする化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のうちから1種以上が選ばれ、中でもスチレンが好ましい。

10

【0014】

また、重合体ブロック部Bを構成する共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、1,3ペンタジエン等のうちから1種以上が選ばれ、中でもブタジエン、イソプレンおよびこれらの組み合わせが好ましい。

Aブロックとなるビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックの含量は好ましくは10～80重量%、さらに好ましくは10～70重量%がよい。本重合体ブロックの含量が少な過ぎる場合、あるいは多過ぎる場合には、十分な接着強度が得られない。

20

共役ジエン化合物を主成分とする重合体ブロックの水添率は、一般的には50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、とくに好ましくは95%以上であり、高いほど熱安定性が向上するので好ましい。

【0015】

水添ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは10,000～400,000、さらに好ましくは20,000～300,000である。分子量は、大き過ぎても小さ過ぎても接着強度が低下傾向となり、また、数平均分子量が大き過ぎるものは、本組成物の加工性が低下傾向となる。

30

また、水添ブロック共重合体の数平均分子量が400,000以下であっても、高めの場合は、プロセスオイル、液状ポリブタジエン、数平均分子量が6,000以下のオレフィン系ワックス等の中から選ばれた流動性改良剤を、水添ブロック共重合体に対し1～40重量%程度添加することにより、接着強度および加工性の低下を抑えることが可能となり、有効な手段である。本発明における水添ブロック共重合体においては、A-B-A構造を有するブロック共重合体を含むことが好ましく、具体的に市販品としては、水添スチレン-ブタジエン系ブロックコポリマーとして“タフテック”Hタイプ（旭化成（株））、“クレイトン”G1600タイプ（シェル化学製）、水添スチレン-イソプレン系ブロックコポリマーとして“セプトン”2000タイプ（（株）クラレ製）等が挙げられる。また、A-B構造を有する水添スチレン-イソプレン系ブロックコポリマー“セプトン”1000タイプ（（株）クラレ製）、“クレイトン”G1700タイプ（シェル化学社製）等が挙げられる。

40

【0016】

さらに、上記水添ブロック共重合体は2種類以上混合して使用することも可能である。

【0017】

次に、本発明における変性水添ブロック共重合体 (a) とは、上記水添ブロック共重合体に不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト重合したものである。

【0018】

グラフト重合して変性物を製造するには、従来より公知の種々の方法を採用することができる。例えば、上記のような水添ブロック共重合体、グラフトモノマー、ラジカル発生剤

50

を事前に混合し押出機で溶融させグラフト共重合させる方法や、あるいは水添ブロック共重合体を溶媒に溶解させ、ラジカル発生剤とグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法等がある。

グラフト反応温度は通常80～300℃で行うのが好ましい。

ラジカル発生剤の一般的な使用量は、水添ブロック共重合体100重量部に対して通常0.001～8重量部の範囲が好ましい。

ラジカル発生剤としては有機過酸化物が一般的に用いられ、例えば2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクロミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクロミルペルオキシド、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルペルオキシド、m-トルオイルペルオキシド等が好ましい。

10

【0019】

不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和カルボン酸、またはその誘導体、例えば無水物、アミド、エステルなどであり、単独または2種以上が用いられる。これらの内では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸またはその無水物が好適である。

そのグラフト量（測定法；赤外分光光度計）は、好ましくは0.01～20重量%である。このグラフト量が少な過ぎると接着性が劣り、多過ぎるとグラフト共重合時に一部架橋を起こし成形性が劣ると同時に、フィッシュアイ、ブツ等による製品外観が悪化し、且つ、接着性も低下する。

20

変性水添ブロック共重合体(a)には、変性手法によっては未反応のグラフトモノマーが残存することがあるが、接着性、食品容器の接着材として使用したときの衛生性等の観点より出来るだけ残存させない方が好ましい。従って、各種除去手法、例えば、アセトン等の貧溶媒による抽出、加熱乾燥処理による未反応グラフトモノマーの脱気等の後処理を必要に応じて行うことが好ましい。

【0020】

(2) 粘着付与剤(b)

30

本発明で用いる粘着付与剤(b)とは、常温では固体の非晶性樹脂であり、中でも石油樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂またはそれらの水添物が好ましく、市販のものから適宜選択して用いることができる。

石油樹脂としては、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、またはそれらの共重合体、およびこれらの水添物などがあり、具体的には市販品としてトーホーハイレジン(東邦石油樹脂(株))、ピコペール(ピコ社)、アルコンPおよびM(荒川化学工業(株))、アドマープ(出光石油化学工業(株))、スーパースタータック(ライヒルホールド(株))、エスコレッツ(エッソ化学(株))、トーホーペトロレジン(東燃石油樹脂(株))、ハイレツ(三井石油化学(株))、クイントン(日本ゼオン(株))などが挙げられる。

40

ロジン系樹脂として、天然ロジン、重合ロジンおよびそれらの誘導体例えば、ペンタエリストールエステルロジン、グリセリンエステルロジンおよびそれらの水添物などであり、具体的には市販品としてガムロジン、ウッドロジン、エステルガムA、ペルセンA、ペンセンC(荒川化学工業(株))、ペンタリンA、ペンタリンC、フォーラル105(理化ハーキュレス(株))などが挙げられる。

テルペン系樹脂として、ポリテルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂およびそれらの水添物が挙げられ、具体的には市販品としてピコライトS、およびA(ピコ社)、YSレジン、クリアロン(安原油脂(株))などが挙げられる。

【0021】

本発明においてはこれら粘着付与剤を用途により使い分けることができるが、これらの粘

50

着付与剤の中でも、軟化点（環球法）が、好ましくは $70 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、とくに好ましくは $90 \sim 150^{\circ}\text{C}$ のものが用いられる。軟化点が低過ぎると接着強度が劣ると同時に、水添ブロック共重合体やエチレン系重合体との溶融混練が難しい。また、本発明の接着性樹脂組成物の色相をできる限り自然色（白色または無色透明、黄色の着色防止）に近付けるためには、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、またはそれらの共重合体が好ましく、とくにその水添物が好ましい。その水添率は好ましくは 80% 以上、より好ましくは 90% 以上である。

【0022】

（3）エチレン系重合体（c）

本発明において用いるエチレン系重合体（c）とは、メルトフローレート $0.05 \sim 50 \text{ g}/10 \text{ 分}$ 、密度 $0.850 \sim 0.950 \text{ g}/\text{cm}^3$ のエチレン単独重合体またはエチレン- α -オレフィン共重合体である。エチレン- α -オレフィン共重合体を構成する α -オレフィンは、通常炭素数 $3 \sim 20$ の環状分子を含まない α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン等であり、それぞれ単独あるいは2種類以上の混合物からなる。またビニルエステル（酢酸ビニル等）、不飽和カルボン酸またはそのエステル（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、アクリル酸エチル等）等を使用してもよい。さらに、エチレン系重合体（c）は2種類以上混合して使用することも可能である。

【0023】

具体例としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、低結晶性エチレン-1-ブテンランダム共重合体（EBM）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等であり、中でもLDPEとVLDPEが好ましい。なお、ここでいうメルトフローレート（MFR）とは、JIS K 7210に準拠し、温度 190°C 、荷重 2.16 kg 、10分の条件で測定した値を意味する。

【0024】

（4）組成物の配合割合

上記各成分の配合割合は、変性水添ブロック共重合体（a）1重量%以上50重量%未満、好ましくは $1 \sim 48$ 重量%、とくに好ましくは $1 \sim 45$ 重量%、および粘着付与剤（b）50重量%超 ~ 99 重量%、好ましくは $52 \sim 99$ 重量%、とくに好ましくは $55 \sim 99$ 重量%からなる材料と、該材料100重量部に対してエチレン系重合体（c）10 ~ 1000 重量部、好ましくは $10 \sim 950$ 重量部、とくに好ましくは $10 \sim 900$ 重量部である。

（i）変性水添ブロック共重合体（a）が1重量%より少なくても50重量%以上でも、接着力が低下する傾向にある。粘着付与剤（b）が50重量%以下では各被着材への接着性が低下するため好ましくなく、一方99重量%を超えると流動性が高くなりすぎ成形性が悪化する傾向にあるので好ましくない。

（ii）エチレン系重合体（c）を、10重量部以上添加することによって成形性、取り扱いが極めて改良でき、1000重量部を超えて添加すると接着力が低下傾向にあり好ましくない。

【0025】

（5）組成物の製造方法

本発明の接着性樹脂組成物は、種々公知の手法、例えばタンブラーブレンダー、Vブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等を用いて混合し、混合後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー等で溶融混練し、造粒あるいは粉碎する手法により調製することができる。

なお、組成物には前記成分に加えて、耐熱安定剤、耐候安定剤、ブロッキング防止剤、ス

10

20

30

40

50

リップ剤、帯電防止剤、難燃剤、触媒残渣の中和剤、顔料、染料、無機および／または有機フィラー等一般的に用いられている手法を本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

本発明の樹脂組成物は、後述する種々の熱可塑性樹脂との接着性に優れるので、該熱可塑性樹脂との積層体および該積層体を延伸して得られる延伸フィルムとして利用できる。

【 0 0 2 6 】

(6) 熱可塑性樹脂の層 (A 層)

本発明では、接着用樹脂組成物からなる層（Ｂ層）と積層される熱可塑性樹脂の層（Ａ層）として、エチレンー酢酸ビニル共重合体鹼化物、ポリアミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂およびポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂が用いられる。前記熱可塑性樹脂として、具体的には、エチレン含量が１５～６５モル％であり、且つ鹼化度が９０％以上のエチレンー酢酸ビニル共重合体鹼化物（ＥＶＯＨ）；ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、共重合ＰＥＴ、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂（ＰＥＳ系樹脂）；６－ナイロン、６，６－ナイロン、６－６，６－ナイロン、１２－ナイロン、キシリレン基含有ポリアミド樹脂等のポリアミド系樹脂（ＰＡ系樹脂）；ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エステル共重合体、４－メチル－１－ペンテン樹脂等のポリオレフィン系樹脂（ＰＯ系樹脂）；一般用ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレンーメタクリル酸共重合体等のスチレン系樹脂（ＰＳ系樹脂）；ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル－メチルアクリレート－ブタジエン共重合体等のアクリル系樹脂；およびポリカーボネート樹脂（ＰＣ系樹脂）；さらに、前記樹脂と板状フィラー等の充填材との混合物より選ばれた１種以上の材料が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

熱可塑性樹脂の層（Ａ層）に用いるエチレン－酢酸ビニル共重合体鹼化物としては、エチレン含有量が好ましくは１５～６５モル％、さらに好ましくは２５～５０モル％のエチレン－酢酸ビニル共重合体を、その鹼化度が好ましくは５０％以上、さらに好ましくは９０％以上になるように鹼化したものが用いられる。エチレン含有量が少な過ぎると熱分解し易く、溶融成形が困難で、また延伸性にも劣り、かつ吸水し膨潤し易く耐水性が劣る。一方エチレン含有量が多過ぎると、耐ガス透過性が低下する傾向がある。また、鹼化度が低過ぎる場合には、耐ガス透過性が低下する傾向がある。

【 0 0 2 8 】

熱可塑性樹脂の層（Ａ層）に用いるポリアミド系樹脂としてはヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、２，２，４－または２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジアミン、１，３－または１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（*p*－アミノシクロヘキシルメタン）、*m*－または*p*－キシリレンジアミンなどの脂肪族、脂環族、芳香族などのジアミンとアジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族などのジカルボン酸との重縮合によって得られるポリアミド、 ϵ －アミノカプロン酸、１１－アミノウンデカンカルボン酸などのアミノカルボン酸の縮合によって得られるポリアミド、 ϵ －カプロラクタム、 ω －ラウロラクタムなどのラクタムから得られるポリアミドあるいはこれらの成分からなる共重合ポリアミドの混合物などが例示される。具体的にはナイロン６、ナイロン６６、ナイロン６１０、ナイロン９、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６／６６、ナイロン６６／６１０、ナイロン６／１１などが挙げられる。これらの中では、融点、剛性などが優れるナイロン６、ナイロン６６が好ましい。また分子量もとくに限定はされないが、通常相対粘度 η_r （ＪＩＳ Ｋ６８１０、９８％硫酸中で測定）が０．５以上のポリアミドが用いられるが、中でも２．０以上のものが好ましい。

【 0 0 2 9 】

熱可塑性樹脂の層（A層）に用いるポリオレフィン系樹脂とは、炭素数2～4の α -オレ

フィンであるエチレン、プロピレン、1-ブテン等の単独あるいはこれらを主成分とする結晶性の重合体である。これらポリオレフィン系樹脂としては具体的にはポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリ-1-ブテンが挙げられるが、これらはいずれも単独重合体に限らず、それらオレフィンを主成分とする限り、他の炭素数2~20の α -オレフィンあるいは酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、スチレン等のビニル化合物との共重合体をも含むものであり、また無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸等の不飽和カルボン酸あるいはその誘導体でグラフト変性されたグラフト共重合体でもよい。さらにこれらのポリオレフィンは混合物であってもよい。

【0030】

前記ポリエチレンの具体例としては、たとえば高圧法低密度ポリエチレン(LDPE)、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-4-メチル-1-ペンテン重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、高密度ポリエチレン(HDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。これらの中では、LDPE、エチレン- α -オレフィンランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などが透明性、低温ヒートシール性に優れるので好ましく、とりわけ密度が $0.910 \sim 0.960 \text{ g/cm}^3$ および融点が $100 \sim 135^\circ\text{C}$ の範囲のものが好ましい。なお、ポリエチレンのメルトフローレートはとくに限定はされないが、成形性の点から通常 $0.01 \sim 30 \text{ g/10分}$ さらには $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ の範囲のものが好ましい。

【0031】

前記ポリプロピレンの具体例としては、例えばポリプロピレン(プロピレンホモポリマー)、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体およびプロピレン-1-ブテンランダム共重合体などのプロピレンランダムコポリマー(プロピレン含有量が通常90モル%以上、好ましくは95%モル以上)、プロピレン-エチレンブロック共重合体(エチレン含有量が通常5~30モル%)などが挙げられる。これらの中ではホモポリマー、ランダムコポリマーが透明性に優れるので好ましく、特に融点が $130 \sim 140^\circ\text{C}$ のランダムコポリマーがヒートシール性に優れるので好ましい。なお、プロピレンのメルトフローレートは特に限定はされないが、成形性の点から通常 $0.5 \sim 30 \text{ g/10分}$ 、さらには $0.5 \sim 10 \text{ g/10分}$ の範囲のものが好ましい。

【0032】

前記ポリ-1-ブテンの具体例としては、例えば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、1-ブテン-4-メチル-1-ペンテン共重合体が挙げられる。なお、ポリ-1-ブテンのメルトフローレートはとくに限定されないが、成形性の点から通常 $0.01 \sim 100 \text{ g/10分}$ さらには $0.03 \sim 30 \text{ g/10分}$ の範囲のものが好ましい。

【0033】

熱可塑性樹脂の層(A層)に用いるスチレン系樹脂とはスチレンの単独重合体、スチレンとアクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレートなどの共重合体あるいはそれらのゴム変性物等のスチレンを主体とした樹脂であり、具体的にはポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン(ゴム配合ポリスチレン)、AS樹脂(SAN)、ABS、SMA(スチレン-無水マレイン酸重合体)などと呼ばれている熱可塑性樹脂が用いられる。ポリスチレンは、通常メルトフローレートが $0.1 \sim 50 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \text{ g/10分}$ の範囲のものである。MFRが上記範囲外の場合は成形性が低下する傾向にある。

【0034】

熱可塑性樹脂の層(A層)に用いるポリエステル系樹脂とは、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4'-または2,6'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフテル酸などの脂環族ジカルボン酸などのジカルボン酸の酸成分と、エチレングリコール、プロピレングリ

10

20

30

40

50

コール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂環族グリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物などのグリコール成分とからなるものであり、ポリエチレンテレフタレート（PET）、共重合体PET、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキシンテレフタレート等が挙げられる。

この中でとくに好ましいのは、ポリエチレンテレフタレート（PET）であり、通常ジカルボン酸成分の80モル%以上がテレフタル酸であり、グリコール成分の80モル%以上がエチレングリコールである熱可塑性ポリエステル樹脂である。さらに、共重合体PETでもPETと他のポリエステルとの混合物であってもよい。

【0035】

熱可塑性樹脂の層（A層）に用いるアクリル系樹脂とは、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸-2-エチルヘキシル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、メタクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタクリル酸メチル- α -メチルスチレン共重合体等を例示することができる。さらに、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等であってもよい。中でもポリアクリロニトリルおよびスチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体が好ましい。

これらのアクリル系樹脂は、市販品の中から適宜選んで用いることができ、また本発明の効果を損ねない範囲で、各種可塑剤、安定剤、無機フィラー、帯電防止剤や顔料等の添加剤を配合したものであってもよい。

【0036】

熱可塑性樹脂の層（A層）に用いるポリカーボネート樹脂とは、ジヒドロキシ化合物とホスゲンまたはジフェニルカーボネートとを公知の方法で反応させて得られる種々のポリカーボネートである。ジヒドロキシ化合物としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-n-ブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルヘブタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン（ビスフェノールA）、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジクロロジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-1, 1-シクロペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-1, 1-シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-トリクロロ-1, 1-エタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジクロロジフェニルエーテル及び4, 4'-ジヒドロキシ-2, 5-ジエトキシフェニルエーテル等が用いられる。このうち4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン（ビスフェノールA）を用いたポリカーボネートが機械的性能、透明性に優れているので好ましい。

【0037】

（7）積層体の製造方法

本発明の積層体を製造する方法としては、従来より公知の種々手法を採用する事が出来る。

例えば、押出機で溶融させた、個々の溶融樹脂を多層ダイスに供給し、ダイスの中で積層する共押し手法によるインフレーションフィルム、T-ダイフィルム、シート、パイプや、溶融した個々の樹脂を同一金型内にタイムラグを付けインジェクションする、共インジェクション成形により未延伸状態試験管状のパリソン等の共押し積層を行うものである。

【0038】

(8) 延伸フィルムの製造

本発明の延伸フィルムを製造する方法としては、従来より公知の種々の方法を採用することができる。例えば、上記(7)から得られた未延伸の(多層)積層体を冷却固化後、各成形品をインライン、またはアウトラインで60～160℃の延伸温度まで再加熱し、テンター、プラグおよび圧縮空気等を用い一軸方向、あるいは二軸方向に少なくとも面積比で1.5倍以上延伸を行い、一軸または二軸延伸成形したフィルム、カップ、ボトル等の成形体を得る方法が挙げられる。インフレフィルムの場合、インフレ同時二軸延伸法、Tダイフィルムの場合テンター同時二軸延伸法、ロールおよびテンターに因る逐次二軸延伸法等、カップの場合、金型内で圧縮空気等のみによる圧空成形、プラグと圧縮空気を併用するSPPF成形等、ボトルの場合、積層パイプを縦に延伸後、金型内で圧縮空気等で横

10

に延伸するパイプ延伸法、インジェクション成形により試験管状の有底パリソンを成形し、有底パリソンを金型内でロッドにより縦方向に延伸後、圧縮空気等により横方向に延伸する有底パリソン延伸法等が一般的に用いられる。

延伸フィルムは所望に応じて、本発明の接着性樹脂組成物を介在させて2層以上の多層にすることができる。

【0039】

また、本発明の延伸フィルムは必要に応じて、さらに延伸後再加熱、すなわちヒートセットを行うことにより耐熱性を向上する(収縮性はやや低下する)ことができる。

【0040】

【実施例】

20

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

(1) 積層体の製造は以下のAまたはB法にて実施した。

▲1▼A法：2種3層共押出水冷インフレーションフィルム成形法

層構成は内層から外層に向かって、各種被着材／接着材／各種被着材とした。各層の厚さはいずれも100μmとした。

押出機のダイス幅は内層から外層に向かって45mmφ／30mmφ／45mmφとした。

被着材別成形条件を以下に示す。

共押出温度

ポリエステル系樹脂＝270℃

ポリアミド系樹脂＝240℃

30

エチレン－酢酸ビニル共重合体鹼化物＝225℃

アクリル系樹脂＝200℃

スチレン系樹脂＝200℃

ポリカーボネート樹脂＝265℃

ポリオレフィン系樹脂＝200℃

成形速度は5m／分に設定した。

▲2▼B法：3種5層共押出シート成形法

層構成は内層から外層に向かって、各種被着材／接着材／ガスバリア性樹脂／接着材／各種被着材とし、それぞれの厚さは、220μm／40μm／50μm／40μm／220μmとした。

40

押出機のダイス幅は65mmφ／45mmφ／45mmφ／45mmφ／65mmφとした。

被着材別成形条件を以下に示す。

共押出温度

ポリエステル系樹脂＝225℃

ポリアミド系樹脂＝220℃

エチレン－酢酸ビニル共重合体鹼化物＝235℃

アクリル系樹脂＝210℃

スチレン系樹脂＝200℃

ポリカーボネート樹脂＝265℃

ポリオレフィン系樹脂＝210℃

50

成形速度は5 m／分に設定した。

【0041】

(2) 積層体の延伸は以下の方法にて実施した。

テンター法

標準型二軸延伸機：T. M. Long社製

延伸最大倍率：7.2 × 7.2 倍

延伸速度：7.6 ~ 3000 cm／分

加熱方式：熱風循環（室温 ~ 350℃）

延伸ヘッド駆動：油圧シリンダー

延伸可能試料厚み：0.08 ~ 2 mm

延伸倍率：3.5 × 3.5 倍

10

【0042】

なお、実施例および比較例の評価項目は以下の手法にて評価した。

(3) 積層体の接着強度 (kg／10 mm) は、JIS K-6854 に準拠して下記条件で測定した。

剥離幅：10 mm

剥離状態：Tピール剥離

剥離速度：50 mm／分

温度：23℃および60℃

【0043】

20

(4) ボイル処理

A法およびB法で作成した本発明の積層体を3.5 × 3.5 倍に延伸して得られたフィルムを用いて行った。

PE袋に延伸フィルムを入れヒートシールで封入し、90℃の熱水中で30分間処理し、その後熱水より取り出し、23℃の水中で冷却（約30分）しサンプルを得た。

【0044】

(実施例1)

無水マレイン酸グラフト変性スチレン-ブタジエン共重合体水添物（グラフト率：2重量%、MFR-200℃5 kg：22 g／10分、スチレン比：30%、水添率：98%）5重量%、粘着付与剤（脂環族系石油樹脂、数平均分子量：710、比重：0.998、軟化点115℃）10重量%、およびエチレン-ブタジエン共重合体（密度：0.860、融点：23℃、MFR-190℃2.16 kg：1 g／10分）85重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30（D=30 mmφ、L/D=32、池貝鉄工（株）製）を用い、温度180℃、スクリュウ回転数180 rpm、押し出し量11 kg／時で熔融混練し、紐状に押し出し、冷却後カッティングし、ペレットを得た。

30

【0045】

(実施例2)

無水マレイン酸グラフト変性スチレン-ブタジエン共重合体水添物（グラフト率：2重量%、MFR-200℃5 kg：22 g／10分、スチレン比：30%、水添率：98%）5重量%、粘着付与剤（脂環族系石油樹脂、数平均分子量：860、比重：0.999、軟化点140℃）60重量%、スチレン-ブタジエン共重合体水添物（スチレン比：20重量%、MFR-200℃5 kg：0.3 g／10分、水添率：97%）5重量%、エチレン-ブテン共重合体（密度：0.880、融点：72℃、MFR-190℃2.16 kg：1 g／10分）30重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30（D=30 mmφ、L/D=32、池貝鉄工（株）製）を用い、温度180℃、スクリュウ回転数180 rpm、押し出し量11 kg／時で熔融混練し、紐状に押し出し、冷却後カッティングし、ペレットを得た。

40

【0046】

(実施例3)

50

無水マレイン酸グラフト変性スチレンーブタジエン共重合体水添物（グラフト率：2重量%、MFR-200℃5kg：0.1g/10分、スチレン比：30%、水添率：98%）10重量%、粘着付与剤（脂環族系石油樹脂、数平均分子量：860、比重：0.999、軟化点140℃）20重量%、スチレンーブタジエン共重合体水添物（スチレン比：40重量%、MFR-200℃5kg：0.7g/10分、水添率：98%）5重量%、および低密度ポリエチレン（密度：0.900、融点：88℃、MFR-190℃2.16kg：5g/10分）65重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30（D=30mmφ、L/D=32、池貝鉄工（株）製）を用い、温度180℃、スクリュウ回転数180rpm、押し出し量11kg/時で熔融混練し、紐状に押し出し、冷却後カッティングし、ペレットを得た。

10

【0047】

（実施例4）

無水マレイン酸グラフト変性スチレンーブタジエン共重合体水添物（グラフト率：2重量%、MFR-200℃5kg：22g/10分、スチレン比：30重量%、水添率：98%）20重量%、粘着付与剤（β-ピネン-テルペン系樹脂、数平均分子量：820、軟化点112℃）40重量%、スチレンープロピレン共重合体水添物（スチレン比：30重量%、MFR-200℃5kg：4g/10分、水添率：98%）5重量%および直鎖状低密度ポリエチレン（密度：0.919、融点：124℃、MFR-190℃2.16kg：2g/10分）35重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30（D=30mmφ、L/D=32、池貝鉄工（株）製）を用い、温度180℃、スクリュウ回転数180rpm、押し出し量11kg/時で熔融混練し、紐状に押し出し、冷却後カッティングし、ペレットを得た。

20

【0048】

（比較例1）

無水マレイン酸グラフト変性スチレンーブタジエン共重合体水添物（グラフト率：2重量%、MFR-200℃5kg：22g/10分、スチレン比：30重量%、水添率：98%）20重量%、スチレンーブタジエン共重合体水添物（スチレン比20重量%、MFR-200℃5kg：0.3g/10分、水添率：98%）30重量%およびエチレンーブテン共重合体（密度：0.900、融点：88℃、MFR-190℃2.16kg：0.8g/10分）50重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30（D=30mmφ、L/D=32、池貝鉄工（株）製）を用い、温度180℃、スクリュウ回転数180rpm、押し出し量11kg/時で熔融混練し、紐状に押し出し、冷却後カッティングし、ペレットを得た。

30

【0049】

（比較例2）

無水マレイン酸グラフト変性スチレンーブタジエン共重合体水添物（グラフト率：2重量%、密度：0.91、スチレン比：30重量%、水添率：98%）40重量%および粘着付与剤（脂環族系石油樹脂、数平均分子量：860、比重：0.999、軟化点140℃）60重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30（D=30mmφ、L/D=32、池貝鉄工（株）製）を用い、温度180℃、スクリュウ回転数180rpm、押し出し量11kg/時で熔融混練しようとしたがベタツキがひどくペレットにできなかった。成形評価不可能であった。

40

【0050】

（比較例3）

スチレンーブタジエン共重合体水添物（スチレン比：29重量%、MFR-200℃5kg：10g/10分、水添率：98%）20重量%、粘着付与剤（脂環族系石油樹脂、数平均分子量：860、比重：0.999）30重量%および低密度ポリエチレン（密度：0.919、融点：109℃、MFR-190℃2.16kg：14g/10分）50重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30（D=30mmφ、L/D=32、池貝鉄工（株）製）を用い、温度180℃、ス

50

クリュー回転数180rpm、押し出し量11kg/Hrで溶融混練し、紐状に押し出し、冷却後カッティングし、ペレットを得た。

【0051】

(比較例4)

粘着付与剤(脂環族系石油樹脂、数平均分子量:710、比重:0.998)20重量%およびエチレン-ブテン共重合体(密度:0.920、融点:124℃、MFR-190℃2.16kg:2g/10分)80重量%の配合割合で事前に50リッターのV型ブレンダーで5分間混合し、二軸押出機PCM30(D=30mmφ、L/D=32、池貝鉄工(株)製)を用い、温度180℃、スクリュウ回転数180rpm、押し出し量11kg/時で溶融混練し、紐状に押し出し、冷却後カッティングし、ペレットを得た。

10

【0052】

上記実施例1~4および比較例1~4で得られたペレットを用い、A法の接着手法にて、被着材としてポリエステル系樹脂 ダイヤナイトPA500(比重:1.34g/cm³、固有粘度:0.76dl/g、三菱レーヨン(株)製)、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物 エパールEP-F101(密度:1.19g/cc、メルトインデックス:1.3、エチレン共重合含量:32モル%(株)クラレ製)、ポリアミド系樹脂 ノバテック1020CA2(融点:224℃、三菱化学(株)製)、スチレン系樹脂 デンカスチロールHI-E-4(比重:1.04、メルトインデックス:3.5、電気化学工業(株)製)、ポリオレフィン系樹脂 ノバテックHD HY340(密度0.953g/cm³、メルトフローレート:1.5g/10分、日本ポリケム(株)製)、ノバテックPP

20

FY6H(密度0.90g/cm³、メルトフローレート:1.9g/10分、日本ポリケム(株)製)、アクリル系樹脂 バレックス2090(比重:1.15、メルトインデックス:3g/10分、三井東圧化学(株)製)、ポリカーボネート ユーピロンE-2000(比重:1.2、三菱瓦斯化学(株)製)の各々の2種3層フィルムを得、冷却固化後、原反着着力として23℃、耐熱着着力として60℃雰囲気下での着着力を測定し、テンターにて70℃雰囲気下で縦方向および横方向に3.5×3.5倍に延伸したときの着着力、さらに、ボイル(90℃、30分)処理後の23℃雰囲気下での接着強度を測定した。結果を表1に示す。なお表1で、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、アクリル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンの欄の23℃とあるのは、原反着着力のデータである。

30

【0053】

(実施例5~6および比較例3)

上記実施例2~3および比較例1で得られたペレットを用い、B法の接着手法にて、被着材としてポリオレフィン系樹脂LE425(密度:0.923g/cm³、MFR:2、三菱化学(株)製)を用い、ガスバリア性樹脂としてポリエステル系樹脂 PET-G 6763(比重:1.27g/cm³、固有粘度:0.75dl/g、イーストマンコダック製)、ポリアミド系樹脂 ノバテック1020CA2(融点:224℃、三菱化学(株)製)、エチレン-酢酸ビニル共重合体鹼化物 エパールEP-E151B(密度:1.14g/cc、メルトインデックス:5.5、エチレン共重合含量:44モル%、(株)クラレ製)を用い、各々の3種5層フィルムを得、冷却固化後、原反着着力として23℃

40

、耐熱着着力として60℃雰囲気下での着着力を測定し、テンターにて90℃雰囲気下で縦方向におよび横方向に3.5×3.5倍に延伸した時の着着力、さらに、ボイル(90℃、30分)処理後の23℃雰囲気下での接着強度を測定した。結果を表2に示す。

【0054】

【表1】

表 1 A 法成形による接着力評価結果

	熱可塑性樹脂層 (A 層)	接着剤層 (B 層)							
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリエステル系樹脂	23℃	1800	2200	2500	1900	10	—	2200	150
	60℃	100	120	210	250	未評価	—	100	未評価
	延伸後	150	170	200	150	未評価	—	100	未評価
	ボイル後	180	150	180	200	未評価	—	110	未評価
エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂	23℃	1800	1600	2400	2800	1800	—	1500	80
	60℃	120	100	180	100	100	—	50	未評価
	延伸後	160	190	280	350	5	—	70	未評価
	ボイル後	350	400	500	700	未評価	—	50	未評価
ポリアミド系樹脂	23℃	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可	2500	—	1800	100
	60℃	120	150	180	150	80	—	30	未評価
	延伸後	220	360	400	400	10	—	100	未評価
	ボイル後	450	530	680	850	未評価	—	70	未評価
スチレン系樹脂	23℃	1100	1900	2300	1900	10	—	未評価	未評価
ポリカーボネート	23℃	1000	2000	2100	1850	5	—	未評価	未評価
アクリル系樹脂	23℃	1300	2300	2400	2100	5	—	未評価	未評価
ポリプロピレン	23℃	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可	未評価	—	未評価	未評価
ポリエチレン	23℃	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可	剥離不可	—	未評価	未評価
成形性		○	○	○	○	○	x	○	○

注) 比較例 2 に於ける “—” は、造粒成形が困難な為評価が不可能であった事を示す。

表 2 B 法成形による接着力評価結果

熱可塑性樹脂層 (A 層)		実施例 5		実施例 6	
接着剤層 (B 層) に用いた組成		実施例 2		実施例 3	
ポリエステル系樹脂	23℃	1800	2100	100	比較例 3
	60℃	120	210	未評価	比較例 1
	延伸後 ボイル後	200	300	未評価	
ポリアミド系樹脂	23℃	200	350	未評価	
	60℃	剥離不可	剥離不可	1800	
	延伸後 ボイル後	未評価	未評価	60	
エチレナー酢酸ビニル共重合体酸化物	23℃	剥離不可	剥離不可	100	
	60℃	剥離不可	剥離不可	150	
	延伸後 ボイル後	2500	2200	1000	
ポリオレフィン系樹脂 *	23℃	100	200	80	
	60℃	250	350	50	
	延伸後 ボイル後	550	600	80	
	23℃	剥離不可	剥離不可	剥離不可	
	60℃	剥離不可	剥離不可	剥離不可	
	延伸後 ボイル後	剥離不可	剥離不可	剥離不可	

* : 3 種 3 層の成形品の接着剤層 (B 層) の片面はポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、エチレナー酢酸ビニル共重合体酸化物の層であり、もう片面はポリオレフィン系樹脂 *

【0056】

【発明の効果】

本発明の接着性樹脂組成物は、各種材料との延伸後の接着力が常用温度から高温状態まで、広範囲で優れた接着性を有しているため、耐熱性、ガスバリア性、防湿性、透明性、強度に優れた食品用、医薬品用等のフィルム包装材、熱成形カップ、ブロー瓶、インジェクション瓶、さらには、繊維分野や工業分野における不織布や金属との積層用フィルムなどに好適に用いることができる。

フロントページの続き

(74)代理人 100064779

弁理士 黒岩 徹夫

(72)発明者 池田 睦子

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社 四日市事業所内

審査官 橋本 栄和

(56)参考文献 米国特許第05070143 (US, A)

特開平03-007746 (JP, A)

特開平10-279774 (JP, A)

特開平10-286870 (JP, A)

特開平04-096959 (JP, A)

特開昭56-104978 (JP, A)

特開昭55-013719 (JP, A)

特開平06-322346 (JP, A)

特開平10-265751 (JP, A)

特開平10-264323 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C09J 4/00 -201/10

C08L 1/00 -101/16

B32B 27/00