

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-110031

(P2017-110031A)

(43) 公開日 平成29年6月22日(2017.6.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/46 (2006.01)	C08F 8/46	4F100
C08L 23/26 (2006.01)	C08L 23/26	4J002
C09J 123/26 (2006.01)	C09J 123/26	4J040
B32B 27/32 (2006.01)	B32B 27/32 101	4J100
C08L 23/02 (2006.01)	C08L 23/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2014-93507 (P2014-93507)
 (22) 出願日 平成26年4月30日 (2014.4.30)

(71) 出願人 00005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (72) 発明者 志賀 綾平
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 池田 圭一
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 杉山 和人
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
 (72) 発明者 伊崎 健晴
 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸変性ポリオレフィン、熱可塑性樹脂組成物、接着剤および積層体

(57) 【要約】

【課題】ポリオレフィンと極性樹脂とを十分な力で接着可能な接着剤に用いる、酸変性ポリプロピレンおよびそれを用いた樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】ポリオレフィン(A)に不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)がグラフトされてなる酸変性ポリオレフィン(C)であって、前記酸変性ポリオレフィン(C)の、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける、 3.5 ppm 以上 4.0 ppm 以下の範囲のシグナルの積分値(X)と、 2.6 ppm 以上 3.5 ppm 以下の範囲のシグナルの積分値(Y)との比(X/Y)が、 0.01 以上1未満である酸変性ポリオレフィン(C)。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン (A) に不飽和カルボン酸および / またはその誘導体 (B) がグラフトされてなる酸変性ポリオレフィン (C) であって、前記酸変性ポリオレフィン (C) の、 1H-NMR スペクトルにおける、 3.5 ppm 以上 4.0 ppm 以下の範囲のシグナルの積分値 (X) と、 2.6 ppm 以上 3.5 ppm 以下の範囲のシグナルの積分値 (Y) との比 (X / Y) が、 0.01 以上 1 未満である酸変性ポリオレフィン (C) 。

【請求項 2】

1H-NMR スペクトルにおいて、 3.6 ppm 以上 3.8 ppm 以下の範囲にシグナルの極大値が存在する、請求項 1 に記載の酸変性ポリオレフィン。

10

【請求項 3】

前記酸変性ポリオレフィン 100 重量 % あたりの前記不飽和カルボン酸および / またはその誘導体 (B) のグラフト量が 0.5 重量 % 以上である、請求項 1 または 2 に記載の酸変性ポリオレフィン (C) 。

【請求項 4】

135 デカリン中で測定した極限粘度 [] が 0.2 dl/g 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の酸変性ポリオレフィン (C) 。

【請求項 5】

前記不飽和カルボン酸および / またはその誘導体 (B) が無水マレイン酸である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の酸変性ポリオレフィン (C) 。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の酸変性ポリオレフィン (C) と未変性のポリオレフィン (D) を含む熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物を含む接着剤。

【請求項 8】

ポリオレフィン樹脂からなる層、接着層、および極性樹脂からなる層をこの順に備え、接着層が請求項 7 に記載の接着剤の硬化物を含む積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、酸変性ポリオレフィンに関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン系樹脂は、耐薬品性、機械特性など多くの優れた特長を持つ一方で、非極性樹脂であるために、極性物質との親和性が低いという欠点を有する。この欠点を克服するために、従来からポリオレフィンに炭素 - 炭素二重結合を有する有機カルボン酸 (以下、単に「有機酸」という) などに由来する極性基を、有機過酸化物を開始剤としたグラフト反応により付与してポリオレフィンを変性する方法が利用されている。

40

【0003】

このようなポリオレフィンの変性には、ポリオレフィンに変性剤を配合し、押出成形機等を用いてポリオレフィンを溶融状態で押出して高温、高せん断下で変性する方法 (溶融法) あるいはポリオレフィンを溶媒に溶解し、この溶液に変性剤を配合してポリオレフィンの変性を行う方法 (溶剤法) 等が採用されている。たとえば、WO2007/086425 (特許文献 1) には、特定のポリオレフィン系重合体の組成物に対して無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸および / またはその誘導体をポリプロピレン樹脂にグラフト付加させたポリプロピレン系接着剤が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献1】国際公開第2007/086425号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、極性基をもつエンジニアリングプラスチックなどの各種樹脂や金属材料などとの接着においては、更なる接着強度の向上が求められていた。そこで、本発明は、ポリオレフィンと極性樹脂とを十分な力で接着可能な接着剤に用いる、酸変性ポリプロピレンおよびそれを用いた樹脂組成物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】

【0006】

本発明者らは、上記状況を鑑み鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は次の<1>~<8>に関する。

<1> ポリオレフィン(A)に不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)がグラフトされてなる酸変性ポリオレフィン(C)であって、前記酸変性ポリオレフィン(C)の、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける、 3.5 ppm 以上 4.0 ppm 以下の範囲のシグナルの積分値(X)と、 2.6 ppm 以上 3.5 ppm 以下の範囲のシグナルの積分値(Y)との比(X/Y)が、 0.01 以上1未満である酸変性ポリオレフィン(C)。

<2> $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいて、 3.6 ppm 以上 3.8 ppm 以下の範囲にシグナルの極大値が存在する、<1>に記載の酸変性ポリオレフィン。

<3> 前記酸変性ポリオレフィン100重量%あたりの前記不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)のグラフト量が 0.5 重量%以上である、<1>または<2>記載の酸変性ポリオレフィン(C)。

<4> 135 デカリン中で測定した極限粘度[]が 0.2 dl/g 以上である、<1>~<3>のいずれか1項に記載の酸変性ポリオレフィン(C)。

<5> 前記不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)が無水マレイン酸である、<1>~<4>のいずれか1項に記載の酸変性ポリオレフィン(C)。

<6> <1>~<5>のいずれか1項に記載の酸変性ポリオレフィン(C)と未変性のポリオレフィン(D)を含む熱可塑性樹脂組成物。

<7> <6>記載の熱可塑性樹脂組成物を含む接着剤。

<8> ポリオレフィン樹脂からなる層、接着層、および極性樹脂からなる層をこの順に備え、接着層が<7>記載の接着剤の硬化物を含む積層体。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、ポリオレフィン樹脂と極性樹脂との接着強度に優れた酸変性ポリオレフィンが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下に本発明を詳細に説明する。

<変性ポリオレフィン(C)>

本発明の酸変性ポリオレフィン(C)は、ポリオレフィン(A)に不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)がグラフトされた酸変性ポリオレフィン(C)であって、前記酸変性ポリオレフィン(C)の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける、 3.5 ppm 以上 4.0 ppm 以下の領域のシグナルの積分値(X)と、 $2.6\sim 3.5\text{ ppm}$ の領域のシグナルの積分値(Y)の比(X/Y)が、 0.01 以上、1未満である。比(X/Y)は、好ましくは 0.02 以上、 0.35 以下、より好ましくは 0.05 以上 0.30 以下の範囲である。

【0009】

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける比(X/Y)が上記の値をとる酸変性ポリオレフィンは、比(X/Y)がこの値をとらない酸変性ポリオレフィンに比較して極性物質との接着性能に優れることを見出した。

10

20

30

40

50

【0010】

1H-NMRスペクトルにおける比(X/Y)が、上記の値をとることで極性物質との接着性能に優れる理由については定かではないが、次のように推測することができる。1H-NMRスペクトルにおける3.5ppm以上4.0ppm以下の領域のシグナルは、不飽和カルボン酸が連鎖状にグラフトした構造に対応すると考えられている。このように連鎖状のグラフト構造となることにより、当該グラフト部分の極性が高くなり、その結果、極性物質との親和性が向上し、それにより接着性が向上すると考えられる。

【0011】

また、本発明の酸変性ポリオレフィン(C)は、1H-NMRスペクトルシグナルの極大値が3.6ppm以上3.8ppm以下の範囲、更に好ましくは、3.6ppm以上3.75ppm以下の範囲に存在することが接着性能の点から好ましい。

10

【0012】

酸変性ポリオレフィン(C)中にグラフトされた不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)のグラフト量は、0.5重量%以上が好ましく、更に好ましくは1.0重量%以上である。グラフト量がこの範囲を満たすためには、反応の過程において不飽和カルボン酸および/またはその誘導体を高濃度で存在させることが必要であり、このことは同時に、グラフト反応の途上で、不飽和カルボン酸が連鎖形状にグラフトした構造を形成しやすくなるという点でも、本発明の趣旨にかなったものであり、好ましい。酸変性ポリオレフィン(C)中の、グラフトされた不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)の量に上限はないが、未変性のポリオレフィンとの相溶性を良好に保つために、20重量%を超えないことが好ましい。

20

【0013】

また、酸変性ポリオレフィン(C)の、135 のデカリン中で測定した極限粘度〔 〕は0.2dl/g以上、好ましくは0.3dl/g以上、さらに好ましくは0.4dl/g以上である。酸変性ポリオレフィン(C)の極限粘度〔 〕が0.2dl/gを下回る場合は、べたつきの発生、溶融粘度の著しい低下などにより、ポリオレフィン樹脂としての取り扱いが困難になる場合があり、好ましくない。また、本発明の酸変性ポリオレフィンは、後述するように更に未変性のポリオレフィン(D)を含む組成物として極性物質との接着に供する場合があり、その場合、当該酸変性ポリオレフィン(C)の極限粘度が高いほど、未変性ポリオレフィンとの相溶性が向上する点で好ましい。

30

【0014】

<ポリオレフィン(A)>

本発明で用いられる酸変性ポリオレフィン(C)の原料となる未変性のポリオレフィン(A)は、特に限定されるものではないが、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、2-メチルブテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3,3-ジメチルブテン-1、ヘプテン-1、メチルヘキセン-1、ジメチルペンテン-1、トリメチルブテン-1、エチルペンテン-1、オクテン-1、メチルペンテン-1、ジメチルヘキセン-1、トリメチルペンテン-1、エチルヘキセン-1、メチルエチルペンテン-1、ジエチルブテン-1、プトピルペンテン-1、デセン-1、メチルノネン-1、ジメチルオクテン-1、トリメチルヘプテン-1、エチルオクテン-1、メチルエチルヘプテン-1、ジエチルヘキセン-1、ドデセン-1およびヘキサドデセン-1等の - オレフィンの単独重合体、あるいは、これら - オレフィンの任意の二種以上を原料モノマーとする共重合体を挙げることができる。これらの中でも、4-メチルペンテン-1を主成分モノマーとする重合体、プロピレンを主成分モノマーとするプロピレン系重合体が好ましく、プロピレンの単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・ブテン-1ランダム共重合体がより好ましい。

40

【0015】

<不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(B)>

ポリオレフィン(A)にグラフトされる不飽和カルボン酸および/またはその誘導体(

50

B) は、カルボン酸基を 1 以上有する不飽和化合物、カルボン酸基を有する不飽和カルボン酸化合物とアルキルアルコールとのエステル、無水カルボン酸基を 1 以上有する不飽和化合物（たとえば、不飽和ジカルボン酸の無水物）であり、不飽和基としては、ビニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。また、不飽和カルボン酸および/またはその誘導体（B）としては、1 種単独使用することもできるし、2 種以上を組み合わせて使用することもできる。このような不飽和カルボン酸および/またはその誘導体（B）としては、たとえば、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、ナジック酸、エンドシス-ピシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸が好適に挙げられる。

10

【0016】

また、本発明においては該グラフトに用いられる成分（B）は、前記したような遊離カルボン酸の形態の不飽和カルボン酸に限定されるものではなく、対応する誘導体の形態であってもよい。例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸など対応する酸無水物の形態を有していてもよい。また、例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステル等の形態を有するものであってもよく、このような不飽和カルボン酸誘導体として、具体的には塩化マレニル、マレニルイミド、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、マレイン酸ジメチル等を挙げることができる。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好ましく、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好適である。

20

【0017】

<有機過酸化物>

本発明の酸変性ポリオレフィン（C）は、通常、ラジカル開始剤としての有機過酸化物の存在下で、ポリオレフィン（A）に不飽和カルボン酸および/またはその誘導体（B）をグラフト反応させることにより得られる。当該グラフト反応に用いられる有機過酸化物としては、ポリオレフィン（A）に不飽和カルボン酸および/またはその誘導体（B）がグラフトされ、且つ、上記要件を満たすものである限り、どのような有機過酸化物をラジカル開始剤として用いても良い。有機過酸化物の例としては、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-アミルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-アミルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(t-アミルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ジ(4, 4-ジ-(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、t-アミルパーオキシイソノナノエート、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-アミルパーオキシノルマルオクトエート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-アミルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-アミルパーオキシアセテート、2, 2-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシイソノナノエート、t-アミルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ジ-(t-ブチルパーオキシ)バレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ(2-t-ブチルパーオキシイソプロピル)

30

40

50

ベンゼン、エチル - 3, 3 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ブチレート、ジ - t - ヘキシルパーオキサイド、1, 3 - ジ (2 - t - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチルクミルパーオキサイド、ジ - t - アミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3、t - アミルヒドロパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイド、1, 1 - ビス (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ (t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサンが挙げられる。このような有機過酸化物は、1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせる使用することができる。好ましい有機過酸化物は、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t - ブチルパーオキシベンゾエートである。

10

【0018】

有機過酸化物の使用量は、ポリオレフィン (A) 100 重量部に対して、通常は、0.01 ~ 30 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部、更に好ましくは 2 ~ 15 重量部の量である。

【0019】**< グラフト反応 >**

本発明において、¹H - NMR スペクトルにおける 3.5 ~ 4.0 ppm の領域のシグナルに対応する、不飽和カルボン酸が連鎖状にグラフトした構造を形成させるためには、グラフト反応の過程で、不飽和カルボン酸が反応系内で自己重合を起こすような高濃度で存在することが必要である。具体的には、不飽和カルボン酸の揮散を防止するために、反応温度は当該不飽和カルボン酸の沸点よりも低く設定し、かつ、溶媒量も低減することである。このような要件を満たすという意味においては、固体状態のポリマーにグラフトモノマー (有機溶媒の溶液としてもよい) を添加して、有機過酸化物 (有機溶媒の溶液としてもよい) の存在下、ポリマーの融点以下の温度でグラフト反応させる固相法が好ましい。また、不飽和カルボン酸 (B) の使用量はポリオレフィン (A) 100 重量部に対して、好ましくは 1 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 50 重量部、特に好ましくは 10 ~ 40 重量部である。

20

【0020】

ただし、不飽和カルボン酸が反応系内で自己重合を起こすような高濃度で存在させる要件を満たすことが可能であれば、溶液法、溶融混練法など、従来公知のグラフト法を採用することもできる。すなわち、ポリマーを溶融し、そこへグラフトモノマーを添加して有機過酸化物の存在下でグラフト反応させる溶融混練法、あるいはポリマーを溶媒に溶解して溶液となし、そこへグラフトモノマーを添加して有機過酸化物の存在下でグラフト反応させる溶液法も制限なく使用することができる。

30

【0021】

上記のようなグラフト反応のための反応時間は、反応温度や用いる有機過酸化物の分解反応の半減期等の条件を考慮して適宜設定することができる。通常は、反応温度における有機過酸化物の分解半減期の 3 ~ 10 倍、好ましくは 4 ~ 6 倍である。具体的には、通常は、1/60 ~ 20 時間、好ましくは 0.5 ~ 15 時間である。

40

【0022】**< 熱可塑性樹脂組成物 >**

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記酸変性ポリオレフィン (C) と未変性のポリオレフィン (D) を含む。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、接着性、印刷適性、絶縁性 / 導電性、相溶性、フィラーとの親和性等のバランスに優れた樹脂組成物として種々の用途に使用しうる。特に接着性樹脂組成物として用いると、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂と、EVOH、ポリアミドなどの極性樹脂とを十分な力で接着できるので異種材料からなる積層フィルム、積層シート等複合材料の製造等にも好適に適用できる。ここで、未変性のポリオレフィン (D) としては、エチレン、プロピレン、ブテン

50

- 1、ペンテン - 1、2 - メチルブテン - 1、3 - メチルブテン - 1、ヘキセン - 1、3 - メチルペンテン - 1、4 - メチルペンテン - 1、3, 3 - ジメチルブテン - 1、ヘプテン - 1、メチルヘキセン - 1、ジメチルペンテン - 1、トリメチルブテン - 1、エチルペンテン - 1、オクテン - 1、メチルペンテン - 1、ジメチルヘキセン - 1、トリメチルペンテン - 1、エチルヘキセン - 1、メチルエチルペンテン - 1、ジエチルブテン - 1、プトピルペンテン - 1、デセン - 1、メチルノネン - 1、ジメチルオクテン - 1、トリメチルヘプテン - 1、エチルオクテン - 1、メチルエチルヘプテン - 1、ジエチルヘキセン - 1、ドデセン - 1 およびヘキサドデセン - 1 等の α -オレフィンの単独重合体、あるいは、これら α -オレフィンの任意の二種以上を原料モノマーとする共重合体があげられる。好ましいポリオレフィン、4 - メチルペンテン - 1 を主成分モノマーとする重合体、プロピレンを主成分モノマーとするプロピレン系重合体が好ましく、プロピレンの単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体、プロピレン・ブテン - 1 ランダム共重合体である。

10

【0023】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、酸変性ポリオレフィン (C) とポリオレフィン (D) の配合量の質量比は、 $(C) / (D) = 1 / 99 \sim 99 / 1$ であることが接着強度の点から好ましい。

【0024】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、公知の方法、たとえば、酸変性ポリオレフィン (C) とポリオレフィン (D) をドライブレンドしたのちに、押出機、ミキサーなどの装置を用いて熔融混練することにより得ることができる。

20

【0025】

< 接着剤 >

本発明の接着剤は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む。ポリオレフィン (ポリプロピレン、ポリエチレン)、エチレン・ビニルアルコール共重合体 (EVOH)、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどの樹脂、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅などの金属、紙、綿や化学繊維などの生地等、種々の物質に対して高い接着性を有するので、各層間の密着性の高い積層体が得られる利点がある。他の成分として、酸化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、難燃剤、発泡剤、などの公知の添加剤を含んでもよい。

30

【0026】

< 積層体 >

本発明の積層体は、ポリオレフィン樹脂、接着層、極性樹脂をこの順に備え、接着層が本発明の接着剤を含む積層体である。

【0027】

ポリオレフィン樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン等、種々のものを用いるが、成形性、機械強度、耐薬品性等に優れるポリプロピレン系樹脂がより好ましい。

【0028】

基材は通常、シート状又はフィルム状である。

【0029】

基材の厚さは、基材の材質、形状、用途等によって適宜選ぶが、基材としての剛性を保つために好ましくは 0.01 mm 以上であり、より好ましくは 0.03 mm 以上である。但し取り扱い易さ等から好ましくは 1.0 mm 以下であり、より好ましくは 2 mm 以下である。

40

【0030】

本発明の接着剤を含む接着層の厚さは、接着機能を十分に得るためには 0.001 mm 以上が好ましく、より好ましくは 0.003 mm 以上とする。但し厚すぎても効果は変わらずコスト高となるため 0.3 mm 以下が好ましく、より好ましくは 0.1 mm 以下とする。

【0031】

50

極性樹脂からなる層において、極性樹脂としては、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアミド-6、ポリアミド-66、ポリアミド6Tなどのポリアミド類、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル類が挙げられる。

【0032】

このような積層体の製造方法は、従来公知のものを用い得、特に限定されない。具体的には例えば、共押出射出法、又は熱ラミネート法などにより得られる。得られる積層体の形状は特に限定されないが、例えば、ボトル、カップ、チューブ、シート等の形状が挙げられる。

【実施例】

【0033】

次に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0034】

以下の実施例・比較例において、各種の分析方法は以下の手順により行った。

(1) メルトフローレート (MFR)

ASTM D1238に従い、230、2.16kg荷重の下、測定を実施した。

(2) 極限粘度 (〔 〕)

試料をデカリンに溶かし希薄溶液を作る。自動粘度測定装置でウペローデ改良型粘度計を用いて、135の比粘度を測定し、極限粘度を算出した。

(3) 未グラフト不飽和カルボン酸の除去

反応終了後の酸変性ポリオレフィンから未反応の不飽和カルボン酸を完全に除去するために、以下の操作をおこなった：酸変性ポリオレフィン粒子1gを採取し、キシレン約50mlを加え、還流冷却器を備えたフラスコ中で加熱溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却し、アセトンを加えて酸変性ポリオレフィンを析出させたのち、濾過し、得られた析出物を乾燥した。

(4) ¹H-NMRスペクトルの測定

(3)に記載した方法にしたがって未グラフト不飽和カルボン酸を除去した酸変性ポリオレフィンについて、250で熱プレスして厚さ300μmのフィルムを作成し、日本電子製、ECX400P型核磁気共鳴装置を用い、以下の条件で測定を行った。

測定モード シングルパルス

パルス幅 45° (5.12μ秒)

ポイント数 32k

繰り返し時間 7.0秒

積算回数 512回

測定溶媒 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン-d₂

試料濃度 約20mg / 0.6mL

測定温度 120

ケミカルシフト基準 1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン : 5.91ppm

(5) 不飽和カルボン酸のグラフト量

未グラフト不飽和カルボン酸を除去した酸変性ポリオレフィンを250で熱プレスして厚さ300μmのフィルムを作成し、赤外吸収スペクトルを測定し、1790cm⁻¹付近の吸収より、不飽和カルボン酸グラフト量を定量した。この値を、予め求めておいた¹H-NMRによる測定値と赤外吸収スペクトルによる値との相関による検量線により、¹H-NMRによる測定値に換算した。

(6) 積層体の接着強度

ポリプロピレン / 接着層 / エチレン・ビニルアルコール共重合体 / 接着層 / ポリプロピレン = 350 / 50 / 50 / 50 / 350μmの3種5層の積層体を作成し、接着層 / エチレン・ビニルアルコール共重合体の界面におけるTピール法での剥離試験を行った。剥離試験は以下の条件で行った。測定温度23、試験速度300mm/min、試験区間

10

20

30

40

50

10.0 ~ 70.0 mm、試験片幅 15.0 mm。

【0035】

[実施例1]

MFR = 0.6 (g / 10分)、平均粒径 380 μm のプロピレン単独重合体粒子 100 重量部を 1 リットルのオートクレーブに仕込み、室温、窒素雰囲気下で攪拌しつつ、有機過酸化物としてジ-t-ブチルパーオキサイド(日油株式会社・パーブチルD) 11 重量部をトルエン 3.5 重量部に溶解させた溶液を約 20 分かけて滴下した。滴下終了後、常温にて 30 分間、攪拌を継続し、系を密閉後、145 のオイルバスに浸漬し、加熱を開始した。加熱開始と同時に、オイルバスの温度を 145 に維持したまま、無水マレイン酸 15 重量部をトルエン 3.4 重量部に溶解させた液を 2 時間かけて滴下し、更に、3 時間 30 分、加熱して反応させた。

10

【0036】

このようにして得られた酸変性ポリオレフィン 1 g にキシレン 50 ml を加え加熱溶解させた溶液を室温まで冷却し、アセトンを加えて酸変性ポリオレフィンを析出させて得られた析出物の 1H-NMR スペクトルにおいて、3.5 ~ 4.0 ppm の範囲のシグナルの積分値(X)と、2.6 ~ 3.5 ppm の範囲のシグナルの積分値(Y)の比、X/Y は、0.216 であり、3.65 ppm にシグナルの極大値が存在した。また、極限粘度 [] = 0.90 dl / g、無水マレイン酸のグラフト量 = 3.1 wt % であった。

【0037】

このようにして得られた無水マレイン酸グラフトポリプロピレン 17 重量部と、市販の未変性のポリプロピレン(MFR = 5.0、密度 0.9 g / cm³) 83 重量部からなる組成物を接着層として用い、ポリプロピレン / 接着層 / エチレン・ビニルアルコール共重合体 / 接着層 / ポリプロピレン = 350 / 50 / 50 / 50 / 350 μm の 3 種 5 層の積層体を作成し、上記の条件で剥離試験を行った。剥離強度は 68 N / 15 mm であった。

20

【0038】

[比較例1]

WO 2007 / 086425 に記載の製造法に準じて、MFR = 5.0 (g / 10分)、密度 0.9 g / cm³、無水マレイン酸グラフト量 = 0.5 wt % の酸変性ポリプロピレンを製造した。この無水マレイン酸変性ポリプロピレン 1 g にキシレン 50 ml を加え加熱溶解させた溶液を室温まで冷却し、アセトンを加えて酸変性ポリオレフィンを析出させて得られた析出物の 1H-NMR スペクトルにおいて、3.5 ~ 4.0 ppm の領域のシグナルは検出下限以下であった。この無水マレイン酸変性ポリプロピレンを接着層として用いる他は実施例 1 と同様にして 3 種 5 層の積層体を作成し、剥離試験を行った。この積層体の剥離強度は 40 N / 15 mm であった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 小林 恭子

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AB10B AK01C AK03A AK03B AK07 AK24A AK24B AK69 AL07A AL07B
BA03 JA06A JA06B JB16B JL11 YY00A YY00B
4J002 BB03X BB12X BB17X BB21W GJ01
4J040 DA161
4J100 AA02Q AA03P AA05Q AA17P BA16H CA03 CA04 CA31 DA12 DA43
HA57 HA62 HC30 HC36 HE17 HE41 JA03