

明 細 書

発明の名称： 金属樹脂複合体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は金属部材と重合体組成物との接着強度、特に高温での接着強度に優れる金属樹脂複合体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属とポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィン樹脂などの熱可塑性樹脂との複合体は、家電製品、機械部品、電気部品、自動車部品などの種々の分野で使用されている。

[0003] そして、一般にポリオレフィン樹脂は分子中に極性基を含まないため金属との接着強度に劣ることから、特許文献1に開示されるように、ポリオレフィンにマレイン酸などの不飽和カルボン酸をグラフトして、極性樹脂との親和性を向上させる方法が広く行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭50-4144号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、種々の分野で使用するにあたり、幅広い温度範囲における十分な接着強度が求められており、従来の接着技術では、特に高温における接着強度が低下するという課題があった。

[0006] そこで、本発明の課題は、金属部材と重合体組成物とが幅広い温度範囲で十分な接着強度を有する金属樹脂複合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の[1]～[14]に係る。

[1]

金属部材(A)からなる層(AL)と、下記(i)、(ii)の要件を満

たす重合体組成物（B）からなる層（B L）とを含む金属樹脂複合体。

（i）カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）と、カルボジイミド基含有化合物（b）とが反応して形成されるカルボジイミド変性ポリオレフィンを含む。

（ii）重合体組成物（B）100gに対し、カルボジイミド基を0.1～50mmolの量で含む。

[2]

前記重合体組成物（B）における前記カルボジイミド変性ポリオレフィンの含有率が、1質量%～40質量%である、上記の[1]に記載の金属樹脂複合体。

[3]

前記重合体組成物（B）は、さらに密度が 0.890 g/cm^3 以上である高密度重合体（c）を含む、上記の[1]または[2]に記載の金属樹脂複合体。

[4]

前記重合体組成物（B）における前記高密度重合体（c）の含有率が、60質量%～99質量%である、上記の[3]に記載の金属樹脂複合体。

[5]

重合体組成物（B）における、密度が 0.890 g/cm^3 未満である低密度重合体（d）の含有率が、10質量%以下である、上記の[1]から[4]のいずれかに記載の金属樹脂複合体。

[6]

前記重合体組成物（B）の密度が 0.900 g/cm^3 以上である、上記の[1]から[5]のいずれかに記載の金属樹脂複合体。

[7]

前記層（A L）と前記層（B L）の間の少なくとも一部が熱融着されている上記の[1]から[6]のいずれかに記載の金属樹脂複合体。

[8]

前記層（AL）と前記層（BL）の間の少なくとも一部が接していることを特徴とする上記の〔1〕から〔7〕に記載の金属樹脂複合体。

〔9〕

前記層（AL）と前記層（BL）の間の、100℃における接着強度が、室温における接着強度よりも大きいことを特徴とする上記の〔8〕に記載の金属樹脂複合体。

〔10〕

前記高密度重合体（c）が、極性官能基を有さない重合体（c-1）を含む、上記の〔3〕または〔4〕に記載の金属樹脂複合体。

〔11〕

前記高密度重合体（c）が、極性官能基を有する重合体（c-2）を含む、上記の〔3〕または〔4〕に記載の金属樹脂複合体。

〔12〕

前記カルボジイミド基含有化合物（b）の1分子中のカルボジイミド基数が5個以上である上記の〔1〕から〔11〕のいずれかに記載の金属樹脂複合体。

〔13〕

前記金属部材（A）が、アルミニウムである上記の〔1〕から〔12〕のいずれかに記載の金属樹脂複合体。

〔14〕

金属部材（A）からなる層（AL）の表面に、下記要件（i）、（ii）を満たす重合体組成物（B）の溶融物を接触させる工程と、前記金属部材（A）からなる層（AL）の表面に接触した上記の重合体組成物（B）からなる層（AL）の溶融物を冷却する工程と、からなる上記の〔7〕または〔8〕に記載の金属樹脂複合体の製造方法。

（i）カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）と、カルボジイミド基含有化合物（b）とが反応して形成されるカルボジイミド変性ポリオレフィンを含む。

(i i) 重合体組成物 (B) 1 0 0 g に対し、カルボジイミド基を 0 . 1 ～ 5 0 m m o l の量で含む。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、カルボジイミド基を含む特定の重合体組成物を用いることで、金属部材と十分な接着強度を得ることができ、また、金属部材と重合体組成物とが幅広い温度範囲で十分な接着強度を有する金属樹脂複合体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0010] (金属樹脂複合体)

本発明の金属樹脂複合体は、金属部材 (A) からなる層 (A L) と、後述する重合体組成物 (B) からなる層 (B L) とを含む。本発明の金属樹脂複合体は、好ましくは、層 (A L) と層 (B L) の間の少なくとも一部が熱融着されている。本発明の金属樹脂複合体は、好ましくは、層 (A L) と層 (B L) の間の少なくとも一部が接している。

[0011] 金属樹脂複合体は、金属の加工を容易に行うため、高温環境下 (例えば 1 0 0 ℃) で変形を行うことがあり、その変形時に不意な剥離が生じない高い接着力を発揮することが求められる場合がある。一方、金属樹脂複合体は、

リサイクルが盛んに行われており、室温付近では接着力を保持しつつも金属と樹脂の剥離が容易な程度の接着力であることが求められる場合がある。すなわち、金属樹脂複合体は、室温の接着力よりも100℃などの高温での接着力が高いことが求められる場合がある。本発明の一実施形態の金属樹脂複合体によれば、接着力に優れるのみならず、室温では金属と樹脂の剥離が比較的容易に行え、かつ、100℃などの高温環境下では室温よりも高い接着力を発揮することができる。

[0012] <金属部材(A)>

本発明の金属樹脂複合体を構成する金属部材(A)は、金属から構成される部材であれば特に限定はされず、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、金、銀、銅、錫、鉛、アルミニウム、等の種々金属の合金、酸化物等を使用することができる。鉄およびアルミニウムは重合体組成物(B)からなる層(BL)とより良好な接着性を示すため好ましい。アルミニウムは重合体組成物(B)からなる層(BL)と特に良好な接着性を示すため好ましい。

[0013] また、金属部材(A)の形状は、特に限定はされず、金属樹脂複合体の用途に応じて、種々の形状を採り得る。また、本発明に係わる金属部材(A)の表面はコロナ処理やオゾン処理をされていてもよい。

[0014] <重合体組成物(B)>

本発明の金属樹脂複合体を構成する層(BL)を構成する重合体組成物(B)は、下記(i)～(ii)の要件を満たす。

[0015] <要件(i)>

本発明に係わる重合体組成物(B)は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるカルボジイミド変性ポリオレフィンを含む。

[0016] 重合体組成物(B)におけるカルボジイミド変性ポリオレフィンの含有率は、1質量%～40質量%であることが好ましく、3質量%～35質量%であることがより好ましく、5質量%～30質量%であることが更に好ましい。カルボジイミド変性ポリオレフィンの含有率が上記範囲であると、室温に

における接着力と高温環境下（例えば100℃）における接着力とのバランスに優れる傾向がある。

[0017] カルボジイミド変性ポリオレフィンの密度（JIS K7112に準拠して測定）は、好ましくは0.890～0.970 g/cm³であり、より好ましくは0.890～0.950 g/cm³であり、更に好ましくは0.890 g/cm³～0.940 g/cm³である。カルボジイミド変性ポリオレフィンの密度が上記範囲であると、室温における接着力と高温環境下（例えば100℃）における接着力とのバランスに優れる傾向がある。これは、高温環境下において成分が溶融しにくくなるためと推察される。

[0018] [ポリオレフィン（a）]

ポリオレフィン（a）は、ポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）を導入することにより得ることができる。ポリオレフィン（a）は、1種単独を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）としては、カルボジイミド基と反応性を有する活性水素を持つ基を有する化合物が挙げられる。具体的には、カルボン酸、アミン、アルコール、チオール等から由来する基を持つ化合物が挙げられる。これらの中では、カルボン酸から由来する基を持つ化合物が好適に用いられ、中でも不飽和カルボン酸および／またはその誘導体が特に好ましい。また、活性水素を持つ基を有する化合物以外でも、水などにより容易に活性水素を有する基に変換される基を有する化合物も好ましく使用することができる。具体的にはエポキシ基、グリシジル基を有する化合物が挙げられる。

[0020] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）は、1種単独でも、2種以上でもよい。

[0021] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）として用いられる不飽和カルボン酸および／またはその誘導体としては、カルボン酸基を1つ以上有する不飽和化合物、好ましくは、無水カルボン酸基を1つ以上有する不飽和化合物およびその誘導体を挙げるることができる。不飽和基としては、ビ

ニル基、ビニレン基、不飽和環状炭化水素基などを挙げることができる。具体的な化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー2-エン-5, 6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体（例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど）が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー2-エン-5, 6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げることができる。

[0022] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）として不飽和カルボン酸および／またはその誘導体を使用する場合には、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。これらの中では、無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。更には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプトー2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物などのジカルボン酸無水物が特に好ましい。

[0023] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）をポリオレフィンに導入する方法としては、周知の方法を採用することが可能であるが、例えば

、ポリオレフィン主鎖にカルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）をグラフト共重合する方法や、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）とをラジカル共重合する方法等を例示することができる。

[0024] 以下に、グラフト共重合する場合とラジカル共重合する場合とに分けて、具体的に説明する。

[0025] <グラフト共重合>

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）は、ポリオレフィン主鎖に対し、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）をグラフト共重合することによって得ることが可能である。

[0026] （ポリオレフィン主鎖）

ポリオレフィン主鎖として用いられるポリオレフィンは、炭素数2～20の脂肪族 α -オレフィン、環状オレフィン、非共役ジエンを主成分とする重合体であり、好ましくは炭素数2～10の脂肪族 α -オレフィン、更に好ましくは2～8の脂肪族 α -オレフィンを主成分とする重合体である。これらのオレフィンは、1種単独でも2種以上でもよい。共重合体の場合、モノマーとなるオレフィンの含有量は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常50モル%以下であり、好ましくは40モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。このような範囲にあるポリオレフィンの中では、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンおよびこれらの α -オレフィン共重合体などの結晶性ポリオレフィンが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはプロピレン・エチレン共重合体がより好ましい。また、これらはアイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。

[0027] また、本発明に用いるポリオレフィンは、化石燃料由来プロピレンなどの化石燃料由来オレフィンのみを原料として得られる重合体、バイオマス由来プロピレンなどのバイオマス由来オレフィンのみを原料として得られる重合

体、または、化石燃料由来オレフィンおよびバイオマス由来オレフィンの混合物を原料として得られる重合体であってもよく、あるいは、これら重合体2種以上の混合物であってもよい。

[0028] ここで、化石燃料とは、石油、石炭、天然ガス、シェールガスなど、動植物の死骸が何億年という時間をかけて体積・加圧されるなどして化石化したもののことをいい、化石燃料由来オレフィンは、この化石燃料から得られるオレフィンのことである。 ^{14}C 同位体の半減期である5,730年よりも十分に長い年月が経過していることから、化石由来炭素からは ^{14}C は検出されない。

[0029] また、バイオマスとは、菌類、酵母、藻類および細菌類を含む、植物由来または動物由来などの、あらゆる再生可能な天然原料およびその残渣のことをいい、バイオマス由来オレフィンは、このバイオマスから得られるオレフィンのことである。バイオマス由来炭素は、炭素として ^{14}C 同位体を一定量含有する(10^{-12} 程度の割合)。

[0030] グラフト変性に用いるポリオレフィンの密度(JIS K7112に準拠して測定)は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常0.8~1.10 g/cm³、好ましくは0.8~1.05 g/cm³、更に好ましくは0.8~1.00 g/cm³である。ASTM D1238による230℃、2.16 kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常0.01~500 g/10分、好ましくは0.05~200 g/10分、さらに好ましくは0.1~100 g/10分である。密度およびMFRがこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体の密度、MFRも同程度となることからハンドリングしやすい。

[0031] また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンの結晶化度は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常2%以上、好ましくは5%以上、さらに好ましくは10%以上である。結晶化度がこの範囲にあれば、変性後のグラフト共重合体のハンドリングに優れる。

[0032] グラフト変性に用いられるポリオレフィンのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは5000～50万、さらに好ましくは1万～10万である。数平均分子量（ M_n ）がこの範囲にあれば、ハンドリングに優れる。尚、数平均分子量は、エチレン系ポリオレフィンにおいては、モノマー量が10モル%以下であればポリエチレン換算、10モル%以上であればエチレン-プロピレン換算（エチレン含量70モル%を基準にする）で求めることが可能である。

[0033] 上記のようなポリオレフィンの製造は、公知のいずれの方法によっても行うことができ、例えば、チタン系触媒、バナジウム系触媒、メタロセン触媒などを用いて重合することができる。また、グラフト変性に用いられるポリオレフィンは、樹脂およびエラストマーのいずれの形態でもよく、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造の両者ともに使用可能であり、立体規則性についても特段の制限はない。市販の重合体をそのまま利用することも可能である。

[0034] （グラフト重合方法）

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）をグラフト共重合により得る場合には、上記のグラフト主鎖となるポリオレフィンに、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）、更に必要に応じてその他のエチレン性不飽和単量体等をラジカル開始剤の存在下で、グラフト共重合する。

[0035] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）をポリオレフィン主鎖にグラフトさせる方法については特に限定されず、溶液法、溶融混練法等、従来公知のグラフト重合法を採用することができる。

[0036] カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）のグラフト量は、ポリオレフィン（a）を100質量%とした場合に、通常0.05～20質量%、好ましくは0.05～10質量%、より好ましくは0.05～5質量%、さらに好ましくは0.05～3質量%である。なお、この化合物（m）のグラフト量は、ポリオレフィン（a）から遊離の化合物（m）を除いた後に

測定される、正味のグラフト量である。また、グラフト量は、 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR測定などの公知の手段で測定することが出来る。また、化合物（m）として、不飽和カルボン酸およびその無水物など酸性官能基を有する単量体を用いた場合、ポリオレフィン（a）に導入された官能基の量の目安となる量として、例えば、酸価を用いることも可能である。また、無水マレイン酸を用いる場合には、赤外分光光度計を用いて、通常 $1780\sim 1790\text{ cm}^{-1}$ 付近に検出される無水マレイン酸のカルボニル基の吸収スペクトルに基づいてグラフト量を求めることもできる。

[0037] <ラジカル共重合>

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）は、オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）とをラジカル共重合することによっても得ることも可能である。オレフィンとしては、上述のグラフト主鎖となるポリオレフィンを形成する場合のオレフィンと同一のものを採用することが可能であり、また、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）も上述の通りである。

[0038] オレフィンとカルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）とを共重合させる方法については特に限定されず、従来公知のラジカル共重合法を採用することができる。

[0039] （ポリオレフィン（a）の構成）

カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）中におけるカルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）残基の含有量は、通常は $0.1\sim 10$ 質量%、好ましくは $0.1\sim 8.0$ 質量%、さらに好ましくは $0.1\sim 6.0$ 質量%である。カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）残基の含有量が、上記範囲であれば、ポリオレフィン（a）はカルボジイミド基含有化合物（b）と好適に架橋して、重合体組成物（B）を製造することが可能となるため、好ましい。

[0040] また、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）の密度（JIS K7112に準拠して測定）は、好ましくは $0.890\sim 0.910$ である。

970 g/cm³であり、より好ましくは0.890～0.950 g/cm³であり、更に好ましくは0.890 g/cm³～0.940 g/cm³である。ポリオレフィン（a）の密度が上述の範囲であると、後述する重合体組成物（B）の密度を達成しやすく、室温における接着力と高温環境下（例えば100℃）における接着力とのバランスに優れる傾向がある。これは、高温環境下において成分が溶融することに起因する接着力の低下が生じにくくなるためと推察される。

[0041] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）のメルトフローレート（MFR、ASTM D1238に準拠、230℃、2.16 kg 荷重）は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常0.01～500 g/10分、好ましくは0.05～200 g/10分、さらに好ましくは0.01～150 g/10分である。

[0042] （カルボジイミド基含有化合物（b））

カルボジイミド基含有化合物（b）は、下記一般式（1）で示される繰り返し単位を有するポリカルボジイミドである。カルボジイミド基含有化合物（b）は、1種単独でも2種以上でもよい。

[0043] $-N=C=N-R^1 \cdots (1)$

〔式中、R¹は炭素数2から40の2価の有機基を示す。〕

ポリカルボジイミドは、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートなど有機ジイソシアネートを縮合触媒の存在下、無溶媒又は不活性溶媒中で、脱炭酸縮合反応を行なうことにより製造することができる。例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサ-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネートなどのジイソシアネート等が、単独で、又は複数混合して用いられる。脱炭酸縮合反応において、触媒、反応温度、末端封止剤等を選択することによってポリカルボジイミドの重合度

を調節することができる。重合度としては、通常2～40、好ましくは4～20のものが用いられる。末端封止剤としては、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等のモノイソシアネート、メタノール、エタノール、ジエチルアミン、シクロヘキシルアミン、コハク酸、安息香酸、エチルメルカプタンなど活性水素化合物が使用できる。縮合触媒としては、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、ナトリウム、カルシウム等のアルコラート、フォスホレンオキシド等の有機リン化合物が使用できる。

[0044] カルボジイミド基含有化合物（b）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めたポリスチレン換算数平均分子量（M_n）は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、通常400～500, 000、好ましくは700～10, 000、更に好ましくは1, 000～8, 000である。数平均分子量（M_n）がこの範囲にあると、重合体組成物（B）は接着性に優れるため好ましい。

[0045] カルボジイミド基含有化合物（b）は、ポリカルボジイミド中にモノカルボジイミドを含んでもよく、単独で、又は複数の化合物を混合して使用することも可能である。

[0046] カルボジイミド基含有化合物（b）としては、市販のカルボジイミド基含有化合物をそのまま使用することも可能である。市販のカルボジイミド基含有化合物としては、日清紡績ケミカル株式会社製カルボジライト（登録商標）HMV-8CA、HMV-15CAやカルボジライト（登録商標）LA1などが挙げられる。

[0047] カルボジイミド化合物1分子におけるカルボジイミド基数が多くなるほど、ポリオレフィン（a）との反応点が増えるため、金属層とより強固に接着することができる。このことから、カルボジイミド基含有化合物（b）1分子中のカルボジイミド基数は5個以上であることが好ましく、10個以上であることがさらに好ましい。なお、カルボジイミド基含有化合物（b）1分子中のカルボジイミド基数の上限は、本発明の効果が得られる限り特に限定

されないが、1分子中のカルボジイミド基数が増えると、カジボジイミド化合物の添加量が増加し、原料コストが上がるため、コストを考慮すると通常で30である。

[0048] カルボジイミド基含有化合物(b)におけるカルボジイミド基含有量は、¹³C-NMR、IR、滴定法等により測定でき、カルボジイミド基当量として把握することが可能である。¹³C-NMRでは130~142 ppm、IRでは2130~2140 cm⁻¹にカルボジイミド基に帰属されるピークを観察することが可能である。

[0049] ¹³C-NMR測定は、たとえば次のようにして行われる。すなわち、試料0.35 gをヘキサクロブタジエン2.0 mlに加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター(G2)で濾過した後、重水素化ベンゼン0.5 mlを加え、内径10 mmのNMRチューブに装入する。そして日本電子(株)製GX-500型NMR測定装置を用い、120℃で¹³C-NMR測定を行う。積算回数は、10,000回以上とする。

[0050] (カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)とカルボジイミド基含有化合物(b)との反応)

重合体組成物(B)に含有されるカルボジイミド基を有するポリオレフィン(a)は、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)とカルボジイミド基含有化合物(b)とを好ましくは230℃以上にて反応させることにより得られる。重合体組成物(B)は、具体的には、溶融変性などのように溶融混練することにより得ることが可能であるが、この方法に限定されるものではない。

[0051] 以下に、溶融混合する場合の例を示す。カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とを、好ましくは230℃以上にて反応させる方法については、特に限定はされないが、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)とカルボジイミド基含有化合物(b)とを、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練し

た後、単軸押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで溶融混練する方法が例示できる。これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散および反応された接着用重合体組成物（B）を得ることができるため好ましい。

[0052] カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）およびカルボジイミド基含有化合物（b）の供給については、予め混合した後にホッパーから供給する方法、一部の成分をホッパーから供給し、ホッパー部付近から押出機先端の間の任意の部分に設置した供給口よりその他の成分を供給する方法のいずれの方法を取ることも可能である。

[0053] 上記各成分を溶融混練する際の温度は、混合する各成分の融点の内、最も高い融点以上とすることができるが、具体的には通常は180～320℃、好ましくは230～300℃、更に好ましくは235～280℃の範囲で溶融混練を行う。

[0054] また、下記の方法により、ポリオレフィン（a）とカルボジイミド基含有化合物（b）との反応率を評価することができる。

[0055] 上記のカルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）（リファレンス）と、カルボジイミド基を有するポリオレフィンを含む重合体組成物に対し、各々の熱プレスシートを作成した後に、赤外吸収分析装置を用いて赤外線吸収を測定する。得られたチャートから、ポリオレフィン（a）中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度と、該ポリオレフィン（a）中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度と重合体組成物中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度との差を比較して、下記式（2）を用いて反応率を計算できる。なお、カルボジイミド基と反応する基として無水マレイン酸を用いた場合は、1790 cm⁻¹付近の吸光度を用いることができる。

[0056] 反応率（%）＝{X／Y} × 100・・・（2）

X：ポリオレフィン（a）中のカルボジイミド基と反応する基に由来す

る吸光度と重合体組成物中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度との差

Y：ポリオレフィン（a）中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度

重合体組成物（B）について上記方法で求めた反応率は、通常40～100%、好ましくは60～100%、更に好ましくは80～100%の範囲にある。

[0057] <要件（ii）>

重合体組成物（B）100gに対し、カルボジイミド基を0.1～50mmolの量で含む。

[0058] 本発明に係わる重合体組成物（B）は、カルボジイミド基を有するカルボジイミド変性ポリオレフィンを含み、そのカルボジイミド基の量は、重合体組成物（B）100gあたり0.1～50mmolであり、好ましくは0.2～40mmolであり、より好ましくは0.5～30mmolである。重合体組成物（B）中のカルボジイミド基の量が前記範囲内であると、重合体組成物（B）は金属部材（A）との室温及び高温環境下（例えば100℃）における接着性に優れるとともに、ポリオレフィン（a）の架橋を抑制することができるので好ましい。

[0059] 重合体組成物中のカルボジイミド基の含有量は、 ^{13}C -NMR、IR、滴定法等により測定でき、カルボジイミド基当量として把握することが可能である。 ^{13}C -NMRでは130～142ppm、IRでは2130～2140 cm^{-1} にカルボジイミド基に帰属されるピークを観察することが可能である。なお、 ^{13}C -NMR測定は、たとえば、前述のカルボジイミド基含有化合物（b）におけるカルボジイミド基含有量で記載の測定方法および実施例に記載の測定方法で行われる。

[0060] 本発明に係わる重合体組成物（B）は、上記のようにポリカルボジイミドのカルボジイミド基（NCN）が、カルボジイミド基と反応する基を有する化合物（m）と反応することで製造されるが、反応の過程である程度のカル

ボジイミド基が消費され、ポリオレフィン基と同一分子鎖としてつながっているカルボジイミド基の残基が分子末端にNH基を有する重合体(α)との接着性に寄与する。カルボジイミド基の含量が上述の範囲を超えると、カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)に対して、過剰の遊離カルボジイミド基が存在することになり、金属部材(A)との接着性能や成形加工性が低下する。

- [0061] なお、カルボジイミド基は吸水によってウレア基へ変わるが、ウレア基でも半芳香族ポリアミドとの高い反応性を発揮する。したがって、本発明に係る重合体組成物(B)中には、カルボジイミド基が、たとえば、大気中の水などによりウレア基へ変換されているポリオレフィンが含まれていても構わず、本発明の好適態様の一つである。
- [0062] 重合体組成物(B)は、さらに密度が 0.890 g/cm^3 以上である高密度重合体(c)を含むことが好ましい。
- また、前記の重合体組成物(B)の密度が 0.900 g/cm^3 以上であることが好ましい。
- また、重合体組成物(B)における、密度が 0.890 g/cm^3 未満である低密度重合体(d)の含有率が、10質量%以下であることが望ましい。
- [0063] また、重合体組成物(B)における高密度重合体(c)の含有率は、60質量%~99質量%であることが好ましい。
- [0064] 高密度重合体(c)は、極性官能基を有さない重合体(c-1)を含むことが好ましく、また、極性官能基を有する重合体(c-2)を含むことも好ましい。
- [0065] 極性官能基を有する重合体(c-2)としては、後記する「他の層」において例示されているポリマー(ただし、ポリオレフィンを除く)、並びに「ポリオレフィン層(Z-1)」に用いられる極性基(例えば、カルボニル基、水酸基、エーテル結合基など)等のモノマーがポリオレフィンに共重合されているポリマーを挙げることができる。
- [0066] 極性官能基を有しない重合体(c-1)としては、ポリオレフィンがあり

、後記する「ポリオレフィンの具体的な例としては」として挙げられている（１）から（１２）のポリマーを挙げることができる。

[0067] 本発明に係わる重合体組成物（Ｂ）には、ポリオレフィンの分野で用いられる公知の添加剤、たとえば、粘着付与剤、プロセス安定剤、耐熱安定剤、耐熱老化剤、フィラー等を添加することも可能である。

[0068] 本発明においては、特に、粘着性を付与する目的で粘着付与剤を配合することが好ましい。粘着付与剤としては、例えば、ロジン誘導体、テルペン樹脂、石油樹脂、およびそれらの水素化物を挙げることができ、これらの中では、水素化テルペン樹脂、水素化石油樹脂が好ましい。粘着付与剤は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、たとえば、重合体組成物（Ｂ）１００質量％に対して、粘着付与剤を０～３０質量％の割合で配合することが好ましい。

[0069] 《金属樹脂複合体》

本発明の金属樹脂複合体は、上記金属部材（Ａ）からなる層（ＡＬ）と上記重合体組成物（Ｂ）からなる層（ＢＬ）とを含む。

[0070] 本発明のある実施態様では、金属樹脂複合体は、１００℃における前記金属部材（Ａ）と前記重合体組成物（Ｂ）との接着強度が、２３℃における接着強度よりも高いことを特徴とする。

[0071] 本発明の金属樹脂複合体は、前記金属部材（Ａ）からなる層（ＡＬ）と前記重合体組成物（Ｂ）からなる層（ＢＬ）とに加え、前記重合体組成物（Ｂ）からなる層（ＢＬ）の面に他の層（Ｘ）を有していてもよい。

[0072] ＜他の層（Ｘ）＞

本発明に係わる金属樹脂複合体を構成することのある他の層（Ｘ）は、重合体組成物（Ｂ）の層（ＢＬ）とは異なる層である。他の層（Ｘ）を形成する重合体としては、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、ポリオレフィン、ポリケトン、ポリエステル、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、液晶ポリマー、多糖誘導体、ポリエーテル、ポリウレタン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、アイオノマー、エチ

レン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリアリールエーテルケトン、ポリイミド、変性フッ素樹脂などが挙げられる。かかる重合体は、1種単独でも2種以上であってよい。また、かかる重合体は、カルボニル基、カルボキシ基、スルホン基などの酸性官能基を有する重合体であってもよい。

[0073] (ポリオレフィン層(Z-1))

本発明に係わる金属樹脂複合体を構成する層(Z)として、ポリオレフィン層(Z-1)有することは好適な例の一つである。

[0074] ポリオレフィン層(Z-1)は、ポリオレフィンを含んでなる。該ポリオレフィンとしては、炭素数が2~20の α -オレフィンの単独重合体および共重合体が挙げられる。該ポリオレフィンは、1種単独でも2種以上であってもよい。 α -オレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。またポリオレフィンには、 α -オレフィン以外の他のモノマーが少量、例えば10モル%以下共重合されていてもよい。他のモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、極性基(例えば、カルボニル基、水酸基、エーテル結合基など)および重合性の炭素-炭素二重結合を分子中に有するモノマーが挙げられる。

[0075] ポリオレフィンの具体的な例としては、たとえば、

- (1) エチレン単独重合体(製法は、低圧法、高圧法のいずれでも良い)、
- (2) エチレン99~80モル%と、プロピレン1~20モル%とのエチレン・プロピレン共重合体、好ましくはエチレン95~85モル%と、プロピレン5~15モル%とのエチレン・プロピレン共重合体、
- (3) エチレン99~80モル%と、1-ブテン1~20モル%とのエチレン・1-ブテン共重合体、好ましくはエチレン95~85モル%と、1-ブテン5~15モル%とのエチレン・1-ブテン共重合体、
- (4) エチレン99~80モル%と、1-オクテン1~20モル%とのエチ

レン・１－オクテン共重合体、好ましくはエチレン９７～８５モル％と、１－オクテン３～１５モル％とのエチレン・１－オクテン共重合体、

(５) エチレンと、１０モル％以下の他の α －オレフィン（プロピレン、１－ブテン、１－オクテンを除く）またはビニルモノマー（たとえば、酢酸ビニル、エチルアクリレートなど）との共重合体等のエチレン系共重合体、

(６) プロピレン単独重合体、

(７) プロピレンと３０モル％以下の他の α －オレフィンとのランダム共重合体、好ましくはプロピレンと２０モル％以下の他の α －オレフィンとのランダム共重合体、

(８) プロピレンと４０モル％以下の他の α －オレフィンとのブロック共重合体、

(９) １－ブテン単独重合体、

(１０) １－ブテンと１０モル％以下の他の α －オレフィンとのランダム共重合体、

(１１) ４－メチル－１－ペンテン単独重合体、

(１２) ４－メチル－１－ペンテンと２０モル％以下の他の α －オレフィンとのランダム共重合体などの単独重合体および共重合体が挙げられる。

[0076] これらの中では、

(２) エチレン９５～８５モル％と、プロピレン５～１５モル％とのエチレン・プロピレン共重合体、

(３) エチレン９５～８５モル％と、１－ブテン５～１５モル％とのエチレン・１－ブテン共重合体、

(４) エチレン９７～８５モル％と、１－オクテン３～１５モル％とのエチレン・１－オクテン共重合体、

(５) エチレンと、１０モル％以下の他の α －オレフィン（プロピレン、１－ブテン、１－オクテンを除く）またはビニルモノマー（たとえば、酢酸ビニル、エチルアクリレートなど）との共重合体等のエチレン系共重合体、

(６) プロピレン単独重合体、

(7) プロピレンと20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、

(8) プロピレンと40モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体等の単独重合体および共重合体が好ましい。

[0077] <積層体の構成>

本発明の金属樹脂複合体は積層体であってもよい。本発明の積層体とは、金属部材(A)からなる層(AL)と、少なくとも一部が金属部材(A)からなる層(AL)に接する、重合体組成物(B)からなる層(BL)とを有する。第1の積層体としては、層(Z)、好ましくはポリオレフィン層(Z-1)と、層(AL)とが、層(BL)を介して積層された積層体であることが好ましく、層の表示を省略すると、Z/BL/ALの3種3層構造の積層体、およびAL/BL/Z/BL/ALまたはZ/BL/AL/BL/Zの3種5層構造の積層体がより好ましいが、これらに限定されない。

[0078] 金属部材(A)からなる層(AL)の厚さは、通常0.005~3mm、好ましくは0.01~0.5mmである。重合体組成物(B)からなる層(BL)の厚さは、通常0.005~3mm、好ましくは0.01~0.5mmである。層(Z)の厚さは、通常0.01~100mm、好ましくは0.03~2mmである。X/Y/Zの3種3層構造の積層体の厚さは、通常0.02~106mm、好ましくは0.05~3mmである。金属部材(A)からなる層(AL)、重合体組成物(B)からなる層(BL)、層(Z)のそれぞれが複数ある場合、各層の厚さは上記を参考にできる。

[0079] <<金属樹脂複合体の製造方法>>

本発明の金属樹脂複合体の製造方法としては、種々公知の製造方法を用い得るが、製造方法の一つとして、前記金属部材(A)からなる層(AL)の表面に前記重合体組成物(B)の溶融物を接触させる工程と、前記金属部材(A)からなる層(AL)の表面に接触した上記重合体組成物(B)の溶融物からなる層(BL)を冷却する工程とからなる方法が挙げられる。この方法の一態様として、重合体組成物(B)をあらかじめ層状にしておくこと、

具体的には、前記金属部材（Ａ）からなる層と予め成形して得た前記重合体組成物（Ｂ）からなる層（ＢＬ）とを貼り合わせた後、重合体組成物（Ｂ）からなる層（ＢＬ）を加熱して溶融させ、その後に冷却することで金属樹脂複合体を製造する方法などが挙げられる。

[0080] 本発明の金属樹脂複合体の製造方法において、前記重合体組成物（Ｂ）の溶融物を接触させる方法も種々公知の方法、具体的には、前記重合体組成物（Ｂ）の溶融物を、金属部材（Ａ）からなる層（ＡＬ）の表面に射出成形する方法、金型内に予め金属部材（Ａ）からなる層（ＡＬ）を装着した後金型を閉じて重合体組成物（Ｂ）を射出する方法、金属部材（Ａ）からなる層（ＡＬ）の表面に重合体組成物（Ｂ）を押出被覆する方法、金属部材（Ａ）からなる層（ＡＬ）の表面に前記重合体樹脂組成物（Ｂ）のフィルムを熱プレスする方法などを採り得る。

[0081] ＜金属樹脂複合体の用途＞

本発明の金属樹脂複合体は、特に限定はされないが、例えば、食品用容器、飲料用容器等の食品包材用途、化粧品ボトル、シャンプーボトル等の薬品包材用途、自動車部品、燃料パイプ、ガスパイプ、温水パイプ、インクチューブ、液体輸送チューブ等の産業材用途、化粧シート等の建材用途などで使用することができる。

実施例

[0082] 以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例になんら制約されるものではない。

[0083] [各種測定方法]

本実施例等においては、以下の方法に従って測定を実施した。

[0084] [メルトフローレート（ＭＦＲ）]

ＡＳＴＭ Ｄ１２３８に従い、２３０℃、２．１６ｋｇ荷重の下、測定を実施した。

[0085] [密度]

密度は、J I S K 7 1 1 2 に準拠して測定した。

[0086] [カルボジイミド基含有化合物の数平均分子量]

カルボジイミド基含有化合物の数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、テトラヒドロフラン溶媒（移動相）とし、カラム温度 4 0 °C で測定した（ポリスチレン換算、M_w：重量平均分子量、M_n：数平均分子量）。標準ポリスチレンは、分子量が $580 \leq M_w \leq 7 \times 10^6$ については、アジレント・テクノロジー（株）（旧ポリマーラボラトリーズリミテッド）社製ポリスチレン P S - 1 を用いた。

[0087] [カルボジイミド基含有量]

カルボジイミド基含有量は、仕込み量から算出した。

[0088] [無水マレイン酸のグラフト量]

無水マレイン酸のグラフト量は、F T - I R を用いて次の方法にて測定した。

[0089] F T - I R 測定は、試料を 2 5 0 °C、3 分で熱プレスシートを作製した後に、赤外分光光度計（日本分光（株）社製、F T - I R 4 1 0 型）を用いて透過法で 1790 cm^{-1} 付近の赤外吸収スペクトルを測定した。測定条件は、分解能を 2 cm^{-1} 、積算回数を 3 2 回とした。

[0090] [ポリオレフィン（a）とカルボジイミド基含有化合物（b）との反応率（%）]

反応率（%）は、F T - I R にて測定された、接着性重合体組成物およびポリオレフィン（a）に対して測定した無水マレイン酸のグラフト量（重合体組成物中の無水マレイン酸に由来する吸光度（ 1790 cm^{-1} ）と、ポリオレフィン（a）中の無水マレイン酸に由来する吸光度）とを用いて、上記式（2）により算出した。

[0091] [金属部材]

実施例および比較例では以下に示すアルミシートを使用した。

[0092] 厚み 2 0 0 μm 、幅 1 5 m m のアルミシート

[樹脂部材]

比較例では以下に示す樹脂を使用した。

[0093] 厚み $200\mu\text{m}$ 、幅 15mm のEVOH（クラレ社製、エバーLF101A）

厚み $200\mu\text{m}$ 、幅 15mm のポリアミド6（東レ社製、アミランCM1021XF）

厚み $200\mu\text{m}$ 、幅 15mm のPET（三井化学社製、三井PETJ125）

〔樹脂複合体の製造〕

金属部材または樹脂部材と重合体組成物とを、金属部材または樹脂部材／樹脂組成物／金属部材または樹脂部材の層構成で重ね合わせた後、温度 200°C に設定したプレス成形機で、予熱：6分、圧力 3.9MPa で加圧：4分、および冷却3分の条件で、三層構造の樹脂複合体（積層体）を製造した。

[0094] 〔樹脂複合体の接着強度〕

得られた樹脂複合体を 15mm 幅に切り取り、引張試験機を使用して 180° 度ピール法にて、部材と重合体組成物（カルボジイミド変性ポリプロピレン等を含む）からなる層との界面の接着強度（単位： $\text{N}/15\text{mm}$ ）を室温 23°C の雰囲気下および 100°C の雰囲気下で測定した。また、得られた樹脂複合体を 121°C の温水で30分間オートクレーブ処理を行い、上記と同様に室温雰囲気下での接着強度を測定した。クロスヘッドスピードは、 $300\text{mm}/\text{min}$ とした。

[0095] 〔使用したポリオレフィン〕

実施例及び比較例において使用したポリオレフィンを以下に示す。尚、特に断らない限り、該ポリオレフィンとしては、いずれも市販品を使用した。

[0096] (1) PP-1：ポリプロピレン（ランダムPP、MFR： $7\text{g}/10\text{分}$ 、密度： $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 、（株）プライムポリマー社製）

(2) MAH-PP-2：無水マレイン酸変性ポリプロピレン（MFR： $6\text{g}/10\text{分}$ 、密度： $0.890\text{g}/\text{cm}^3$ 、無水マレイン酸グラフト量：0

、 15%、三井化学（株）社製）

〔実施例 1〕

＜カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）の製造＞

PP-1 100重量部に、無水マレイン酸（和光純薬工業（株）社製、以下、MAHと略記）1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ビス（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3（日油（株）社製、商品名パーヘキシン（登録商標）25B）0.25重量部を混合し、二軸混練機（（株）日本製鋼所製、TEX-30、L/D：40、真空ベント使用）を用いてシリンダー温度220℃、スクリュウ回転数200rpm、吐出量80g/分にて押し出し、マレイン酸変性ポリプロピレン（以下、MAH-PP-1と略記する）を得た。MAH-PP-1の密度は0.915g/cm³であった。

[0097] 得られたMAH-PP-1をキシレンに溶解し、次いで得られたキシレン溶液をアセトンに注ぐことで、MAH-PP-1を再沈させて精製した。無水マレイン酸のグラフト量をFT-IRにて測定したところ0.7重量%であった。

[0098] ＜重合体組成物（B-1）の製造＞

PP-1 90重量部、上記で製造したMAH-PP-1 10重量部、およびカルボジイミド基含有化合物（日清紡ケミカル（株）社製、商品名カルボジライト（登録商標）HMV-8CA、カルボジイミド基当量278、数平均分子量2100、1分子中のカルボジイミド基数が9個）1.7重量部を混合し、二軸混練機（（株）日本製鋼所製、TEX-30、L/D=40、真空ベント使用）を用いてシリンダー温度250℃、スクリュウ回転数200rpm、吐出量80g/分にて押し出し、カルボジイミド変性ポリプロピレン（CDI-PP-1）を含む重合体組成物（B-1）を製造した。

[0099] 得られた重合体組成物（B-1）は、MFR（230℃、2.16kg荷重）が3g/10分であり、密度が0.910g/cm³であった。尚、FT-IR分析によれば、CDI-PP-1からは無水マレイン酸のピーク（1790cm⁻¹）が消失していたことから、MAH-PP-1のカルボジイミド基

と反応する基に由来する吸光度とCDI-PP-1中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度との差(X)と、MAH-PP-1中のカルボジイミド基と反応する基に由来する吸光度(Y)との比が1であるため、MAH-PP-1とカルボジイミド基含有化合物との反応率は100%であった。カルボジイミド基含有量は、該重合体組成物(B-1)100gに対し6.01mmol(仕込み量から算出)であった。また、重合体組成物(B-1)には、PP-1が88.5質量%、カルボジイミド変性ポリプロピレン(CDI-PP-1)が11.5質量%含まれていた。カルボジイミド変性ポリプロピレン(CDI-PP-1)の密度は、0.909g/cm³であった。

[0100] <金属樹脂複合体の製造および接着強度の測定>

得られた重合体組成物(B-1)を用いて、上記方法で、金属樹脂複合体を製造した後、上記方法で、金属樹脂複合体の接着強度を測定した。

[0101] 結果を表1に示す。

[実施例2]

カルボジイミド基含有化合物の添加量を調整して、カルボジイミド基含有量を、重合体組成物(B-2)100gに対し0.61mmol(仕込み量から算出)に変更したこと以外は、実施例1と同様に行い樹脂複合体を得た。結果を表1に示す。重合体組成物(B-2)には、PP-1が98.8質量%、カルボジイミド変性ポリプロピレン(CDI-PP-2)が1.2質量%含まれていた。重合体組成物(B-2)の密度は、0.910g/cm³であった。カルボジイミド変性ポリプロピレン(CDI-PP-2)の密度は、0.909g/cm³であった。

[実施例3]

カルボジイミド基含有化合物の添加量を調整して、カルボジイミド基含有量を、重合体組成物(B-3)100gに対し11.8mmol(仕込み量から算出)に変更したこと以外は、実施例1と同様に行い樹脂複合体を得た。結果を表1に示す。重合体組成物(B-3)には、PP-1が77.5質

量%、カルボジイミド変性ポリプロピレン（CDI-PP-3）が22.5質量%含まれていた。重合体組成物（B-3）の密度は、0.910g/cm³であった。カルボジイミド変性ポリプロピレン（CDI-PP-3）の密度は、0.909g/cm³であった。

[比較例1]

実施例1で用いた重合体組成物（B-1）に替えてMAH-PP-2を用いたこと以外は、実施例1と同様に行い樹脂複合体を得た。結果を表1に示す。

[比較例2]

被着体としてEVOHを用いたこと以外は、実施例1と同様に行い樹脂複合体を得た。結果を表1に示す。

[比較例3]

被着体としてポリアミド6を用いたこと以外は、実施例1と同様に行い樹脂複合体を得た。結果を表1に示す。

[比較例4]

被着体としてPETを用いたこと以外は、実施例1と同様に行い樹脂複合体を得た。結果を表1に示す。

[0102] [表1]

例			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
被着体			アルミニウムシート	アルミニウムシート	アルミニウムシート	アルミニウムシート	EVOH（エバールF101A）	ポリアミド6（アミランCM1021XF）	PET（三井PET J125）
接着強度	室温	N/15mm	133	162	230	100	45	45	34
	100℃	N/15mm	287	204	322	85	15	30	8
カルボジイミド基含有量			mmol/100g	6.01	0.61	11.8		6.01	6.01

[0103] 表1に示すように、実施例1～実施例3で得られたカルボジイミド変性ポリプロピレンを含み、カルボジイミド基の含有量が所定範囲である重合体組成物を用いた金属樹脂複合体は、室温での接着強度、および100℃の高温

でも接着強度が優れており、また、室温での接着強度に比べて100℃の高温の接着強度が高かった。これに対し、比較例1で得られたカルボジイミド基を含まない重合体組成物を用いた金属樹脂複合体は100℃の高温での接着強度が低い。

産業上の利用可能性

- [0104] 本発明によれば、接着対象の樹脂種が多いカルボジイミド変性したポリオレフィンを使用することにより、金属部材と、重合体組成物とで軽量かつ十分な接着強度を有する金属樹脂複合体を提供できる。
- [0105] 本発明の金属樹脂複合体は、食品用容器、飲料用容器等の食品包材用途、化粧品ボトル、シャンプーボトル等の薬品包材用途、半導体トレイ等の産業包装材用途、自動車部品、燃料パイプ、ガスパイプ、温水パイプ、インクチューブ、液体輸送チューブ等の産業材用途、化粧シート等の建材用途などの各種用途に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属部材（A）からなる層（AL）と、下記（i）、（ii）の要件を満たす重合体組成物（B）からなる層（BL）とを含む金属樹脂複合体。
- （i）カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン（a）と、カルボジイミド基含有化合物（b）とが反応して形成されるカルボジイミド変性ポリオレフィンを含む。
- （ii）重合体組成物（B）100gに対し、カルボジイミド基を0.1～50mmolの量で含む。
- [請求項2] 前記重合体組成物（B）における前記カルボジイミド変性ポリオレフィンの含有率が、1質量%～40質量%である、請求項1に記載の金属樹脂複合体。
- [請求項3] 前記重合体組成物（B）は、さらに密度が 0.890 g/cm^3 以上である高密度重合体（c）を含む、請求項1に記載の金属樹脂複合体。
- [請求項4] 前記重合体組成物（B）における前記高密度重合体（c）の含有率が、60質量%～99質量%である、請求項3に記載の金属樹脂複合体。
- [請求項5] 重合体組成物（B）における、密度が 0.890 g/cm^3 未満である低密度重合体（d）の含有率が、10質量%以下である、請求項1に記載の金属樹脂複合体。
- [請求項6] 前記重合体組成物（B）の密度が 0.900 g/cm^3 以上である、請求項1に記載の金属樹脂複合体。
- [請求項7] 前記層（AL）と前記層（BL）の間の少なくとも一部が熱融着されている請求項1に記載の金属樹脂複合体。
- [請求項8] 前記層（AL）と前記層（BL）の間の少なくとも一部が接していることを特徴とする請求項7に記載の金属樹脂複合体。
- [請求項9] 前記層（AL）と前記層（BL）の間の、 100°C における接着強

度が、室温における接着強度よりも大きいことを特徴とする請求項7または請求項8に記載の金属樹脂複合体。

[請求項10] 前記高密度重合体(c)が、極性官能基を有さない重合体(c-1)を含む、請求項3に記載の金属樹脂複合体。

[請求項11] 前記高密度重合体(c)が、極性官能基を有する重合体(c-2)を含む、請求項3に記載の金属樹脂複合体。

[請求項12] 前記カルボジイミド基含有化合物(b)の1分子中のカルボジイミド基数が5個以上である請求項1に記載の金属樹脂複合体。

[請求項13] 前記金属部材(A)が、アルミニウムである請求項1に記載の金属樹脂複合体。

[請求項14] 金属部材(A)からなる層(AL)の表面に、下記要件(i)、(ii)を満たす重合体組成物(B)の溶融物を接触させる工程と、前記金属部材(A)からなる層(AL)の表面に接触した上記の重合体組成物(B)からなる層(BL)の溶融物を冷却する工程と、からなる請求項7または請求項8に記載の金属樹脂複合体の製造方法。

(i) カルボジイミド基と反応する基を有するポリオレフィン(a)と、カルボジイミド基含有化合物(b)とが反応して形成されるカルボジイミド変性ポリオレフィンを含む。

(ii) 重合体組成物(B) 100gに対し、カルボジイミド基を0.1～50mmolの量で含む。