

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/157583 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 210/00 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01) C09J 123/00 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059031
- (22) 国際出願日: 2014年3月27日(27.03.2014)
- (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 2013-067402 2013年3月27日(27.03.2013) JP
特願 2013-067409 2013年3月27日(27.03.2013) JP
特願 2013-133857 2013年6月26日(26.06.2013) JP
特願 2014-039324 2014年2月28日(28.02.2014) JP
特願 2014-039335 2014年2月28日(28.02.2014) 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: 上松 正弘 (UEMATSU Masahiro); 〒2100863 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). 阿部 一成 (ABE Kazunari); 〒2100863 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). 清水 浩之 (SHIMIZU Hiroyuki); 〒2100865 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 日本ポリケム株式会社内 Kanagawa (JP). 森岡 哲哉 (MORIOKA Tetsuya); 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 日本ポリケム株式会社内 Mie (JP).

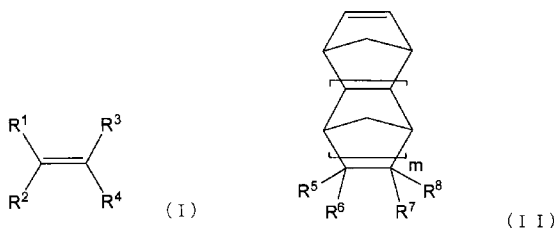
(74) 代理人: 濱田 百合子, 外 (HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

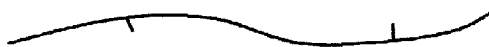
[続葉有]

(54) Title: POLAR-GROUP-CONTAINING OLEFIN COPOLYMER, MULTINARY POLAR-GROUP-CONTAINING OLEFIN COPOLYMER, OLEFIN-BASED RESIN COMPOSITION, AND ADHESIVE AND LAYERED PRODUCT COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 極性基含有オレフィン共重合体、多元系極性基含有オレフィン共重合体及びオレフィン系樹脂組成物並びにそれを利用する接着剤、積層体



[図2]



(57) Abstract: A polar-group-containing olefin copolymer which comprises 99.999-80 mol% structural units derived from ethylene and/or a C₃₋₂₀ α-olefin and 20-0.001 mol% structural units derived from at least one polar-group-containing monomer that contains an epoxy group and is represented by structural formula (I) or (II). The polar-group-containing olefin copolymer is obtained by copolymerization in the presence of a transition metal catalyst, has a linear molecular structure, and is a random copolymer.

(57) 要約: エチレン及び炭素数3~20のα-オレフィンの少なくとも一方に由来する構造単位量が99.999~80mol%と、下記構造式(I)または構造式(II)で表されるエポキシ基を含む極性基含有モノマーの少なくとも1種に由来する構造単位量が20~0.001mol%と、を含む極性基含有オレフィン共重合体であって、遷移金属触媒の存在下に共重合することで得られ、分子構造が直鎖状かつランダム共重合である極性基含有オレフィン共重合体。



WO 2014/157583 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

極性基含有オレフィン共重合体、多元系極性基含有オレフィン共重合体及びオレフィン系樹脂組成物並びにそれを利用する接着剤、積層体

技術分野

[0001] 本発明は、優れた物性を有する極性基含有オレフィン共重合体、多元系極性オレフィン共重合体、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂とを含むオレフィン系樹脂組成物、並びにそれらを用いた積層体、および各種の複合化製品に関し、より詳しくは特定の極性基を含有し各種の基材材料に対して優れた接着性能を有する極性基含有オレフィン共重合体、多元系極性オレフィン共重合体、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂とを含むオレフィン系樹脂組成物、並びにその性能を利用した接着材並びに積層体に係るものである。

背景技術

[0002] 一般に、オレフィン系樹脂は機械強度が高く、耐衝撃性や長期耐久性、耐薬品性や耐腐食性などに優れ、安価で、かつ成形性に優れ、更に環境問題や資源再利用性にも適合している為、産業用資材として重用され、例えば、射出成形、押出成形、吹込成形などによって、フィルム、積層体、容器、ブロー瓶などに成形されて、広範囲な用途に使用されている。更には、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）やアルミニウム箔などのガス遮断性材料などの基材と積層することにより、上記特性に加えてガス遮断性などの性質を付加させることができ、高機能の包装用材料や容器とすることが可能となる。

[0003] しかし、オレフィン重合体は一般的に非極性であり、積層材料に使用するに際しては、他の合成樹脂、金属、木材などの極性の高い異種材料への接着強度が極めて低いか、接着しないという欠点がある。

[0004] そこで、極性の高い異種材料との接着性を向上させるために、有機過酸化

物を用いて極性基含有モノマーをグラフトする方法が広く行われている（例えば、特許文献1を参照）。

しかし、この方法では、グラフト化反応と並行してオレフィン系樹脂同士の分子間架橋、及びオレフィン系樹脂の分子鎖切断などが発生するため、グラフト変性物にオレフィン系樹脂の優れた物性が維持されないという問題が発生する。例えば、分子間架橋によって不要な長鎖分岐が導入されることで溶融粘度の上昇や分子量分布の広域化が発生し、接着性や成形性に悪影響を及ぼす。また、分子鎖切断によってオレフィン系樹脂の低分子量成分が増加することにより、成形加工時に目ヤニや煙が発生するといった問題点を呈している。

[0005] 更に、極性基含有オレフィン共重合体中の極性基含有量を高めることにより、極性の高い異種材料との接着性を上昇させられるが、グラフト変性によって多量の極性基含有モノマーをオレフィン系樹脂にグラフトすることは容易ではない。極性基含有モノマーの含有量を増やす方法として、例えば、グラフト変性に供する極性基含有モノマー量、及び有機過酸化物量を増やす方法が考えられる。その方法を用いた場合、オレフィン系樹脂の更なる分子間架橋や分子鎖切断につながり、各種の物性、例えば、機械物性、耐衝撃性、長期耐久性、成形性等の物性が損なわれる。また、オレフィン系樹脂中に残留する未反応の極性基含有モノマーや有機過酸化物の分解物の量が増加し、オレフィン系樹脂の劣化を早めたり、不快な臭気を発生させたりするという不具合も発生する。そのため、オレフィン系樹脂中の極性基含有モノマーの含量を高めようとしても、自ずと限界があった。

[0006] ところで、オレフィン系樹脂同士の分子間架橋やゲル化及び分子鎖の切断を生じさせずに、オレフィン系樹脂中に極性基含有モノマーを含量せしめる手段として、高圧ラジカル法重合プロセスを用いてエチレンと極性基含有モノマーとを共重合させ、極性基含有オレフィン共重合体を得る方法も開示されている（特許文献2～4を参照）。なお、高圧ラジカル法重合プロセスを用いて極性基を導入した極性基含有オレフィン共重合体の分子構造例を図1

に示すが、この方法によれば、グラフト変性によって発生する問題点は解決され、極性基含有オレフィン共重合体中の極性基含有モノマーの含有量をグラフト変性と比較して高めることが可能である。しかし、重合プロセスが高圧ラジカル法であるため、得られた極性基含有オレフィン共重合体は多くの長鎖分岐及び短鎖分岐を不規則に持つ分子構造となる。このために、遷移金属触媒を用いて重合される極性基含有オレフィン共重合体と比較して、低弾性率かつ機械物性の低い極性基含有オレフィン共重合体しか得られず、高強度が要求される用途への応用範囲は限定的であった。

[0007] 一方、従来一般に用いられているメタロセン触媒を用いて、エチレンと極性基含有モノマーとを共重合させようとする、触媒重合活性が低下し重合し難いとされていたが、近年、特定のリガンドが遷移金属に配位した触媒の存在下で極性基含有オレフィン共重合体を重合する方法が提案されている（特許文献5～8を参照）。これらの方法によれば、高圧ラジカル法プロセスで得られる極性基含有オレフィン共重合体と比較して高い弾性率と機械強度を有し、極性基含有量を高めることが可能だが（なお、遷移金属触媒を用いて重合された極性基含有オレフィン共重合体の分子構造のイメージ図を図2及び図3に示す。）、これらの文献に記載の方法は主にメチルアクリレートやエチルアクリレートといったアクリレート基を含むモノマーや、酢酸ビニルといった特定の極性基含有モノマーとエチレンもしくは α -オレフィンとの共重合体に主眼を置いており、これらの官能基を有する極性基含有オレフィン共重合体は極性の高い異種材料との接着性が十分ではない。また、極性の高い異種材料との具体的な接着性能についても触れられておらず、接着性能を目的とした、特定の極性基含有オレフィン共重合体としての使用は開示されていない。

[0008] 一方、一般に、極性の高い異種材料と優れた接着性を発現させることが可能な極性基として、エポキシ基が知られているが、通常触媒重合では、エポキシ基含有モノマーを共重合するのは困難であり、現状、主に市販化されているエポキシ基を含んだ極性オレフィン共重合体は高圧ラジカル重合

プロセスによるものである。

なお、高圧ラジカル法重合プロセスを用いずに重合された極性基含有オレフィン共重合体の例としては、いわゆるマスキング法と呼ばれる、特定のメタロセン系触媒及び十分な量の有機アルミニウム（極性基含有モノマーと等モル以上）の存在下で重合する製法発明の中に、1, 2-epoxy-9-deceneとエチレン、及び1-ブテンを共重合させた極性基含有オレフィン共重合体が示されている（特許文献9を参照）。

しかし、この発明によると、極性基含有オレフィンの共重合に際し、多量の有機アルミニウムを必要とし、製造コストが高くならざるを得ない。また、多量の有機アルミニウムは不純物として極性基含有オレフィン共重合体中に存在する事となり、機械物性の低下や変色、劣化の促進を引き起こし、これを除去するには更なるコストアップにつながる。更に発明の効果は、主として高い重合活性で極性基含有オレフィン共重合体を製造することであり、極性の高い異種材料との具体的な接着性能について触れられていない。しかもこの特許文献には、極性基含有オレフィン共重合体が極性の高い異種材料と十分な接着性を得るために必要な樹脂物性についても全く触れられておらず、高い接着性能を目的とした極性基含有オレフィン共重合体としての使用は開示されていない。

[0009] 以上の従来法を鑑みると、オレフィン共重合体への極性基の導入方法である、グラフト変性、高圧ラジカル法重合プロセス、多量の有機アルミニウムを用いる方法、などのそれぞれの問題点を内包する、いずれの方法にもよらずに製造される、エポキシ基を含んだ極性基含有オレフィン共重合体であって、極性の高い異種材料に対して優れた接着性能を呈する極性基含有オレフィン共重合体、及びそれを用いた積層体の提案が待望されていたと言える。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国特開昭50-004144号公報

特許文献2：日本国特許第2516003号公報

特許文献3：日本国特開昭47-23490号公報

特許文献4：日本国特開昭48-11388号公報

特許文献5：日本国特開2010-202647号公報

特許文献6：日本国特開2010-150532号公報

特許文献7：日本国特開2010-150246号公報

特許文献8：日本国特開2010-260913号公報

特許文献9：日本国特許第4672214号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明の目的は、背景技術として前述した、従来の各問題点に鑑み、それぞれの問題点を内包する、従来のいずれの方法にもよらずに製造される、極性の高い異種材料に対して優れた接着性能を呈する極性基含有オレフィン共重合体、多元系極性オレフィン共重合体、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂とを含むオレフィン系樹脂組成物を開発すること、更に、それを用いた接着材、積層体、各種成形品、並びに各種複合化製品も提供することを発明の課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、極性基含有オレフィン共重合体の製造において、簡易で効率的な製法により当共重合体を製造し、かつ当共重合体の異種材料との接着性能を向上させるべく、極性基の導入方法や極性基及び重合触媒の選択、極性基含有オレフィン共重合体の分子構造、更には共重合体の構造と接着性能の相関などを種々勘案参酌し吟味実証して、その結果、各種の異種材料との接着性能に優れた極性基含有オレフィン共重合体、多元系極性オレフィン共重合体、および極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂とを含むオレフィン系樹脂組成物を見出すことができ、本発明の創作に至った。

[0013] 本発明の第1の発明の重合体は、遷移金属触媒を用いて重合された特定の極性基含有オレフィン共重合体（A）であり、特定範囲の極性基含有モノマ

一含有量であれば、格別に優れた接着性を呈しつつ、各種物性に優れることを特徴としている。

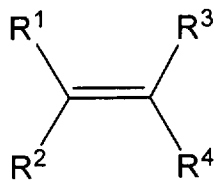
[0014] 本発明の第2の発明の重合体は、特定範囲の極めて狭い分子量分布を持ち、特定範囲の融点を有する多元系極性オレフィン共重合体（B）であり、接着性と機械物性とのバランスの点で飛躍的な向上を示すことを特徴としている。

[0015] さらに、本発明の第3の発明は、極性基含有オレフィン共重合体（A'）に特定の割合でオレフィン系樹脂（C）を加える事により、オレフィン系樹脂の持つ優れた物性をも付与せしめ、かつ、極性基含有オレフィン共重合体が持つ、極性の高い異種材料に対する十分な接着性能をも維持させたオレフィン系樹脂組成物（D）である。

[0016] ≪第1の発明≫

（1）エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方に由来する構造単位量が99.999～80mol%と、下記構造式（I）または下記構造式（II）で表されるエポキシ基を含む極性基含有モノマーの少なくとも1種に由来する構造単位量が20～0.001mol%とを含有する極性基含有オレフィン共重合体（A）であって、遷移金属触媒の存在下に共重合することで得られ、分子構造が直鎖状でかつランダム共重合である極性基含有オレフィン共重合体（A）。

[0017] [化1]



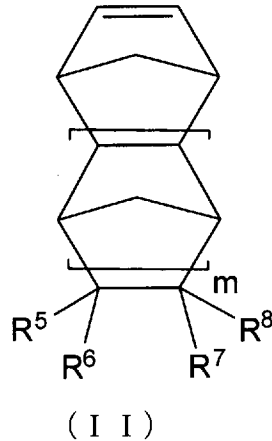
(I)

[0018] （構造式（I）中、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記の特定の官能基を示し、R²～R⁴のいずれか1つはエポキシ基を

む下記特定の官能基である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

[0019] [化2]



[0020] (構造式 (I I) 中、R⁵~R⁸はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記特定の官能基を示し、R⁵~R⁸のいずれか1つはエポキシ基を含む下記特定の官能基である。また、mは0~2である。特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

(2) 示差走査型熱量測定 (DSC) 法により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される、融点が50℃~140℃である、(1)に記載の極性基含有オレフィン共重合体 (A)。

(3) 極性基含有オレフィン共重合体中に含まれるアルミニウム (Al) 量が、共重合体1g当たり0~100,000μgである、(1)または(2)に記載の極性基含有オレフィン共重合体 (A)。

(4) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって求められる重量平均分子量 (Mw) が、1,000~2,000,000である、

(1)~(3)のいずれかに記載の極性基含有オレフィン共重合体 (A)。

(5) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって求められる重量平均分子量 (Mw) が、33,000~2,000,000である

、(1)～(4)のいずれかに記載の極性基含有オレフィン共重合体(A)。
。

(6)前記遷移金属触媒が、キレート性配位子と第5～11族金属とを含む遷移金属である、(1)～(5)のいずれかに記載の極性基含有オレフィン共重合体(A)。

(7)極性基含有オレフィン共重合体が、パラジウムまたはニッケル金属にトリアリールホスフィン又はトリアリールアルシン化合物が配位した遷移金属触媒である、(1)～(6)のいずれかに記載の極性基含有オレフィン共重合体(A)。

[0021] <<第2の発明>>

(8)エチレン及び炭素数3～10の α -オレフィンから選ばれる一種又は二種以上の非極性モノマー(X1)単位とエポキシ基を有するモノマーから選ばれる一種又は二種以上の極性モノマー(Z1)単位と、任意の非環状または環状モノマー(Z2)単位とからなる、多元系極性基含有オレフィン共重合体(但し、X1、Z1、Z2の各単位を各一種以上必須で含む。)であって、遷移金属触媒の存在下に共重合することで得られる、分子構造が直鎖状でかつランダム共重合である多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)。
。

(9)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって求められる重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比が1.5～3.5の範囲である、(8)に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)。
。

(10)示差走査型熱量測定(DSC)法により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される、融点 T_m ($^{\circ}\text{C}$)が $50 < T_m < 128 - 6.0[Z1]$ (但し、Z1に由来するモノマー単位を[Z1](mol%)とする。)である、(8)または(9)に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)。

(11)エポキシ基を有するモノマーから選ばれる極性モノマー(Z1)単

位が0.001～20.000mol%である、(8)～(10)のいずれかに記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)。

(12)非極性モノマー(X1)単位がエチレンである(8)～(11)のいずれかに記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)。

(13)前記遷移金属触媒が、キレート性配位子と第5～11族金属とを含む遷移金属である、(8)～(12)のいずれかに記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)。

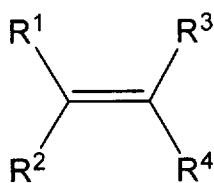
(14)多元系極性基含有オレフィン共重合体が、パラジウムまたはニッケル金属にトリアリールホスフィン又はトリアリールアルシン化合物が配位した遷移金属触媒である、(8)～(13)のいずれかに記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)。

[0022] 《第3の発明》

(15)エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方と、エポキシ基を含む極性基含有モノマーとを、遷移金属触媒の存在下に共重合することで得られる、分子構造が直鎖状でかつランダム共重合である極性基含有オレフィン共重合体(A')と、オレフィン系樹脂(C)とを含むオレフィン系樹脂組成物(D)であって、オレフィン系樹脂(C)の配合量が極性基含有オレフィン共重合体(A')100重量部に対し、1～99,900重量部であるオレフィン系樹脂組成物(D)。

(16)前記エポキシ基を含む極性基含有モノマーが、下記構造式(I)または下記構造式(II)で表されるエポキシ基を含む極性基含有モノマーである(15)に記載のオレフィン系樹脂組成物(D)。

[0023] [化3]

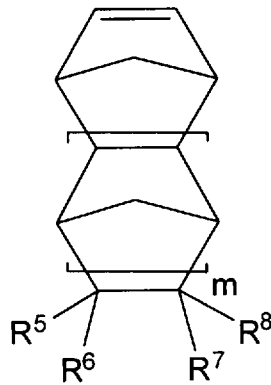


(I)

[0024] (構造式 (I) 中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記の特定の官能基を示し、 $R^2 \sim R^4$ のいずれか1つはエポキシ基を含む特定の官能基である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

[0025] [化4]



(I I)

[0026] (構造式 (I I) 中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記の特定の官能基を示し、 $R^5 \sim R^8$ のいずれか1つはエポキシ基を含む特定の官能基である。また、 m は0～2である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

(17) 前記極性基含有オレフィン共重合体 (A') における、エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方に由来する構造単位量が99.999～80mol%、エポキシ基を含む極性基含有モノマーに由来する構造単位量が20～0.001mol%である(15)または(16)に記載のオレフィン系樹脂組成物(D)。

(18) 前記オレフィン系樹脂(C)が、エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方から選ばれるモノマーを重合する事で得られる単独重合体及び共重合体の少なくとも一方である、(15)～(17)の

いずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物 (D)。

(19) 前記オレフィン系樹脂 (C) が、エチレン単独重合体又はエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体である、(15)~(18)のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物 (D)。

(20) 前記極性基含有オレフィン共重合体 (A') の、示差走査型熱量測定 (DSC) により測定される吸収曲線のうち、最大ピーク位置の温度で表される融点が、50~140°Cの範囲である、(15)~(19)のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物 (D)。

(21) 前記極性基含有オレフィン共重合体 (A') が、キレート性配位子を有する第5~11族金属の遷移金属触媒の存在下に重合された共重合体である、(15)~(20)のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物 (D)。

(22) 前記極性基含有オレフィン共重合体 (A') が、パラジウム又はニッケル金属にトリアリールホスフィン又はトリアリールアルシン化合物が配位した遷移金属触媒の存在下に重合された共重合体である、(15)~(21)のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物 (D)。

(23) 前記オレフィン系樹脂 (C) の JIS K7112 に準拠して測定される密度が0.890~1.20 g/cm³の範囲である、(15)~(22)のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物 (D')。

(24) 前記オレフィン系樹脂 (C) の、示差走査型熱量測定 (DSC) により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される融点が、90~170°Cの範囲である、(15)~(23)に記載のオレフィン系樹脂組成物 (D')。

(25) 示差走査型熱量測定 (DSC) により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される融点が、119~170°Cの範囲である、(15)~(24)のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物 (D')。

(26) 示差走査型熱量測定 (DSC) により測定される融解熱量 ΔH が、80~300 J/gの範囲である、(15)~(25)のいずれかに記載の

オレフィン系樹脂組成物（D'）。

（27）前記オレフィン系樹脂（C）の示差走査型熱量測定（DSC）により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される融点が、30～124℃である（15）～（22）のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物（D''）。

[0027] さらに本発明は上記の極性基含有オレフィン共重合体（A）（第1の発明）、多元系極性基含有オレフィン共重合体（B）（第2の発明）、オレフィン系樹脂組成物（D）、オレフィン系樹脂組成物（D'）、オレフィン系樹脂組成物（D''）（第3の発明）のうち少なくとも1つを含む接着材、積層体、およびその他の用途製品に関する。具体的には以下の通りである。

[0028] （28）（1）～（7）のいずれかに記載の極性基含有オレフィン共重合体（A）、（8）～（14）のいずれかに記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体（B）、または、（15）～（27）のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物（D）、オレフィン系樹脂組成物（D'）、オレフィン系樹脂組成物（D''）を含有する接着材。

（29）（1）～（7）のいずれかに記載の極性基含有オレフィン共重合体（A）、（8）～（14）のいずれかに記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体（B）、または、（15）～（27）のいずれかに記載のオレフィン系樹脂組成物（D）、オレフィン系樹脂組成物（D'）、オレフィン系樹脂組成物（D''）と、基材層とを少なくとも含む積層体。

（30）基材層が、オレフィン系樹脂、極性の高い熱可塑性樹脂、金属、無機酸化物の蒸着フィルム、紙類、セロファン、織布、不織布から選ばれる、

（29）に記載の積層体。

（31）前記基材層が、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）から選ばれる少なくとも1種を含む、（29）または（30）に記載の積層体。

発明の効果

[0029] 本発明の第1の発明である極性基含有オレフィン共重合体（A）は、特定

の分子構造及び樹脂物性を有することで、第2の発明である多元系極性オレフィン共重合体（B）は特定範囲の極めて狭い分子量分布を持ち、特定範囲の融点を有する事により、第3の発明は、極性基含有オレフィン共重合体（A'）に特定の割合でオレフィン系樹脂（C）を加えてオレフィン系樹脂組成物（D）、オレフィン系樹脂組成物（D'）、およびオレフィン系樹脂組成物（D''）とすることにより、他の基材との高い接着性を発現し、工業的に有用な積層体および複合化材料の製造を可能にした。なお、かかる顕著な効果は、後述する本発明の各実施例のデータ及び各実施例と各比較例との対照により実証されている。

[0030] また、本発明による極性基含有オレフィン共重合体（A）、多元系極性オレフィン共重合体（B）、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂とを含むオレフィン系樹脂組成物（D）、オレフィン系樹脂組成物（D'）、およびオレフィン系樹脂組成物（D''）は、接着性だけでなく機械的かつ熱的な物性に優れ、さらには、耐薬品性も兼ね備え、有用な多層成形体として応用可能であり、さまざまな用途、例えば、押出成形、吹込成形などによって、多層フィルム、多層ブロー瓶などに成形され、広範囲な用途に使用可能である。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1は高圧ラジカル法重合プロセスにより重合されたオレフィン共重合体の分子構造のイメージ図である

[図2]図2は金属触媒を用いて重合されたオレフィン共重合体で長鎖分岐を有しない場合の分子構造のイメージ図である。

[図3]図3は金属触媒を用いて重合されたオレフィン共重合体で少量の長鎖分岐を有する場合の分子構造のイメージ図である。

[図4]図4は極性基含有オレフィン共重合体（A' - 3 - 1）の配合比率とポリアミドとの接着強度の関係を示すグラフである。

[図5]図5は極性基含有オレフィン共重合体（A' - 3 - 9）の配合比率とポリアミドとの接着強度の関係を示すグラフである。

[図6]図6は極性基含有オレフィン共重合体(A' - 3 - 2)の配合比率とポリアミドとの接着強度の関係を示すグラフである。

[図7]図7は極性基含有オレフィン共重合体(A' - 3 - 3)の配合比率とポリアミドとの接着強度の関係を示すグラフである。

[図8]図8は極性基含有オレフィン共重合体(A' - 3 - 5)の配合比率とポリアミドとの接着強度の関係を示すグラフである。

[図9]図9は極性基含有オレフィン共重合体(A' - 3 - 4)の配合比率とフッ素樹脂との接着強度の関係を示すグラフである。

[図10]図10は極性基含有オレフィン共重合体(A' - 3 - 9)の配合比率とフッ素樹脂との接着強度の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0032] 以下においては、本発明の極性基含有オレフィン共重合体(A)、多元系極性オレフィン共重合体(B)、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂とを含むオレフィン系樹脂組成物(D)、オレフィン系樹脂組成物(D')、およびオレフィン系樹脂組成物(D'')、及びそれを用いた接着材と積層体について、項目毎に具体的かつ詳細に説明する。

[0033] [I] 極性基含有オレフィン共重合体(A)について

(1) 極性基含有オレフィン共重合体(A)

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体は、エチレン又は炭素数3～20の α -オレフィンと、エポキシ基含有モノマーとの共重合体であって、該モノマー単位がランダムに共重合したランダム共重合体であり、かつ分子構造が実質的に直鎖状の共重合体である。

[0034] 本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体(A)は、エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと、エポキシ基含有モノマーとを、遷移金属触媒の存在下に重合することで得られることを特徴とする。重合に供されるエチレン又は炭素数3～20の α -オレフィンは特に限定されないが、好ましくは、エチレンを必須で含み、必要に応じて炭素数3～20の α -オレフィンをさらに含んでもよい。重合に供されるエチレン又は炭素数3～2

0の α -オレフィンは単独で用いてもよいが、2種類以上を用いてもよい。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲においてならば、その他の極性基を含有しないモノマーをさらに重合に供してもよい。エチレン及び/又は α -オレフィンに由来する構造単位の割合は、通常であれば80~99.999mol%、好ましくは85~99.99mol%、更に好ましくは90~99.98mol%より好適には95~99.97mol%の範囲から選択されることが望ましい。

[0035] (2) α -オレフィン

本発明に係る α -オレフィンは構造式： $\text{CH}_2=\text{CHR}^{18}$ 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）。より好ましくは、炭素数3~12の α -オレフィンであり、さらに好ましくは、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、4-メチル-1-ペンテンから選択される α -オレフィンであり、より好適には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンから選択される α -オレフィンである。重合に供する α -オレフィンは単独でもよいし、2種以上であっても構わない。

[0036] (3) 極性基を含有しないモノマー

本発明における極性基を含有しないモノマーは、分子構造中に炭素-炭素二重結合を1つ以上有するモノマーであり、かつ、分子を構成する元素が炭素と水素のみであれば限定されず、例えば、ジエン、トリエン、芳香族ビニルモノマー、環状オレフィン等が挙げられ、好ましくは、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ビニルシクロヘキサンのシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、ノルボルネンである。

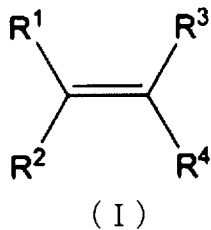
[0037] (4) 極性基含有モノマー

本発明に係る極性基含有モノマーは、エポキシ基を含有する必要がある。エポキシ基を持った極性基含有オレフィン共重合体を含むオレフィン系樹脂組成物であれば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン-ビニルア

ルコール共重合体（EVOH）、接着性を付与したフッ素樹脂などの極性の高い熱可塑性樹脂、及びアルミニウム、スチールなどの金属材料の基材と積層接着することが可能となる。

[0038] 本発明に係る極性基含有モノマーは、好ましくは下記構造式（I）または構造式（II）で示されるエポキシ基を含むモノマーである。

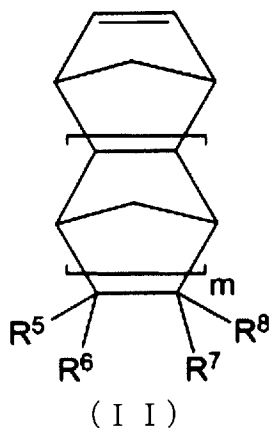
[0039] [化5]



[0040] （構造式（I）中、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記の特定の官能基を示し、R²～R⁴のいずれか1つはエポキシ基を含む特定の官能基である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

[0041] [化6]



[0042] （構造式（II）中、R⁵～R⁸はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記の特定の官能基を示し、R⁵～R⁸のいずれか1つはエポキシ基を含む特定の官能基である。また、mは0～2である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

- [0043] 極性基含有モノマーの分子構造は特に限定されないが、遷移金属触媒存在下における共重合のしやすさや、極性基含有モノマーの取扱い等を考慮すると、構造式(1)で示される極性基含有モノマーがより好ましい。更には、構造式(1)で示される極性基含有モノマーのうち、R¹が水素原子または炭素数1~10のアルキル基、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記特定の官能基のうちいずれかであり、かつ、R²~R⁴のいずれか1つはエポキシ基を含む特定の官能基であるものが、より好ましい。

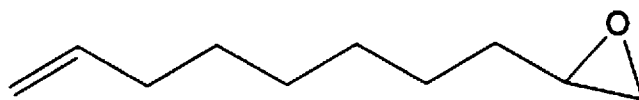
(特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、さらに、炭化水素基、カルボニル基、エーテル基のいずれかを更に必須で含む、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

- [0044] 上記構造式(1)または構造式(11)で示される極性基含有モノマーとしては、例えば、5-ヘキセンエポキシド、6-ヘプテンエポキシド、7-オクテンエポキシド、8-ノネンエポキシド、9-デセンエポキシド、10-ウンデセンエポキシド、11-ドデセンエポキシドなどの ω -アルケニルエポキシド類、2-メチル-6-ヘプテンエポキシド、2-メチル-7-オクテンエポキシド、2-メチル-8-ノネンエポキシド、2-メチル-9-デセンエポキシド、2-メチル-10-ウンデセンエポキシドなどの分子構造内に分岐を持つ ω -アルケニルエポキシド類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェノールのグリシジルエーテル、*m*-アリルフェノールのグリシジルエーテル、*p*-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル類、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、*p*-スチリルカルボン酸グリシジル、エンド-シス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸、イタコン酸、シト

ラコン酸、ブテントリカルボン酸、等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル、エポキシヘキシルノルボルネン、エポキシシクロヘキサノルボルネン、メチルグリシジルエーテルノルボルネン等のエポキシ基を含む環状オレフィン、その他、2-(*o*-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(*p*-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(*o*-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(*p*-アリルフェニル)エチレンオキシド、2-(*o*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(*o*-アリルフェニル)プロピレンオキシド、2-(*p*-アリルフェニル)プロピレンオキシド、*p*-グリシジルスチレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アリル-2,3-エポキシシクロペンチルエーテル、2,3-エポキシ-5-ビニルノルボルナン、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン等のエポキシ基を含むモノマーを挙げる事が出来る。これらの中では特に、下記構造式で示される、1,2-エポキシ-9-デセン、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン等が好ましい。

重合に供されるエポキシ基含有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。

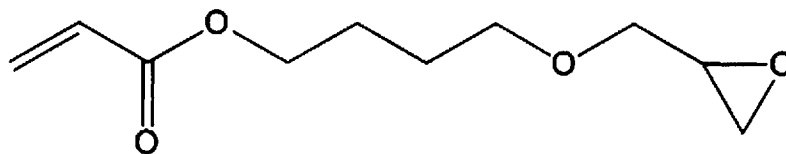
[0045] [化7]



1,2-epoxy-9-decene

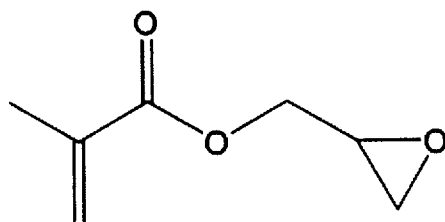
[0046]

[化8]



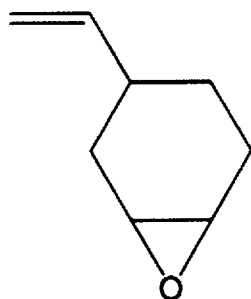
4-hydroxybutyl acrylate glycidylether

[0047] [化9]



glycidyl methacrylate

[0048] [化10]



1, 2-epoxy-4-vinylcyclohexane

[0049] エポキシ基を含んだモノマーを用いた極性基含有オレフィン共重合体（A）は、含有するエポキシ基同士の反応によって、分子鎖間架橋が起こる場合がある。本発明の主旨を逸脱しない範囲においてならば、分子鎖間架橋が起こっていても差し支えない。

[0050] （5）極性基含有オレフィン共重合体（A）の構造単位

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体の構造単位と構造単位量について説明する。

エチレン又は炭素数3～20の α -オレフィン、及びエポキシ基含有モノマー、それぞれ1分子に由来する構造を、極性基含有オレフィン共重合体中

の1構造単位と定義する。そして、極性基含有オレフィン共重合体中の各構造単位の比率をm o l %で表したものが構造単位量である。

[0051] (6) 極性基含有モノマーの構造単位量

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体(A)のエポキシ基含有モノマーに由来する構造単位量は、通常20~0.001m o l %の範囲、好ましくは15~0.01m o l %の範囲、より好ましくは10~0.02m o l %の範囲、より好適には5~0.03m o l %の範囲から選択され、必ず本発明の極性基含有オレフィン共重合体に存在していることが好ましい。もし、この範囲よりエポキシ基含有モノマーに由来する構造単位量が少なければ、極性の高い異種材料との接着性が充分ではなく、この範囲より多ければ充分な機械物性が得られない。

[0052] (7) 極性基含有モノマーの構造単位量の測定方法

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体(A)中の極性基の構造単位量は¹H-NMRスペクトルを用いて求められる。¹H-NMRスペクトルは以下の方法によって測定した。試料200~250mgをo-ジクロロベンゼン/重水素化臭化ベンゼン(C₆D₅Br)=4/1(体積比)2.4mlおよ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測定に供した。NMR測定は10mmφのクライオプローブを装着したブルカー・バイオスピン(株)のAV400M型NMR装置を用いて120℃で行った。¹H-NMRはパルス角1°、パルス間隔1.8秒、積算回数を1,024回以上として測定した。化学シフトはヘキサメチルジシロキサンのメチルプロトンのピークを0.088ppmとして設定し、他のプロトンによるピークの化学シフトはこれを基準とした。¹³C-NMRはパルス角90°、パルス間隔20秒、積算回数512回以上とし、プロトン完全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メチル炭素のピークを1.98ppmとして設定し、他の炭素によるピークの化学シフトはこれを基準とした。

[0053] 極性基含有モノマーの構造単位量

〔4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（4-HBAGE）の構造単位量〕

0.3～3.1 ppmの範囲の極性基含有オレフィン共重合体によるピークの積分強度和をIA1とし、2.4、2.6、3.0、3.3、3.4、3.5、及び4.1 ppmに生じる共重合体中に含まれる4-HBAGEのプロトンによるピークの積分強度の和をIX1とした時に、以下の式に従って求めた。

$$4\text{-HBAGE含有量 (mol\%)} = 40 \times IX1 / (IA1 - 0.6 \times IX1)$$

[0054] 〔1,2-エポキシ-9-デセン（C8-EPO）の構造単位量〕

0.3～3.1 ppmの範囲の極性基含有オレフィン共重合体（A）によるピークの積分強度和をIA2とし、2.4、2.6、2.8 ppmに生じる共重合体中に含まれるC8-EPOのプロトンによるピークの積分強度の和をIX2とした時に、以下の式に従って求めた。

$$\begin{aligned} & \text{C8-EPO含有量 (mol\%)} \\ & = (400/3) \times IX2 / (IA2 - 11/3 \times IX2) \end{aligned}$$

[0055] 〔1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン（EP-VCH）の構造単位量〕

0.3～3.2 ppmの範囲の極性基含有オレフィン共重合体によるピークの積分強度和をIA2とし、3.0 ppm付近に生じる共重合体中に含まれるEP-VCHのプロトンによるピークの積分強度の和をIX2とした時に、以下の式に従って求めた。

$$\text{EP-VCH含量 (mol\%)} = 100 \times IX2 / (0.5 \times IA2 - 2 \times IX2)$$

[0056] 〔グリシジルメタクリレート（GMA）の構造単位量〕

0.3～3.2 ppmの範囲の極性基含有オレフィン共重合体（A）によるピークの積分強度和をIA3とし、2.5、2.6、3.1、3.9、及

び4.3 ppmに生じる共重合体中に含まれるGMAのプロトンによるピークの積分強度の和を1X3とした時に、以下の式に従って求めた。

$$\text{GMA含有量 (mol\%)} = 80 \times 1X3 / (1A3 - 0.8 \times 1X3)$$

[0057] (8) 極性基含有オレフィン共重合体 (A) の分子構造

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A) は、エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンとエポキシ基含有モノマーの共重合体のランダム共重合体である。

本発明における極性基含有オレフィン共重合体 (A) の分子構造例を下記段落に示す。ランダム共重合体とは、下記段落に示した分子構造例のA構造単位とB構造単位の、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。また、極性基含有オレフィン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 -オレフィンであってもよく、エポキシ基含有モノマーであってもよい。下記のように、本発明における極性基含有オレフィン共重合体の分子構造 (例) は、エチレン又は炭素数3～20の α -オレフィンとエポキシ基含有モノマーとが、ランダム共重合体を形成している。

[0058] [化11]

— **ABAAAABBAABAAA** —

A:エチレンまたは炭素数3～20の α -オレフィン
B:エポキシ基を含むモノマー

[0059] なお、グラフト変性によって極性基を導入したオレフィン共重合体の分子構造 (例) も参考に掲載すると、エチレン又は炭素数3～20の α -オレフィンが共重合されたオレフィン共重合体の一部が、エポキシ基を含むモノマーにグラフト変性されている。

[0060]

[化12]



A:エチレンまたは炭素数3~20の α -オレフィン
B:エポキシ基を含むモノマー

[0061] 本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体（A）は、遷移金属触媒の存在下で製造されることを特徴としており、その分子構造は直鎖状である。高圧ラジカル重合法プロセスにより重合されたオレフィン共重合体のイメージ図を図1に、金属触媒を用いて重合されたオレフィン共重合体のイメージ図を図2、図3に、それぞれ例示した様に、製造方法によってその分子構造は異なる。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、日本国特開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。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 $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ における位相角 δ （ $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ ）が40度以上である場合、その分子構造は図2及び図3に示されるような直鎖状の構造であって、長鎖分岐を全く含まない構造（図2）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構造（図3）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 $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ における位相角 δ （ $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ ）が40度より低い場合、その分子構造は図1に示されるような、長鎖分岐を過剰に含む構造を示し、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 $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ 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が、 $M_w/M_n \leq 4$ 、より好ましくは $M_w/M_n \leq 3$ のものに限れば長鎖分岐の量の指標になり、長鎖分岐が多いほど δ （ $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ ）値は小さくなる。なお、 M_w/M_n が1.5以上であれば、長鎖分岐をもたない場合でも δ （ $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ ）値が75度を上回ることはない。

[0062] (9) 極性基含有オレフィン共重合体（A）の重量平均分子量（ M_w ）

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体（A）の重量平均分子量（ M_w ）は、通常1,000～2,000,000、好ましくは10,000～1,500,000、更に好ましくは20,000～1,000,000、好適なのは31,000～800,000、より好適なのは33,000～800,000の範囲であることが望ましい。 M_w が1,000未満では機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではなく、極性の高い異種材料との接着性も劣るものとなる。 M_w が2,000,000を超えると熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難となる。

[0063] 本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体（A）重量平均分子量（ M_w ）はゲルパーミエー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（ M_w/M_n ）は、ゲルパーミエー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（ M_n ）を求め、 M_w と M_n の比、 M_w/M_n を算出するものである。

[0064] 本発明に係るGPCの測定方法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：3.42 μ m） 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 tert-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何れも東ソー社製の、（F380、F288、F128、F80、F40、F20、F10、F4、F1、A5000、A2500、A1000）の銘柄である。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0.2m

L 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を用いる。分子量への換算に使用する粘度式 $[\eta] = K \times M^\alpha$ は以下の数値を用いる。

PS : $K = 1.38 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.7$

PE : $K = 3.92 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.733$

PP : $K = 1.03 \times 10^{-4}$ 、 $\alpha = 0.78$

[0065] (10) 極性基含有オレフィン共重合体 (A) の融点

本発明に係るオレフィン系樹脂 (A) 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 (°C) 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。

ポリエチレンを想定した場合、融点は50°C~140°Cであることが好ましく、60°C~138°Cであることが更に好ましく、70°C~135°C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。

[0066] [11] 多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) について

(1) 多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B)

本発明に係る多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) は、エチレン及び炭素数3~10の α -オレフィンから選ばれる非極性モノマー (X1) とエポキシ基を有するモノマーから選ばれる極性基含有モノマー (Z1) と、他のモノマー (Z2) とからなる3種の成分を必須で含む、多元系極性オレフィン共重合体 (B) である。なお、(X1)、(Z1)、(Z2) を共重合することで得られる多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) は、グラフト重合や高圧ラジカル法重合その他前述した重合法において既に公知のものであるが、本発明においては、かかる公知の多元系極性基含有オレフィン共重合体に対して、遷移金属の存在下に重合されたランダム共重合体であつ

て、その分子構造が実質的に直鎖状であるという特徴を備えており、かつ、格別の接着効果を有する要件をも備えているから、公知の共重合体と顕著に異なるものである。

[0067] (2) 非極性モノマー (X1)

本発明に係る、非極性モノマー (X1) としてはエチレン及び／又は炭素数3～10の α -オレフィンが挙げられる。

好ましい具体例として、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、4-メチル-1-ペンテンが挙げられ、特に好ましい具体例として、エチレンが挙げられる。また、 α -オレフィンは、一種類を使用してもよいし、複数を併用してもよい。

二種の組み合わせとしては、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、プロピレン-1-オクテンなどが挙げられる。

三種の組み合わせとしては、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、プロピレン-1-ブテン-1-オクテンなどが挙げられる。

[0068] (3) エポキシ基を含有する極性基含有モノマー (Z1)

本発明に係る極性基含有モノマー (Z1) は、エポキシ基を含有する必要がある。エポキシ基を持ったオレフィン共重合体であれば、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH)、接着性フッ素樹脂などの極性の高い熱可塑性樹脂、及びアルミニウム、スチールなどの金属材料の基材と積層接着することが可能となる。

[0069] エポキシ基を含有する極性基含有モノマーとしては、上述の極性基含有オレフィン共重合体 (A) の記載に例示された物を適宜使用する事が出来る。

[0070] (4) 他のモノマー (Z2)

第3成分である他のモノマー（Z2）は、（X1）および（Z1）と同一でなければ、任意のモノマーを使用できる。例えば、（X1）としてエチレンを選択した場合、（Z2）としてエチレンを用いる事は出来ないが、例えば、1-ブテン、1-ヘキセンといった、その他の α -オレフィンを用いる事が出来る。同様に、（Z1）として4-hydroxybutyl acrylate glycidyletherを選択した場合、例えば、4-hydroxybutyl acrylate glycidyletherではないエポキシ基含有モノマーや酸無水物を含むモノマーといった4-hydroxybutyl acrylate glycidyletherではないモノマーであれば用いる事が出来る。

[0071] 他のモノマー（Z2）は、分子中に炭素-炭素二重結合を必須で含む化合物であり、炭素原子と異なった電気陰性度をもつ原子を含む置換基（極性基）を有していてもよいし、有していなくてもよい。

ここで、極性基としては、例えば、ハロゲン類、水酸基（-OH）、カルボキシル基（-COOH）、ホルミル基（-CHO）、アルコキシ基（-OR）、エステル基（-COOR）、ニトリル基（-CN）、エーテル基（-O-）、カルボニル基（=CO）、エポキシ基、酸無水物基が挙げられる。

[0072] 本発明に係る他のモノマー（Z2）は、炭素-炭素二重結合の分子中の位置により、非環状モノマー又は環状モノマー、に分類される。なお、非環状モノマーは、炭素-炭素二重結合が分子中の非環状部分に位置していれば、当該分子中に環状の構造を有してもよい。

[0073] （4-1）非環状モノマー

非環状モノマーとしては、 α -オレフィン、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物（炭素-炭素二重結合が環状でない場合）、（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0074] 本発明に係る α -オレフィンは炭素数3~20の α -オレフィンであり、構造式： $\text{CH}_2=\text{CHR}^{18}$ で表される。ここで、 R^{18} は、水素原子または炭素数1~18の炭化水素基であり、直鎖状、分岐状、及び環状でもよく、不飽

和結合を有してもよい。さらに、 R^{18} 内の任意の位置にヘテロ原子を含有してもよい。なかでも、好ましい α -オレフィンとしては、 R^{18} が水素原子または炭素数1~10の α -オレフィンが挙げられる。

α -オレフィンの具体的な化合物は、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、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキセン、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキセン、スチレン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、8-ヒドロキシ-1-オクテン、9,10-オキシ-1-デセン、7-(N,N-ジメチルアミノ)-1-ペプテン、3-トリエトキシシリル-1-プロペン、アリルアルコール、2-アリルオキシエタノール、酢酸アリル等が挙げられる。

[0075] 不飽和カルボン酸の具体例は、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、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸等が挙げられる。

[0076] 不飽和カルボン酸無水物（炭素-炭素二重結合が環状でない場合）の具体例は、無水イタコン酸、2,7-オクタジエン-1-イルコハク酸無水物等が挙げられる。

[0077] 本発明に係る（メタ）アクリル酸エステルは、構造式： $CH_2=C(R^{21})CO_2(R^{22})$ で表される化合物である。ここで、 R^{21} は、水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、直鎖状、分岐状、または環状でもよく、不飽和結合を有してもよい。 R^{22} は、炭素数1~30の炭化水素基であり、直鎖状、分岐状、または環状でもよく、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。

好ましい（メタ）アクリル酸エステルとして、 R^{21} は、水素原子または炭素数1~5の炭化水素基である（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。より好ましいものとしては、 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。

[0078] (メタ) アクリル酸エステルの具体例としては、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、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシブチル、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノ(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレートグリシジルエーテル(4-HBAGE)、(メタ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸エチレンオキサイド、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ) アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチル等が挙げられる。

なお、単独の(メタ) アクリル酸エステルを使用してもよいし、複数の(メタ) アクリル酸エステルを併用してもよい。

好ましい化合物として、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、アクリル酸t-ブチル、(4-ヒドロキシブチル) アクリレートグリシジルエーテルが挙げられる。

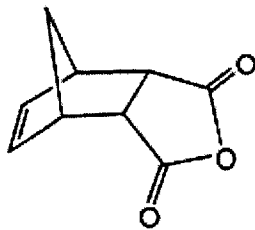
[0079] (4-2) 環状モノマー

環状モノマーとしては、ノルボルネン系オレフィン、不飽和カルボン酸無水物(炭素-炭素二重結合が環状である場合)等が挙げられ、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどの環状オレフィンの骨格を有する化合物及びそれらの誘導体として、水酸基、アルコキシ基、カルボン酸基、エステル基、アルデヒド基、酸無水物基、エポキシ基を含有する化合物が挙げられる。

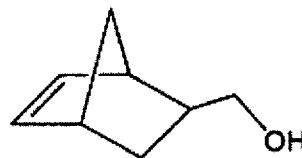
[0080] 不飽和カルボン酸無水物（炭素－炭素二重結合が環状である場合）の具体例は、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、5－ノルボルネン－2，3－ジカルボン酸無水物、3，6－エポキシ－1，2，3，6－テトラヒドロフタル酸無水物、テトラシクロ[6.2.1.1.3.6.02,7]ドデカ－9－エン－4，5－ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

[0081] ノルボルネン系オレフィンの例は、例えば下記の構造式（E）、構造式（F）で表される化合物が挙げられる。構造式（E）は、酸無水物基を有するノルボルネン（シクロペンタジエンと無水マレイン酸無水物とのディールスアルダー反応物、即ち、5－ノルボルネン－2，3－ジカルボン酸無水物）、また、構造式（F）は、水酸基を有するノルボルネンである。

[0082] [化13]



構造式(E)



構造式(F)

[0083] (5) モノマー（X1）、（Z1）、（Z2）の構造単位量

本発明に係る多次元極性基含有オレフィン共重合体（B）は、（X1）、（Z1）、（Z2）をそれぞれ1種類以上含有し、合計3種以上のモノマー単位を含むことが必要である。

（X1）の構造単位量は80.000mol%～99.998mol%、好ましくは80.000mol%～99.98mol%、より好ましくは80.000mol%～99.94mol%、である。（Z1）の構造単位量は0.001mol%～19.999mol%、好ましくは0.01mol%～15.000mol%、より好ましくは0.02mol%～10.000mol%、さらに好ましくは0.02mol%～5.000mol%であ

る。(Z2)の構造単位量は0.001mol%~19.999mol%、好ましくは0.01mol%~15.000mol%、より好ましくは0.02mol%~10.000mol%、さらに好ましくは0.02mol%~5.000mol%である。(X1)+(Z1)+(Z2)は100mol%でなくてはならない。

[0084] 本発明に係る多元系オレフィン共重合体(B)において、遷移金属触媒の存在下で重合され、かつ、(X1)としてエチレンを選択した場合、共重合体の結晶化度はエチレン以外のモノマーの含有量によって決まる。例えば、エチレンと(Z1)の共重合体の場合、(Z1)の含有量が共重合体の結晶化度を決定する強い要因となる。

ところで、本発明の検討過程において本発明者らは、接着性能に影響を与える因子として、共重合体の(Z1)含有量他に、融点が低い方が高い接着性を示す事を見出した。すなわち、接着性能をより高める為には、(Z1)を0.001mol%以上含有し、さらに別のモノマー(Z2)を含有せしめることで共重合体の融点を下げる事が重要である事を示した。モノマー(Z2)を共重合体に共重合せしめる主とした理由は、共重合体の融点を制御する事にあり、モノマー(Z2)が限定されないのはこの為である。また、モノマー(Z1)はモノマー(X1)やモノマー(Z2)と比較して高価であることが多い。本発明によれば、接着性を高めるのに最低限必要なモノマー(Z1)量を決定してしまえば、モノマー(Z2)の適当量をさらに共重合する事で融点を下げ、さらに接着性能を高める事が可能となる。

なお、共重合体の融点が低く、柔軟である方が接着性を高められる理由は明確ではないが、おそらく、JIS K6854-1~4(1999年)「接着材-はくり接着強さ試験法」で例示されるような剥離試験を実施する際、接着材が柔軟であると、接着材自身の変形が大きくなり、その変形量の大きさが応力として測定され、結果として高い接着性を示している物と推察している。

さらには、モノマー(Z1)に由来する極性基の含有量を変化させずに、

共重合体の融点を任意に調整できる本発明は、共重合体の接着性能と機械物性、特に耐衝撃性を両立させる事が可能である。

[0085] (6) 極性基含有オレフィン共重合体 (B) の構造単位

本発明に係る多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) 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3～10の α -オレフィン (X1)、エポキシ基含有モノマー (Z1)、および他のモノマー (Z2) それぞれ1分子に由来する構造を、極性基含有オレフィン共重合体 (B) 中の1構造単位と定義する。そして、極性基含有オレフィン共重合体 (B) 中の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。

[0086] (7) エポキシ基含有モノマー (Z1) の構造単位量

本発明に係る (Z1) の構造単位量は、通常0.001mol%～19.999mol%の範囲、好ましくは0.01mol%～15.000mol%の範囲、より好ましくは0.02mol%～10.000mol%の範囲、より好適には0.02mol%～5.000mol%の範囲から選択され、必ず本発明の共重合体に存在していることが好ましい。もし、この範囲より極性基含有モノマーに由来する構造単位量が少なければ、極性の高い異種材料との接着性が充分ではなく、この範囲より多ければ充分な機械物性が得られない。更に、用いられる極性基含有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。なお、各モノマーの構造単位量は、前述の¹H-NMRを用いた方法で測定する事が出来る。

[0087] (8) 多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の重量平均分子量 (M_w) と分子量分布パラメーター (M_w/M_n)

本発明に係る多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の重量平均分子量 (M_w) は、通常1,000～2,000,000、好ましくは10,000～1,500,000、更に好ましくは20,000～1,000,000、好適なのは31,000～800,000、より好適なのは33,000～800,000の範囲であることが望ましい。M_wが1,000未満

では機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではなく、 M_w が2,000,000を超えると熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難となる。

[0088] 本発明に係る多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)は、通常1.5~3.5、好ましくは1.6~3.3、更に好ましくは1.7~3.0の範囲であることが望ましい。 M_w/M_n が1.5未満では積層体の成形を始めとして各種加工性が充分でなく、3.5を超えると接着強度が劣るものとなる。また、(M_w/M_n)を分子量分布パラメーターと表現することがある。

[0089] (9) 融点

本発明に係る多元系オレフィン共重合体(B)の融点 T_m ($^{\circ}C$)と極性基含有モノマー含量[Z1](モル%)の関係は、

$$60 < T_m < 128 - 6.0 [Z1]$$

である必要がある。

[0090] 共重合体の接着性能に影響を与える因子として、共重合体の(Z1)含有量の他に、共重合体の融点が大きく影響し、融点が低い方が高い接着性を示す事を見い出した。しかしながら、本発明者が検討した結果、例えば(X1)としてエチレンを選択したエチレンと(Z1)の2元系共重合体の場合、共重合体の融点は(Z1)含有量に依存し、 $128 - 6.0 [Z1]$ ($^{\circ}C$)よりも低くすることは極めて困難であり、接着性能の向上に限界があった。

そのため、本発明に係る共重合体の融点が $128 - 6.0 [Z1]$ を超える場合、接着性の向上が見込めず十分な接着性が発現しない。また、融点が $60^{\circ}C$ 未満では、エチレン系共重合体として最低限必要な耐熱性が保持できない。

[0091] (10) 多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)の分子構造

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体(B)は、(X1)、(Z1)、(Z2)のランダム共重合体である。

[0092] 本発明に係る多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)は、遷移金属触媒の存在下で製造されることを特徴としており、その分子構造は直鎖状であ

る。

[0093] [(111)] 極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の製造について

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の製造方法は、遷移金属触媒を用いて、各種モノマーを適宜共重合させることによって得られる。

(1) 極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の重合触媒

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の製造に用いる重合触媒の種類は、エチレン及び/又は炭素数 3~20 の α -オレフィンと、エポキシ基含有モノマーと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、バナジウム原子、ニオブウム原子、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、バナジウム原子、鉄原子、白金原子、コバルト原子、ニッケル原子、パラジウム原子、ロジウム原子、であり、特に好ましくは、白金原子、コバルト原子、ニッケル原子、パラジウム原子である。これらの金属は、単一であっても複数を併用してもよい。

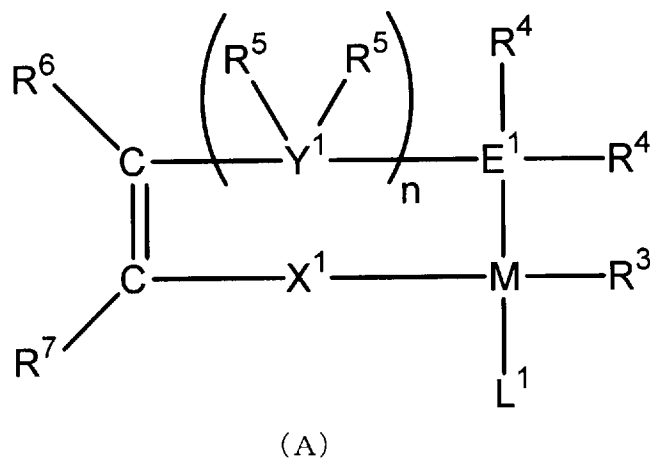
[0094] さらに、本発明の遷移金属錯体の遷移金属は、Mがニッケル (11)、パラジウム (11)、白金 (11)、コバルト (11) 及びロジウム (111) からなる群から選択される元素であることが、さらには第 10 族の元素であることが重合活性の観点から好ましく、特に価格等の観点から、ニッケル

(11) が好ましい。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、その構造が例示されている (Chem. Rev., 2000, 100, 1169)。

好ましくは、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、他に、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、他に、ジイミン配位子、ジフェノキサイド配位子、ジアミド配位子が挙げられる。

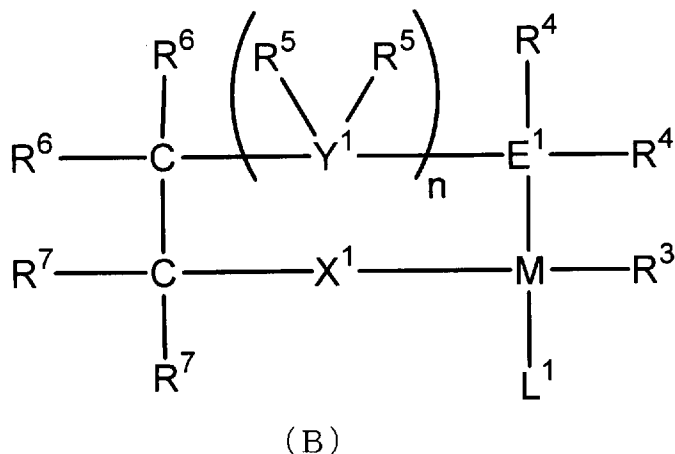
[0095] キレート性配位子から得られる金属錯体の構造は、置換基を有してもよいアリールホスフィン化合物、アリールアルシン化合物又はアリールアンチモン化合物が配位した下記構造式 (A) 及び/又は (B) で表される。

[0096] [化14]



[0097]

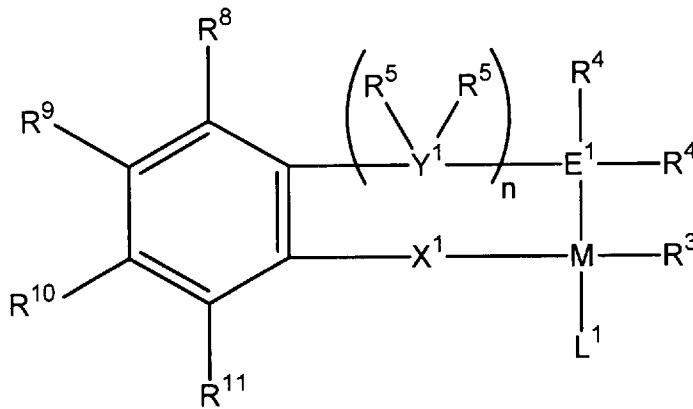
[化15]



[0098] (構造式 (A)、(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、即ち前述の遷移金属を表す。X¹は、酸素、硫黄、 $-SO_3-$ 、又は $-CO_2-$ を表す。Y¹は、炭素又はケイ素を表す。nは、0又は1の整数を表す。E¹は、リン、砒素又はアンチモンを表す。R³及びR⁴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。R⁵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を表す。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、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、OR²、CO₂R²、CO₂M'、C(O)N(R¹)₂、C(O)R²、SR²、SO₂R²、SOR²、OSO₂R²、P(O)(OR²)_{2-y}(R¹)_y、CN、NHR²、N(R²)₂、Si(OR¹)_{3-x}(R¹)_x、OSi(OR¹)_{3-x}(R¹)_x、NO₂、SO₃M'、PO₃M'₂、P(O)(OR₂)₂M' 又はエポキシ含有基を表す。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、R⁶とR⁷が互いに連結し、脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、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、有してなくてもよい。R¹は、水素又は炭素数1ないし20の炭化水素基を表す。R²は、炭

素数 1 ないし 20 の炭化水素基を表す。L¹は、M に配位したリガンドを表す。また、R³と L¹が互いに結合して環を形成してもよい。) 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。

[0099] [化16]



(C)

[0100] (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、即ち前述の遷移金属を表す。X¹ は、酸素、硫黄、 $-SO_3-$ 、又は $-CO_2-$ を表す。Y¹ は、炭素又はケイ素を表す。n は、0 又は 1 の整数を表す。E¹ は、リン、砷素又はアンチモンを表す。R³ 及び R⁴ 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。R⁵ 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を表す。R⁸、R⁹、R¹⁰ 及び R¹¹ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、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、OR²、CO₂R²、CO₂M'、C(O)N(R¹)₂、C(O)R²、SR²、SO₂R²、SOR²、OSO₂R²、P(O)(OR²)_{2-y}(R¹)_y、CN、NHR²、N(R²)₂、Si(OR¹)_{3-x}(R¹)_x、OSi(OR¹)_{3-x}(R¹)_x、NO₂、SO₃M'、PO₃M'₂、P(O)(OR²)₂M' 又はエポキシ含有基を表す。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、R⁸ ~ R¹¹ から適宜選択された複数の基が互いに連結し、

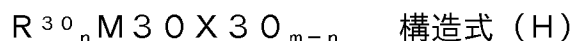
脂環式環、芳香族環、又は酸素、窒素、硫黄から選ばれるヘテロ原子を含有する複素環を形成してもよい。この時、環員数は5～8であり、該環上に置換基を有していても、有していなくてもよい。R¹は、水素又は炭素数1ないし20の炭化水素基を表す。R²は、炭素数1ないし20の炭化水素基を表す。L¹は、Mに配位したリガンドを表す。また、R³とL¹が互いに結合して環を形成してもよい。)

[0101] 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を触媒としては、代表的に、いわゆる、SHOP系及びDrent系と称される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、国際公開第2010/050256号を参照）。また、Drent系は、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パラジウム金属に配位した触媒である（例えば、日本国特開2010-202647号公報を参照）。

[0102] (2) 有機金属化合物

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体(A)、極性基含有オレフィン共重合体(A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)の製造において、エポキシ基含有モノマーと少量の有機金属化合物とを接触させた後、前記の遷移金属触媒の存在下、エチレン及び/又は炭素数3～20の α -オレフィンと、エポキシ基含有モノマーとを共重合させることにより重合活性をより高められる。

有機金属化合物は、置換基を有してもよい炭化水素基を含んだ有機金属化合物であり、下記構造式(H)で示すことができる。



(式中、R³⁰は、炭素原子数1～12の置換基を有してもよい炭化水素基を示し、M₃₀は、周期表第1族、第2族、第12族及び第13族からなる群から選択される金属、X₃₀は、ハロゲン原子または水素原子を示し、mは、M₃₀の価数、nは、1～mである。)

[0103] 上記構造式 (H) で示される有機金属化合物としては、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウム、トリ-*n*-デシルアルミニウム等のアルキルアルミニウム類、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のアルキルアルミニウムハライド類が挙げられ、好ましくはトリアルキルアルミニウムが選択される。より好ましくは炭素数が4以上の炭化水素基を有するトリアルキルアルミニウムが、さらに好ましくは炭素数が6以上の炭化水素基を有するトリアルキルアルミニウムが、より好適にはトリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、トリ-*n*-オクチルアルミニウム、トリ-*n*-デシルアルミニウムが選択され、トリ-*n*-オクチルアルミニウムが最も好適に使用する事ができる。

有機金属化合物は、極性基含有モノマーに対するモル比が $10^{-5} \sim 0.9$ 、好ましくは $10^{-4} \sim 0.2$ 、更に好ましくは $10^{-4} \sim 0.1$ となる量を接触させることが、重合活性やコストの観点から好ましい。

[0104] (2-1) アルミニウム (A1) の残留量

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の1g中に残留するアルミニウム (A1) 量は、 $100,000 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 以下が好ましく、 $70,000 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $20,000 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 以下が更に好ましく、 $10,000 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 以下が特に好ましく、 $5,000 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 以下が好適であり、 $1,000 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 以下がより好適であり、 $500 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 以下が最も好適である。これよりも多い場合、機械物性の低下、重合生成物の変色や劣化の促進等が起こる。アルミニウム (A1) の残留量は可能な範囲で少ない方がよく、例えば、 $1 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ 程の極少量であってもよいし、 $0 \mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ であっても構わない。なお、 $\mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ は極性基含有オレフィン共重合体1g中に含まれるアルミニウム (A1) の量を μg 単位で表していることを意味する。

[0105] (2-2) アルミニウム (A1) 量

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) に含まれるアルミニウム (A1) 量は、重合に供したアルキルアルミニウム中に含有されるアルミニウム量を、得られた極性基含有オレフィン共重合体の収量で除した値として算出することができる。

[0106] また、極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) に含まれるアルミニウム (A1) 量はアルキルアルミニウムの重合仕込み量から算出しているが、蛍光X線分析や誘導結合プラズマ発光 (ICP) 分析により測定してもよい。蛍光X線分析やICP分析を用いる場合は、例えば、以下の方法によって測定することができる。

[0107] <1> 蛍光X線分析

測定試料を3~10g秤量し、加熱プレス機で加熱加圧成型して直径45mmの平板状サンプルを作製する。測定は平板状サンプルの中心部直径30mmの部分について行い、理学電気工業社製の走査型蛍光X線分析装置「ZSX100e」(Rh管球4.0kW)を用いて、以下の条件で測定する。

- ・ X線出力：50kV-50mA
- ・ 分光結晶：PET
- ・ 検出器：PC (プロポーショナルカウンター)
- ・ 検出線：Al-K α 線

アルミニウム含有量は、予め作成した検量線と上記条件で測定した結果から求める事が出来る。検量線は複数のポリエチレン樹脂のアルミニウム含量をICP分析にて測定し、それらポリエチレン樹脂を上記の条件でさらに蛍光X線分析する事で作成する事ができる。

[0108] <2> 誘導結合プラズマ発光 (ICP) 分析

測定試料及び特級硝酸3ml、過酸化水素水 (過酸化水素含量30重量%) 1mlをテフロン (登録商標) 製容器に入れ、マイクロウェーブ分解装置

(マイルストーンゼネラル社製 M L S - 1 2 0 0 M E G A) を用い、最大 5 0 0 W で加熱分解操作を実施し、測定試料を溶液化する。溶液化した測定試料を I C P 発光分光分析装置 (サーモジャーレルアッシュ社製 I R I S - A P) に供することによりアルミニウム含有量が測定できる。アルミニウム含有量の定量はアルミニウム元素濃度が既知の標準液を用いて作成した検量線を用いて行う。

[0109] (3) 極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の重合方法

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、極性基含有オレフィン共重合体 (A')、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) の重合方法は限定されない。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好ましく用いられる。重合形式としては、バッチ重合、セミバッチ重合、連続重合のいずれの形式でもよい。また、リビング重合であってもよいし、連鎖移動を併発しながら重合を行ってもよい。更に、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、日本国特開 2 0 1 0 - 2 6 0 9 1 3 号公報、日本国特開 2 0 1 0 - 2 0 2 6 4 7 号公報に開示されている。

[0110] [IV] オレフィン系樹脂組成物 (D)

(1) オレフィン系樹脂組成物 (D) について

本発明に係るオレフィン系樹脂組成物 (D) は、極性基含有オレフィン共重合体 (A') 1 0 0 重量部に対してオレフィン系樹脂 (C) を 1 ~ 9 9, 9 0 0 重量部配合したものである。オレフィン系樹脂 (C) の配合量は、好ましくは 1 ~ 9 9, 0 0 0 重量部、より好ましくは 1 ~ 9 0, 0 0 0 重量部

、更に好ましくは1～50,000重量部、特に1～19,900重量部であれば好適である。オレフィン系樹脂(C)の配合量が1重量部より少なくても、また、99,900重量部より多くても、オレフィン系樹脂組成物(D)の接着性が劣るものとなる。

オレフィン系樹脂組成物(D)中の極性基含有オレフィン共重合体(A')が、高圧ラジカル法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体である場合、オレフィン系樹脂(C)を少量配合させただけで、接着性が急激に低下する。それに対し、オレフィン系樹脂組成物中の極性基含有オレフィン共重合体が、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体(A')であれば、オレフィン系樹脂(C)の配合比率が高くなっても、十分な接着性能を維持している。

[0111] 本発明に係るオレフィン系樹脂組成物(D)に含まれる極性基含有オレフィン共重合体(A')は単独であってもよく、複数を用いてもよい。また、オレフィン系樹脂(C)は単独であっても複数を用いてもよい。

[0112] (2) オレフィン系樹脂組成物(D)の製造方法

本発明に係るオレフィン系樹脂組成物(D)は公知の方法を利用して製造することができ、例えば、極性基含有オレフィン共重合体(A)とオレフィン系樹脂(C)と、所望により添加される他成分を、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、往復式混練機(BUSS KNEADER)、ロール混練機等、などを用いて熔融混練する方法、極性基含有オレフィン共重合体(A')とオレフィン系樹脂(C)と、所望により添加される他成分を適当な良溶媒(例えば、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、キシレンなどの炭化水素溶媒)に溶解し、次いで溶媒を除去する方法で製造することができる。

[0113] (3) その他の成分

本発明に係るオレフィン系樹脂組成物(D)には、本発明の組成物の機能の主旨を逸脱しない範囲において、各種の樹脂改質材などを配合してもよい。その成分としては、ブタジエン系ゴム、イソブチレンゴム、イソプレン系

ゴム、天然ゴム、ニトリルゴム、石油樹脂などが挙げられ、これらは単独でも混合物でもよい。

[0114] (4) 極性基含有オレフィン共重合体 (A')

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A') は、エチレン及び／又は炭素数3～20の α -オレフィンと、エポキシ基含有モノマーとの共重合体である。なお、極性基含有オレフィン共重合体 (A') の分子構造や製造方法は、本発明の第1の発明および第2の発明における極性基含有オレフィン共重合体 (A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B) と基本的には同一である。

[0115] (5) 極性基含有モノマーの構造単位量

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A') 中の極性基含有モノマーに由来する構造単位量は、通常20～0.001mol%の範囲、好ましくは15～0.01mol%の範囲、より好ましくは10～0.02mol%の範囲、より好適には5～0.02mol%の範囲から選択され、必ず本発明の極性基含有オレフィン共重合体に存在していることが好ましい。もし、この範囲より極性基含有モノマーに由来する構造単位量が少なければ、極性の高い異種材料との接着性が充分ではなく、この範囲より多ければ充分な機械物性が得られない。更に、用いられる極性基含有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。

[0116] (6) 極性基含有オレフィン共重合体 (A') の重量平均分子量 (Mw)

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A') の重量平均分子量 (Mw) は、通常1,000～2,000,000、好ましくは10,000～1,500,000、更に好ましくは20,000～1,000,000、好適なのは31,000～800,000、より好適なのは33,000～800,000の範囲であることが望ましい。Mwが1,000未満では機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではなく、極性の高い異種材料との接着性も劣るものとなる。Mwが2,000,000を超えると熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難となる。

[0117] (7) オレフィン系樹脂 (C)

本発明に係るオレフィン系樹脂 (C) は特に特定されない。オレフィン系樹脂 (C) は、高圧ラジカル重合法や、チーグラール系、フィリップス型又はシングルサイト触媒を用い高中低圧法及びその他の公知の方法により得られる、エチレン単独重合体又は炭素数 3~20 の α -オレフィンから選択されるモノマーを重合して得られる単独重合体、若しくはエチレン及び/または炭素数 3~20 の α -オレフィンから選択される 2 種類以上のモノマーを共重合して得られる共重合体、更にはエチレン及び/または炭素数 3~20 の α -オレフィンから選択されるモノマーと極性基を含有したビニルモノマーとの共重合体から選択することができる。その中でも、エチレン単独重合体、若しくはエチレンと炭素数 3~20 の α -オレフィンの共重合体、エチレンと極性基を含有したビニルモノマーとの共重合体が好ましい。

[0118] 本発明に係る単独重合体は、エチレン又は炭素数 3~20 の α -オレフィンから選択される 1 種類のモノマーのみを重合して得られる。より好ましい単独重合体は、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、1-ブテン単独重合体、1-ヘキセン単独重合体、1-オクテン単独重合体、1-ドデセン単独重合体等であり、さらに好ましくはエチレン単独重合体、プロピレン単独重合体である。

[0119] 本発明に係るオレフィン系共重合体は、エチレン、炭素数 3~20 の α -オレフィン、環状オレフィン、その他の極性基を含有しないビニルモノマー、極性基を含有するビニルモノマー、から選択されるモノマーの 2 種以上を重合する事で得られる共重合体であって、エチレンもしくは炭素数 3~20 の α -オレフィンから選択されるモノマーを少なくとも 1 種類以上を含有してなるオレフィン系共重合体である。重合に供されるモノマーは 2 種類であってもよいし、3 種類以上であってもよい。オレフィン系共重合体として好ましいのは、エチレンと炭素数 3~20 の α -オレフィンから選択される 1 種以上の α -オレフィンとの共重合体、エチレンと環状オレフィンから選択される 1 種以上の環状オレフィンとの共重合体である。更に好ましいのはエ

チレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンから選択される1種、もしくは2種以上の α -オレフィンとの共重合体、エチレンとノルボルネンの共重合体である。

[0120] 本発明に係る環状オレフィン、例えば、シクロヘキセン及びシクロオクテン等の単環状オレフィン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエン、ジヒドロトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、ジヒドロテトラシクロペンタジエン等の多環状オレフィン、これらのオレフィンに官能基が結合した置換体などが挙げられる。なかでも、好ましい環状オレフィンとしてはノルボルネンが挙げられる。ノルボルネンが共重合されたオレフィン系共重合体は一般に、主鎖骨格が脂環構造であるため低吸湿性を有し、また、その付加重合体は耐熱性にも優れる。

[0121] 本発明に係る極性基を含有しないモノマーは、分子構造中に炭素-炭素二重結合を1つ以上有し、かつ、分子を構成する元素が炭素と水素からなるモノマーである。上記のエチレンと α -オレフィンを除くと、例えば、ジエン、トリエン、芳香族ビニルモノマー等が挙げられ、好ましくは、ブタジエン、イソプレン、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルノルボルネンである。

[0122] 本発明に係る極性基を含有するモノマーは限定されないが、例えば、カルボン酸基又は酸無水基含有モノマー (a)、エステル基含有モノマー (b)、ヒドロキシル基含有モノマー (c)、アミノ基含有モノマー (d)、シラン基含有モノマー (e) から選択する事が出来る。

[0123] カルボン酸基又は酸無水基含有モノマー (a) としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの α , β -不飽和ジカルボン酸又はこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フラン酸、クロトン酸、酢酸ビニル、ペンテン酸などの不飽和モノカルボン酸が挙げられる。エステル基含有モノマー (b) としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、(n-, iso-) プロピル (メタ) アクリレート、(n

一、*i s o-*、*t e r t-*)ブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、特に好ましいものとしてはアクリル酸メチルを挙げることができる。ヒドロキシル基含有モノマー(c)としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。アミノ基含有モノマー(d)としては、アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。シラン基含有モノマー(e)としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、ビニルトリクロロシランなどの不飽和シラン化合物が挙げられる。

[0124] (8) オレフィン系樹脂(C)の製造方法

本発明に係るオレフィン系樹脂(C)の製造方法は限定されないが、例えば、高圧ラジカル重合法や、チーグラ系、フィリップス型又はシングルサイト触媒を用い高中低圧法及びその他の公知の方法を例示する事ができる。

[0125] (9) オレフィン系樹脂(C)のメルトフローレート(MFR)

オレフィン系樹脂(C)のMFRは、JIS K7120(1999年)に準拠し条件Dに基づき、温度190℃において荷重2.16kgの条件で測定され、通常0.01~100g/10分、好ましくは0.1~80g/10分、更に好ましくは0.3~50g/10分の範囲であることが望ましい。MFRが100g/10分を超える場合には機械的強度や耐衝撃性などの物性が充分ではなく、0.01g/10分未満では熔融粘度が非常に高くなり、成形加工が困難となる。

[0126] (10) オレフィン系樹脂(C)の密度

オレフィン系樹脂(C)の密度は、JIS K7112-A法(1999年)に準拠し測定され、通常0.840~1.20g/cm³、好ましくは0.850~0.990g/cm³、更に好ましくは0.860~0.980g/cm³、好適には0.870~0.970g/cm³の範囲であることが望ましい。密度が1.20g/cm³を超える場合には耐衝撃性などの物性が充

分ではなく、 0.840 g/cm^3 未満では耐熱性が劣るものとなる。

[0127] [V] オレフィン系樹脂組成物 (D')

(1) オレフィン系樹脂組成物 (D') について

オレフィン系樹脂組成物 (D') は、オレフィン系樹脂組成物 (D) に含まれるオレフィン系樹脂 (C) の密度範囲、および融点範囲をさらに限定する事により、異種材料との十分な接着性と耐熱性がバランスされたオレフィン系樹脂組成物の製造が可能となる。すなわち、オレフィン系樹脂組成物 (D') は、オレフィン系樹脂組成物 (D) と比較して、成分として含まれるオレフィン系樹脂 (C) の密度範囲、および融点範囲が異なる以外は基本的に同一である。

[0128] (2) オレフィン系樹脂組成物 (D') に含まれるオレフィン系樹脂 (C) の密度

オレフィン系樹脂組成物 (D') に含まれるオレフィン系樹脂 (C) の密度は、JIS K 7112-A法 (1999年) に準拠して測定され、 $0.890\sim 1.20\text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.895\sim 0.990\text{ g/cm}^3$ であることが更に好ましく、 $0.900\sim 0.980\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。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耐衝撃性が劣るものとなる。

[0129] (3) オレフィン系樹脂組成物 (D') に含まれるオレフィン系樹脂 (C) の融点

オレフィン系樹脂組成物 (D') に含まれるオレフィン系樹脂 (C) 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。

オレフィン系樹脂組成物 (D') に含まれるオレフィン系樹脂 (C) には結晶性のものと非晶性のものが存在する。結晶性の場合、上記の融点測定法によって融点を測定する事ができるが、非晶性のものは融点を示さない場合がある。本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A') が結晶性樹脂であることから、オレフィン系樹脂 (C) も融点を有する方が好ましいが、

オレフィン系樹脂組成物 (D') が好ましい融点範囲および接着性を示すならば、非晶性のオレフィン系樹脂であっても構わない。上記融点測定方法によって融点が測定されるオレフィン系樹脂組成物 (D') に含まれるオレフィン系樹脂 (C) の好ましい融点範囲は 90℃~170℃であり、100℃~155℃の範囲であることがより好ましく、110℃~140℃の範囲が特に好ましい。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。

[0130] (4) オレフィン系樹脂組成物 (D') の融点

本発明に係るオレフィン系樹脂組成物 (D') 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。

オレフィン系樹脂組成物 (D') の融点は 119℃~170℃であることが好ましく、119.5℃~155℃であることが更に好ましく、120℃~140℃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。

[0131] (5) オレフィン系樹脂組成物 (D') の融解熱量 ΔH

本発明に係るオレフィン系樹脂組成物 (D') の融解熱量 ΔH は、JISK 7122 (1987年) に準拠して測定される。すなわち、示差走査型熱量計 (DSC) により測定した吸熱曲線のピーク面積より測定される。融解熱量 ΔH は、80~300 J/g の範囲であることが好ましく、85~290 J/g の範囲であることが更に好ましく、100~280 J/g の範囲であるとより好適である。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。

[0132] [V1] オレフィン系樹脂組成物 (D'')

(1) オレフィン系樹脂組成物 (D'') について

オレフィン系樹脂組成物 (D'') は、オレフィン系樹脂組成物 (D) に含まれるオレフィン系樹脂 (C) の密度範囲、および融点範囲をさらに限定する事により、異種材料との接着性能を飛躍的に向上させられ、かつ、オレフィン系樹脂組成物中のエポキシ基含量を低く抑えられる為、エポキシ基同士

の自己反応による分子鎖の架橋やゲル化、それに伴う機械物性や耐衝撃性、成形性等を損なう恐れも回避するが可能となった。すなわち、オレフィン系樹脂組成物（D''）は、オレフィン系樹脂組成物（D）と比較して、成分として含まれるオレフィン系樹脂（C）の密度範囲、および融点範囲が異なる以外は基本的に同一である。

[0133] （２）オレフィン系樹脂組成物（D''）に含まれるオレフィン系樹脂（C）の密度

本発明に係るオレフィン系樹脂（C）の密度は、JIS K7112-A法（1999年）に準拠して測定され、 $0.840 \sim 0.932 \text{ g/cm}^3$ が好ましく、 $0.840 \sim 0.928 \text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $0.840 \sim 0.922 \text{ g/cm}^3$ が更に好ましく、 $0.840 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ が好適であり、 $0.840 \sim 0.910 \text{ g/cm}^3$ がより好適である。この範囲より高ければ接着性が劣るものとなる。オレフィン系樹脂組成物（D''）に含まれるオレフィン系樹脂（C）が柔軟であるほど、すなわち密度が低いほど接着性が向上する。上記理由により、下限は特に制限されないがポリエチレンを想定した場合、密度が 0.840 g/cm^3 を下回るオレフィン系樹脂を製造することは困難である。

[0134] （３）オレフィン系樹脂組成物（D''）に含まれるオレフィン系樹脂（C）の融点

オレフィン系樹脂組成物（D''）に含まれるオレフィン系樹脂（C）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。

融点は $30 \sim 124 \text{ }^\circ\text{C}$ が好ましく、 $30 \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $30 \sim 115 \text{ }^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $30 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ が好適であり、 $30 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ がより好適である。この範囲より高い場合は接着性が劣るものとなるオレフィン系樹脂組成物（D''）に含まれるオレフィン系樹脂（C）は柔軟であるほど、すなわち融点が低いほど接着性が向上する。上記理由により、下限は特に制限されないがポリエチレンを想定した場合、融点 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ を下回るオレ

フィン系樹脂を製造することは困難である。

また、DSC測定吸熱曲線のピーク面積から算出される融解熱量 ΔH (J/g)はオレフィン系樹脂の結晶化度に依存するため、オレフィン系樹脂の結晶化度が低くなるにつれ、 ΔH は減少し、吸熱曲線のピークが観測されにくくなる。すなわち、結晶化度の低いオレフィン系樹脂では吸熱曲線の最大ピーク温度で定義される融点が測定できない場合がある。本発明の主旨は柔軟なオレフィン系樹脂をブレンドすることであり、融点が定義できない場合であっても、結晶化度の低い柔軟な樹脂であれば、そのような樹脂を用いても差し支えない。融解熱量 ΔH (J/g)とはDSC測定において縦軸に熱流 (mW)、横軸に温度 ($^{\circ}C$)をとった際に得られる吸熱曲線のピーク面積から算出される値であり、試料 $1 g$ 中に含まれる結晶が融解する際に吸収される総熱エネルギー量を J 単位で表したものである。

[0135] [V I I] 添加剤

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B)、オレフィン系樹脂組成物 (D)、オレフィン系樹脂組成物 (D')、オレフィン系樹脂組成物 (D'')、には、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、架橋剤、発泡剤、核剤、難燃剤、導電材、充填材などの添加剤を配合してもよい。

[0136] [V I I I] 接着材

本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B)、オレフィン系樹脂組成物 (D)、オレフィン系樹脂組成物 (D')、オレフィン系樹脂組成物 (D'') は、他の基材との高い接着性を発現し、工業的に有用な積層体の製造を可能にした。その接着材としての卓越性は、後記の実施例のデータ及び実施例と比較例の対照により実証されている。

[0137] [I X] 積層体および複合化製品

(1) 積層体の材料

本発明に係る積層体は、極性基含有オレフィン共重合体（A）、多元系極性基含有オレフィン共重合体（B）、オレフィン系樹脂組成物（D）、オレフィン系樹脂組成物（D'）、オレフィン系樹脂組成物（D''）のいずれかからなる層と基材層とを含む積層体であって、該基材の具体例としては、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などのポリエチレン系樹脂、アイオノマー、ホモポリプロピレン樹脂、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体などのポリプロピレン系樹脂、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ポリメタキシリレンアジパミドなどのポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、芳香族ポリエステル類などのポリエステル系樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネート樹脂、接着性フッ素樹脂、フェーノール樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル、ポリウレタン、熱硬化性ポリアミドなどの熱硬化性樹脂、セロハンなどセルロース系ポリマーのようなフィルム形成能を有する熱可塑性樹脂フィルム又はシート（これらの延伸物、印刷物）、アルミニウム、鉄、銅、又はこれらを主成分とする合金などの金属箔又は金属板、シリカ蒸着プラスチックフィルム、アルミナ蒸着プラスチックフィルムなどの無機酸化物の蒸着フィルム、金、銀、アルミニウムなど金属、又はこれら金属の酸化物以外の化合物などの蒸着フィルム、上質紙、クラフト紙、板紙、グラシン紙、合成紙などの紙類、セロファン、織布、不織布などを挙げることができる。

[0138] 本発明に係る基材層は、用途や被包装物の種類により適宜選択することができる。例えば、被包装物が腐敗し易い食品である場合には、ポリアミド、

ポリ塩化ビニリデン、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリビニルアルコール、ポリエステル等の如く、透明性、剛性、ガス透過抵抗性の優れた樹脂を用いることができる。また、被包装物が菓子或いは繊維などである場合には、透明性、剛性、水透過抵抗性の良好なポリプロピレンなどを用いることが好ましい。自動車等の燃料タンクや、燃料が通過するチューブ・ホース・パイプ等に適応させる場合には、EVOH、ポリアミド類、フッ素樹脂のような燃料透過防止性能の優れた樹脂を用いる事が出来る。バリア性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、EVOH、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、延伸ポリプロピレン（OPP）、延伸ポリエステル（OPET）、延伸ポリアミド、アルミナ蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルムなどの金属、無機酸化物の蒸着フィルム、アルミ蒸着などの金属蒸着フィルム、金属箔などが挙げられる。

[0139] (2) 積層体の用途

本発明に係る積層体は、例えば、食品の包装材料として好適である。食品の具体例としては、ポテトチップなどのスナック菓子、ビスケット、煎餅、チョコレートなどの菓子類、粉スープなどの粉末調味料、削り節や燻製などの食品などが挙げられる。また、パウチ類の容器としては、上記積層体のエチレン系共重合体層面同士を向かい合わせ、その少なくとも一部をヒートシールすることにより形成することができる。具体的には、例えば、水物包装、一般袋、液体スープ包袋、液体紙器、ラミ原反、特殊形状液体包装袋（スタンディングパウチなど）、規格袋、重袋、セミ重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用などの各種包装容器、輸液バックなどに好適に使用される。

[0140] (3) 積層体の製造

本発明に係る積層体の加工方法としては、通常のプレス成形、空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、フラットダイ成形（Tダイ成形）、水冷インフレーション成形などの押出成形、押出ラミネート加工、サンドラミネート加工、ドライラミネ

ート加工等のラミネート加工法、ブロー成形、圧空成形、射出成形、回転成形など、従来公知の方法が挙げられる。

[0141] (4) ラミネート積層体

本発明に係るラミネート積層体とは、押出ラミネート加工、サンドラミネート加工、ドライラミネート加工等、公知のラミネート加工法で製造する事が出来る積層体であり、該ラミネート積層体は本発明の極性基含有オレフィン共重合体(A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)、オレフィン系樹脂組成物(D)、オレフィン系樹脂組成物(D')、オレフィン系樹脂組成物(D'')のいずれかを含有してなるラミネート材料と、少なくとも1層以上の基材層とラミネート加工することで製造する事ができる積層体である。

[0142] (5) 押出成形品

本発明に係る押出成形品とは、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体(A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)、オレフィン系樹脂組成物(D)、オレフィン系樹脂組成物(D')、オレフィン系樹脂組成物(D'')のいずれかを押出成形によって成形した押出成形品である。

[0143] (6) 多層共押出成形品

本発明に係る多層共押出成形品とは、公知の多層共押出成形によって成形する事が可能な多層共押出成形品であり、本発明の極性基含有オレフィン共重合体(A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)、オレフィン系樹脂組成物(D)、オレフィン系樹脂組成物(D')、オレフィン系樹脂組成物(D'')のいずれかを含有してなる層を少なくとも含む多層共押出成形品である。

[0144] (7) 多層フィルム

本発明に係る多層フィルムとは、公知の多層フィルム成形法によって製造する事が可能な多層フィルムであり、本発明の極性基含有オレフィン共重合体(A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)、オレフィン系樹脂組成物(D)、オレフィン系樹脂組成物(D')、オレフィン系樹脂組成物

(D'') のいずれかを含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層フィルムである。

[0145] (8) 多層ブロー成形品

本発明に係る多層ブロー成形品とは、公知の多層ブロー成形によって製造する事が可能な多層ブロー成形品であり、本発明の極性基含有オレフィン共重合体 (A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B)、オレフィン系樹脂組成物 (D)、オレフィン系樹脂組成物 (D')、オレフィン系樹脂組成物 (D'') のいずれかを含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層ブロー成形品である。

[0146] (9) 多層管状成形品

本発明に係る多層管状成形品とは、公知の多層管状成形法によって成形する事が可能な多層管状成形品であり、本発明の極性基含有オレフィン共重合体 (A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B)、オレフィン系樹脂組成物 (D)、オレフィン系樹脂組成物 (D')、オレフィン系樹脂組成物 (D'') のいずれかを含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層管状成形品である。

[0147] (10) 多層シート

本発明に係る多層シートとは、公知の多層シート成形によって製造する事が可能な多層シートであり、本発明の極性基含有オレフィン共重合体 (A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B)、オレフィン系樹脂組成物 (D)、オレフィン系樹脂組成物 (D')、オレフィン系樹脂組成物 (D'') のいずれかを含有してなる層と基材層とを少なくとも含む多層シートである。

[0148] (11) 射出成形品

本発明に係る射出成形品とは、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 (A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体 (B)、オレフィン系樹脂組成物 (D)、オレフィン系樹脂組成物 (D')、オレフィン系樹脂組成物 (D'') のいずれかを射出成形によって成形した射出成形品である。本発明

に係る射出成形品の製造には公知の方法を用いる事ができる。

[0149] (12) 多層射出成形品

本発明に係る多層射出成形品とは、本発明の極性基含有オレフィン共重合体(A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)、オレフィン系樹脂組成物(D)、オレフィン系樹脂組成物(D')、オレフィン系樹脂組成物(D'')のいずれかを含有してなる層を少なくとも含み、射出成形を用いて複数の層を多層化することで製造できる多層射出成形品である。多層射出成形品は2種類以上の材料が多層化されていればよい。本発明に係る多層射出成形品は、公知の多層射出成形が可能な射出成形法によって成形することができる。

[0150] (13) 被覆金属部材

本発明に係る被覆金属部材とは、金属に極性基含有オレフィン共重合体(A)、多元系極性基含有オレフィン共重合体(B)、オレフィン系樹脂組成物(D)、オレフィン系樹脂組成物(D')、オレフィン系樹脂組成物(D'')のいずれかを金属被覆材料として用い、金属被覆材料を金属に被覆することにより製造できる、被覆金属部材である。

実施例

[0151] 以下において、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明し、好適な各実施例のデータ及び各実施例と各比較例の対照により、本発明の構成の合理性と有意性及び従来技術に対する卓越性を実証する。本発明において製造される極性基含有オレフィン共重合体の物性試験方法、得られた積層体の試験方法は、以下の通りである。

[0152] [実験例1] 極性基含有オレフィン共重合体の評価

(1) 極性基含有オレフィン共重合体中の極性基含有構造単位量

極性基含有オレフィン共重合体中の極性基含有構造単位量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて求めた。詳しくは前述している。

[0153] (2) 重量平均分子量(Mw)及び分子量分布パラメーター(Mw/Mn)

重量平均分子量(Mw)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(G

PC)によって求めた。また、分子量分布パラメーター (M_w/M_n) は、ゲルパーミエー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 (M_n) を求め、 M_w と M_n の比、 M_w/M_n によって算出した。詳しくは前述している。

[0154] (3) 融点

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°C/分で200°Cまで上昇し、200°Cで5分間保持した後に10°C/分で30°Cまで降温させた。30°Cで5分間保持した後、再度、10°C/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とした。

[0155] (4) 接着強度

接着強度は、プレス板に加工した測定サンプルと各種基材フィルムをそれぞれ調製し、その2種を重ね合わせて熱プレスすることによって積層体を作製し、剥離試験を行うことによって測定した。各工程の調製方法/測定方法を順に説明する。

[0156] [1] 測定サンプルのプレス板調製方法

測定サンプルを、寸法：50mm×60mm、厚さ0.5mmの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度180°C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°C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0.5mmのプレス板を作製した。

[0157] [2] EVOHフィルムの調製方法

多層Tダイ成形機を用い、中央層がEVOH、両外層がLLDPEの2種3層多層フィルムを成形後、外層のLLDPEを剥離することで、厚さ100μmのEVOH単層フィルムを調製した。フィルム成形条件は以下の通り

である。

成形機：2種3層Tダイ

成形温度：200℃

層構成：LLDPE/EVOH/LLDPE

膜厚：300μm（100μm/100μm/100μm）

外層：LLDPE（日本ポリエチレン（株）社製 銘柄：ノバテック UF943）MFR=2.0g/10分、密度=0.937/cm³

中間層：EVOH（（株）クラレ製 銘柄：エバール F101B）

[0158]〔3〕ポリアミドフィルムの調製方法

多層Tダイ成形機を用い、中央層がポリアミド、両外層がLLDPEの2種3層多層フィルムを成形後、外層のLLDPEを剥離することで、厚さ100μmのポリアミド単層フィルムを調製した。フィルム成形条件は以下の通りである。

成形機：2種3層Tダイ

成形温度：250℃

層構成：LLDPE/EVOH/LLDPE

膜厚：300μm（100μm/100μm/100μm）

外層：LLDPE（日本ポリエチレン（株）社製 銘柄：ノバテック UF943）MFR=2.0g/10分、密度=0.937/cm³

中間層：ポリアミド（東レ（株）製 銘柄：アミラン CM1021FS）

[0159]〔4〕ポリエステルフィルムの調製方法

多層Tダイ成形機を用い、中央層がポリエステル、両外層がLLDPEの2種3層多層フィルムを成形後、外層のLLDPEを剥離することで、厚さ100μmのポリエステル単層フィルムを調製した。フィルム成形条件は以下の通りである。

成形機：2種3層Tダイ

成形温度：250℃

層構成：LLDPE/EVOH/LLDPE

膜厚：300 μ m (100 μ m/100 μ m/100 μ m)

外層：LLDPE (日本ポリエチレン (株) 社製 銘柄：ノバテック UF943) MFR=2.0g/10分、密度=0.937/cm³

中間層：ポリエチレンテレフタレート (三菱化学 (株) 製 銘柄：ノバペックス IG229Z)

[0160] [5] フッ素樹脂フィルムの調製方法

多層Tダイ成形機を用い、中央層がフッ素樹脂、両外層がLLDPEの2種3層多層フィルムを成形後、外層のLLDPEを剥離することで、厚さ100 μ mのフッ素樹脂単層フィルムを調製した。フィルム成形条件は以下の通りである。

成形機：2種3層Tダイ

成形温度：230℃

層構成：LLDPE/EVOH/LLDPE

膜厚：300 μ m (100 μ m/100 μ m/100 μ m)

外層：LLDPE (日本ポリエチレン (株) 社製 銘柄：ノバテック UF943) MFR=2.0g/10分、密度=0.937/cm³

中間層：フッ素樹脂 (ダイキン工業 (株) 製 銘柄：ネオフロンEFEP RP-5000)

[0161] [6] EVOHフィルムと測定サンプルとの積層体の調製方法

上記のプレス板調製方法によって得られた測定サンプルのプレス板と、上記EVOHフィルムの調製方法によって得られたEVOHフィルムを50mm×60mmの寸法に切断したものを重ね合わせ、寸法：50mm×60mm、厚さ0.5mmの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度200℃の熱プレス機を用いて4.9MPaで3分間加圧した。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、測定サンプルのプレス板とEVOHの積層体を調製した。

[0162] [7] ポリアミドフィルムと測定サンプルとの積層体の調製方法

上記のプレス板調製方法によって得られた測定サンプルのプレス板と、上記ポリアミドフィルムの調製方法によって得られたポリアミドフィルムを50mm×60mmの寸法に切断したものを重ね合わせ、寸法：50mm×60mm、厚さ0.5mmの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度250℃の熱プレス機を用いて4.9MPaで5分間加圧した。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、測定サンプルのプレス板とポリアミドの積層体を調製した。

[0163] [8] ポリエステルフィルムと測定サンプルとの積層体の調製方法

上記のプレス板調製方法によって得られた測定サンプルのプレス板と、上記ポリエステルフィルムの調製方法によって得られたポリエステルフィルムを50mm×60mmの寸法に切断したものを重ね合わせ、寸法：50mm×60mm、厚さ0.5mmの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度200℃の熱プレス機を用いて4.9MPaで3分間加圧した。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、測定サンプルのプレス板とポリエステルの積層体を調製した。

[0164] [9] フッ素樹脂フィルムと測定サンプルとの積層体の調製方法

上記のプレス板調製方法によって得られた測定サンプルのプレス板と、上記フッ素樹脂フィルムの調製方法によって得られたフッ素樹脂フィルムを50mm×60mmの寸法に切断したものを重ね合わせ、寸法：50mm×60mm、厚さ0.5mmの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度200℃の熱プレス機を用いて4.9MPaで3分間加圧した。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、測定サンプルのプレス板とフッ素樹脂の積層体を調製した。

[0165] [10] 積層体の接着強度測定方法

積層体の調製方法によって得られた積層体を10mm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gf/10mmで示した。また、接着強度が非常に強い場合、剥離試験に際して測定サンプル層、

もしくは基材層が降伏し、さらには破断する。これは、積層体の接着強度が、測定サンプル層又は基材層の引張破断強度のうち低い方と比較して高い強度を示す為に発生する現象であり、その接着性は非常に高いものと判断できる。該現象により接着強度が測定できない場合、各実施例の接着強度測定結果には「剥離不可」と記載し、接着強度の数値が測定されたものよりも、より高度に接着されたと判断する。

[0166] (5) 耐薬品性

〔1〕測定サンプルのプレス板調製方法

測定サンプルを、寸法：50mm×60mm、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0.9mmの測定サンプルのプレス板を作製した。

[0167] 〔2〕耐薬品性の評価方法

測定サンプルのプレス板の調製方法によって調製した測定サンプルのプレス板を10mm幅に切断し、耐薬品性評価用試験片を作成した。この評価用試験片を耐圧容器に入れ、イソオクタン455ml／トルエン455ml／エタノール90mlの3種混合溶液をさらに加えた。この耐圧容器を60℃に調整したオープンに入れ、24時間経過後に評価用試験片を取出し、ドラフト内でさらに24時間風乾させた。

風乾後の評価用試験片が原形を留めていない場合は耐薬品性が「×」、元々の形状を維持している場合には耐薬品性が「○」であると判断した。

[0168] (6) 複素弾性率の絶対値 $G^* = 0.1 \text{ MPa}$ における位相角 δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$)の測定

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、4.9 MPa の圧力で3分間保持することで冷却し、厚さが約 1.0 mm の試料からなるプレス板を作成した。試料からなるプレス板を直径 25 mm 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：φ 25 mm パラレルプレート
- ・温度：160℃
- ・歪み量：10%
- ・測定角周波数範囲： $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^2 \text{ rad/s}$
- ・測定間隔：5点/decade

複素弾性率の絶対値 G^* (Pa) の常用対数 $\log G^*$ に対して位相角 δ をプロットし、 $\log G^* = 5.0$ に相当する点の δ (度) の値を δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$) とした。測定点の中に $\log G^* = 5.0$ に相当する点がないときは、 $\log G^* = 5.0$ 前後の2点を用いて、 $\log G^* = 5.0$ 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 $\log G^* < 5$ であるときは、 $\log G^*$ 値が大きい方から3点の値を用いて2次曲線で $\log G^* = 5.0$ における δ 値を補外して求めた。

[0169] (7) アルミニウム (Al) 量

極性基含有オレフィン共重合体に含まれるアルミニウム (Al) 量は、重合に供したアルキルアルミニウム中に含有されるアルミニウム (Al) 量を、得られた極性基含有オレフィン共重合体の収量で除した値として算出する方法と蛍光X線分析により測定する方法により求めることができる。

[0170] [1] アルキルアルミニウム重合添加量より算出する方法

具体的には以下の計算式により算出した。

アルミニウム (Al) 含有量の単位： $\mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$

($\mu\text{g}_{\text{Al}}/\text{g}$ とは極性基含有オレフィン共重合体の 1 g 中に含まれるアルミニウム (Al) 量を μg 単位で表していることを意味する。)

$$\mu g_{Al} = n \times Mw (Al) \times 10^3 (\mu g)$$

n : 重合に供したアルキルアルミニウム添加量 (mmol)

Mw (Al) : アルミニウム (Al) 元素の分子量 (26.9 g/mol)

[0171] [2] 蛍光X線分析により測定する方法

極性基含有オレフィン共重合体中に含まれるアルミニウム (Al) 量は蛍光X線分析を用いて求めた。詳しくは前述している。

[0172] [実施例1-1]

Drent系配位子：(2-イソプロピルフェニル)(2'-メトキシフェニル)(2''-スルホニルフェニル)ホスフィン(1)の合成無水ベンゼンスルホン酸(2g, 12.6mmol)のテトラヒドロフラン(20mL)溶液に、ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(2.5M, 10mL, 25.3mmol)を0℃でゆっくりと滴下し、室温まで温度を上昇させながら1時間攪拌した。反応液を-78℃まで冷却し、三塩化リン(1.0mL, 12.6mmol)を加え、2時間攪拌した(反応液A)。

マグネシウムをテトラヒドロフラン(20mL)に分散させ、1-ブロモ-2-メトキシベンゼン(2.3g, 12.6mmol)を加え、室温で3時間攪拌した。この溶液を、先ほどの反応液Aに-78℃で滴下し、1時間攪拌した(反応液B)。

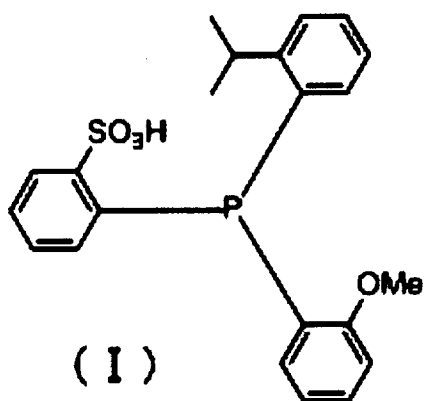
1-ブロモ-2-イソプロピルベンゼン(2.5g, 12.6mmol)のジエチルエーテル(20mL)溶液に、ノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(2.5M, 5.0mL, 12.6mmol)を-30℃でゆっくりと滴下し、室温で2時間攪拌した。この溶液を、先ほどの反応液Bに-78℃で滴下し、室温で一晩攪拌した。LC-MS純度60%。

水(50mL)を加え、塩酸を加えて酸性にした(PH<3)後、塩化メチレン抽出し(100mL)、硫酸ナトリウムにより乾燥し、溶媒を留去した。メタノールで再結晶化することにより、白色の目的物(1)を1.1g得た。収率22%。

¹H NMR (CDCl₃, ppm) : 8.34 (t, J=6.0Hz, 1H

), 7.7–7.6 (m, 3H), 7.50 (t, $J=6.4$ Hz, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.1–6.9 (m, 5H), 3.75 (s, 3H), 3.05 (m, 1H), 1.15 (d, $J=6.8$ Hz, 3H), 1.04 (d, $J=6.4$ Hz, 3H). ^{31}P NMR (CDCl₃, ppm): -10.5.

[0173] [化17]



[0174] 錯体の形成

錯体の形成充分に窒素置換した30 mL フラスコに、100 μmol のパラジウムビスジベンジリデンアセトンとリンスルホン酸配位子 (I) をそれぞれ秤量し、脱水トルエン (10 mL) を加えた後、これを超音波振動機にて10分間処理することで、触媒スラリーを調製した。

[0175] エチレンと1, 2-エポキシ-9-デセンの共重合

内容積2.4リットルの攪拌翼付きオートクレーブを精製窒素で置換したのち、乾燥トルエン (1.0リットル) と、1, 2-エポキシ-9-デセンを36 mL (0.2 mol) 仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを100°Cに昇温し、窒素を0.3 MPaまで供給した後、エチレン分圧が1 MPaになるよう圧力が1.3 MPaまでエチレンを供給した。圧力調整終了後、遷移金属錯体 (I-Pd錯体) 150 μmol を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を100°Cに保ち、圧力が保持されるように連続的にエチレンを供給し、120分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させ

た後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下60℃で恒量になるまで乾燥を行なった。

重合の条件及び重合結果を表1に、物性測定の結果を表2に記載した。なお、表2中の「ND」は未測定を意味する（以降の記載において同様とする）。表1において重合活性は、重合に用いた錯体1molあたりの共重合体収量（g）を表す。なお、重合活性は、配位子とパラジウムビスジベンジリデンアセトンが1対1で反応してパラジウム錯体を形成しているとして計算した。

[0176] [実施例1-2]

エチレンと4-ビニル-1,2-エポキシシクロヘキサンとの共重合

極性基含有モノマーとして4-ビニル-1,2-エポキシシクロヘキサン20.9ml(0.2mol)を用い、遷移金属錯体量を50μmol、重合圧力を2.3MPa、重合温度を100℃、重合時間を240分とした以外は、実施例1-1同様に行なった。重合の条件及び重合結果を表1に、物性測定の結果を表2に記載した。

[0177] [実施例1-3]

エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4-HBAGE)との共重合

極性基含有モノマーとして4-HBAGE54ml(0.3mol)を用い、遷移金属錯体量を50μmol、重合温度を90℃、重合時間を70分とした以外は、実施例1-1同様に行なった。重合の条件及び重合結果を表1に、物性測定の結果を表2に記載した。

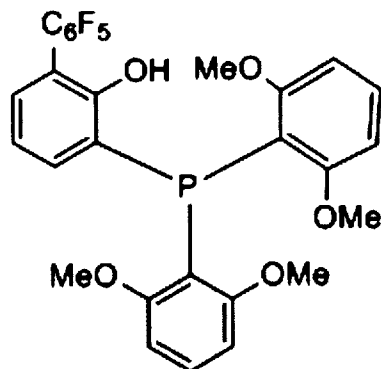
[0178] [実施例1-4]

SHOP系配位子：B-27DMの合成

国際公開第2010/050256号記載（合成例4）の方法に従い、下記の配位子B-27DMを得た。

[0179]

[化18]



B-27DM

[0180] 錯体の形成

十分に窒素置換した50mlのナス型フラスコに、下記B-27DMを112mg (200 μ mol) 秤り取った。次に、ビス-1, 5-シクロオクタジエンニッケル(0) (以下Ni(COD)₂と称する)を50mlナス型フラスコに56mg (200 μ mol) 秤り取り、20mlの乾燥トルエンに溶解させ10mmol/lのNi(COD)₂トルエン溶液を調製した。ここで得られたNi(COD)₂トルエン溶液全量(20ml)を、B-27DMの入ったナス型フラスコに加え、40℃の湯浴で30分攪拌することで、B-27DMとNi(COD)₂の反応生成物の10mmol/l溶液を20ml得た。

[0181] エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4-HBAGE)との共重合

内容積2.4リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを1000mlと、トリn-オクチルアルミニウム(TNOA)を36.6mg (0.1mmol)及び4-HBAGEを2.7ml (15mmol)仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを100℃に昇温し、窒素を0.3MPaまで供給した後、エチレン分圧が2.5MPaになるよう圧力が2.8MPaまでエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製したB-27DM-Ni錯体溶液を2.4ml (24 μ mol)を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を100℃に保ち、圧力が保持されるよう

に連続的にエチレンを供給した。80分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60℃で恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を28g回収した。重合の条件及び重合結果を表1に、物性測定の結果を表2に記載した。表1において重合活性は、重合に用いた錯体1molあたりの共重合体収量(g)を表す。なお、重合活性は、B-27DMとNi(COD)₂が1対1で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。また、共重合に用いた4-HBAGEは、モレキュラーシーブ3Aにより脱水したものを使用した。

[0182] [実施例1-5~1-12]

実施例1-4に記載の方法のうち、配位子量、極性基含有モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、実施例1-5~1-12の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表1に、物性測定の結果を表2に記載した。

[0183] [実施例1-13~1-15]

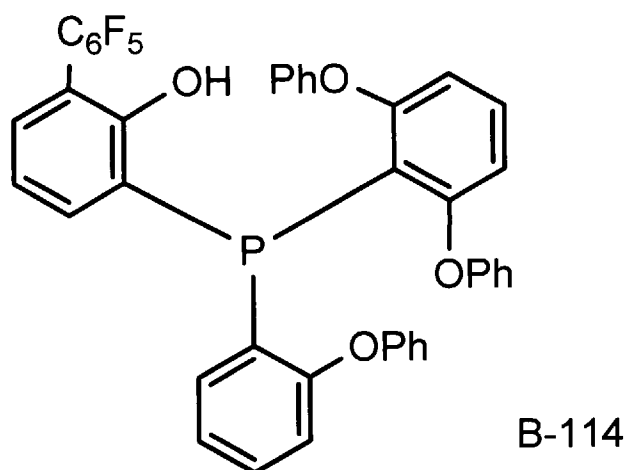
実施例1-4記載の方法を基本とし、重合開始後にエチレンの補給を行わないで重合を行った。その際、配位子量、極性基含有モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、実施例1-13~1-15の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表1に、物性測定の結果を表2に記載した。この重合方法においてはエチレンの補給を行わない為、重合終了時のエチレン分圧が、重合開始時と比較して低下する。表1中のエチレン分圧が、「2.5→1.5」のような表記になっているのは、重合開始時のエチレン分圧が2.5MPa、重合終了時のエチレン分圧が1.5MPaであったことを表している（以降の記載についても同様とする）。

[0184] [実施例1-16]

SHOP系配位子：2-（2，6-ジフェノキシフェニル）（2-フェノキシフェニル）ホスファニル-6-（ペンタフルオロフェニル）フェノール（B-114）の合成

日本国特開2013-043871号公報記載（合成例4）の方法に従い、下記の配位子B-114を得た。

[0185] [化19]



[0186] 錯体の形成

十分に窒素置換した50mlのナス型フラスコに、上記2-（2，6-ジフェノキシフェニル）（2-フェノキシフェニル）ホスファニル-6-（ペンタフルオロフェニル）フェノール（B-114）を145mg（200 μ mol）秤り取った。次に、ビス-1，5-シクロオクタジエンニッケル（0）（以下Ni（COD）₂と称する）を50mlナス型フラスコに56mg（200 μ mol）秤り取り、20mlの乾燥トルエンに溶解させ10mmol/lのNi（COD）₂トルエン溶液を調製した。ここで得られたNi（COD）₂トルエン溶液全量（20ml）を、B-114の入ったナス型フラスコに加え、40℃の湯浴で30分攪拌することで、B-114とNi（COD）₂の反応生成物の10mmol/l溶液を20ml得た。

[0187] エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（4-HBAGE）との共重合

内容積2.4リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを1

000 ml と、トリ n-オクチルアルミニウム (TNOA) を 36.6 mg (0.10 mmol) 及び 4-HBAGE を 1.8 ml (10 mmol) 仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを 90°C に昇温し、窒素を 0.3 MPa まで供給した後、エチレン分圧が 2.5 MPa になるよう圧力が 2.8 MPa までエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製した B-114-Ni 錯体溶液を 2.0 ml (20 μmol) を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を 90°C に保った。46 分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1 リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60°C で恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を 32 g 回収した。

重合の条件及び重合結果を表 1 に、物性測定の結果を表 2 に記載した。表 1 において重合活性は、重合に用いた錯体 1 mol あたりの共重合体収量 (g) を表す。この重合方法においてはエチレンの補給を行わない為、重合終了時のエチレン分圧が、重合開始時と比較して低下する。

なお、重合活性は、B-114 と Ni (COD) 2 が 1 対 1 で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。

また、共重合に用いた 4-HBAGE は、モレキュラーシーブ 3A により脱水したものを使用した。

[0188] [比較例 1-1]

エチレン単独重合

極性基含有コモノマーおよびトリ n-オクチルアルミニウム (TNOA) を使用せず、遷移金属錯体量を 0.2 μmol、重合圧力を 3.0 MPa、重合温度を 100°C、重合時間を 30 分とした以外は、実施例 1-4 と同様に行なった。重合の条件及び重合結果を表 1 に、物性測定の結果を表 2 に記載した。

[0189] [比較例 1-2]

エチレンとグルシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体（住友化学（株）製 銘柄：ボンドファーストE）である。物性測定の結果を表2に記載した。

[0190] 〔比較例1-3〕

エチレンとグルシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体（住友化学（株）製 銘柄：ボンドファースト2C）である。物性測定の結果を表2に記載した。

[0191]

[表1]

RUN	配位子種	配位子量 μ mol	TNOA mmol	極性基含有モノマー種	極性基含有モノマー量		重合条件			収量 g	軸媒効率 g/mol
					mmol	ml	エチレン分圧 MPa	温度 ℃	時間 分		
実施例1-1	I	150	-	1,2-epoxy-9-decene	200	25	1.0	100	120	72	4.8E+05
実施例1-2	I	50	-	1,2-epoxy-4-vinylcyclohexane	200	21	2.0	100	240	85	1.7E+06
実施例1-3	I	50	-	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	300	54	1.0	90	70	58	1.2E+06
実施例1-4	B27DM	24	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	100	80	28	1.2E+06
実施例1-5	B27DM	30	0.15	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	105	60	38	1.3E+06
実施例1-6	B27DM	30	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	110	61	45	1.5E+06
実施例1-7	B27DM	20	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	90	50	41	2.0E+06
実施例1-8	B27DM	100	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.5	90	120	10	9.8E+04
実施例1-9	B27DM	380	0.4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	120	60	1.6E+05
実施例1-10	B27DM	100	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	80	34	3.4E+05
実施例1-11	B27DM	100	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	251	35	3.5E+05
実施例1-12	B27DM	100	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	304	49	4.9E+05
実施例1-13	B27DM	30	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	5	0.91	2.5→1.5	105	50	33	1.1E+06
実施例1-14	B27DM	3	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.5	0.091	2.5→1.5	105	33	37	1.2E+07
実施例1-15	B27DM	300	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.05	9.1	2.5→1.3	110	210	43.7	1.5E+05
実施例1-16	B114	20	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.01	1.82	2.5→1.5	90	46	32.3	1.6E+06
比較例1-1	B27DM	0.2	-	-	-	-	3.0	100	30	5	2.6E+07

表1

[0192] [表2]

実施例	極性基含有モノマー種	重量平均 分子量 Mw*10 ⁻⁴	分子量分布 パラメーター Mw/Mn	融点 ℃	δ (G*=0.1MPa)	接着強度				極性基構 造単位量 mol%	耐薬品 性	残留アルミニウム量		
						ポリアミド	EVOH	ポリエステル	フッ素樹 脂			アルキルアル ミニウム重合 添加量より算 出	μ gAl/gPE	蛍光X線分析 により測定 μ gAl/gPE
実施例1-1	1,2-epoxy-9-decene	4.9	2.82	122.8	ND	剥離不可	ND	ND	ND	0.71	○	0.0	ND	
実施例1-2	1,2-epoxy-4-vinylcyclohexane	10.0	2.04	130.9	63.3	650	ND	ND	ND	0.08	○	0.0	ND	
実施例1-3	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	8.0	2.68	122.2	ND	剥離不可	ND	ND	ND	0.78	○	0.0	ND	
実施例1-4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	7.5	2.17	121.1	ND	剥離不可	ND	ND	ND	0.95	○	97.8	ND	
実施例1-5	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	7.0	2.09	122.3	ND	剥離不可	ND	ND	ND	0.82	○	106.8	ND	
実施例1-6	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	6.0	2.35	122.8	48.1	剥離不可	ND	ND	ND	0.78	○	60.2	ND	
実施例1-7	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	13.1	2.35	122.4	ND	剥離不可	ND	ND	ND	1.04	○	66.0	ND	
実施例1-8	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	7.6	2.40	105.1	47.4	3500	ND	ND	ND	3.66	○	550.6	ND	
実施例1-9	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	11.2	2.46	119.2	48.7	950	ND	ND	ND	2.22	○	180.2	171.0	
実施例1-10	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	9.1	2.46	110.0	48.2	4030	ND	ND	ND	3.20	○	158.2	ND	
実施例1-11	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	7.3	2.49	104.6	49.6	4800	780	1080	2530	3.80	○	152.9	ND	
実施例1-12	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	9.2	2.24	112.4	49.2	2850	400	550	1700	2.46	○	110.5	ND	
実施例1-13	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	6.6	2.01	125.4	62.5	剥離不可	ND	ND	ND	0.33	○	164.5	ND	
実施例1-14	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	6.8	1.97	130.8	ND	850	ND	ND	ND	0.03	○	72.1	ND	
実施例1-15	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	3.02	2.18	114.3	ND	22	ND	ND	ND	3.04	○	61.7	ND	
実施例1-16	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	2.8	2.35	127.8	ND	65	ND	ND	ND	0.24	○	83.5	ND	
比較例1-1	-	10.1	2.04	131.3	ND	0	ND	ND	ND	0.00	○	0.0	ND	
比較例1-2	glycidyl methacrylate	10.6	5.17	99.2	37.3	4000	ND	ND	ND	2.99	×	0.0	ND	
比較例1-3	glycidyl methacrylate	12.0	5.92	105.6	36.2	3800	ND	ND	ND	1.43	×	0.0	ND	

表2

[0193] [実施例と比較例の結果の考察]

実施例 1-1 ~ 実施例 1-16 は、極性基構造単位量が全て 0.001 mol% 以上であり、ポリアミドと実用上十分な接着性を有している。更に、実施例 1-1 ~ 実施例 1-14 は、重量平均分子量 (Mw) が 33,000 以上であり、ポリアミドと優れた接着性を示している。それと比較して、比較例 1 は極性基を含んでおらず、ポリアミドと全く接着しない。このことから、極性基含有オレフィン共重合体中に含まれる極性基構造単位量が 0.001 mol% 以上であれば、極性の高い基材と十分な接着性を有する事を示した。

実施例 1-1 ~ 実施例 1-3 と、実施例 1-4 ~ 実施例 1-15、実施例 1-16 は異なる製造方法で製造された極性基含有オレフィン共重合体である。いずれの製造方法で製造した極性基含有オレフィン共重合体であっても、それぞれ十分な接着性を示している。この事実は、極性の高い素材と十分な接着性能を有する極性基含有オレフィン共重合体を製造するにあたり、特定の遷移金属触媒の存在下で重合する製造であれば特に制限されることは無く、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体の製造方法は限定されないことを示した。

実施例 1-11、および実施例 1-12 はポリアミド樹脂にとどまらず、EVOH、ポリエステル、フッ素樹脂とも実用上十分な接着性を有している。この事実は、本発明の極性基含有オレフィン共重合体は、特定の極性の高い素材とのみ接着性を有しているのではなく、各種極性の高い素材とも十分な接着性を有することを明らかにした。

実施例 1-1 ~ 実施例 1-16 は、高い接着性を有しながら、十分な耐薬品性をも示している。それに対し比較例 1-2 および比較例 1-3 は、接着性能こそ十分であるが耐薬品性が不十分である。この原因は分子構造の違いによるものと推察している。実施例 1-1 ~ 実施例 1-16 は遷移金属触媒の存在下で製造されている為、その分子構造は直鎖状である。しかしながら、比較例 1-2 および比較例 1-3 は高圧法プロセスで製造されていること

が知られており、その分子構造は過多の短鎖分岐、および長鎖分岐を有した構造であると考えられる。この構造の違いが、薬品による非晶部分の膨潤性に違いを与え、耐薬品性にも差が表れたと考えられる。この結果により、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体が、極性の高い基材と高い接着性を有しつつ、耐薬品性にも秀でた極性基含有オレフィン共重合体であることを示した。

以上の各実施例の良好な結果、及び各比較例との対照により、本発明の構成（発明特定事項）の有意性と合理性及び従来技術に対する卓越性が明確にされている。

[0194] 〔実験例2〕多元系極性基含有オレフィン共重合体（B）の評価

（1）極性基含有構造単位量

極性基含有構造単位量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて求めた。具体的な方法は、実験例1および前述の方法によって実施した。

[0195] （2）重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布パラメーター（ M_w/M_n ）

重量平均分子量（ M_w ）はゲルパーミエー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（ M_w/M_n ）は、ゲルパーミエー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（ M_n ）を求め、 M_w と M_n の比、 M_w/M_n によって算出した。具体的な方法は、実験例1および前述の方法によって実施した。

[0196] （3）融点

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。実験例1と同様の工程を経る事により測定した。

[0197] （4）接着強度

接着強度は、測定サンプルのプレス板と各種基材フィルムをそれぞれ調製し、その2種を重ね合わせて熱プレスすることによって積層体を作製し、剥離試験を行うことによって測定した。実験例1と同様の工程を経る事により測定した。

[0198] （5）引張衝撃強さ

〔1〕引張衝撃強さ試験サンプルの作成方法

各実施例および各比較例の樹脂組成物ペレットを、厚さ1mmの加熱プレス用モールドに入れ、表面温度230℃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樹脂を溶融すると共に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、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 D1822 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。

[0199] 〔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。

[0200] (6) 動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1$ MPa) 測定

動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1$ MPa) 測定は、実験例1と同様の工程を経る事により測定した。

[0201] (7) アルミニウム (Al) 量

多元系極性基含有オレフィン共重合体に含まれるアルミニウム (Al) 量は、実験例1と同様の工程を経る事により測定した。

[0202] 〔実施例2-1〕

SHOP系配位子 (B-27DM) の合成

実施例1-4と同様の方法で、SHOP系配位子 (B-27DM) を合成した。

[0203] 錯体の形成

実施例1-4と同様の方法で、B-27DMとNi (COD) 2の反応生成物を得た。

[0204] (エチレン／4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (4-HBAGE) ／アクリル酸-n-ブチル三元共重合)

内容積2.4リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを1000mlと、トリn-オクチルアルミニウム (TNOA) を36.6mg (0.1mmol)、及び4-HBAGEを3.6ml (20mmol) とアクリル酸-n-ブチル7.1ml (50mmol) を仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを80℃に昇温し、窒素を0.4MPaまで供給した後、エチレン分圧が2.4MPaになるよう圧力が2.8MPaまでエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製したB-27DM-Ni錯体溶液を10ml (100μmol) を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を80℃に保ち、圧力が保持されるように連続的にエチレンを供給した。180分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60℃で恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を19.4g回収した。重合の条件及び重合結果を表3に、物性測定の結果を表4に記載した。重合活性は、B-27DMとNi(COD)₂が1対1で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。

また、共重合に用いた4-HBAGEは、モレキュラーシーブ3Aにより脱水したものを使用した。

[0205] [実施例2-2、比較例2-1、比較例2-2]

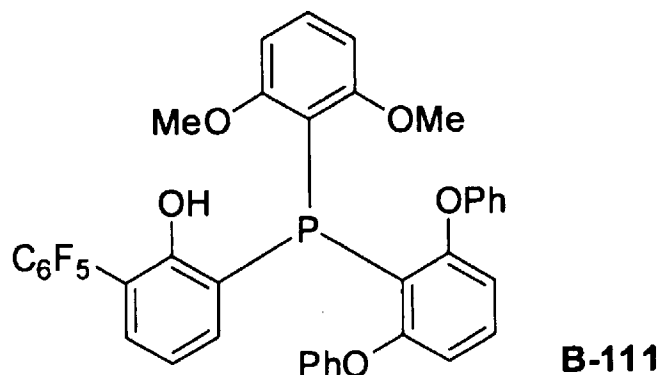
実施例2-1に記載の方法のうち、配位子量、コモノマー種、モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、実施例2-2、比較例2-1、比較例2-2の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表3に、物性測定の結果を表4に記載した。

[0206] [実施例2-3]

SHOP系配位子 (B-111) の合成

日本国特開2013-043871号公報記載 (合成例1) の方法に従い、下記の配位子B-111を得た。

[0207] [化20]



[0208] 錯体の形成

十分に窒素置換した50mlのナス型フラスコに、下記B-111を137mg (200 μ mol) 秤り取った。次に、ビス-1, 5-シクロオクタジエンニッケル(0) (以下Ni(COD)₂と称する) を50mlナス型フラスコに56mg (200 μ mol) 秤り取り、20mlの乾燥トルエンに溶解させ10mmol/lのNi(COD)₂トルエン溶液を調製した。ここで得られたNi(COD)₂トルエン溶液全量(20ml)を、B-27DMの入ったナス型フラスコに加え、40 $^{\circ}$ Cの湯浴で30分攪拌することで、B-111とNi(COD)₂の反応生成物の10mmol/l溶液を20ml得た。

[0209] (エチレン/4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4-HBAGE)/アクリル酸-n-ブチル三元共重合)

内容積2.4リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを1000mlと、トリ-n-オクチルアルミニウム(TNOA)を54.9mg (0.15mmol)、及び4-HBAGEを3.96ml (22mmol)とアクリル酸-n-ブチル19.9ml (140mmol)を仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを70 $^{\circ}$ Cに昇温し、窒素を0.4MPaまで供

給した後、エチレン分圧が2.4 MPaになるよう圧力が2.8 MPaまでエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製したB-111-Ni錯体溶液を18 ml (180 μmol)を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を70°Cに保ち、圧力が保持されるように連続的にエチレンを供給した。120分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60°Cで恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を21.0 g回収した。重合の条件及び重合結果を表3に、物性測定の結果を表4に記載した。重合活性は、B-111とNi(COD)₂が1対1で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。

また、共重合に用いた4-HBAGEは、モレキュラーシーブ3Aにより脱水したものを使用した。

[0210] [実施例2-4]

実施例2-3に記載の方法のうち、配位子量、コモノマー種、モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、実施例2-4の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表3に、物性測定の結果を表4に記載した。

[0211] [比較例2-3]

エチレンとプロピレン、ヘキセンの共重合体であって、メタロセン系触媒によって製造されたオレフィン共重合体(日本ポリエチレン(株)製 銘柄:カーネルKF370)である。物性測定の結果を表4に記載した。

[0212] [比較例2-4]

エチレンとグリシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体(住友化学(株)製 銘柄:ボンドファーストE)である。物性測定の結果を表4に記載した。

[0213] [比較例2-5]

エチレンとグリシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体（住友化学（株）製 銘柄：ボンドファースト2C）である。物性測定の結果を表4に記載した。

[0214]

[表3]

RUN	配位子種	配位子量 μmol	TNOA mmol	モノマー Z1		モノマー Z2		重合条件			活性 g/mol MPa h	
				mol/l	mol/l	mol/l	MPa	温度 ℃	時間 分	収量 g		
実施例2-1	B27DM	100	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.020	n-butyl acrylate	0.050	2.4	80	180	19.4	2.7E+04
実施例2-2	B27DM	100	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.020	n-butyl acrylate	0.050	2.4	80	90	11.5	3.2E+04
実施例2-3	B111	180	0.15	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.022	n-butyl acrylate	0.140	2.4	70	120	21.0	2.4E+04
実施例2-4	B111	30	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.006	n-butyl acrylate	0.004	2.5	80	134	23.5	1.4E+05
比較例2-1	B27DM	360	0.4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.050	-	-	2.0	95	110	58.2	4.4E+04
比較例2-2	B27DM	200	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	0.050	-	-	2.0	90	152	39.8	3.9E+04

表3

[表4]

実施例	コモノマー Z1	コモノマー Z2	重量平均 分子量	分子量分布 パラメーター	極性基構造 単位量 [%]	融点 °C	128- 6.0 [Z1]	δ (G*=0.1M Pa)	残留アルミニウム量		引張衝撃 強度	接着強度	
									アルキルアルミニウム重合添加量より算出 $\mu\text{gAl/g}$	蛍光線分析により測定 $\mu\text{gAl/g}$		アッ素樹脂	ポリアミド
実施例2-1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	butyl acrylate	Mw*10 ⁻⁴ 5.6	Mw/Mn 2.33	mol% 1.80	°C 101.3	°C 117.2	° ND	$\mu\text{gAl/g}$ 139	$\mu\text{gAl/g}$ ND	kJ/m ² 950	gf/10mm 2292	gf/10mm ND
実施例2-2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	butyl acrylate	5.5	2.63	1.83	98.6	117.0	ND	235	ND	1010	2700	ND
実施例2-3	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	butyl acrylate	5.3	1.96	1.46	94.8	119.2	ND	193	184	1106	2575	ND
実施例2-4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	butyl acrylate	14.5	2.10	0.21	125.7	126.7	56.7	230	ND	1551	ND	2010
比較例2-1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	-	11.2	2.46	2.22	119.2	114.7	48.7	185	171	1210	265	1125
比較例2-2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	-	8.3	2.45	3.23	112.4	108.6	50.0	136	ND	1068	350	950
比較例2-3	-	propylene, 1-hexane	8.4	2.10	0.00	97.0	-	63.2	0	ND	2228	0	0
比較例2-4	glycidyl methacrylate	-	10.6	5.17	2.99	99.2	-	37.3	0	ND	465	2000	3850
比較例2-5	glycidyl methacrylate	-	12.0	5.92	1.46	105.6	-	36.2	0	ND	240	420	550

表4

[0216] [実施例と比較例の結果の考察]

実施例 2-1 ~ 実施例 2-4 は多元系極性基含有オレフィン共重合体であり、十分な接着性を示しているが、極性基を含有しないオレフィン共重合体の比較例 2-3 は全く接着性を示さないことを明らかにした。このことは、接着性を発現するためには極性基を含有することが必須であることを示している。

実施例 2-1 ~ 実施例 2-4 の多元系極性基含有オレフィン共重合体は、同様の極性基を有する比較例 2-1 ~ 実施例 2-2 の二元系極性基含有オレフィン共重合体に比べて、接着性が飛躍的に向上していることを明らかにした。このことは、任意の第 3 コモノマーにより共重合体を柔軟にすることで、極性基や第 3 コモノマーの種類によらず接着性を向上させられることを示している。

実施例 2-1 ~ 実施例 2-4 は、高い接着性を有しながら、十分な耐衝撃性をも示している。それに対し比較例 2-4 ~ 比較例 2-5 は、接着性能こそ充分であるが耐衝撃性が不十分である。この原因は分子構造の違いによるものと推察している。実施例 2-1 ~ 実施例 2-4 は遷移金属触媒の存在下で製造されている為、その分子構造は直鎖状である。しかしながら、比較例 2-4 ~ 比較例 2-5 は高圧法プロセスで製造されていることが知られており、その分子構造は過多の短鎖分岐、および長鎖分岐を有した構造であると考えられる。そのため、結果として耐衝撃性が低下すると考えられる。

以上の結果より、多元系極性基含有オレフィン共重合体であり、接着性と耐衝撃性をバランスよく向上させることが可能な本発明による共重合体の有用性を示した。

[0217] [実験例 3] オレフィン系樹脂組成物 (D) の評価

(1) 極性基含有オレフィン共重合体 (A') 中の極性基含有構造単位量

極性基含有構造単位量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて求めた。具体的な方法は、実験例 1 および前述の方法によって実施した。

[0218] (2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布パラメーター (M_w/M_n)

重量平均分子量 (M_w) はゲルパーミエー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 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエー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 (M_n) を求め、 M_w と M_n の比、 M_w/M_n によって算出した。具体的な方法は、実験例 1 および前述の方法によって実施した。

[0219] (3) 融点

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。実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0220] (4) 接着強度

接着強度は、測定サンプルのプレス板と各種基材フィルムをそれぞれ調製し、その 2 種を重ね合わせて熱プレスすることによって積層体を作製し、剥離試験を行うことによって測定した。実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0221] (5) 動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$) 測定

動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$) 測定は、実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0222] (6) アルミニウム (Al) 量

極性基含有オレフィン共重合体 (A') に含まれるアルミニウム (Al) 量は、実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0223] (7) メルトフローレート (MFR)

MFR は、JIS K7120 (1999 年) に準拠し、温度 190°C において荷重 2.16 kg の条件で測定した。詳しくは前述している。

[0224] (8) 密度

密度は、JIS K7112-A 法 (1999 年) に準拠し測定した。詳しくは前述している。

[0225] [製造例 3-1] 極性基含有オレフィン共重合体 ($A' - 3 - 1$) の製造
SHOP 系配位子 (B-27DM) の合成

実施例 1-4 と同様の方法で、SHOP 系配位子 (B-27DM) を合成

した。

[0226] 錯体の形成

実施例 1-4 と同様の方法で、B-27DM と Ni (COD) 2 の反応生成物を得た。

[0227] エチレンと 4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (4-HBAGE) との共重合

内容積 2.4 リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを 1000 ml と、トリ n-オクチルアルミニウム (TNOA) を 54.9 mg (0.15 mmol) 及び 4-HBAGE を 2.7 ml (15 mmol) 仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを 105°C に昇温し、窒素を 0.3 MPa まで供給した後、エチレン分圧が 2.5 MPa になるよう圧力が 2.8 MPa までエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製した B-27DM-Ni 錯体溶液を 3.0 ml (30 μmol) を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を 105°C に保ち、圧力が保持されるように連続的にエチレンを供給した。60 分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1 リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60°C で恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を 38 g 回収した。重合の条件及び重合結果を表 5 に、物性測定の結果を表 6 に記載した。表 5 において重合活性は、重合に用いた錯体 1 mol あたりの共重合体収量 (g) を表す。なお、重合活性は、B-27DM と Ni (COD) 2 が 1 対 1 で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。

また、共重合に用いた 4-HBAGE は、モレキュラーシーブ 3A により脱水したものを使用した。

[0228] [製造例 3-2 ~ 3-4] 極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-2、A'-3-3、A'-3-4) の製造

製造例 3-1 に記載の方法のうち、配位子量、極性基含有モノマー濃度、

重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、製造例 3-2~製造例 3-4 の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表 5 に、物性測定の結果を表 6 に記載した。

[0229] 〔製造例 3-5〕極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-5) の製造
製造例 3-1 に記載の方法を基本とし、重合開始後にエチレンの補給を行わないで重合を行った。その際、配位子量、極性基含有モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、製造例 3-5 の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表 5 に、物性測定の結果を表 6 に記載した。この重合方法においてはエチレンの補給を行わない為、重合終了時のエチレン分圧が、重合開始時と比較して低下する。

[0230] 〔製造例 3-6〕極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-6) の製造
SHOP系配位子：2-(2,6-ジフェノキシフェニル)(2-フェノキシフェニル)ホスファニル-6-(ペンタフルオロフェニル)フェノール (B-114) の合成
実施例 1-16 と同様の方法により、2-(2,6-ジフェノキシフェニル)(2-フェノキシフェニル)ホスファニル-6-(ペンタフルオロフェニル)フェノール (B-114) を得た。

[0231] 錯体の形成

実施例 1-16 と同様の方法により、2-(2,6-ジフェノキシフェニル)(2-フェノキシフェニル)ホスファニル-6-(ペンタフルオロフェニル)フェノール (B-114) とビス-1,5-シクロオクタジエンニッケル(0) (Ni(COD)₂) との錯体溶液を得た。

[0232] エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (4-HBAGE) との共重合

実施例 1-16 と同様の方法により、エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (4-HBAGE) との共重合体を得た。

重合の条件及び重合結果を表 5 に、物性測定の結果を表 6 に記載した。

[0233] 〔製造例 3-7〕 極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-7) の製造
Drent 系配位子：(2-イソプロピルフェニル) (2'-メトキシフェニル) (2''-スルホニルフェニル) ホスフィン (1) の合成
実施例 1-1 と同様の方法により、Drent 系配位子：(2-イソプロピルフェニル) (2'-メトキシフェニル) (2''-スルホニルフェニル) ホスフィン (1) を得た。

[0234] 錯体の形成

十分に窒素置換した 30 mL フラスコに、100 μmol のパラジウムビスジベンジリデンアセトンとリンスルホン酸配位子 (1) をそれぞれ秤量し、脱水トルエン (10 mL) を加えた後、これを超音波振動機にて 10 分間処理することで、触媒スラリーを調製した。

[0235] エチレンと 1, 2-エポキシ-9-デセンとの共重合

実施例 1-1 と同様の方法により、エチレンと 1, 2-エポキシ-9-デセンとの共重合体を得た。

重合の条件及び重合結果を表 5 に、物性測定の結果を表 6 に記載した。

[0236] 〔製造例 3-8〕 極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-8) の製造
エチレンと 4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (4-HBAGE) との共重合

製造例 3-7 に記載の方法のうち、極性基含有モノマーとして 4-HBAGE 54 mL (0.3 mol) を用い、遷移金属錯体量を 50 μmol 、重合温度を 90°C、重合時間を 70 分とした以外は、製造例 3-7 同様に行なった。重合の条件及び重合結果を表 5 に、物性測定の結果を表 6 に記載した。

[0237] 極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9)

エチレンとグルシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体 (住友化学 (株) 製 銘柄：ボンドファースト E) である。極性基含有オレフィン共重合体の物性を表 6 に示す。

[0238] [表5]

表5

RUN	配位子種	配位子量 μmol	TNOA mmol	極性基含有モノマー種	極性基含有モノマー量		重合条件			収量 g	触媒効率 g/mol
					mmol	ml	エチレン分圧 MPa	温度 °C	時間 分		
製造例3-1	B27DM	30	0.15	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	105	60	38	1.3E+06
製造例3-2	B27DM	380	0.4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	120	60	1.6E+05
製造例3-3	B27DM	200	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.0	90	152	40	2.0E+05
製造例3-4	B27DM	120	0.2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	120	38	3.2E+05
製造例3-5	B27DM	3	0.1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	5	0.91	2.5→1.5	105	33	37	1.2E+07
製造例3-6	B114	20	0.10	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	10	1.8	2.5→1.5	90	46	32	1.6E+06
製造例3-7	I	150	-	1,2-epoxy-9-decene	200	25	1.0	100	120	72	4.8E+05
製造例3-8	I	50	-	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	300	54	1.0	90	70	58	1.2E+06

[0239]

[表6]

RUN	名称	極性基含有モノマー種	重量平均 分子量	分子量分布 パラメー ター	融点 ℃	δ ($G^*=0.1MP$)	極性基構造 単位量	残留アルミニウム量	
								アルキルアルミニウム 重合添加量より算出	蛍光X線分 析により測 定
			$Mw \times 10^{-4}$	Mw/Mn		°	mol%	$\mu g_{Al}/g_{PE}$	$\mu g_{Al}/g_{PE}$
製造例3-1	A'-3-1	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	7.0	2.20	122.3	ND	0.82	106.8	ND
製造例3-2	A'-3-2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	11.2	2.28	119.2	48.7	2.22	180.2	171
製造例3-3	A'-3-3	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	8.2	2.46	112.4	50.0	3.23	135.6	ND
製造例3-4	A'-3-4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	8.8	2.45	114.9	ND	2.68	142.0	ND
製造例3-5	A'-3-5	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	6.83	2.41	130.8	ND	0.03	72.1	ND
製造例3-6	A'-3-6	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	2.81	2.35	127.8	ND	0.24	83.5	ND
製造例3-7	A'-3-7	1,2-epoxy-9-decene	8	2.68	122.2	ND	0.78	0.0	ND
製造例3-8	A'-3-8	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	4.9	2.80	122.8	ND	0.71	0.0	ND
-	A'-3-9	glycidyl methacrylate	10.6	5.17	99.2	37.3	2.99	0.0	ND

表6

[0240] [実施例3-1]

極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-1) 0.05 g と線状低密度ポリエチレン (日本ポリエチレン社製、商品名: F30FG、表中では「L

LDPE」と表記する) 9.95gとをドライブレンドし、小型二軸混練機(DSM Explore社製 型式:MC15)に投入し、5分間熔融混練した。その際のバレル温度は180℃、スクリー回転数は100rpmとした。5分経過後、樹脂吐出口から棒状の樹脂組成物を押し出し、ステンレス製トレーの上に載せ、室温で冷却して固化させた。冷却した樹脂組成物をペレット状に裁断して、樹脂組成物のペレットを製造した。得られた樹脂組成物のペレットを上記の接着強度測定に供し、接着強度を測定した。接着強度測定結果を表7に示す。

[0241] [実施例3-2~3-32]

実施例3-1に記載の方法のうち、極性基含有オレフィン共重合体の種類、極性基含有オレフィン共重合体と線状低密度ポリエチレンの配合比率をそれぞれ変更して製造することにより実施例3-2~3-32の樹脂組成物を製造した。原料樹脂の配合比率、及び接着強度測定結果を表7、表8に示す。

[0242] [実施例3-33]

極性基含有オレフィン共重合体(A'-3-7)3.0gと線状低密度ポリエチレン(日本ポリエチレン社製、商品名:F30FG)7.0gとをドライブレンドし、小型二軸混練機(DSM Explore社製 型式:MC15)に投入し、5分間熔融混練した。その際のバレル温度は180℃、スクリー回転数は100rpmとした。5分経過後、樹脂吐出口から棒状の樹脂組成物を押し出し、ステンレス製トレーの上に載せ、室温で冷却して固化させた。冷却した樹脂組成物をペレット状に裁断して、樹脂組成物のペレットを製造した。得られた樹脂組成物のペレットを上記の接着強度測定に供し、接着強度を測定した。接着強度測定結果を表10に示す。

[0243] [実施例3-34]

極性基含有オレフィン共重合体(A'-3-8)3.0gと線状低密度ポリエチレン(日本ポリエチレン社製、商品名:F30FG)7.0gとをドライブレンドし、小型二軸混練機(DSM Explore社製 型式:MC

15) に投入し、5分間熔融混練した。その際のバレル温度は180℃、スクリー回転数は100rpmとした。5分経過後、樹脂吐出口から棒状の樹脂組成物を押し出し、ステンレス製トレーの上に載せ、室温で冷却して固化させた。冷却した樹脂組成物をペレット状に裁断して、樹脂組成物のペレットを製造した。得られた樹脂組成物のペレットを上記の接着強度測定に供し、接着強度を測定した。接着強度測定結果を表10に示す。

[0244] [実施例3-35～実施例3-39]

実施例3-34の線状低密度ポリエチレンを表9に示したオレフィン系樹脂に変更した以外は実施例3-34と同様の方法で実施例3-35～3-39の樹脂組成物を製造し、接着強度を測定した。各オレフィン系樹脂のメーカー、商品名、グレード、重合に供されたモノマー種、樹脂物性を表9に、接着強度測定結果を表10に示す。表9中の「LLDPE」は線状低密度ポリエチレンをそれぞれ表す。

[0245] [比較例3-1～比較例3-10]

実施例3-1に記載の方法のうち、極性基含有オレフィン共重合体の種類を極性基含有オレフィン共重合体(A'-3-9)とし、極性基含有オレフィン共重合体の種類、極性基含有オレフィン共重合体と線状低密度ポリエチレンの配合比率をそれぞれ変更して製造することにより比較例3-1～比較例3-10の樹脂組成物を製造した。原料樹脂の配合比率、及び接着強度測定結果を表11に示す。

[0246] [比較例3-11]

線状低密度ポリエチレン(日本ポリエチレン社製、商品名:ノバテック(F30FG)、表中では「LLDPE」と表記する)10gを、小型二軸混練機(DSM Explore社製 型式:MC15)に投入し、5分間熔融混練した。その際のバレル温度は180℃、スクリー回転数は100rpmとした。5分経過後、樹脂吐出口から棒状の樹脂組成物を押し出し、ステンレス製トレーの上に載せ、室温で冷却して固化させた。冷却した樹脂組成物をペレット状に裁断して、樹脂組成物のペレットを製造した。得られた樹脂

組成物のペレットを上記の接着強度測定に供し、接着強度を測定した。接着強度測定結果を表 1 1 に示す。

[0247]

[表7]

表7

	樹脂組成物中の 各樹脂の配合比率 (wt%)			樹脂組成物中の 各樹脂の配合比率 (重量部)			樹脂組成物中の 各樹脂の配合比率 (仕込み量(g))			接着強度 (gf/10mm)
	A'-3-1	A'-3-2	LLDPE	A'-3-1	A'-3-2	LLDPE	A'-3-1	A'-3-2	LLDPE	
実施例3-1	0.5		99.5	100		1990	0.05		9.95	2625
実施例3-2	1		99	100		9900	0.1		9.9	4150
実施例3-3	5		95	100		1900	0.5		9.5	4050
実施例3-4	10		90	100		900	1		9	5000
実施例3-5	20		80	100		400	2		8	5000
実施例3-6	30		70	100		233	3		7	3100
実施例3-7	99		1	100		1	9.9		0.1	4000
実施例3-8		1	99		100	9900		0.1	9.9	875
実施例3-9		5	95		100	1900		0.5	9.5	1763
実施例3-10		10	90		100	900		1	9	1230
実施例3-11		25	75		100	300		2.5	7.5	1100
実施例3-12		50	50		100	100		5	5	875
実施例3-13		70	30		100	43		7	3	1100
実施例3-14		85	15		100	18		8.5	1.5	1150
実施例3-15		99	1		100	1		9.9	0.1	950

[0248] [表8]

	樹脂組成物中の各樹脂の配合比率 (wt%)						樹脂組成物中の各樹脂の配合比率 (重量部)						樹脂組成物中の各樹脂の配合比率 (仕込み量 (g))				接着強度 (gf/10mm)	
	A'-3-3	A'-3-4	A'-3-5	A'-3-6	LLDPE	A'-3-3	A'-3-4	A'-3-5	A'-3-6	LLDPE	A'-3-3	A'-3-4	A'-3-5	A'-3-6	LLDPE	接着体: ポリアミド	接着体: フッ素樹脂	
実施例3-16	1				99	100				9900	0.1				9.9	1950	ND	
実施例3-17	5				95	100			1900	0.5					9.5	975	ND	
実施例3-18	10				90	100			900.0	1.0					9.0	850	ND	
実施例3-19	20				80	100			400.0	2.0					8.0	800	ND	
実施例3-20	30				70	100			233.3	3.0					7.0	750	ND	
実施例3-21	50				50	100			100.0	5.0					5.0	825	ND	
実施例3-22	70				30	100			42.9	7.0					3.0	800	ND	
実施例3-23	99				1	100			1.0	9.9					0.1	1125	ND	
実施例3-24		20			80		100		400.0		2.0				8.0	ND	2275	
実施例3-25		40			60		100		150.0		4.0				6.0	ND	4171	
実施例3-26		60			40		100		66.7		6.0				4.0	ND	3900	
実施例3-27		80			20		100		25.0		8.0				2.0	ND	3317	
実施例3-28		99			1		100		1.0		9.9				0.1	ND	3200	
実施例3-29			30		70			100	233.3			3.0			7.0	245	ND	
実施例3-30			70		30			100	42.9			7.0			3.0	700	ND	
実施例3-31			99		1			100	1.0			9.9			0.1	850	ND	
実施例3-32				30	70											1788	ND	

表8

[0249] [表9]

表9

グレード	製造メーカー	商品名	樹脂分類	コモノマー1	コモノマー2	MFR		密度
						g/10min	g/cm ³	
F30FG	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	1.0	0.921	
UH411	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	0.3	0.924	
SF720GN	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ヘキセン	0.8	0.928	
F30HG	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	2.1	0.920	
Z50MG	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	9.0	0.925	
US370GN	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	16.0	0.921	

[0250]

[表10]

	樹脂組成物中の各樹脂の配合比率(重量部)								接着強度 (gf/10mm)
	A'-3-7	A'-3-8	F30FG	UH411	SF720GN	F30HG	Z50MG	US270GN	
実施例3-33	100		233						被着体:ポ リアミド 4480
実施例3-34		100	233						5020
実施例3-35		100		233					4075
実施例3-36		100			233				4200
実施例3-37		100				233			4830
実施例3-38		100					233		3500
実施例3-39		100						233	3810

表10

[0251] [表11]

表11

	樹脂組成物中の 各樹脂の配合比率 (wt%)		樹脂組成物中の 各樹脂の配合比率 (重量部)		樹脂組成物中の 各樹脂の配合比率 (仕込み量(g))		接着強度 (gf/10mm)	
	A'-3-9	LLDPE	A'-3-9	LLDPE	A'-3-9	LLDPE	被着体:PA	被着体: EFEP
比較例3-1	10	90	100	900	1.0	9.0	225	ND
比較例3-2	20	80	100	400	2.0	8.0	85	808
比較例3-3	30	70	100	233	3.0	7.0	55	ND
比較例3-4	40	60	100	150	4.0	6.0	ND	867
比較例3-5	50	50	100	100	5.0	5.0	225	ND
比較例3-6	60	40	100	66.7	6.0	4.0	ND	758
比較例3-7	70	30	100	42.9	7.0	3.0	600	ND
比較例3-8	80	20	100	25.0	8.0	2.0	ND	1771
比較例3-9	85	15	100	17.6	8.5	1.5	790	ND
比較例3-10	99	1	100	1.0	9.9	0.1	3850	2783
比較例3-11	0	100	0	-	0	10	0	0

[0252] [実施例と比較例の結果の考察]

実施例 3-1~3-7 は極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-1) 100 重量部に対し線状低密度ポリエチレン (LLDPE) をそれぞれの比率で配合した樹脂組成物である。極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-1) の配合比率とポリアミドとの接着強度を図 4 にまとめた。

また、比較例 3-1, 3-2, 3-3, 3-5, 3-7, 3-9, 3-10 は高压法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) 100 重量部に対し線状低密度ポリエチレン (LLDPE) をそれぞれの比率で配合した樹脂組成物である。極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) の配合比率とポリアミドとの接着強度を図 5 にまとめた。極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) を配合した樹脂組成物は、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) の配合比率が多い領域では十分な接着性を示すが、配合比率の減少に伴い接着性が急激に低下する。一方、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-1) を配合した樹脂組成物は、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-1) 配合比率によらず高い接着性が維持されている。この結果により、遷移金属触媒の存在下で製造された極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂を特定範囲の配合比率でブレンドした樹脂組成物であれば、オレフィン系樹脂の配合比率を高めても、極性の高い素材に対して十分な接着性を有することを示した。

[0253] 実施例 3-1~実施例 3-23、および、実施例 3-29~実施例 3-32 は極性基含有量が異なる極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-1、A'-3-2、A'-3-3、A'-3-5、A'-3-6) のそれぞれ 100 重量部に対して、LLDPE をさまざまな配合比率で配合した樹脂組成物である。極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-2) の配合比率とポリアミドとの接着強度を図 6 に、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-3) の配合比率とポリアミドとの接着強度を図 7 に、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-5) の配合比率とポリアミドとの接着強度を図 8 に、それぞれまとめた。これら樹脂組成物は、極性基含有オレフィン共重合体の配合比率によらず十分な接着性を示している。この事実は、本発明に係る

樹脂組成物は、配合する極性基含有オレフィン共重合体の極性基構造単位量がいずれであっても、十分な接着性を発現することを明らかにした。

[0254] 実施例 3-33～実施例 3-39 は極性基含有オレフィン共重合体 100 重量部に対し、各種オレフィン系樹脂が 233 重量部配合されている。オレフィン樹脂の MFR、密度、重合に供されたモノマー種がいずれの物であっても、得られるオレフィン系樹脂組成物はポリアミドに対し十分な接着性を示している。この事実は、オレフィン系樹脂がどのような種類、物性のものであっても、特定範囲の配合比率で極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂がブレンドされていれば、十分な接着性を発現すること示している。

[0255] 実施例 3-24～3-28 は極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-4) 100 重量部に対し線状低密度ポリエチレン (LLDPE) をそれぞれの比率で配合した樹脂組成物である。極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-4) の配合比率とフッ素樹脂との接着強度を図 9 にまとめた。また、比較例 3-2, 3-4, 3-6, 3-8, 3-10 は高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) 100 重量部に対し線状低密度ポリエチレン (LLDPE) をそれぞれの比率で配合した樹脂組成物である。極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) の配合比率とフッ素樹脂との接着強度を図 10 にまとめた。極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) を配合した樹脂組成物は、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-9) の配合比率が多い領域では十分な接着性を示すが、配合比率の減少に伴い接着性が急激に低下する。一方、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-4) を配合した樹脂組成物は、極性基含有オレフィン共重合体 (A'-3-4) 配合比率によらず高い接着性が維持されている。この事実は、遷移金属触媒の存在下で製造された極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂を特定範囲の配合比率でブレンドした樹脂組成物であれば、オレフィン系樹脂の配合比率を高めても、極性の高い素材に対して十分な接着性を有することを示し、かつ、この傾向が特定の極性の高い

基材との組み合わせの場合に限定されないことを示した。

[0256] 直鎖構造を有する極性基含有オレフィン共重合体にオレフィン系樹脂をブレンドしたオレフィン系樹脂組成物の接着性が、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂との配合比率によらずに維持される理由は明確ではないが、おそらく、オレフィン系樹脂組成物中に含まれる極性基含有オレフィン共重合体の分子構造が直鎖構造であることが必要であると考えられる。極性の高い異種材料とオレフィン共重合体との接着性能は、JIS K6854-1~4 (1999年) 接着材-はくり接着強さ試験法」で例示されるような剥離試験により測定される数値で評価されるが、この方法で測定される数値は、異種材料同士の界面での化学的、及び物理的な結合力と、材料の凝集力若しくは変形する際の応力との合算であると考えられる。高圧ラジカル重合法プロセスで製造された極性基含有オレフィン共重合体は、短鎖分岐と長鎖分岐を過剰に含む、分岐の多い分子構造を有している。この様な構造を持ったオレフィン系樹脂は、直鎖構造を有するオレフィン系樹脂と比較して、その機械物性や凝集力、耐衝撃性等が劣ることが知られており、極性基含有オレフィン共重合体においても、その傾向を有する事が推察される。高圧ラジカル重合法プロセスで製造された極性基含有オレフィン共重合体が異種材料と十分な化学結合を有したとしても、凝集力は直鎖構造を有する極性基含有オレフィン共重合体よりも劣るものとなり、結果として接着性は低下すると考えられる。

[0257] [実験例4] オレフィン系樹脂組成物 (D') の評価

[0258] (1) 極性基含有オレフィン共重合体 (A') 中の極性基含有構造単位量
極性基含有構造単位量は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて求めた。具体的な方法は、実験例1および前述の方法によって実施した。

[0259] (2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布パラメーター (M_w/M_n)
重量平均分子量 (M_w) はゲルパーミエー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 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエー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 (M_n) を求め、 M_w と M_n の比、 M_w/M_n によって算出した。具体的な方法は、実験例 1 および前述の方法によって実施した。

[0260] (3) 融点

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。実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0261] (4) 接着強度

接着強度は、測定サンプルのプレス板と各種基材フィルムをそれぞれ調製し、その 2 種を重ね合わせて熱プレスすることによって積層体を作製し、剥離試験を行うことにより測定した。実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0262] (5) 動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$) 測定

動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$) 測定は、実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0263] (6) アルミニウム (Al) 量

極性基含有オレフィン共重合体 (A') に含まれるアルミニウム (Al) 量は、実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0264] (7) 融解熱量 ΔH

融解熱量 ΔH (J/g) は、示差走査型熱量計 (DSC) を用いて、融点測定と同様の条件で測定した。詳しくは前述している。

[0265] (8) メルトフローレート (MFR)

MFR の測定は、実験例 3 と同様の工程を経る事により測定した。

[0266] (9) 密度

密度の測定は、実験例 3 と同様の工程を経る事により測定した。

[0267] [製造例 4-1] 極性基含有オレフィン共重合体 ($A' - 4 - 1$) の製造

Drent 系配位子 (2-イソプロピルフェニル) (2'-メトキシフェニル) (2''-スルホニルフェニル) ホスフィン (I) の合成

実施例 1-1 と同様の方法により、Drent 系配位子: (2-イソプロピルフェニル) (2'-メトキシフェニル) (2''-スルホニルフェニル)

エニル)ホスフィン(1)を得た。

[0268] 錯体の形成

十分に窒素置換した30 mLフラスコに、100 μmol のパラジウムビスジベンジリデンアセトンとリンスルホン酸配位子(1)をそれぞれ秤量し、脱水トルエン(10 mL)を加えた後、これを超音波振動機にて10分間処理することで、触媒スラリーを調製した。

[0269] エチレンと4-ビニル-1, 2-エポキシシクロヘキサンとの共重合

実施例1-2と同様の方法により、エチレンと4-ビニル-1, 2-エポキシシクロヘキサンとの共重合を行なった。

重合の条件及び重合結果を表12に、物性測定の結果を表13に記載した。

[0270] [製造例4-2] 極性基含有オレフィン共重合体(A'-4-2)の製造
SHOP系配位子(B-27DM)の合成

実施例1-4と同様の方法で、SHOP系配位子(B-27DM)を合成した。

[0271] 錯体の形成

実施例1-4と同様の方法で、B-27DMとNi(COD)₂の反応生成物を得た。

[0272] エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4-HBAGE)との共重合

内容積2.4リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを1000 mLと、トリn-オクチルアルミニウム(TNOA)を54.9 mg(0.15 mmol)及び4-HBAGEを2.7 mL(15 mmol)仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを105°Cに昇温し、窒素を0.3 MPaまで供給した後、エチレン分圧が2.5 MPaになるよう圧力が2.8 MPaまでエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製したB-27DM-Ni錯体溶液を3.0 mL(30 μmol)を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を105°Cに保ち、圧力が保持されるよ

うに連続的にエチレンを供給した。60分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60℃で恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有オレフィン共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を38g回収した。重合の条件及び重合結果を表12に、物性測定の結果を表13に記載した。表12において重合活性は、重合に用いた錯体1molあたりの共重合体収量(g)を表す。なお、重合活性は、B-27DMとNi(COD)₂が1対1で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。

また、共重合に用いた4-HBAGEは、モレキュラーシーブ3Aにより脱水したものを使用した。

[0273] 〔製造例4-4～製造例4-7〕極性基含有オレフィン共重合体(A'-4-4～A'-4-7)の製造

製造例4-2に記載の方法のうち、配位子量、極性基含有モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、製造例4-4～製造例4-7の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表12に、物性測定の結果を表13に記載した。

[0274] 〔製造例4-3、製造例4-8〕極性基含有オレフィン共重合体(A'-4-3、A'-4-8)の製造

製造例4-2に記載の方法を基本とし、重合開始後にエチレンの補給を行わないで重合を行った。その際、配位子量、極性基含有モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、製造例4-3、製造例4-8の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表12に、物性測定の結果を表13に記載した。この重合方法においてはエチレンの補給を行わない為、重合終了時のエチレン分圧が、重合開始時と比較して低下する。

[0275] 極性基含有オレフィン共重合体(A'-4-9)

エチレンとグルシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体（住友化学（株）製 銘柄：ボンドファーストE）である。物性測定の結果を表13に記載した。

[0276] 極性基含有オレフィン共重合体（A' - 4 - 10）

エチレンとグルシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体（住友化学（株）製 銘柄：ボンドファースト2C）である。物性測定の結果を表13に記載した

。

[0277]

[表12]

RUN	配位子種	配位子量 μmol	TNOA mmol	極性基含有モノマー種	極性基含有モノマー量		重合条件			収量 g	触媒効率 g/mol
					mmol	ml	エチレン分圧 MPa	温度 ℃	時間 分		
製造例4-1	I	50	-	1,2-epoxy-4-vinylcyclohexane	200	20.9	2.0	100	240	85	1.7E+06
製造例4-2	B27DM	30	0.15	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	105	60	38	1.3E+06
製造例4-3	B27DM	25	0.15	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.0→1.0	105	170	33	1.3E+06
製造例4-4	B27DM	20	0.10	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	90	50	41	2.0E+06
製造例4-5	B27DM	380	0.40	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	120	60	1.6E+05
製造例4-6	B27DM	100	0.20	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	304	49	4.9E+05
製造例4-7	B27DM	200	0.20	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	152	40	2.0E+05
製造例4-8	B27DM	140	0.10	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0→1.5	90	130	17	1.2E+05

表12

[表13]

RUN	名称	極性基含有モノマー種	重量平均 分子量	分子量分布 パラメー ター	融点 °C	δ (G*=0.1M Pa)	極性基構 造単位量 mol%	残留アルミニウム量	
								アルキルアルミ ニウム重合添 加量より算出 $\mu\text{gAl/g}$	蛍光X線 分析により 測定 $\mu\text{gAl/g}$
製造例4-1	A'-4-1	1,2-epoxy-4- vinylcyclohexane	10.0	2.04	130.9	63.3	0.08	0	ND
製造例4-2	A'-4-2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	7.0	2.09	122.3	ND	0.82	107	ND
製造例4-3	A'-4-3	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	5.8	2.09	120.6	60.3	0.98	121.9	130.0
製造例4-4	A'-4-4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	13.1	2.35	122.4	ND	1.04	66.0	ND
製造例4-5	A'-4-5	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	11.2	2.46	119.2	48.7	2.22	180	171
製造例4-6	A'-4-6	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	9.2	2.24	112.4	49.2	2.45	111	ND
製造例4-7	A'-4-7	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	8.2	2.45	112.4	50	3.23	135	ND
製造例4-8	A'-4-8	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	3.2	2.18	96.7	ND	5.31	157	ND
-	A'-4-9	glycidyl methacrylate	10.6	5.17	99.2	37.3	2.99	0	ND
-	A'-4-10	glycidyl methacrylate	12.0	5.92	105.5	36.2	1.43	0	ND

表13

[0279] [実施例4-1]

極性基含有オレフィン共重合体 (A' - 4 - 1) 7.0g とオレフィン系樹脂として高密度ポリエチレン (日本ポリエチレン社製、商品名: HS33

OP) 3.0gとをドライブレンドし、小型二軸混練機(DSM Explorer社製 型式:MC15)に投入し、5分間熔融混練した。その際のバレル温度は180℃、スクリー回転数は100rpmとした。5分経過後、樹脂吐出口から棒状のオレフィン系樹脂組成物を押し出し、ステンレス製トレイの上に載せ、室温で冷却して固化させた。冷却したオレフィン系樹脂組成物をペレット状に裁断して、オレフィン系樹脂組成物のペレットを製造し、各種物性試験に供した。使用したポリエチレンのメーカー、グレード、商品名、樹脂分類、重合に供されたモノマー種、および樹脂物性を表14に、オレフィン系樹脂組成物中の配合比率を表15に、物性評価結果を表16に示す。

なお、表14中の「HDPE」は高密度ポリエチレンを、「LLDPE」は線状低密度ポリエチレンを、「PP」はポリプロピレンを、「COC」は環状オレフィンコポリマーをそれぞれ表している。

[0280] [実施例4-2～実施例4-12、比較例4-1～比較例4-4]

実施例4-1に記載の方法のうち、極性基含有オレフィン共重合体の種類、オレフィン系樹脂の種類、配合比率をそれぞれ変更して製造することにより実施例4-2～実施例4-12、比較例4-1～比較例4-4の樹脂組成物を製造した。各オレフィン系樹脂のメーカー、グレード、商品名、樹脂分類、重合に供されたモノマー種、樹脂物性を表14に、原料樹脂の配合比率を表15に、物性評価結果を表16に示す。

[0281]

[表14]

グレード	製造メーカー	商品名	樹脂分類	コモノマー1	コモノマー2	MFR g/10min	密度 g/cm ³	融点 °C
HB530RN	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	HDPE	エチレン	1-ブテン	0.7	0.960	135.0
HS330P	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	HDPE	エチレン	1-ブテン	0.4	0.945	134.0
UF943	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	2.3	0.933	125.0
F30FG	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	1.0	0.921	121.6
NF444N	日本ポリエチレン(株)	ハーモレックス	LLDPE	エチレン	1-ヘキセン	2.0	0.912	121.0
UE130G	日本ポリエチレン(株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	1.0	0.905	116.2
WFX4TA	日本ポリプロ(株)	ウインテック	PP	プロピレン	-	7.0	0.896	123.7
A-4085S	三井化学(株)	タフマー	エチレン-ブテン共重合体	エチレン	1-ブテン	3.6	0.885	69.5

表14

[0282]

[表15]

	実施例 4-1	実施例 4-2	実施例 4-3	実施例 4-4	実施例 4-5	実施例 4-6	実施例 4-7	実施例 4-8	実施例 4-9	実施例 4-10	実施例 4-11	実施例 4-12	比較例 4-1	比較例 4-2	比較例 4-3	比較例 4-4
A'-4-1	100															
A'-4-2		100														
A'-4-3			100	100	100	100							100			
A'-4-4							100							100		
A'-4-5																
A'-4-6									100							
A'-4-7										100	100					
A'-4-8												100				
A'-4-9															100	
A'-4-10																100
8007F-500				400												
HBS30RN										233					233	233
HS330P	43	233							233							
UF943					300											
F30FG								233			300	300				
NF444N						400										
UE130G							186									
WFX4TA			400													
A-4085S													233	233		

表15

樹脂組成物中の各樹脂の配合比率(重量部)

[0283] [表16]

	極性基含有 オレフィン 共重合体組 成量 wt%	極性基含有 オレフィン 共重合体	オレフィン系 樹脂	オレフィン 系樹脂 密度 g/cm ³	PA 接着強 度 gf/10mm	EFEP 接着強 度 gf/10mm	樹脂組 成物 融点 °C	樹脂組成 物 融解熱量 ΔH J/g
実施例4-1	70	A'-4-1	HS330P	0.945	155	ND	132.1	209
実施例4-2	30	A'-4-2	HS330P	0.945	2875	ND	131.2	202
実施例4-3	20	A'-4-3	WFX4TA	0.896	111	ND	120.6	87
実施例4-4	20	A'-4-3	8007F-500	0.995	140	ND	120.0	37
実施例4-5	25	A'-4-3	UF943	0.933	2530	ND	124.0	158
実施例4-6	20	A'-4-3	NF444N	0.912	2600	ND	120.8	161
実施例4-7	35	A'-4-4	UE130G	0.905	4050	ND	120.1	105
実施例4-8	30	A'-4-5	F30FG	0.921	1320	208	120.6	125
実施例4-9	30	A'-4-6	HS330P	0.945	1750	ND	132.5	185
実施例4-10	30	A'-4-7	HB530RN	0.960	400	ND	132.3	198
実施例4-11	25	A'-4-7	F30FG	0.921	730	172	120.4	117
実施例4-12	20	A'-4-8	F30FG	0.921	510	154	120.5	115
比較例4-1	30	A'-4-4	A-4085S	0.885	3300	1540	118.8	45
比較例4-2	30	A'-4-5	A-4085S	0.885	3250	ND	115.5	37
比較例4-3	30	A'-4-9	HB530RN	0.960	15	48	133.7	186
比較例4-4	30	A'-4-10	HB530RN	0.960	43	36	132.5	194

表16

[0284] [実施例と比較例の結果の考察]

実施例4-1～実施例4-12は極性基含有オレフィン共重合体(A'-4-1、A'-4-2、A'-4-3、A'-4-4、A'-4-5、A'-4-6、A'-4-7、A'-4-8)各々100重量部に対し、密度が0.890g/cm³以上のオレフィン系樹脂を1～99、900重量部の配

合比率で適宜ブレンドしたオレフィン系樹脂組成物であり、ポリアミドに対して十分な接着性を示し、融点も 119°C 以上と十分に優れた耐熱性を示している。更に、融点が 90°C 以上のオレフィン系樹脂をブレンドした実施例4-1～実施例4-3、実施例4-5～実施例4-12は、融点が 119°C 以上で、かつ融解熱量 ΔH が 80 J/g 以上とより優れた耐熱性を示した。

オレフィン系樹脂として密度が 0.890 g/cm^3 を下回るものを用いた比較例4-1、比較例4-2は融点が 119°C を下回っており、耐熱性が劣るものとなっている。さらには、融解熱量 ΔH も 80 J/g を下回っており、より耐熱性に劣るものとなっている。

比較例4-3、比較例4-4は、同様に高圧ラジカル法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体(A'-4-9、A'-4-10)100重量部に対し、密度が 0.890 g/cm^3 以上のオレフィン系樹脂を1～99,900重量部の配合比率で適宜ブレンドしたオレフィン系樹脂組成物であるが、耐熱性こそ十分なものの、ポリアミドとの接着性は非常に低かった。この事実より、本発明の極性基含有オレフィン共重合体は、高圧ラジカル重合法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体と比較し、密度が 0.890 g/cm^3 以上のオレフィン系樹脂を配合せしめた場合の接着性能の低下が小さく、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体100重量部に対し、密度が 0.890 g/cm^3 以上のオレフィン系樹脂を1～99,900重量部ブレンドしさえすれば、接着性と耐熱性をバランスできる事を示した。

[0285] 直鎖構造を有する極性基含有オレフィン共重合体に密度が 0.890 g/cm^3 以上のオレフィン系樹脂をブレンドしたオレフィン系樹脂組成物は接着性能の低下が小さく、十分な接着性を有する理由は明確ではないが、おそらく、オレフィン系樹脂組成物に含まれる極性基含有オレフィン共重合体の分子構造が直鎖構造であることが必要であると考えられる。極性の高い異種材料とオレフィン共重合体との接着性能は、JIS K6854-1～4(1999年)「接着材-はくり接着強さ試験法」で例示されるような剥離試

験により測定される数値で評価されるが、この方法で測定される数値は、異種材料同士の界面での化学的、及び物理的な結合力と、材料の凝集力若しくは変形する際の応力との合算であると考えられる。高圧ラジカル重合法プロセスで製造された極性基含有オレフィン共重合体は、短鎖分岐と長鎖分岐を過多に含む、分岐の多い分子構造を有している。このような構造を持ったオレフィン系樹脂は、直鎖構造を有するオレフィン系樹脂と比較して、その機械物性や凝集力、耐衝撃性等が劣ることが知られており、極性基含有オレフィン共重合体においても、その傾向を有する事が推察される。高圧ラジカル重合法プロセスで製造された極性基含有オレフィン共重合体が異種材料と十分な化学結合を有したとしても、凝集力は直鎖構造を有する極性基含有オレフィン共重合体よりも劣るものとなり、結果として接着性は低下すると考えられる。

[0286] 実施例4-8、実施例4-11、実施例4-12は極性基含有オレフィン共重合体100重量部に対し、密度が 0.890 g/cm^3 以上のオレフィン系樹脂を1~99,900重量部の配合比率で適宜ブレンドしたオレフィン系樹脂組成物であり、フッ素樹脂に対しても十分な接着性を示している。この事実は、本発明のオレフィン系樹脂組成物は特定の極性の高い素材とのみ接着性を有しているのではなく、各種極性の高い素材とも十分な接着性を有することを明らかにした。

[0287] 実施例4-1~実施例4-12は極性基含有オレフィン共重合体100重量部に対し、密度が 0.890 g/cm^3 以上であるオレフィン系樹脂が配合されている。オレフィン系樹脂のMFR、重合に供されたモノマー種、配合割合がいずれであっても、得られるオレフィン系樹脂組成物は十分な耐熱性と極性の高い樹脂との優れた接着性をバランスできる事を示した。この事実は、本発明の極性基含有オレフィン共重合体に配合するオレフィン系樹脂の密度が 0.890 g/cm^3 以上であれば、オレフィン系樹脂組成物の耐熱性と接着性がバランスできる事を表している。

[0288] [実験例5] オレフィン系樹脂組成物(D'')の評価

[0289] (1) 極性基含有オレフィン共重合体 (A') 中の極性基含有構造単位量
極性基含有構造単位量は、¹H-NMRスペクトルを用いて求めた。具体的な方法は、実験例1および前述の方法によって実施した。

[0290] (2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布パラメーター (M_w/M_n)
重量平均分子量 (M_w) はゲルパーミエー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 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエー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 (M_n) を求め、M_wとM_nの比、M_w/M_nによって算出した。具体的な方法は、実験例1および前述の方法によって実施した。

[0291] (3) 融点
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。実験例1と同様の工程を経る事により測定した。

[0292] (4) 接着強度
接着強度は、測定サンプルのプレス板と各種基材フィルムをそれぞれ調製し、その2種を重ね合わせて熱プレスすることによって積層体を作製し、剥離試験を行うことによって測定した。実験例1と同様の工程を経る事により測定した。

[0293] (5) 接着強度比
接着強度測定方法によって、各実施例および比較例の樹脂組成物と、それら樹脂組成物に含まれる極性基含有オレフィン共重合体、それぞれの接着強度を測定し、樹脂組成物の接着強度をそれら樹脂組成物に含まれる極性基含有オレフィン共重合体の接着強度で除した値を接着強度比として算出した。

この値は、極性基含有オレフィン共重合体にオレフィン系樹脂をブレンドする事による接着性の向上効果の指標となっており、この値が「1」より大きければ、極性基含有オレフィン共重合体にオレフィン系樹脂をブレンドする事によって接着性が向上したことを示している。

[0294] (6) 動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$) 測定
動的粘弾性測定による δ ($G^* = 0.1 \text{ MPa}$) 測定は、実験例1と同様

の工程を経る事により測定した。

[0295] (7) アルミニウム (A I) 量

極性基含有オレフィン共重合体 (A') に含まれるアルミニウム (A I) 量は、実験例 1 と同様の工程を経る事により測定した。

[0296] (8) メルトフローレート (MFR)

MFR は、実験例 3 と同様の工程を経る事により測定した。

[0297] (9) 密度

密度は、実験例 3 と同様の工程を経る事により測定した。

[0298] [製造例 5-1] 極性基含有オレフィン共重合体 (A' -5-1) の製造

Drent 系配位子：(2-イソプロピルフェニル) (2'-メトキシフェニル) (2''-スルホニルフェニル) ホスフィン (I) の合成
実施例 1-1 と同様の方法により、Drent 系配位子：(2-イソプロピルフェニル) (2'-メトキシフェニル) (2''-スルホニルフェニル) ホスフィン (I) を得た。

[0299] 錯体の形成

十分に窒素置換した 30 mL フラスコに、100 μmol のパラジウムビスジベンジリデンアセトンとリンスルホン酸配位子 (I) をそれぞれ秤量し、脱水トルエン (10 mL) を加えた後、これを超音波振動機にて 10 分間処理することで、触媒スラリーを調製した。

[0300] エチレンと 4-ビニル-1, 2-エポキシシクロヘキサンとの共重合

内容積 2.4 リットルの攪拌翼付きオートクレーブを精製窒素で置換したのち、乾燥トルエン (1.0 リットル) と、4-ビニル-1, 2-エポキシシクロヘキサンを 20.9 mL (0.2 mol) 仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを 100°C に昇温し、窒素を 0.3 MPa まで供給した後、エチレン分圧が 2 MPa になるよう圧力が 2.3 MPa までエチレンを供給した。圧力調整終了後、遷移金属錯体 (I-Pd 錯体) 50 μmol を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を 100°C に保ち、圧力が保持されるように連続的にエチレンを供給し、240 分間重合させた後、冷却、

脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下60℃で恒量になるまで乾燥を行なった。

重合の条件及び重合結果を表17に、物性測定の結果を表18に記載した。表17において重合活性は、重合に用いた錯体1molあたりの共重合体収量(g)を表す。なお、重合活性は、配位子とパラジウムビスジベンジリデンアセトンが1対1で反応してパラジウム錯体を形成しているとして計算した。

[0301] 〔製造例5-2〕極性基含有オレフィン共重合体(A'-5-2)の製造

SHOP系配位子：2-(2,6-ジフェノキシフェニル)(2-フェノキシフェニル)ホスファニル-6-(ペンタフルオロフェニル)フェノール(B-114)の合成

実施例1-16と同様の方法により、2-(2,6-ジフェノキシフェニル)(2-フェノキシフェニル)ホスファニル-6-(ペンタフルオロフェニル)フェノール(B-114)を得た。

[0302] 錯体の形成

実施例1-16と同様の方法により、2-(2,6-ジフェノキシフェニル)(2-フェノキシフェニル)ホスファニル-6-(ペンタフルオロフェニル)フェノール(B-114)とビス-1,5-シクロオクタジエンニッケル(0)(Ni(COD)₂)との錯体溶液を得た。

[0303] エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4-HBAGE)との共重合

実施例1-16と同様の方法により、エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル(4-HBAGE)との共重合体を得た。

重合の条件及び重合結果を表17に、物性測定の結果を表18に記載した。

[0304] 〔製造例5-3〕極性基含有オレフィン共重合体(A'-5-3)の製造

SHOP系配位子：B-27DMの合成

実施例 1-4 と同様の方法で、SHOP 系配位子 (B-27DM) を合成した。

[0305] 錯体の形成

実施例 1-4 と同様の方法で、B-27DM と Ni(COD)₂ の反応生成物を得た。

[0306] エチレンと 4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (4-HBAGE) との共重合

内容積 2.4 リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを 1000 ml と、トリ n-オクチルアルミニウム (TNOA) を 36.6 mg (0.10 mmol) 及び 4-HBAGE を 2.7 ml (15 mmol) 仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを 105°C に昇温し、窒素を 0.3 MPa まで供給した後、エチレン分圧が 2.5 MPa になるよう圧力が 2.8 MPa までエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製した B-27DM-Ni 錯体溶液を 2.5 ml (25 μmol) を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を 105°C に保った。170 分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1 リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60°C で恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を 33 g 回収した。

重合の条件及び重合結果を表 17 に、物性測定の結果を表 18 に記載した。表 17 において重合活性は、重合に用いた錯体 1 mol あたりの共重合体収量 (g) を表す。この重合方法においてはエチレンの補給を行わない為、重合終了時のエチレン分圧が、重合開始時と比較して低下する。

なお、重合活性は、B-27DM と Ni(COD)₂ が 1 対 1 で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。

また、共重合に用いた 4-HBAGE は、モレキュラーシーブ 3A により脱水したものを使用した。

[0307] [製造例5-4] 極性基含有オレフィン共重合体 (A' - 5 - 4) の製造
エチレンと4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル (4-HBAGE) との共重合

内容積2.4リットルの攪拌翼付きオートクレーブに、乾燥トルエンを1000mlと、トリn-オクチルアルミニウム (TNOA) を36.6mg (0.10mmol) 及び4-HBAGEを2.7ml (15mmol) 仕込んだ。攪拌しながらオートクレーブを50℃に昇温し、窒素を0.3MPaまで供給した後、エチレン分圧が2.5MPaになるよう圧力が2.8MPaまでエチレンを供給した。温度と圧力が安定した後、先に調製したB-27DM-Ni錯体溶液を2.0ml (20μmol) を窒素で圧入して共重合を開始させた。反応中は温度を50℃に保ち、圧力が保持されるように連続的にエチレンを供給した。50分間重合させた後、冷却、脱圧して反応を停止した。反応溶液は、1リットルのアセトンに投入してポリマーを析出させた後、ろ過洗浄を行い回収し、さらに減圧下、60℃で恒量になるまで乾燥を行なうことで、極性基含有共重合体中に残存していた極性基含有モノマーを取り除き、最終的に極性基含有オレフィン共重合体を41g回収した。

重合の条件及び重合結果を表17に、物性測定の結果を表18に記載した。表17において重合活性は、重合に用いた錯体1molあたりの共重合体収量 (g) を表す。

なお、重合活性は、B-27DMとNi (COD) 2が1対1で反応してニッケル錯体を形成しているとして計算した。

また、共重合に用いた4-HBAGEは、モレキュラーシーブ3Aにより脱水したものを使用した。

[0308] [製造例5-5~製造例5-7] 極性基含有オレフィン共重合体 (A' - 5 - 5~A' - 5 - 7) の製造

製造例5-4に記載の方法のうち、配位子量、極性基含有モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、製造例5-

5～製造例5-7の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表17に、物性測定の結果を表18に記載した。

[0309]〔製造例5-8〕極性基含有オレフィン共重合体(A'-5-8)の製造
製造例5-3に記載の方法のうち、配位子量、極性基含有モノマー濃度、重合温度、重合時間、をそれぞれ変更して重合することにより、製造例5-8の極性基含有オレフィン共重合体を調製した。重合の条件及び重合結果を表17に、物性測定の結果を表18に記載した。

[0310] 極性基含有オレフィン共重合体(A'-5-9)

エチレンとグルシジルメタクリレートの共重合体であって、高圧法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体(住友化学(株)製 銘柄: ボンドファーストE)である。物性測定の結果を表18に記載した。

[0311]

[表17]

RUN	配位子種	配位子量		TNOA	極性基含有モノマー種	極性基含有モノマー量		重合条件			収量	触媒効率
		μ mol	mmol			mmol	ml	エチレン分圧	温度	時間		
製造例5-1	I	50	-	-	1,2-epoxy-4-vinylcyclohexane	200	20.9	2.0	100	240	85	1.7E+06
製造例5-2	B114	20	0.10	0.10	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	10	1.8	2.5→1.5	90	46	32	1.6E+06
製造例5-3	B27DM	25	0.15	0.15	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.0→1.0	105	170	33	1.3E+06
製造例5-4	B27DM	20	0.10	0.10	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	15	2.7	2.5	90	50	41	2.0E+06
製造例5-5	B27DM	380	0.40	0.40	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	120	60	1.6E+05
製造例5-6	B27DM	200	0.20	0.20	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	152	40	2.0E+05
製造例5-7	B27DM	100	0.20	0.20	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0	90	251	35	3.5E+05
製造例5-8	B27DM	140	0.10	0.10	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	50	9.1	2.0→1.5	90	130	17	1.2E+05

表17

[表18]

RUN	名称	極性基含有モノマー種	重量平均 分子量 Mw*10 ⁻⁴	分子量分布 パラメーター Mw/Mn	融点 °C	δ (G*=0.1MP)	極性基構 造単位量 mol%	残留アルミニウム量	
								アルキルアルミ ニウム重合添加 量より算出 μgAl/g	蛍光X線分 析により測定 μgAl/g
製造例5-1	A'-5-1	1,2-epoxy-4- vinylcyclohexane	10.0	2.04	130.9	63.3	0.08	0	ND
製造例5-2	A'-5-2	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	2.8	2.35	127.8	ND	0.24	83.5	ND
製造例5-3	A'-5-3	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	5.75	2.09	120.6	60.3	0.98	121.9	130
製造例5-4	A'-5-4	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	13.1	2.35	122.4	ND	1.04	66.0	ND
製造例5-5	A'-5-5	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	11.2	2.46	119.2	48.7	2.22	180	171
製造例5-6	A'-5-6	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	8.2	2.45	112.4	50	3.23	136	ND
製造例5-7	A'-5-7	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	7.3	2.49	104.6	49.6	3.80	154	ND
製造例5-8	A'-5-8	4-hydroxybutyl acrylate glycidylether	3.2	2.18	96.7	ND	5.31	157	ND
-	A'-5-9	glycidyl methacrylate	10.6	5.17	99.2	37.3	2.99	0	ND

表18

[0313] [実施例5-1]

極性基含有オレフィン共重合体 (A' - 5 - 1) 7.0 g とエチレン-ブテン共重合体 (三井化学社製、商品名: タフマー (A - 4085S)) 3.0 g とをドライブレンドし、小型二軸混練機 (DSM Explore 社製 型式: MC15) に投入し、5 分間溶融混練した。その際のバレル温度は 180°C、スクリー回転数は 100 rpm とした。5 分経過後、樹脂吐出口から棒状の樹脂組成物を押出し、ステンレス製トレーの上に載せ、室温で冷却して固化させた。冷却した樹脂組成物をペレット状に裁断して、オレフィン系樹脂組成物のペレットを製造し、得られたオレフィン系樹脂組成物を各種物性試験に供した。使用したオレフィン系樹脂のメーカー、グレード、商品名、樹脂分類、重合に供されたモノマー種、および樹脂物性を表 19 に、オレフィン系樹脂組成物中の配合比率を表 20 に、物性評価結果を表 21 に示す。

表 19 中の、「LDPE」は高圧法低密度ポリエチレン、「LLDPE」は線状低密度ポリエチレン、「EEA」はエチレン-エチルアクリレート共重合体、「EVA」はエチレン-酢酸ビニル共重合体、「EPR」はエチレンプロピレンゴムをそれぞれ表す。

[0314] [実施例 5 - 2 ~ 実施例 5 - 12、比較例 5 - 1 ~ 比較例 5 - 3]

実施例 5 - 1 に記載の方法のうち、極性基含有オレフィン共重合体、オレフィン系樹脂の種類、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂の配合比率をそれぞれ変更して製造することにより実施例 5 - 2 ~ 実施例 5 - 12、比較例 5 - 1 ~ 比較例 5 - 3 の樹脂組成物を製造した。使用したオレフィン系樹脂のメーカー、グレード、商品名、樹脂分類、重合に供されたモノマー種、および樹脂物性を表 19 に、オレフィン系樹脂組成物中の配合比率を表 20 に、物性評価結果を表 21 に示す。

[0315]

[表19]

グレード	製造メーカー	商品名	樹脂分類	モノマー 1	モノマー 2	MFR g/10min	密度 g/cm ³	融点 ℃
F30FG	日本ポリエチレン (株)	ノバテック	LLDPE	エチレン	1-ブテン	1.0	0.921	121.6
LF122	日本ポリエチレン (株)	ノバテック	LDPE	エチレン	-	0.3	0.923	110.7
KF370	日本ポリエチレン (株)	カーネル	LLDPE	エチレン	1-ヘキセン	3.5	0.905	97.0
A1150	日本ポリエチレン (株)	レクスパール	EEA	エチレン	エチルアクリレート	0.8	-	95.6
LV440	日本ポリエチレン (株)	ノバテック	EVA	エチレン	酢酸ビニル	2.0	-	89.1
A-4085S	三井化学(株)	タフマー	エチレン-ブテン 共重合体	エチレン	1-ブテン	3.6	0.885	69.5
KS430	日本ポリエチレン (株)	カーネル	LLDPE	エチレン	1-ヘキセン	5.0	0.870	54.6
P-0280	三井化学(株)	タフマー	EPR	エチレン	プロピレン	5.4	0.870	50.3
8180	The Dow Chemical Company	ENGAGE	エチレン-オクタ ン共重合体	エチレン	1-オクタ ン	0.5	0.863	49.6

表19

[0316]

[表20]

	実施例		実施例		実施例		実施例		実施例		実施例		実施例		比較例		比較例	
	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8	5-9	5-10	5-11	5-12	5-1	5-2	5-3	5-1	5-2	5-3
A'-5-1	100																	
A'-5-2		100																
A'-5-3			100	100									100					
A'-5-4					100	100	100	100										
A'-5-5									100									
A'-5-6										100								
A'-5-7											100							
A'-5-8												100						
A'-5-9																100	100	100
UF943																400		
F30FG		233										400					233	
LF122										400								233
KF370														150				
A1150				400														
LV440			400															
A-4085S	43					400			400									
KS430							400											
P-0280					400													
8180												400						

樹脂組成物中の各樹脂の配合比率(重量部)

[0317] [表21]

	極性基含有 オレフィン 共重合体組 成量 wt%	極性基含有 オレフィン 共重合体	オレフィン 系樹脂	オレフィン 系樹脂 融点 ℃	PA接着強度		EFEP接着強度	
					樹脂組成物 接着強度 gf/10mm	接着強度 比 倍	樹脂組成物 接着強度 gf/10mm	接着強度 比 倍
実施例5-1	70	A'-5-1	A-4085S	69.5			375	3.1
実施例5-2	30	A'-5-2	F30FG	121.1	1670	25.7		
実施例5-3	20	A'-5-3	LV440	89.1			210	3.0
実施例5-4	20	A'-5-3	A1150	95.6			730	10.4
実施例5-5	20	A'-5-4	P-0280	50.3			1142	114.2
実施例5-6	20	A'-5-4	A-4085S	69.5			1675	167.5
実施例5-7	20	A'-5-4	KS430	54.6			617	61.7
実施例5-8	20	A'-5-4	8180	49.6			425	42.5
実施例5-9	20	A'-5-5	A-4085S	69.5	3400	3.6		
実施例5-10	20	A'-5-6	LF122	110.7			440	1.3
実施例5-11	40	A'-5-7	KF370	97.0			2230	2.0
実施例5-12	20	A'-5-8	F30FG	121.1	500	2.1		
比較例5-1	20	A'-5-3	UF943	125.0			65	0.93
比較例5-2	30	A'-5-9	F30FG	121.1	55	0.01	73	0.04
比較例5-3	30	A'-5-9	LF122	110.7	71	0.02	53	0.03

表21

[0318] [実施例と比較例の結果の考察]

実施例5-1、実施例5-3～実施例5-8、実施例5-10、実施例5

－ 1 1 は極性基含有オレフィン共重合体（A' - 5 - 1、A' - 5 - 3、A' - 5 - 4、A' - 5 - 6、A' - 5 - 7）各々 1 0 0 重量部に対し、融点が 1 2 4 °C 以下のオレフィン系樹脂を 1 ~ 9 9, 9 0 0 重量部の配合比率で適宜ブレンドしたオレフィン系樹脂組成物であり、フッ素樹脂に対して十分に優れた接着性を示し、接着強度比も 1. 0 以上と十分な接着性向上効果を示している。更に、融点が 1 1 0 °C 以下のオレフィン系樹脂をブレンドした実施例 5 - 1、実施例 5 - 3 ~ 実施例 5 - 8、実施例 5 - 1 1 は、フッ素樹脂に対する接着強度比が 2. 0 以上であり飛躍的な接着性向上効果を示した。

オレフィン系樹脂として融点が 1 2 4 °C を上回るものを用いた比較例 5 - 1 はフッ素樹脂に対する接着性が非常に弱く、また接着強度比も 1. 0 を下回っており、接着性向上効果が見られなかった。

比較例 5 - 2、比較例 5 - 3 は、同様に高圧ラジカル法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体（A' - 5 - 9） 1 0 0 重量部に対し、特定範囲の融点であるオレフィン系樹脂を 1 ~ 9 9, 9 0 0 重量部の配合比率で適宜ブレンドしたオレフィン系樹脂組成物であるが、フッ素樹脂に対する接着強度は非常に低く、接着強度比も劣っていた。この事実より、本発明の極性基含有オレフィン共重合体は、高圧ラジカル重合法プロセスによって製造された極性基含有オレフィン共重合体と比較し、融点が 1 2 4 °C 以下のオレフィン系樹脂を配合せしめた場合の接着性能の向上が大きく、本発明に係る極性基含有オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、融点 1 2 4 °C 以下のオレフィン系樹脂を 1 ~ 9 9, 9 0 0 重量部ブレンドしさえすれば、高い接着性向上効果が得られることが示された。

[0319] 直鎖構造を有する極性基含有オレフィン共重合体に融点が 1 2 4 °C 以下のオレフィン系樹脂をブレンドしたオレフィン系樹脂組成物の接着性が、極性基含有オレフィン共重合体単体と比較して向上する理由は明確ではないが、おそらく、オレフィン系樹脂組成物中に含まれる極性基含有オレフィン共重合体の分子構造が直鎖構造であることが必要であると考えられる。極性の高

い異種材料とオレフィン共重合体との接着性能は、JIS K6854-1~4(1999年)「接着材-はくり接着強さ試験法」で例示されるような剥離試験により測定される数値で評価されるが、この方法で測定される数値は、異種材料同士の界面での化学的、及び物理的な結合力と、材料の凝集力若しくは変形する際の応力との合算であると考えられる。高圧ラジカル重合法プロセスで製造された極性基含有オレフィン共重合体は、短鎖分岐と長鎖分岐を過剰に含む、分岐の多い分子構造を有している。このような構造を持ったオレフィン系樹脂は、直鎖構造を有するオレフィン系樹脂と比較して、その機械物性や凝集力、耐衝撃性等が劣ることが知られており、極性基含有オレフィン共重合体においても、その傾向を有する事が推察される。高圧ラジカル重合法プロセスで製造された極性基含有オレフィン共重合体が異種材料と十分な化学結合を有したとしても、凝集力は直鎖構造を有する極性基含有オレフィン共重合体よりも劣るものとなり、結果として接着性は低下すると考えられる。

[0320] 実施例5-2、実施例5-9、実施例5-12は極性基含有オレフィン共重合体(A'-5-2、A'-5-5、A'-5-8)各々に対し、融点が124℃以下のオレフィン系樹脂を特定範囲の配合比率でブレンドしたオレフィン系樹脂組成物であり、ポリアミドに対して十分な接着性を示し、接着強度比が2.0以上と飛躍的な接着性向上効果を示した。この事実より、直鎖構造を有する極性基含有オレフィン共重合体に融点が124℃以下のオレフィン系樹脂をブレンドすることで得られるオレフィン系樹脂組成物の接着性向上効果は、特定の基材に限定されないことを示した。

[0321] 実施例5-1~実施例5-12は極性基含有オレフィン共重合体に対し、融点が124℃以下のオレフィン系樹脂が配合されている。オレフィン系樹脂のMFR、重合に供されたモノマー種、配合割合がいずれであっても、オレフィン系樹脂組成物に対し、十分な接着性向上効果が得られる事を示した。

[0322] 以上の各実施例の良好な結果、及び各比較例との対照により、本発明の構

成（発明特定事項）の有意性と合理性及び従来技術に対する卓越性が明確にされている。

[0323] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2013年3月27日出願の日本特許出願（特願2013-067402）、2013年3月27日出願の日本特許出願（特願2013-067409）、2013年6月26日出願の日本特許出願（特願2013-133857）、2014年2月28日出願の日本特許出願（特願2014-039324）、2014年2月28日出願の日本特許出願（特願2014-039335）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

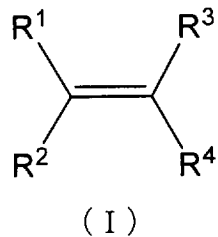
[0324] 本発明の本発明の極極性基含有オレフィン共重合体（A）、多元系極性オレフィン共重合体（B）、極性基含有オレフィン共重合体とオレフィン系樹脂とを含むオレフィン系樹脂組成物（D）、オレフィン系樹脂組成物（D'）、およびオレフィン系樹脂組成物（D''）は、他の基材との高い接着性を発現し、工業的に有用な積層体の製造を可能にした。本発明によって製造することが可能な樹脂組成物は、接着性だけでなく機械的かつ熱的な物性に優れ、有用な多層成形体として応用可能であり、各種の基材に積層されて、広く包装材、包装容器分野、繊維、パイプ、燃料タンク、中空容器、ドラム缶などの産業資材分野、止水材料などの土木分野、電子・家電部材などの電子分野、電線・ケーブルなどの電線分野などにおいて活用される。

請求の範囲

[請求項1]

エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方に由来する構造単位量が99.999～80mol%と、下記構造式(1)または下記構造式(11)で表されるエポキシ基を含む極性基含有モノマーの少なくとも1種に由来する構造単位量が20～0.001mol%とを含む極性基含有オレフィン共重合体であって、遷移金属触媒の存在下に共重合することで得られ、分子構造が直鎖状かつランダム共重合である極性基含有オレフィン共重合体。

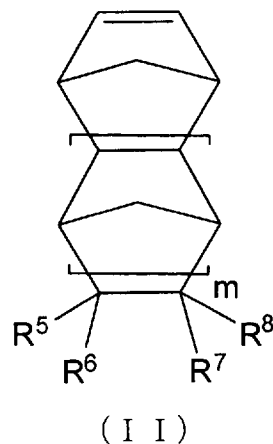
[化1]



(構造式(1)中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記特定の官能基を示し、 R^2 ～ R^4 のいずれか1つはエポキシ基を含む下記特定の官能基である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

[化2]



(構造式 (I I) 中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記特定の官能基を示し、 $R^5 \sim R^8$ のいずれか1つはエポキシ基を含む下記特定の官能基である。また、 m は0~2である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

- [請求項2] 示差走査型熱量測定 (D S C) 法により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される、融点が $50^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ である、請求項1に記載の極性基含有オレフィン共重合体。
- [請求項3] 極性基含有オレフィン共重合体中に含まれるアルミニウム (A I) 量が、共重合体1 g 当たり $0 \sim 100,000 \mu\text{g}$ である、請求項1または請求項2に記載の極性基含有オレフィン共重合体。
- [請求項4] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によって求められる重量平均分子量 (M w) が、 $1,000 \sim 2,000,000$ である、請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の極性基含有オレフィン共重合体。
- [請求項5] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によって求められる重量平均分子量 (M w) が、 $33,000 \sim 2,000,000$ である、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の極性基含有オレフィン共重合体。
- [請求項6] 前記遷移金属触媒が、キレート性配位子と第5~11族金属とを含む遷移金属である、請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の極性基含有オレフィン共重合体。
- [請求項7] 極性基含有オレフィン共重合体が、パラジウムまたはニッケル金属にトリアリールホスフィン又はトリアリールアルシン化合物が配位した遷移金属触媒である、請求項1~請求項6のいずれか1項に記載の極性基含有オレフィン共重合体。
- [請求項8] エチレン及び炭素数3~10の α -オレフィンから選ばれる一種又

は二種以上の非極性モノマー（X1）単位とエポキシ基を有するモノマーから選ばれる一種又は二種以上の極性モノマー（Z1）単位と、任意の非環状または環状モノマー（Z2）単位とからなることを特徴とする、多元系極性基含有オレフィン共重合体（但し、X1、Z1、Z2の各単位を各一種以上必須で含む。）であって、遷移金属触媒の存在下に共重合することで得られる、分子構造が直鎖状でかつランダム共重合である多元系極性基含有オレフィン共重合体。

[請求項9] ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求められる重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比が1.5～3.5の範囲である、請求項8に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体。

[請求項10] 示差走査型熱量測定（DSC）法により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される、融点 T_m （℃）が $50 < T_m < 128 - 6.0 [Z1]$ （但し、Z1に由来するモノマー単位を[Z1]（mol%）とする。）である、請求項8または請求項9に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体。

[請求項11] エポキシ基を有するモノマーから選ばれる極性モノマー（Z1）単位が0.001～20.000mol%である、請求項8～請求項10のいずれか1項に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体。

[請求項12] 非極性モノマー（X1）単位がエチレンである請求項8～請求項11のいずれか1項に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体。

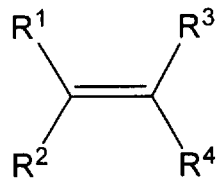
[請求項13] 前記遷移金属触媒が、キレート性配位子と第5～11族金属とを含む遷移金属である、請求項8～請求項12のいずれか1項に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体。

[請求項14] 多元系極性基含有オレフィン共重合体が、パラジウムまたはニッケル金属にトリアリールホスフィン又はトリアリールアルシン化合物が配位した遷移金属触媒である、請求項8～請求項13のいずれか1項に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体。

[請求項15] エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方と、エポキシ基を含む極性基含有モノマーとを、遷移金属触媒の存在下に共重合することで得られる、分子構造が直鎖状でかつランダム共重合である極性基含有オレフィン共重合体(A')と、オレフィン系樹脂(C)とを含むオレフィン系樹脂組成物であって、オレフィン系樹脂(C)の配合量が極性基含有オレフィン共重合体(A')100重量部に対し、1～99,900重量部であるオレフィン系樹脂組成物。

[請求項16] 前記エポキシ基を含む極性基含有モノマーが、下記構造式(I)または下記構造式(II)で表されるエポキシ基を含む極性基含有モノマーである請求項15に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[化3]

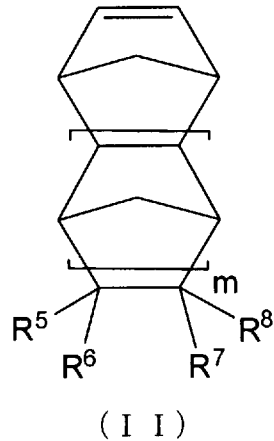


(I)

(構造式(I)中、R¹は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記の特定の官能基を示し、R²～R⁴のいずれか1つはエポキシ基を含む下記特定の官能基である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

[化4]



(構造式 (I I) 中、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭化水素基、又はエポキシ基を含む下記の特定の官能基を示し、 $R^5 \sim R^8$ のいずれか1つはエポキシ基を含む下記特定の官能基である。また、 m は0～2である。

特定の官能基：エポキシ基を必須で含み、炭素原子、酸素原子、水素原子からなる分子構造を有した基)

[請求項17] 前記極性基含有オレフィン共重合体 (A') における、エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方に由来する構造単位量が99.999～80mol%、エポキシ基を含む極性基含有モノマーに由来する構造単位量が20～0.001mol%である請求項15又は請求項16に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項18] 前記オレフィン系樹脂 (C) が、エチレン及び炭素数3～20の α -オレフィンの少なくとも一方から選ばれるモノマーを重合する事で得られる単独重合体及び共重合体の少なくとも一方である、請求項15～請求項17のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項19] 前記オレフィン系樹脂 (C) が、エチレン単独重合体又はエチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとの共重合体である、請求項15～請求項18のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項20] 前記極性基含有オレフィン共重合体 (A') の、示差走査型熱量測

定（DSC）により測定される吸収曲線のうち、最大ピーク位置の温度で表される融点が、50～140℃の範囲である、請求項15～請求項19のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項21] 前記極性基含有オレフィン共重合体（A'）が、キレート性配位子を有する第5～11族金属の遷移金属触媒の存在下に重合された共重合体である、請求項15～請求項20のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項22] 前記極性基含有オレフィン共重合体（A'）が、パラジウム又はニッケル金属にトリアリールホスフィン又はトリアリールアルシン化合物が配位した遷移金属触媒の存在下に重合された共重合体である、請求項15～請求項21のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項23] 前記オレフィン系樹脂（C）のJIS K7112に準拠して測定される密度が0.890～1.20g/cm³の範囲である、請求項15～請求項22のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項24] 前記オレフィン系樹脂（C）の、示差走査型熱量測定（DSC）により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される融点が、90～170℃の範囲である、請求項15～請求項23に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項25] 示差走査型熱量測定（DSC）により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される融点が、119～170℃の範囲である、請求項15～請求項24のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項26] 示差走査型熱量測定（DSC）により測定される融解熱量 ΔH が、80～300J/gの範囲である、請求項15～請求項25のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項27] 前記オレフィン系樹脂（C）の示差走査型熱量測定（DSC）により測定される吸収曲線の最大ピーク位置の温度で表される融点が、3

0～124℃である請求項15～請求項22のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物。

[請求項28] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の極性基含有オレフィン共重合体、請求項8～請求項14のいずれか1項に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体、または請求項15～請求項27のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物を含有する接着材。

[請求項29] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の極性基含有オレフィン共重合体、請求項8～請求項14のいずれか1項に記載の多元系極性基含有オレフィン共重合体、または請求項15～請求項27のいずれか1項に記載のオレフィン系樹脂組成物と、基材層とを少なくとも含む積層体。

[請求項30] 前記基材層が、オレフィン系樹脂、極性の高い熱可塑性樹脂、金属、無機酸化物の蒸着フィルム、紙類、セロファン、織布、及び不織布から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項29に記載の積層体。

[請求項31] 前記基材層が、ポリアミド系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項29または請求項30に記載の積層体。

[図1]



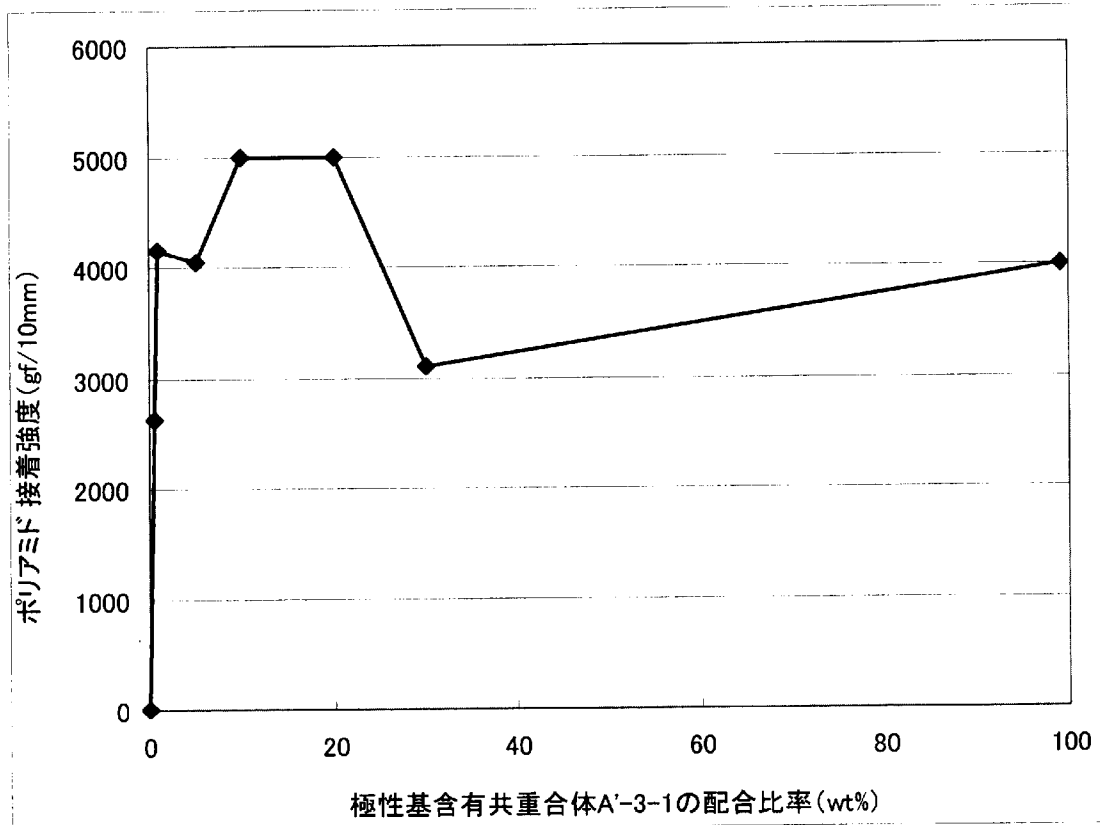
[図2]



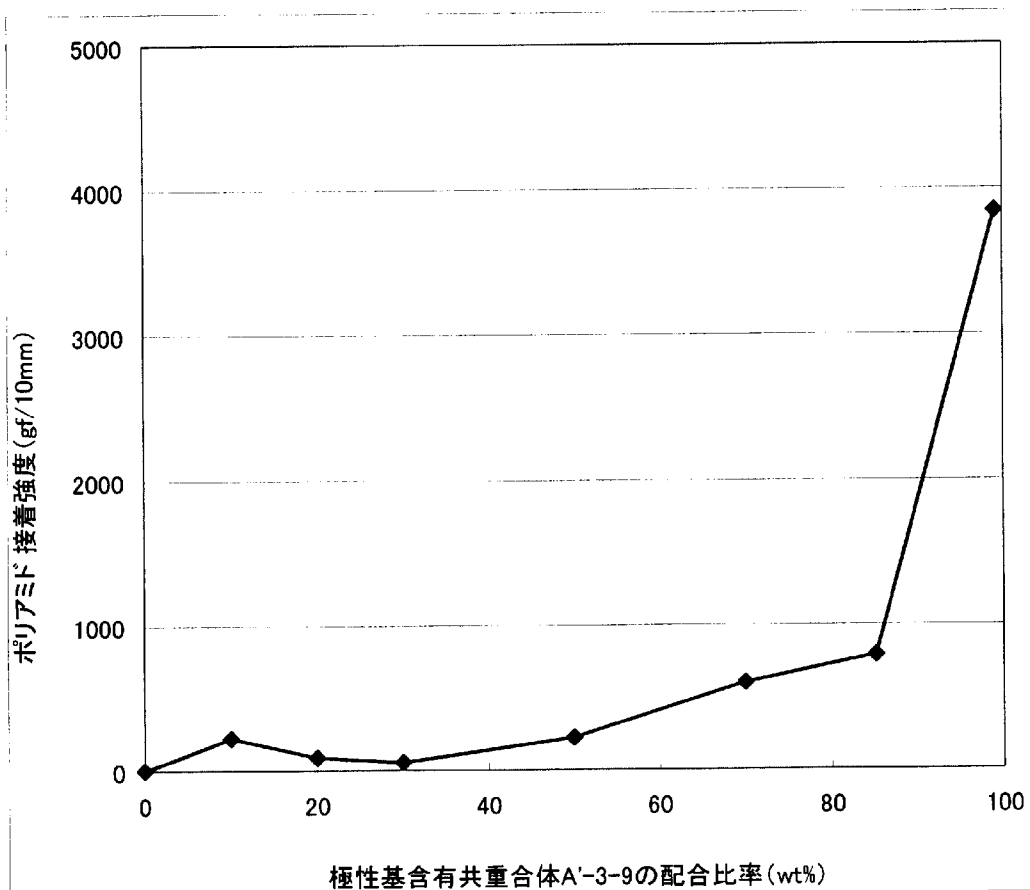
[図3]



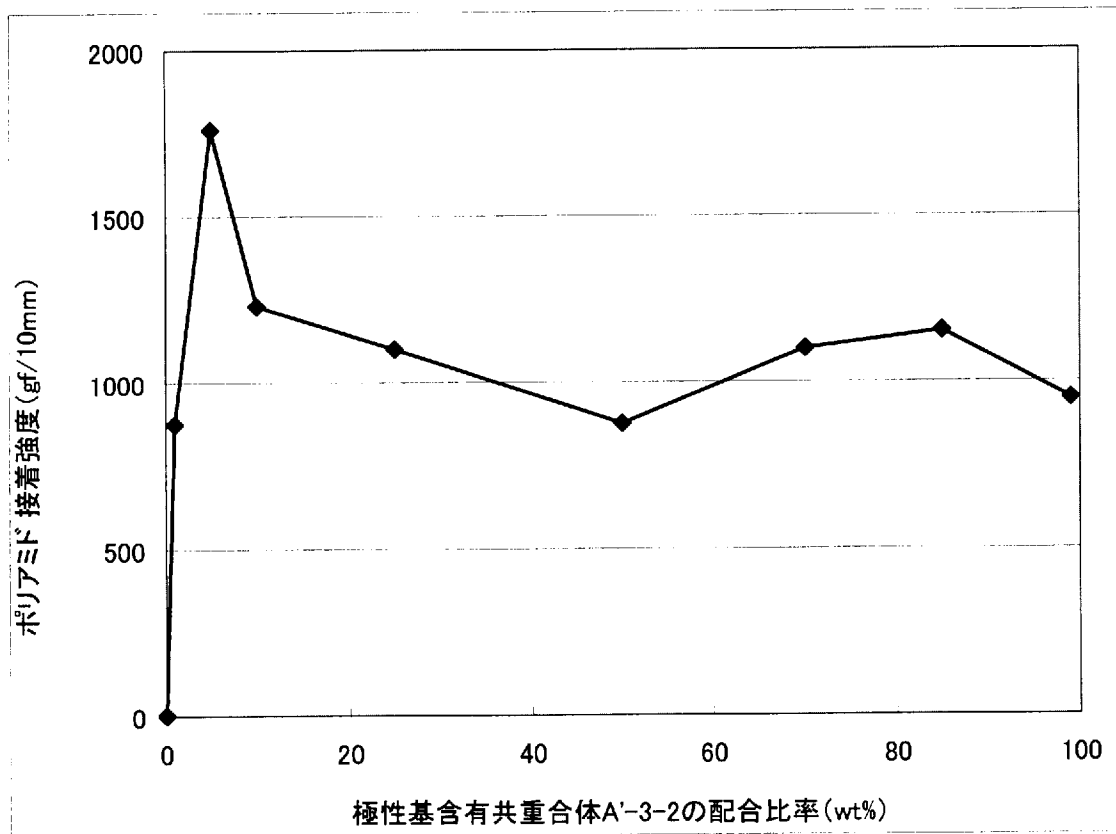
[図4]



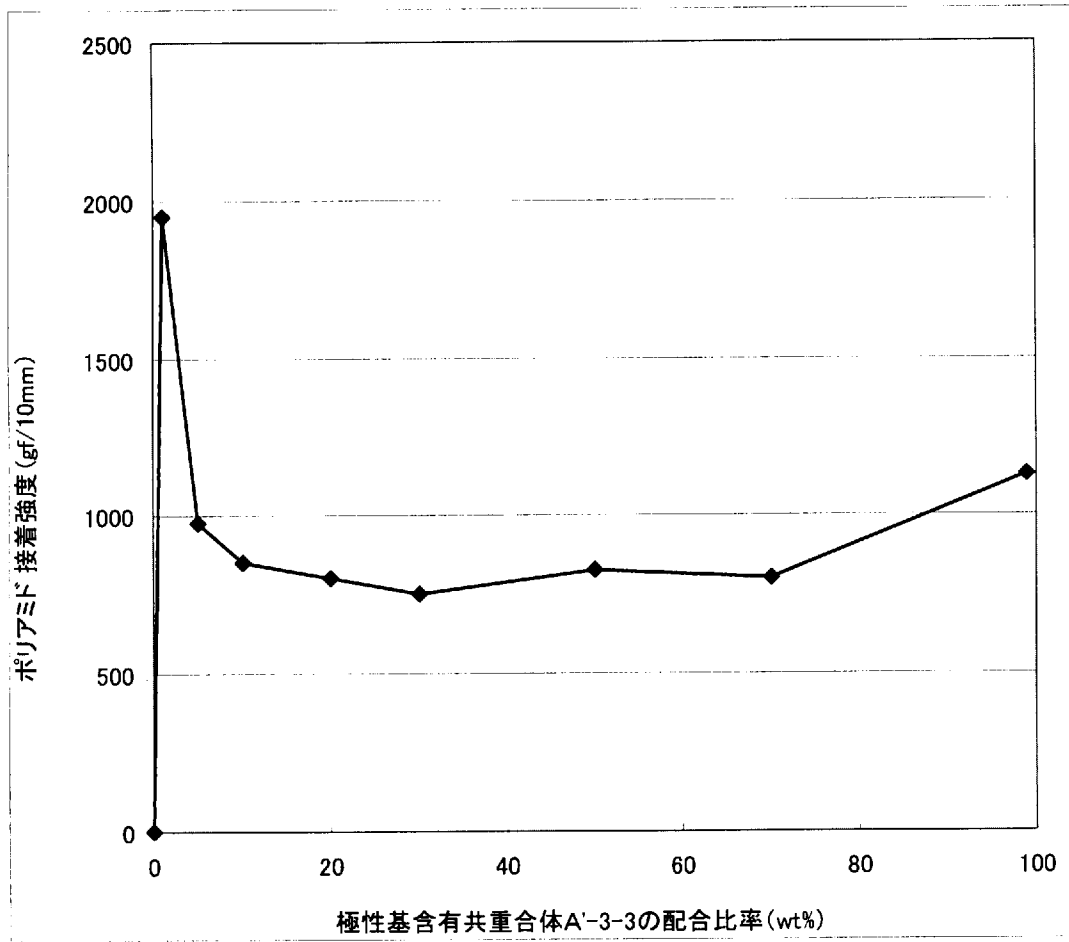
[図5]



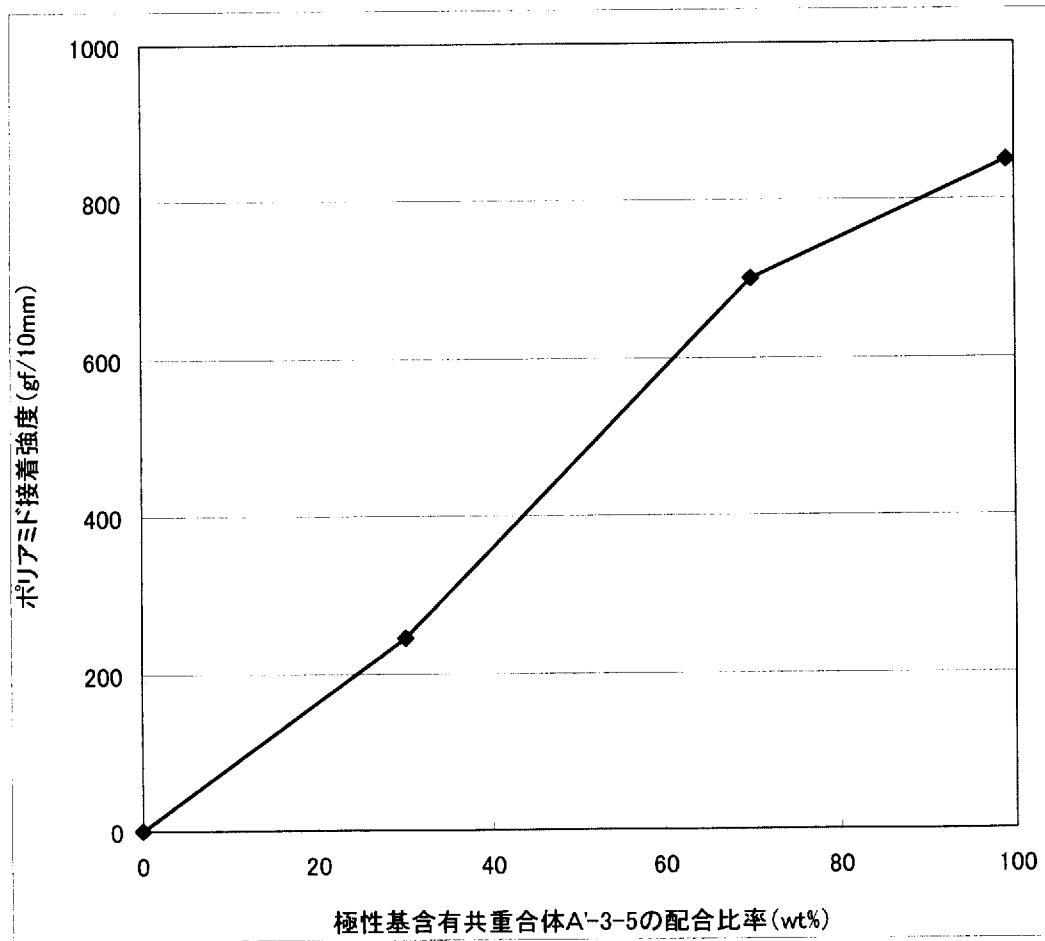
[図6]



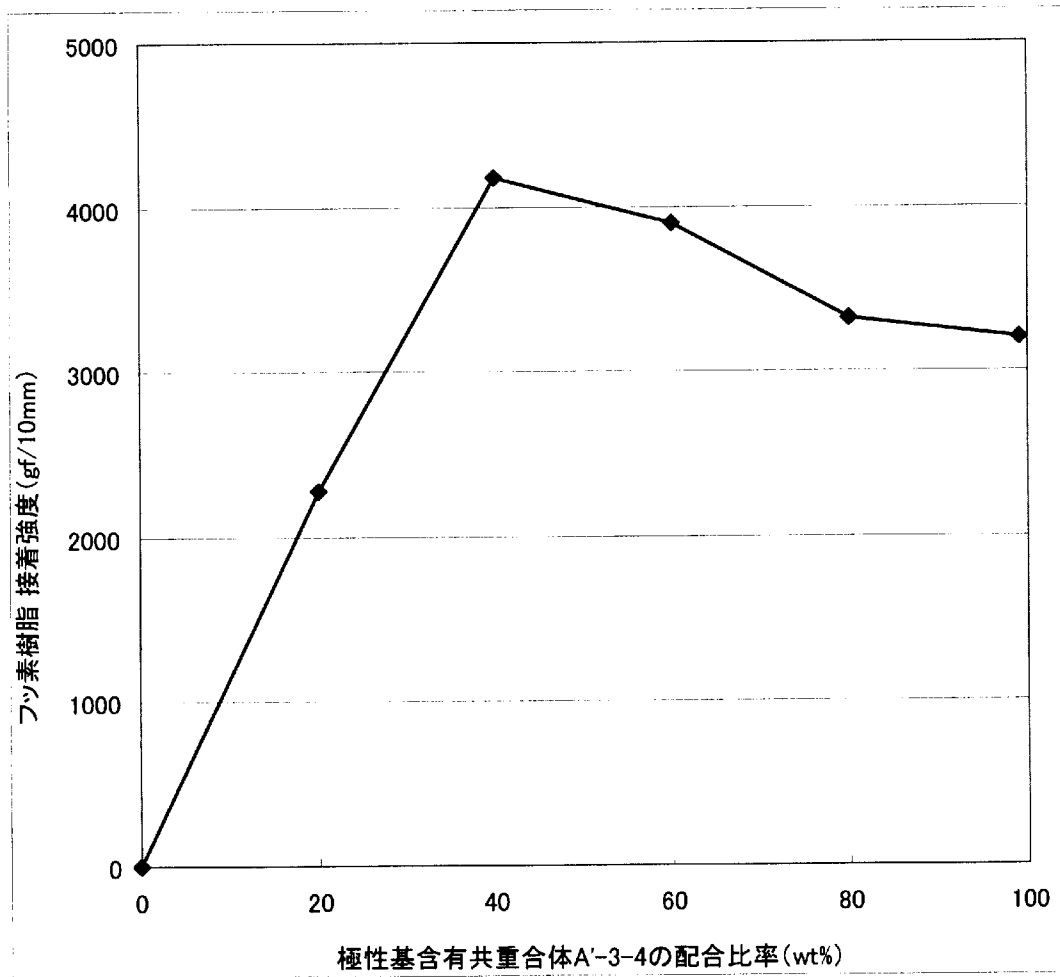
[図7]



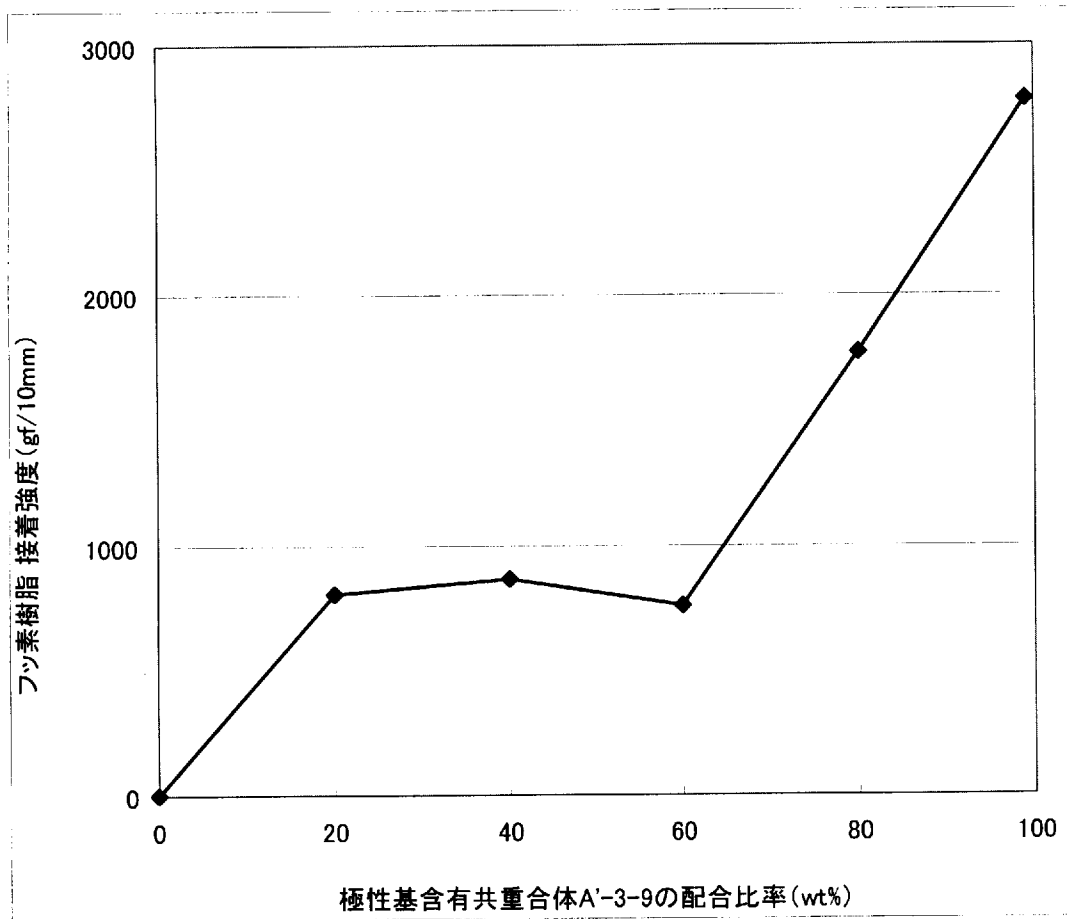
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/059031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F210/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08F4/70(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08C19/00-19/44, C08F4/00-4/82, C08F6/00-246/00, C08F301/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2013-213121 A (Japan Polypropylene Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims 1 to 11; paragraphs [0032] to [0033], [0035], [0047] (Family: none)	1-7
A	JP 4-23813 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 28 January 1992 (28.01.1992), claims 1 to 2; page 1, right column, line 12 to page 2, upper left column, line 3 (Family: none)	1-31

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 June, 2014 (02.06.14)	Date of mailing of the international search report 17 June, 2014 (17.06.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059031

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-55403 A (Nissan Maruzen Polyethylene Kabushiki Kaisha), 24 February 1992 (24.02.1992), claims 1 to 2; page 5, upper left column, line 12 to lower left column, line 5 (Family: none)	1-31
A	JP 2010-511746 A (Exxonmobil Chemical Patents Inc.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text & US 2008/0132650 A1 & WO 2008/067077 A1	1-31
A	JP 2009-280728 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text (Family: none)	1-31

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F210/00(2006.01)i, B32B27/32(2006.01)i, C08F4/70(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08C19/00-19/44, C08F4/00-4/82, C08F6/00-246/00, C08F301/00</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2013-213121 A (日本ポリプロ株式会社) 2013. 10. 17, 請求項 1-11, 【0032】 - 【0033】, 【0035】, 【0047】 (ファミリーなし)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-23813 A (ダイセル化学工業株式会社) 1992. 01. 28, 請求項 1-2, 第 1 頁右欄第 12 行-第 2 頁左上欄第 3 行 (ファミリーなし)</td> <td>1-31</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-55403 A (日産丸善ポリエチレン株式会社) 1992. 02. 24, 請求項 1-2, 第 5 頁左上欄第 12 行-左下欄第 5 行 (ファミリーなし)</td> <td>1-31</td> </tr> </tbody> </table>			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	P, X	JP 2013-213121 A (日本ポリプロ株式会社) 2013. 10. 17, 請求項 1-11, 【0032】 - 【0033】, 【0035】, 【0047】 (ファミリーなし)	1-7	A	JP 4-23813 A (ダイセル化学工業株式会社) 1992. 01. 28, 請求項 1-2, 第 1 頁右欄第 12 行-第 2 頁左上欄第 3 行 (ファミリーなし)	1-31	A	JP 4-55403 A (日産丸善ポリエチレン株式会社) 1992. 02. 24, 請求項 1-2, 第 5 頁左上欄第 12 行-左下欄第 5 行 (ファミリーなし)	1-31
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												
P, X	JP 2013-213121 A (日本ポリプロ株式会社) 2013. 10. 17, 請求項 1-11, 【0032】 - 【0033】, 【0035】, 【0047】 (ファミリーなし)	1-7												
A	JP 4-23813 A (ダイセル化学工業株式会社) 1992. 01. 28, 請求項 1-2, 第 1 頁右欄第 12 行-第 2 頁左上欄第 3 行 (ファミリーなし)	1-31												
A	JP 4-55403 A (日産丸善ポリエチレン株式会社) 1992. 02. 24, 請求項 1-2, 第 5 頁左上欄第 12 行-左下欄第 5 行 (ファミリーなし)	1-31												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
「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	「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													
「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)	「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													
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献													
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.06.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.06.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号 100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>鈴木 亨</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>3 5 5 6</td> </tr> </table>	4 J	3 5 5 6										
4 J	3 5 5 6													

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-511746 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2010.04.15, 全文 & US 2008/0132650 A1 & WO 2008/067077 A1	1-31
A	JP 2009-280728 A (三井化学株式会社) 2009.12.03, 全文 (ファミリーなし)	1-31