

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5551360号  
(P5551360)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 8/42 (2006.01)  
C08L 23/26 (2006.01)C08F 8/42  
C08L 23/26

請求項の数 41 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2008-521485 (P2008-521485)  
 (86) (22) 出願日 平成18年7月10日 (2006.7.10)  
 (65) 公表番号 特表2009-500513 (P2009-500513A)  
 (43) 公表日 平成21年1月8日 (2009.1.8)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2006/026689  
 (87) 國際公開番号 WO2007/008765  
 (87) 國際公開日 平成19年1月18日 (2007.1.18)  
 審査請求日 平成21年7月10日 (2009.7.10)  
 (31) 優先権主張番号 60/698,183  
 (32) 優先日 平成17年7月11日 (2005.7.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 502141050  
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル  
 エルシー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674  
 , ミッドランド, ダウ センター 204  
 O  
 (74) 代理人 100092783  
 弁理士 小林 浩  
 (74) 代理人 100095360  
 弁理士 片山 英二  
 (74) 代理人 100120134  
 弁理士 大森 規雄  
 (74) 代理人 100104282  
 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シラングラフトオレフィンポリマー、それらから調製される組成物および物品、ならびにそれらの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーを含む組成物であつて、

前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、350°F(177°C)で50,000cP未満の溶融粘度及び0.855g/cm<sup>3</sup>から0.93g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、且つ、1から3.5の分子量分布(Mw/Mn)及び25パーセント未満の結晶化度パーセントを有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、前記組成物。

## 【請求項 2】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、式(I) 10  

$$CH_2 = CR - (COO)_x (C_nH_{2n})_y SiR'_3 (I)$$

(式中、Rは、水素原子またはメチル基であり; xおよびyは、0または1であるが、但し、xが1であるとき、yは1であることを条件とし; nは、1から12の整数であり; ならびに各R'は、独立して、1から12個の炭素原子を有するアルコキシ基、アリールオキシ基、アラルオキシ基、1から12個の炭素原子を有する脂肪族アシルオキシ基、アミノもしくは置換アミノ基、または1から6個の炭素原子を有する低級アルキル基であるが、但し、3個のR'基のうち2個以下がアルキルであることを条件とする)

によって表される少なくとも1種のシランから形成される、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記少なくとも1種のシランが、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラ 20

ンおよび3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートからなる群より選択される、請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、<sup>1</sup>H NMRによって決定したとき、0.001から0.5の、すべての不飽和の合計に対する末端ビニル基の比を含有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、<sup>1</sup>H NMRによって決定したとき、0.01から0.4の、すべての不飽和の合計に対する末端ビニル基の比を含有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項6】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、<sup>1</sup>H NMRによって決定したとき、0.1から0.3の、すべての不飽和の合計に対する末端ビニル基の比を含有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、50,000未満の溶融粘度を有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

20

【請求項8】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、25,000未満の数平均分子量( $M_n$ )を有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、50から80の少なくとも1つの溶融温度を有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

30

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、長鎖分枝が無いエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

【請求項11】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、長鎖分枝を有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される、請求項1に記載の組成物。

【請求項12】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、エチレンと、 $C_3 \sim C_{20}$  -オレフィンとから形成される、請求項1に記載の組成物。

【請求項13】

前記 $C_3 \sim C_{20}$  -オレフィンが、1-プロペン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンからなる群より選択される、請求項12に記載の組成物。

40

【請求項14】

前記 $C_3 \sim C_{20}$  -オレフィンが、プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、または1-オクテンからなる群より選択される、請求項13に記載の組成物。

【請求項15】

前記 $C_3 \sim C_{20}$  -オレフィンが、プロピレンおよび1-オクテンからなる群より選択される、請求項14に記載の組成物。

【請求項16】

前記少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーが、エチレン

50

/ - オレフィンポリマーを少なくとも 1 種のシラン化合物および少なくとも 1 種の開始剤と反応させることによって調製され、前記「少なくとも 1 種のシラン化合物」の前記「少なくとも 1 種の開始剤」に対する重量比が、30 : 1 から 400 : 1 である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 17】

前記反応が押出機の中で起こる、請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記エチレン / - オレフィンポリマーが 1 種のシラン化合物および 1 種の開始剤と反応し、前記エチレン / - オレフィンポリマーが、1 から 3.5 の分子量分布を有する、請求項 16 に記載の組成物。

10

【請求項 19】

前記エチレン / - オレフィンポリマーが、1 から 3 の分子量分布を有する、請求項 18 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記エチレン / - オレフィンポリマーと反応するシラン化合物が、エチレン / - オレフィンポリマー、シラン化合物および開始剤を含む反応性組成物の総重量に基づき少なくとも 5 重量パーセントの量で存在し、前記開始剤が、前記反応性組成物の総重量に基づき 300 ppm から 1500 ppm の量で存在する、請求項 18 に記載の組成物。

【請求項 21】

前記エチレン / - オレフィンポリマーにグラフトされる少なくとも 1 種のシランの量が、エチレン / - オレフィンポリマー、シラン化合物および開始剤を含む反応性組成物の総重量に基づき 0.5 重量パーセントより多い、請求項 16 に記載の組成物。

20

【請求項 22】

前記エチレン / - オレフィンポリマーにグラフトされる少なくとも 1 種のシランの量が、エチレン / - オレフィンポリマー、シラン化合物および開始剤を含む反応性組成物の総重量に基づき 2 重量パーセントより多い、請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 23】

少なくとも 1 種の粘着付与剤をさらに含む、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 24】

少なくとも 1 種のワックスをさらに含む、請求項 21 に記載の組成物。

30

【請求項 25】

少なくとも 1 種の油をさらに含む、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 26】

前記少なくとも 1 種のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、前記組成物の総重量に基づき 15 から 50 重量パーセントの量で存在する組成物であって、前記組成物の総重量に基づき 0 から 40 重量パーセントの少なくとも 1 種の粘着付与剤、および前記組成物の総重量に基づき 0 から 40 重量パーセントの少なくとも 1 種の油をさらに含む、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 27】

前記少なくとも 1 種のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、前記組成物の総重量に基づき 15 から 50 重量パーセントの量で存在する組成物であって、前記組成物の総重量に基づき 0 から 40 重量パーセントの少なくとも 1 種の粘着付与剤、および前記組成物の総重量に基づき 0 から 40 重量パーセントの少なくとも 1 種のワックスをさらに含む、請求項 21 に記載の組成物。

40

【請求項 28】

a) 110 °F (43) 以上の引き剥がし接着破壊温度 (Peel Adhesion Failure Temperature) (PAFT)、および / または

b) 140 °F (60) 以上の剪断接着破壊温度 (Shear Adhesion Failure Temperature) (SAFT)

を有する、請求項 23 に記載の組成物。

50

## 【請求項 29】

前記少なくとも 1 種のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、 1 から 3 . 5 の分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) を有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 30】

前記少なくとも 1 種のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、 5 , 0 0 0 から 2 5 , 0 0 0 の数平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 31】

前記少なくとも 1 種のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、 1 0 , 0 0 0 から 5 0 , 0 0 0 の重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 32】

1 から 3 . 5 の分子量分布を有するエチレン / - オレフィンポリマーを少なくとも 1 種のシラン化合物および少なくとも 1 種の開始剤と反応させることを含み、前記「少なくとも 1 種のシラン化合物」の前記「少なくとも 1 種の開始剤」に対する重量比が、 3 0 : 1 から 4 0 0 : 1 である、請求項 1 に記載のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーの製造方法。

## 【請求項 33】

前記エチレン / - オレフィンポリマーが、 3 5 0 ° F ( 1 7 7 ) で 5 0 , 0 0 0 cP 未満の溶融粘度を有する、請求項 3 2 に記載の方法。

## 【請求項 34】

前記エチレン / - オレフィンポリマーが、  $^1\text{H NMR}$  によって決定したとき、 0 . 0 0 1 から 0 . 5 の、すべての不飽和の合計に対する末端ビニル基の比を含有する、請求項 3 2 に記載の方法。

## 【請求項 35】

前記エチレン / - オレフィンポリマーが、  $^1\text{H NMR}$  によって決定したとき、 0 . 0 1 から 0 . 4 の、すべての不飽和の合計に対する末端ビニル基の比を含有する、請求項 3 2 に記載の方法。

## 【請求項 36】

前記エチレン / - オレフィンポリマーが、  $^1\text{H NMR}$  によって決定したとき、 0 . 1 0 から 0 . 3 の、すべての不飽和の合計に対する末端ビニル基の比を含有する、請求項 3 2 に記載の方法。

## 【請求項 37】

請求項 2 3 に記載の組成物を含む物品。

## 【請求項 38】

ポリエチレンホモポリマー、エチレン / - オレフィンポリマー、ポリプロピレンホモポリマーおよびプロピレン / - オレフィンポリマーからなる群より選択される 1 種以上のポリオレフィンをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 39】

前記シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、反応押出によって調製される、請求項 3 2 に記載の方法。

## 【請求項 40】

少なくとも 1 種のスチレン - エチレン - ブチレン - スチレンポリマーをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 41】

粘着付与剤、油、ワックスおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも 1 種の添加剤をさらに含む、請求項 4 0 に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

## (先行出願の参照)

本出願は、 2 0 0 5 年 7 月 1 1 日出願の米国特許仮出願第 6 0 / 6 9 8 , 1 8 3 号の利

10

20

30

40

50

益を主張するものであり、その全体が参照により本出願に組み込まれる。

【0002】

本発明は、シラングラフト（または「シラン化」）ポリオレフィンポリマー、特に、350°Fで50,000cP未満の溶融粘度を有するシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーを含有する組成物、それから調製される有用な接着剤配合物の調製、他の用途および物品ならびにそれらの製造方法に関する。前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、好ましくは、1から3.5の分子量分布を有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される。

【背景技術】

【0003】

高い使用温度（例えば、104°F（40°C）およびそれより上）で接着強度を維持する、無溶媒、低粘度ホットメルト接着剤（HMA）および感圧接着剤（PSA）配合物が必要とされている。

【0004】

ケースおよびカートンの封止、自動車、グラフィックアート、不織布、パネルアセンブリ、高性能テープ、接触ホットメルト接着剤、板紙コーティング、インク、パーソナルケアおよび化粧用製品、シーラント、着色剤および添加剤濃縮物、カーペット用接着テープ、ならびに木工用接着剤を含む（しかし、これらに限定されない）様々な用途において使用することができる、無溶媒、低粘度接着剤配合物も必要とされている。

【0005】

現在、高分子量（MW）スチレンブロックコポリマー（SBC）に基づく高性能感圧接着剤（PSA）の一部は、溶媒を使用してしか製造できない。これらは、粘度（分子量）が高いため、ホットメルトから塗布することができない。環境と費用、両方の理由で無溶媒接着剤を使用する傾向にある。また、ウレタン化学に基づく反応性ホットメルトは、イソシアネート化学を用いるので、高価であり、安全性に問題がある。

【0006】

米国特許公開第2005/0043455号には、シラン化合物でフリーラジカル変性された、ならびに170°Cで測定したとき10mPa.sと50,000mPa.sとの間の粘度、および10J/gより高い融解熱を有する、結晶性ポリオレフィンホモポリマーまたはコポリマーワックスが、開示されている。変性に使用されるシラン化合物は、少なくとも1つのオレフィン性二重結合と、ケイ素に直接付いている少なくとも1つのアルコキシラジカルとを含む。変性に使用されるポリオレフィンワックスは、メタロセン触媒を使用して調製される（要約参照）。この参考文献には、使用されるシランの量（そのポリオレフィンワックスに基づき0.1から40重量パーセント）に比べて高い、フリーラジカル開始剤のレベル（そのポリオレフィンワックスに基づき0.1から10重量パーセント）の使用が開示されている（例えば、パラグラフ[0097]、[0098]および[0116]参照）。欧洲特許第EP0944670B1号には、85以下の硬度（Shore A）を有するシラングラフトエチレン/-オレフィン共重合体エラストマーと場合によっては結晶性オレフィンポリマーとを含む架橋性エラストマー組成物が開示されている。湿気への暴露により、この架橋性組成物は、85以下の硬度（Shore A）とその架橋性組成物のものより大きい耐磨耗性とを有するグラフトおよび架橋された無孔エラストマー組成物へと転化する（要約参照）。この特許には、シランの好ましい量、0.1から3.5重量パーセントの使用、および10:1から30:1のシランの開始剤に対する比での比較的高い開始剤レベルの使用が開示されている（例えば、パラグラフ[0026]および[0027]参照）。

【0007】

国際公開番号WO2005/100501には、1)機能性成分と、2)粘着付与剤と、3)1つ以上のC3からC40オレフィン、場合によっては1つ以上のジオレフィン、および5モル未満のエチレンを含み、ならびに1ニュートン以上のDot T-Peel、そのポリマーのMzで測定される0.95以下の分枝指数(g')、および100,000

10

20

30

40

50

0.0 以下の  $M_w$  を有するオレフィンポリマーとを含む物品が開示されている。前記機能性成分は、機能性ポリマー、機能性オリゴマーおよびベータ成核剤からなる群より選択される（要約参照）。この参照文献における実験例は、主として、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン系ポリマーに関する。

#### 【0008】

米国特許第 5,824,718 号には、ワイヤーおよびケーブルの被覆、ウェザーストリップ、繊維として有用である、シランがグラフトされた実質的に線状の硬化性エチレンポリマーが開示されている。これらのシラングラフトポリマーは、充填される場合もあり、充填されない場合もあり、ならびに多くの市販の被覆剤に比べて早く硬化することができる（要約参照）。この特許には、0.5 から 200 g / 10 分の好ましいメルトインデックス（I2）を有するエチレン / - オレフィン系ポリマーが開示されている（例えば、4 欄 7 ~ 10 行目参照）。関連特許、米国特許第 5,742,858 号および同第 6,048,935 号も参照。米国特許第 4,806,594 号には、(a) エチレン、プロピレンまたは 1-ブテンのシラングラフトホモポリマーからなる群より選択される少なくとも 1 種のポリマーを含む、水硬化性組成物が開示されている（要約参照）。この特許の実施例では、比較的高い分子量のポリエチレンがシラン化される（例えば、実施例 1 ~ 19 参照）。

#### 【0009】

米国特許第 5,995,474 号には、シランがグラフトされた、主として非晶質のポリ - - オレフィンを含む、接着剤組成物が開示され、これは、ケイ素に直接付いている 1 ~ 3 個のアルコキシ基と少なくとも 1 つのオレフィン性二重結合含有部分とを有するシラン化合物をこの非晶質ポリ - - オレフィンにグラフトさせ、その後、水によりその接着剤組成物を架橋することによって調製される（要約参照）。この特許は、主として、プロピレン系ポリマーに関する。さらなるグラフトポリマーが、米国特許第 5,994,474 号、同第 5,705,565 号、同第 6,414,102 号、同第 6,043,401 号、同第 5,498,809 号、同第 5,266,627 号；および欧州特許第 EP 0850138 B1 号に開示されている。グラフトブレンド組成物は、米国特許第 6,395,791 号、同第 6,583,222 号、同第 6,583,188 号に開示されている。以下の特許 / 出願は、主として、ベースポリマーに関する：米国特許第 6,172,015 号、同第 6,335,410 号、同第 4,039,560 号；米国特許公開第 2003114322 号 (WO 01/072855)、WO 03/087178、WO 03/040201、WO 90/01503、WO 04/031292、および WO 04/035680。

#### 【0010】

接着剤組成物に使用するための優れた接着特性を有するシラン化ポリオレフィンが必要とされている。さらに、環境と費用の両方の理由で無溶媒接着剤が必要とされている。本発明のシラン化ポリオレフィンおよびこれらのポリオレフィンに基づく接着剤配合物は、これらの問題点を満たしている。該接着剤配合物に使用されるケイ素化ポリマーは、SBC 系の高性能テープと同様の性能を有し、溶媒を必要としない。加えて、本明細書に開示されるシラン化ポリオレフィンポリマーは、より安価であり、より安全に使用できる。さらに、この湿気硬化性シラン化学により、高温動作能力 (104 °F (40 °C) またはそれより上) が求められる、フード適用下での、自動車などにおけるホットメルト接着剤の使用が可能となる。本発明のシラン化ポリオレフィンは、ホットメルト接着剤用途と感圧接着剤用途の両方のための接着剤配合物の調製に使用することができる。

#### 【発明の開示】

#### 【0011】

本発明は、シラングラフトポリオレフィンおよびポリオレフィンブレンドに関し、特に、350 °F (177 °C) で 50,000 cP 未満の溶融粘度を有する少なくとも 1 種のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物に関する。これらのシランがグラフトされ硬化されたエチレン / - オレフィンポリマーは、1 から 3.5 の

10

20

30

40

50

分子量分布を有するエチレン / - オレフィンポリマーから形成される。

【 0 0 1 2 】

本発明は、これらのシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーに基づく接着剤組成物をも提供する。これらの接着剤組成物は、110 °F (43 °C) 以上の引き剥がし接着破壊温度 (Peel Adhesion Failure Temperature) (P A F T) および 140 °F (60 °C) 以上の剪断接着破壊温度 (Shear Adhesion Failure Temperature) (S A F T) を含む、優れた接着特性を有する。

【 0 0 1 3 】

本発明は、1から3.5の分子量分布を有するエチレン / - オレフィンポリマーを少なくとも1種のシラン化合物および少なくとも1種の開始剤と反応させることにより、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーの調製物をも提供し、この場合、前記「少なくとも1種のシラン化合物」の前記「少なくとも1種の開始剤」に対する重量比は、20:1から400:1、好ましくは30:1から400:1、さらに好ましくは30:1から200:1、さらにいっそう好ましくは30:1から100:1である。もう1つの態様において、前記「少なくとも1種のシラン化合物」の前記「少なくとも1種の開始剤」に対する重量比は、40:1から400:1、好ましくは40:1から200:1、およびさらに好ましくは40:1から100:1である。

10

【 0 0 1 4 】

本発明は、少なくとも1種のシラン化合物から形成される少なくとも1種のシラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物をも提供し、この場合、前記エチレン / - オレフィンポリマーにグラフトされるシラン化合物の量は、前記反応性組成物の総重量に基づき、0.25重量パーセントより多く、好ましくは0.5重量パーセントより多く、さらに好ましくは1重量パーセントより多く、およびさらにいっそう好ましくは2重量パーセントより多い。

20

【 0 0 1 5 】

本発明の1つの実施形態において、前記エチレン / - オレフィンポリマーは、<sup>1</sup>H NMR によって決定したとき、0.001と0.5との間、好ましくは0.01と0.4との間、およびさらに好ましくは0.1と0.3との間の、すべての不飽和 (ビニル、ビニリデン、シスおよびトランス) の合計に対する末端ビニル基の比  $R_v$  を含む。

30

【 0 0 1 6 】

本発明は、後述するとおり、シラングラフトプロピレン / - オレフィンポリマーなどの他のシラングラフトポリオレフィンをも提供し、またシラングラフトポリオレフィンブレンドをも提供する。

【 0 0 1 7 】

さらに、本発明は、エチレン / - オレフィン系ポリマーから形成される少なくとも1種の硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する、樹脂および組成物を提供し、この場合の組成物は、前記エチレン / - オレフィン系ポリマーを前記硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーの代わりに含有する類似の組成物と比較して、良好な機械特性を有する。本発明の組成物と比較組成物の両方についての前記機械的特性は、同じ試験条件下で測定される。

40

【 0 0 1 8 】

本発明のシラングラフトポリオレフィンは、本明細書に記載するような態様および/または実施形態を2つ以上含むことがある。

【 0 0 1 9 】

本発明の組成物は、本明細書に記載するような態様および/または実施形態を2つ以上含むことがある。

【 0 0 2 0 】

本発明の方法またはプロセスは、本明細書に記載するような態様および/または実施形態を2つ以上含むことがある。

【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【0021】

## シラン化ポリオレフィン

本発明は、シラングラフトポリオレフィンおよびポリオレフィンブレンドに関し、特に、350°F(177)で50,000cP未満の溶融粘度を有するシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマー、およびこれらのポリマーに基づく組成物に関する。前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、1から3.5の分子量分布を有するエチレン/-オレフィンポリマーから形成される。前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、湿気への暴露により硬化(架橋)させることができ、この硬化反応を、硬化触媒または活性化剤の存在下で加速させることができる。本発明はまた、このようなシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーから調製される接着剤配合物をも提供する。

## 【0022】

1つの実施形態において、前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、2,000cPから50,000cPの溶融粘度を有する。2,000cPから50,000cPの範囲内のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。溶融粘度は、350°F(177)でブルックフィールド粘度計を使用して測定する。好ましくは、前記溶融粘度は、4,000cPから40,000cP、さらに好ましくは5,000cPからと30,000cPである。もう1つの実施形態において、前記溶融粘度は、4,000cPから20,000cP、さらに好ましくは6,000からと18,000cPである。

10

## 【0023】

もう1つの実施形態において、前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、5,000から25,000、好ましくは6,000から20,000、およびさらに好ましくは7,000から16,000の数平均分子量を有する。5,000から25,000の範囲内のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。もう1つの実施形態において、前記数平均分子量は、6,000から15,000、さらに好ましくは7,000から14,000である。本明細書に開示するすべての分子量は、「g/モル」の単位を有する。

20

## 【0024】

もう1つの実施形態において、前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、10,000から50,000、好ましくは12,000から40,000、およびさらに好ましくは14,000から32,000の重量平均分子量を有する。10,000から50,000の範囲内のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。もう1つの実施形態において、前記重量平均分子量は、10,000から40,000、好ましくは11,000から30,000、およびさらに好ましくは12,000から26,000である。10,000から40,000の範囲内のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。

30

## 【0025】

もう1つの実施形態において、前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、1から5、好ましくは1から3.5または1.5から4、およびさらに好ましくは2から3の分子量分布を有する。1から5の分子量分布範囲内のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。

40

## 【0026】

もう1つの実施形態において、前記シラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーは、0.855g/cm<sup>3</sup>から0.93g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86g/cm<sup>3</sup>から0.90g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.865g/cm<sup>3</sup>から0.895g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。0.84g/cm<sup>3</sup>から0.93g/cm<sup>3</sup>の密度範囲内のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。

## 【0027】

さらに、本発明は、本発明のシラングラフトエチレンポリマーの製造方法を提供し、こ

50

れは、エチレン / - オレフィンポリマーのポリマー鎖内の残存不飽和に、および / またはそのポリマー鎖内の飽和基に、シラン部分をグラフトさせることによる。前記ポリマーは、2種以上のポリオレフィンのブレンドで存在することもある。

【0028】

1つの実施形態において、グラフト反応に使用されるシランの量は、前記反応性組成物の総重量に基づき、2重量パーセントであるかそれより多く、好ましくは3重量パーセントであるかそれより多く、さらに好ましくは5重量パーセントであるか、それより多く、ならびにシランの開始剤に対する重量比は、20 : 1から400 : 1、好ましくは30 : 1から400 : 1、さらに好ましくは30 : 1から200 : 1、さらにいっそう好ましくは30 : 1から100 : 1であり、20 : 1から400 : 1のすべての個々の比の値およびサブレンジを含む。これらの個々の比およびサブレンジが本明細書において開示される。もう1つの実施形態において、シランの開始剤に対する重量比は、40 : 1から400 : 1、好ましくは40 : 1から300 : 1、さらに好ましくは40 : 1から200 : 1、さらにいっそう好ましくは40 : 1から100 : 1である。

【0029】

もう1つの実施形態において、ポリオレフィン鎖にグラフトされるシラン構成成分の量は、FTIR分析によって決定したとき、前記反応性組成物の総重量に基づき（または反応性組成物に添加されるシラン化合物の初期重量に基づき）、0.5重量パーセントより多い。さらなる実施形態において、この量は、1重量パーセントより多く、および尚、さらなる実施形態において、この量は、2重量パーセントより多い。0.5重量パーセントより多いすべての個々の値およびサブレンジは、本発明の範囲内と見なし、本明細書において開示する。

【0030】

さらにもう1つの実施形態において、前記エチレン / - オレフィンポリマーは、<sup>1</sup>H NMRによって決定したとき、0.001から0.5、好ましくは0.01から0.4、およびさらに好ましくは0.1から0.3の、すべての不飽和（ビニル、ビニリデン、シスおよびトランス）の合計に対する末端ビニル基の比、R<sub>v</sub>を含有する。0.001から0.5のすべての個々の比の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。

【0031】

本発明は、エチレン / - オレフィン系ポリマーから形成される少なくとも1種の硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物をさらに提供し、この場合の組成物は、前記エチレン / - オレフィン系ポリマーを前記硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーの代わりに含む類似の組成物の平均破断強度より大きい平均破断強度を有する。好ましい実施形態において、本発明の組成物の平均破断強度は、前記類似の組成物の平均破断強度より、少なくとも15パーセント、好ましくは少なくとも25パーセント、最も好ましくは少なくとも50パーセント大きい。

【0032】

本発明は、エチレン / - オレフィン系ポリマーから形成される少なくとも1種の硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物をさらに提供し、ここで、前記組成物は、前記エチレン / - オレフィン系ポリマーを前記硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーの代わりに含む類似の組成物の平均破断伸びより大きい平均破断伸びを有する。好ましい実施形態において、本発明の組成物の平均破断伸びは、前記類似の組成物の平均破断伸びより、少なくとも15パーセント、好ましくは少なくとも25パーセント、さらに好ましくは少なくとも50パーセント、最も好ましくは少なくとも100パーセント大きい。

【0033】

本発明は、エチレン / - オレフィン系ポリマーから形成される少なくとも1種の硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物をさらに提供し、ここで、前記組成物は、前記エチレン / - オレフィン系ポリマーを前記硬化シラングラフ

10

20

30

40

50

トエチレン / - オレフィンポリマーの代わりに含む類似の組成物の平均破断エネルギーより大きい平均破断エネルギーを有する。好ましい実施形態において、本発明の組成物の平均破断エネルギーは、前記類似の組成物の平均破断エネルギーより、少なくとも 15 パーセント、好ましくは少なくとも 25 パーセント、さらに好ましくは少なくとも 50 パーセント、最も好ましくは少なくとも 100 パーセントまたは 125 パーセント大きい。

## 【0034】

本発明は、少なくとも 1 種の硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物をさらに提供し、ここで、前記組成物は、100 から 150 の温度で、 $10^4 \text{ dyne/cm}^2$  と  $10^6 \text{ dyne/cm}^2$  との間の貯蔵弾性率  $G'$  を有する。

## 【0035】

本発明は、少なくとも 1 つの硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物をさらに提供し、ここで、150 での本発明の貯蔵弾性率  $G'$  と 100 での本発明の組成物の貯蔵弾性率  $G'$  との絶対パーセント差は、50 パーセント未満、好ましくは 25 パーセント未満、さらに好ましくは 20 パーセント未満である。

## 【0036】

本発明は、エチレン / - オレフィン系ポリマーから形成される少なくとも 1 種の硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを含有する組成物をさらに提供し、ここで、前記組成物は、前記エチレン / - オレフィン系ポリマーを前記硬化シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーの代わりに含む類似の組成物の「- 1 mm の TMA プローブ侵入深さ」より高い温度で「- 1 mm の TMA プローブ侵入深さ」を有する。好ましい実施形態において、本発明の「- 1 mm の TMA プローブ侵入深さ」の温度は、その類似の組成物の「- 1 mm の TMA プローブ侵入深さ」の温度より少なくとも 4 、好ましくは少なくとも 6 、さらに好ましくは少なくとも 8 高い。

一つの実施形態では、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、50, 000 cP (177) 未満の溶融粘度を有するエチレン / - オレフィンポリマーから形成される。別の実施形態では、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、50 から 80 の少なくとも 1 つの溶融温度を有するエチレン / - オレフィンポリマーから形成される。

別の実施形態では、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、長鎖分枝がないエチレン / - オレフィンポリマーから形成される。また、別の実施形態では、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、長鎖分枝を有するエチレン / - オレフィンポリマーから形成される。

別の実施形態では、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、エチレン性不飽和モノマー、共役ジエン、非共役ジエンおよびポリエンからなる群より選択される少なくとも 1 種のコモノマーとエチレンとのコポリマーから形成される。さらなる実施形態では、コモノマーが、 $C_3 \sim C_{20}$  - オレフィン、スチレン、アルキル置換スチレン、ビニルベンゾシクロブタンおよび 1, 4 - ヘキサジエンからなる群より選択されるエチレン性不飽和モノマーである。また、さらなる実施形態では、 $C_3 \sim C_{20}$  - オレフィンが、1 - プロパン、イソブチレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよび 1 - オクテンからなる群より選択され、好ましくは、 $C_3 \sim C_{20}$  - オレフィンが、プロピレンおよび 1 - オクテンからなる群より選択される。

別の実施形態では、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、エチレン / - オレフィンポリマーを少なくとも 1 種のシラン化合物および少なくとも 1 種の開始剤と反応させることによって調製され、前記「少なくとも 1 種のシラン化合物」の前記「少なくとも 1 種の開始剤」に対する重量比が、30 : 1 から 400 : 1 である。さらなる実施形態では、反応が押出機の中で起こる。別の実施形態では、エチレン / - オレフィンポリマーが 1 種のシラン化合物および 1 種の開始剤と反応し、前記エチレン / - オレフィンポリマーが、1 から 3.5 の分子量分布を有する。さらなる実施形態では、エチレン / - オレフィンポリマーが、1 から 3 の分子量分布を有する。また、別の実施形態では、前記エチレン / - オレフィンと反応するシラン化合物が、前記反応性組成物の総重量

10

20

30

40

50

に基づき少なくとも 5 重量パーセントの量で存在し、前記開始剤が、前記反応性組成物の総重量に基づき 300 ppm から 1500 ppm の量で存在する。別の実施形態では、前記エチレン / - オレフィンポリマーにグラフトされる少なくとも 1 種のシランの量が、前記反応性組成物の総重量に基づき 0.5 重量パーセントより多く、好ましくは、エチレン / - オレフィンポリマーにグラフトされる少なくとも 1 種のシランの量が、前記反応性組成物の総重量に基づき 2 重量パーセントより多い。さらなる実施形態では、グラフトされるシランが、少なくとも 1 種の粘着付与剤をさらに含む組成物中に存在し、そのような組成物から物品が形成されてもよい。別の実施形態では、組成物が少なくとも 1 種のワックスまたは少なくとも 1 種の油を含む。

別の実施形態では、1 から 3.5 の分子量分布を有するエチレン / - オレフィンポリマーが少なくとも 1 種のシラン化合物および少なくとも 1 種の開始剤と反応することを含み、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーを形成し、「少なくとも 1 種のシラン化合物」の「少なくとも 1 種の開始剤」に対する重量比が、30 : 1 から 400 : 1 である。さらなる実施形態では、エチレン / - オレフィンポリマーが、350 °F (177) で 50,000 cP 未満の溶融粘度を有する。別の実施形態では、シラングラフトエチレン / - オレフィンポリマーが、反応押出によって調製される。

#### 【0037】

シラン

シラン架橋プロセスに適するシランとしては、一般式 (I)



のものが挙げられるが、これに限定されない。

#### 【0038】

この式において、R は、水素原子またはメチル基であり；x および y は、0 または 1 であり、但し、x が 1 であるとき、y は 1 であることを条件とし；n は、1 から 12 (両端の値を含む)、好ましくは 1 から 4 の整数であり；ならびに各 R' は、独立して、1 から 12 個の炭素原子を有するアルコキシ基 (例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ)、アリールオキシ基 (例えば、フェノキシ)、アラルオキシ基 (例えば、ベンジルオキシ)、1 から 12 個の炭素原子を有する脂肪族アシルオキシ基 (例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロパノイルオキシ)、アミノもしくは置換アミノ基 (例えば、アルキルアミノ、アリールアミノ)、または 1 から 6 個の炭素原子を有する低級アルキル基を含むが、これらに限定されない有機基であり、但し、3 個の R' 基のうちの 1 個以下がアルキルであることを条件とする。もう 1 つの実施形態において、3 個の R' 基のうちの 2 個以下がアルキル基である。

#### 【0039】

加えて、有効にエチレンポリマーにグラフトし、それらを架橋させる、任意のシランまたはシラン混合物を、本発明の実施の際に使用することができる。適するシランとしては、エチレン性不飽和ヒドロカルビル基、例えばビニル、アリル、イソプロペニル、ブテニル、シクロヘキセニルまたは - (メタ) アクリルオキシアリル基と加水分解性の基、例えばヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルボニルオキシまたはヒドロカルビルアミノ基の両方を含む不飽和シランが挙げられる。加水分解性の基の例としては、メトキシ、エトキシ、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシおよびアルキルまたはアリールアミノ基が挙げられる。好ましいシランは、前記ポリマーにグラフトすることができる不飽和アルコキシシランである。これらのシランおよびそれらの調製方法は、Meyerden らの米国特許第 5,266,627 号にさらに十分に記載され、前記特許は、その全体が本明細書に参照により組み込まれる。好ましいシランとしては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3 - (トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート (- (メタ) アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン)、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0040】

使用されるシランの量は、エチレンポリマーの性質、シラン、加工条件、グラフト効率

10

20

30

40

50

、最終用途および類似の因子に依存して変わる場合がある。本発明の接着剤用途について、ベース樹脂をグラフトするために反応押出で使用されるシランの量は、前記反応性組成物の重量に基づき、少なくとも2重量パーセント、好ましくは少なくとも4重量パーセントまたは少なくとも5重量パーセントである。もう1つの実施形態において、ベース樹脂をグラフトさせるために反応押出で使用されるシランの量は、前記反応性組成物の重量に基づき、少なくとも10重量パーセントである。

#### 【0041】

##### グラフト反応

分解してラジカルを形成することによりグラフト反応を開始させることができる幾つかのタイプの化合物があり、それらとしては、数ある中でもアゾ含有化合物、カルボン酸のペルオキシ酸およびペルオキシエステル、アルキルヒドロペルオキシド、ならびにジアルキルおよびジアシルペルオキシドが挙げられる。これらの化合物およびそれらの特性の多くが記載されている（参照文献：J. Branderup, E. Immergut, E. Grulke, eds. "Polymer Handbook," 4th ed., Wiley, New York, 1999, Section II, pp. 1-76.）。開始剤の分解により形成される化学種は、酸素系フリーラジカルであることが好ましい。その開始剤が、カルボン酸のペルオキシエステル、ペルオキシケタール、ジアルキルペルオキシドおよびジアシルペルオキシドから選択されることは、さらに好ましい。

#### 【0042】

前記シランは、任意の従来的方法により、一般には、ラジカル開始剤、例えばペルオキシドおよびアゾ化合物などの存在下で、または電離放射線により、前記ポリマーにグラフトさせることができる。有機系開始剤、例えば、ペルオキシド開始剤、例えばジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルペルベンゾエート、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルペルオクトエート、メチルエチルケトンペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ラウリルペルオキシド、およびt-ブチルペルアセテート、t-ブチル-クミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-t-アミルペルオキシド、t-アミルペルオキシベンゾエート、1,1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、','-ビス(t-ブチルペルオキシ)-1,3-ジイソプロピルベンゼン、','-ビス(t-ブチルペルオキシ)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、および2,5-ビス(t-ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシンのうちのいずれか1つであることが好ましい。適するアゾ化合物は、亜硝酸アゾビスイソブチルである。

#### 【0043】

使用される開始剤およびシランの量は、例えば、グラフトポリマーにおけるグラフト度および硬化ポリマーにおける架橋度などの、シラングラフトポリマーの最終構造に影響を及ぼす。そしてまた、その結果として得られる構造が、その最終製品の物理的および機械的特性に影響を及ぼす。一般に、使用される開始剤およびシランの量は、そのポリマーの所望の架橋レベルおよび結果として得られる特性をもたらすように決められる量を超えることはない。

#### 【0044】

グラフト反応は、共重合体骨格へのグラフトを最大にし、且つ、そのオレフィン共重合体にグラフトされないグラフト化剤のホモ重合などの副反応を最小にする条件下で行うべきである。グラフト反応は、メルト、溶液、固体状態、膨潤状態で行うことができる。シラン化は、多種多様な装置、例えば、二軸スクリュー押出機、一軸スクリュー押出機、ブラベンダー、バッチ式反応装置（しかし、これらに限定されない）において行うことができる。

#### 【0045】

開始剤の量は様々であり得るが、本発明の接着剤用途には、前記反応性組成物の総量に基づき、少なくとも100 ppmの開始剤、好ましくは少なくとも300 ppmの開始剤が使用される。開始剤は、300 ppmから1500 ppmまたは2000 ppmの量で

10

20

30

40

50

存在し得る。300 ppmから2000 ppmの間のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。シランの開始剤に対する重量比も様々であり得るが、本発明の接着剤用途についてのシラン：開始剤重量比は、好ましくは20:1から400:1、さらに好ましくは30:1から400:1、さらにいっそう好ましくは48:1から350:1、または55:1から333:1である。もう1つの実施形態において、シラン：開始剤の重量比は、好ましくは30:1から300:1、さらに好ましくは30:1から200:1、さらにいっそう好ましくは30:1から100:1である。もう1つの実施形態において、シラン：開始剤の重量比は、40:1から400:1、好ましくは40:1から300:1、さらに好ましくは40:1から200:1、さらにいっそう好ましくは40:1から100:1である。反応のグラフト効率とのバランスが取れたこれらのシランの開始剤に対する比により、優れた接着特性をもたらすシラングラフトポリマーが得られた。

#### 【0046】

一般には120から260、好ましくは130から250の溶融温度での押出機の第一段階におけるシランおよび開始剤と樹脂とのブレンドにより、十分にシラン化された樹脂が生成されることが判明した。120から260のすべての個々の温度値および範囲をここに含み、本明細書において開示する。

#### 【0047】

上述のとおり、グラフト反応は、ポリマー骨格へのグラフトを最大にし、且つ、そのオレフィンポリマーにグラフトされないグラフト化剤のホモ重合などの副反応を最小にする条件下で行うべきである。一部のシラン化剤は、分子構造の立体的特徴、低い反応性および/または他の理由のために、最小限のホモ重合しか被らないか、ホモ重合をまったく被らない。

#### 【0048】

##### シラン化ポリオレフィンの硬化

硬化（架橋）は、架橋触媒を用いて促進される。また、グラフトされた特定のシランの架橋を有効に促進する任意の触媒を使用することができる。これらの触媒としては、一般に、有機塩基、カルボン酸および有機金属化合物（有機チタン酸塩および錯体、または鉛、コバルト、鉄、ニッケル、亜鉛および錫のカルボン酸塩を含む）が挙げられる。ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、酢酸第一錫、オクタン酸第一錫、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、およびナフテン酸コバルトを使用することができる。触媒の量は、対象の特定の系に依存する。触媒または触媒混合物は、対象の組成物の成分の総重量に基づき、0.01重量パーセントから1.0重量パーセントの量（その間のすべての個々の量およびサブレンジを含む）で存在し得る。

#### 【0049】

特許請求の範囲に記載する本発明の一部の実施形態では、放射線、熱、湿気および架橋段階を併用する複式架橋システムを有効に利用することができる。例えば、シラン架橋剤と共に過酸化物架橋剤を、放射線と共に過酸化物架橋剤を、またはシラン架橋剤と共に硫黄含有架橋剤を使用することが望ましいことがある。複式架橋システムは、米国特許第5,911,940号および同第6,124,370号に開示され、それらの特許請求の範囲に記載されている。前記特許の全内容が、本明細書に参照により組み込まれる。

#### 【0050】

##### エチレン/-オレフィンポリマー

上記シラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、エチレンと少なくとも1種の適するコモノマーの共重合体である。

#### 【0051】

本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、5以下の、好ましくは4以下の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）を有する。さらに好ましくは、前記エチレン/-オレフィンポリマーは、1から3.5、好ましくは1から3の分

10

20

30

40

50

子量分布を有する。1から5のすべての個々の値およびサブレンジをここに包含し、本明細書において開示する。

【0052】

好ましい成分としては、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、非共役ジエン、ポリエン、ブタジエン、イソブレン、ペニタジエン、ヘキサジエン（例えば、1,4-ヘキサジエン）、オクタジエン、スチレン、ハロ置換スチレン、アルキル置換スチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルベンゾシクロブテン、ナフテン類、シクロアルカン（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン）、およびこれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。一般におよび好ましくは、前記エチレンを  $C_3 \sim C_{20}$  -オレフィンと共重合させる。好ましいコモノマーとしては、プロパン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテンおよび1-オクテンが挙げられ、さらに好ましくは、プロパン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンが挙げられる。

【0053】

前記シラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、2,000cPから50,000cPの溶融粘度を有する。2,000cPから50,000cPのすべての個々の値およびサブレンジを含み、本明細書において開示する。溶融粘度は、350°F(177)でBrookfield粘度計を使用して測定する。好ましくは、前記溶融粘度は、4,000cPから40,000cP、さらに好ましくは5,000cPから30,000cPである。もう1つの実施形態において、前記溶融粘度は、4,000cPから20,000cP、さらに好ましくは6,000cPから18,000cPである。

【0054】

1つの実施形態において、前記シラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、ASTM D-1238(190、2.16kgの負荷)を用いて決定したとき、200g/10分から3,500g/10分、好ましくは250g/10分から1,900g/10分、およびさらに好ましくは300g/10分から1,500g/10分のメルトイントンデックス( $I_2$ )を有する。200g/10分から3,500g/10分のすべての個々の値およびサブレンジを含み、本明細書において開示する。もう1つの実施形態において、前記メルトイントンデックス( $I_2$ )は、ASTM D-1238(190、2.16kgの負荷)を用いて決定したとき、200g/10分から3,500g/10分、好ましくは450g/10分から1,900g/10分、およびさらに好ましくは450g/10分から1,500g/10分である。

【0055】

もう1つの実施形態において、前記シラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、4,000から30,000、好ましくは5,000から25,000、およびさらに好ましくは6,000から14,000の数平均分子量を有する。もう1つの実施形態において、前記数平均分子量は、5,000から15,000である。4,000から30,000のすべての個々の値およびサブレンジを含み、本明細書において開示する。本明細書に開示するすべての分子量は、「g/モル」の単位を有する。

【0056】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、8,000から60,000、好ましくは10,000から50,000、およびさらに好ましくは12,000から26,000の重量平均分子量を有する。もう1つの実施形態において、前記重量平均分子量は、10,000から30,000である。8,000から60,000のすべての個々の値およびサブレンジを含み、本明細書において開示する。本明細書に開示するすべての分子量は、「g/モル」の単位を有する。

10

20

30

40

50

## 【0057】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、DSCによって測定したとき、60パーセント以下、好ましくは、40パーセント以下、さらに好ましくは、35パーセント以下、およびさらにいっそう好ましくは25パーセント以下または15パーセント以下の結晶化度パーセントを有する。好ましくは、これらのポリマーは、2パーセントから60パーセントのすべての個々の値およびサブレンジを含む、2パーセントから60パーセントの結晶化度パーセントを有する。このような個々の値およびサブレンジを本明細書において開示する。

## 【0058】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、重合性モノマーの総モル数に基づき、2モル%より多い、好ましくは3mol%より多い、最終ポリマーへのコモノマーの組み込みを有する。コモノマー組み込み量は、重合性モノマーの総モル数に基づき、6モル%より多いことがあり、10モル%より多いことさえある。

10

## 【0059】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、0.855g/cm<sup>3</sup>から0.93g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86g/cm<sup>3</sup>から0.90g/cm<sup>3</sup>、およびさらに好ましくは0.865g/cm<sup>3</sup>から0.895g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。0.855g/cm<sup>3</sup>から0.93g/cm<sup>3</sup>のすべての個々の値およびサブレンジを個々に含み、本明細書に開示する。

20

## 【0060】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、25,000以下の数平均分子量( $M_n$ )を有し、5,000から25,000の間のすべての個々の値およびサブレンジを含む5,000から25,000の数平均分子量が最も好ましい。これらの個々の値およびサブレンジを本明細書において開示する。

## 【0061】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、40,000以下の重量平均分子量( $M_w$ )を有し、10,000から40,000の間のすべての個々の値およびサブレンジを含む10,000から40,000の重量平均分子量が最も好ましい。これらの個々の値およびサブレンジを本明細書において開示する。

30

## 【0062】

本発明に適するエチレン/-オレフィンコポリマーの例としては、The Dow Chemical Companyから入手できるAFFINITY(商標)ポリマーが挙げられる。本発明に適するエチレン/-オレフィンポリマーの他の例としては、米国特許第6,335,410号、同第6,054,544号および同第6,723,810号に記載されている低分子量エチレンポリマーが挙げられる。これらの特許の各々の全内容は、本明細書に参照により組み込まれる。他の適するポリマーとしては、エチレン/-オレフィンプロックコポリマーおよび共重合体、ならびに当分野では公知の他のエチレン系プロックコポリマーおよび共重合体が挙げられる。

40

## 【0063】

前記シラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、米国特許第5,064,802号、同第5,132,380号、同第5,703,187号、同第6,034,021号、同第5,321,106号(欧州特許第EP0468651号)、および同第6,118,013号(欧州特許第EP0514828号);ならびにWO93/19104(米国特許第5,374,696号、同第5,532,394号、同第5,723,398号)、およびWO95/00526(米国特許第5,470,993号、同第5,556,928号、同第5,624,878号)に開示されているような、幾何拘束型触媒を使用して調製された「均一」または「均一

50

分枝」ポリマーである場合もある。これらの特許および公報はすべて、それら全体が本明細書に参照により組み込まれる。このようなポリマーを調製するために使用される触媒のもう1つの適するクラスは、米国特許第5,044,438号、同第5,057,475号、同第5,096,867号および同第5,324,800号に開示されているメタロセン触媒である。これらの特許はすべて、それら全体が本明細書に参照により組み込まれる。幾何拘束型触媒は、メタロセン触媒と見なされることがあり、時として、両方とも「シングルサイト触媒」と呼ばれる。本発明において使用するための他の適するポリマーは、米国特許第5,272,236号、同第5,278,272号、同第6,054,544号、同第6,335,410号および同第6,723,810号に記載されている。これらの特許はすべて、それら全体が本明細書に参照により組み込まれる。

10

#### 【0064】

前記シラングラフトポリマーの調製に使用されるエチレン/-オレフィンポリマーは、2つの反応装置で重合させることができ、この場合、第一の反応装置で第一のポリマーを重合させ、その第一のポリマーを製造する反応装置と直列または並列に接続された第二の反応装置で、(より高い分子量の、および/または異なる密度の、および/または均一である)第二のポリマーを重合させる。このようなデュアル重合を用いて、所望の特性を有する反応装置内ポリマーブレンドを調製する。この例は、WO 94/00500に開示されている。

#### 【0065】

プロピレン/-オレフィンポリマー  
もう1つの実施形態において、上記のシラン化および/または硬化反応は、エチレン/-オレフィンポリマーに加えて、他のオレフィン系ポリマーをシラン化および/または硬化するために用いることができる。例えば、少なくとも50モル%重合プロピレンを含有するプロピレン/-オレフィンポリマーの、上で説明したようなシラン化および硬化は、本発明の範囲に包含される。適するポリプロピレン系ポリマーとしては、VERSIFY(商標)ポリマー(The Dow Chemical Company)およびVISTAMAXX(商標)ポリマー(ExxonMobil Chemical Co.)、LICOCENE(商標)ポリマー(Clariant)、EASTOFLEX(商標)ポリマー(Eastman Chemical Co.)、REXTAC(商標)ポリマー(Huntsman)およびVESTOPLAST(商標)ポリマー(Degussa)が挙げられる。他の適するポリマーとしては、プロピレン-/-オレフィンプロックコポリマーおよび共重合体、ならびに当分野において公知の他のプロピレン系プロックコポリマーおよび共重合体が挙げられる。

20

#### 【0066】

本発明は、350°F(177)で50,000cP未満の溶融粘度を有する、少なくとも1種のシラングラフトプロピレン/-オレフィンポリマーを含む組成物を提供する。

#### 【0067】

好ましい実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン/-オレフィンポリマーは、5以下の、好ましくは、4以下の分子量分布を有する。さらに好ましくは、前記プロピレン/-オレフィンポリマーは、1.5から3.5、さらに好ましくは2から3の分子量分布を有する。1.5から5のすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。

30

#### 【0068】

前記シラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン/-オレフィンポリマーは、プロピレンと少なくとも1種の適するコモノマーとの共重合体である。好ましいコモノマーとしては、エチレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、非共役ジエン、ポリエン、ブタジエン、イソブレン、ペンタジエン、ヘキサジエン(例えば、1,4-ヘキサジエン)、オクタジエン、スチレン、ハロ置換スチレン、アルキル置換スチレン、テ

40

50

トラフルオロエチレン、ビニルベンゾシクロブテン、ナフテン類、シクロアルケン（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン）、およびこれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。一般におよび好ましくは、前記コモノマーは、C<sub>2</sub>またはC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub> - オレフィンである。好ましいコモノマーとしては、エチレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテンおよび1 - オクテンが挙げられ、さらに好ましくは、エチレン、1 - ブテン、1 - ヘキセンおよび1 - オクテンが挙げられる。

【0069】

1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン / - オレフィンポリマーは、DSCによって測定したとき、60パーセント以下、好ましくは、40パーセント以下、およびさらに好ましくは、35パーセント以下の結晶化度パーセントを有する。好ましくは、これらのポリマーは、2パーセントから60パーセントのすべての個々の値およびサブレンジを含む、2パーセントから60パーセントの結晶化度パーセントを有する。このような個々の値およびサブレンジを本明細書において開示する。

【0070】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン / - オレフィンポリマーは、重合性モノマーの総モルに基づき、2モル%より多い、好ましくは3モル%より多い、最終ポリマーへのコモノマーの組み込みを有する。コモノマー組み込み量は、重合性モノマーの総モル数に基づき、6モル%より多いことがあり、10モル%より多いことさえある。

【0071】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン / - オレフィンポリマーは、0.855 g / cm<sup>3</sup>から0.895 g / cm<sup>3</sup>、好ましくは0.86 g / cm<sup>3</sup>から0.89 g / cm<sup>3</sup>、およびさらに好ましくは0.86 g / cm<sup>3</sup>から0.88 g / cm<sup>3</sup>の密度を有する。0.855 g / cm<sup>3</sup>から0.895 g / cm<sup>3</sup>のすべての個々の値およびサブレンジを個々に含み、本明細書に開示する。

【0072】

1つの実施形態において、前記シラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン / - オレフィンポリマーは、50,000 cP未満、好ましくは250 cPから50,000 cPの溶融粘度を有する。250 cPから50,000 cPのすべての個々の値およびサブレンジを含み、本明細書において開示する。溶融粘度は、350 °F (177) で Brookfield 粘度計を使用して測定する。好ましくは、前記溶融粘度は、500 cPから20,000 cP、さらに好ましくは1,000 cPから10,000 cPである。

【0073】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン / - オレフィンポリマーは、3,000から35,000、好ましくは5,000から20,000、およびさらに好ましくは6,000から15,000の数平均分子量を有する。3,000から35,000のすべての個々の値およびサブレンジを含み、本明細書において開示する。本明細書に開示するすべての分子量は、「g / モル」の単位を有する。

【0074】

もう1つの実施形態において、本発明のシラングラフトポリマーの調製に使用されるプロピレン / - オレフィンポリマーは、6,000から70,000、好ましくは10,000から40,000、およびさらに好ましくは12,000から30,000の重量平均分子量を有する。6,000から70,000のすべての個々の値およびサブレンジを含み、本明細書において開示する。

【0075】

シラン化ポリオレフィンブレンド

本発明のもう1つの実施形態では、上述したようなシランおよび硬化剤を使用して、2

10

20

30

40

50

種以上のポリオレフィンのブレンドを、シラン化および／または硬化に付す。

【0076】

反応押出機の第一段階で個々のポリマーをシランおよび開始剤とブレンドすることにより、シランをポリオレフィンブレンドのポリマーと反応させることができる。反応（シラングラフト）が起こるプロセス温度は、滞在時間および開始剤の半減期に依存して、一般には150から260の間、好ましくは200から235の間である。グラフト反応は、ポリマー骨格へのグラフトを最大にし、且つ、副反応を最小にする条件下で行うべきである。

【0077】

1つの実施形態において、樹脂ブレンドはエチレン／-オレフィンポリマーおよびプロピレン／-オレフィンポリマーを含有する。適するエチレン／-オレフィンポリマーおよびプロピレン／-オレフィンポリマーとしては、上で説明したものが挙げられるが、それらに限定されない。

【0078】

添加剤

本発明において使用される代表的なポリマーおよび樹脂は、1つ以上の安定剤、例えば、酸化防止剤、例えばIrganox（商標）1010およびIrgafos（商標）168（両方とも、Ciba Specialty Chemicalsによって供給されている）で処理される。ポリマーは典型的には、押出または他の溶融プロセスの前に、1種以上の安定剤で処理される。他のポリマー添加剤としては、紫外線吸収剤、静電防止剤、20  
顔料、染料、成核剤、フィラースリップ剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、潤滑剤、安定剤、発煙防止剤、粘度調節剤および粘着防止剤が挙げられるが、これらに限定されない。

また、本発明は、1から3.5の分子量分布を有する少なくとも1種のエチレン／-オレフィンポリマーと、少なくとも1種のシラン化合物と、少なくとも1種の開始剤とを混合することによって生じる反応生成物を含み、前記少なくとも1種のエチレン／-オレフィンポリマーが、350°F(177)で50,000cP未満の溶融粘度を有する組成物を提供する。

本発明の組成物は、ポリエチレンホモポリマー、エチレン／-オレフィンポリマー、30  
ポリプロピレンホモポリマーおよびプロピレン／-オレフィンポリマーからなる群より選択される1種以上のポリオレフィンをさらに含んでもよい。

別の実施形態では、本発明の組成物は、少なくとも1種のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンポリマーをさらに含んでもよい。さらなる実施形態では、組成物は粘着付与剤、油、ワックスおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含んでもよい。

別の実施形態では、本発明は、350°F(177)で50,000cP未満の溶融粘度を有し、ならびに1.5から3.5の分子量分布( $M_w/M_n$ )を有するプロピレン／-オレフィンポリマーから形成される少なくとも1種のシラングラフトプロピレン／-オレフィンポリマーを含む組成物を提供する。さらなる実施形態では、組成物は少なくとも1種のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレンポリマーをさらに含む。また、さらなる実施形態では、組成物は、粘着付与剤、油、ワックスおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも1種の添加剤をさらに含む。

また、本発明は、少なくとも1種のシラングラフトエチレン／-オレフィンポリマーと、少なくとも1種のシラングラフトプロピレン／-オレフィンポリマーとを含むブレンドを含み、その少なくとも1種のシラングラフトエチレン／-オレフィンが、350°F(177)で50,000cP未満の溶融粘度を有する組成物を提供する。別の実施形態では、少なくとも1種のシラングラフトエチレン／-オレフィンポリマーが、前記組成物の総重量に基づき15から50重量パーセントの量で存在し、組成物が、前記組成物の総重量に基づき0から40重量パーセントの少なくとも1種の粘着付与剤、および前記組成物の総重量に基づき0から40重量パーセントの少なくとも1種の油をさらに含む。別の実施形態では、少なくとも1種のシラングラフトエチレン／-オレフィンポリ

10

20

30

40

50

マーが、前記組成物の総重量に基づき 15 から 50 重量パーセントの量で存在し、組成物が、前記組成物の総重量に基づき 0 から 40 重量パーセントの少なくとも 1 種の粘着付与剤、および前記組成物の総重量に基づき 0 から 40 重量パーセントの少なくとも 1 種のワックスをさらに含む。別の実施形態では、組成物が少なくとも 1 種の粘着付与剤を含み、物品はそのような組成物から形成してもよい。別の実施形態では、組成物は少なくとも 1 種の油または少なくとも 1 種のワックスを含む。

#### 【0079】

##### 接着剤組成物

上述したような 1 種以上のシラングラフトポリマーまたはブレンドに基づく接着剤組成物（ホットメルト接着剤（HMA）および感圧接着剤（PSA））は、従来の技法により、例えば、混合装置においてその配合物の構成成分を、硬化触媒と共にまたは硬化触媒を伴わずに、溶融ブレンドすることにより、調製することができる。本発明の接着剤組成物は、350 °F (177) の適用温度用に設計された標準的な包装用銘柄のホットメルト接着剤と比較して良好な耐熱性を示し、ならびに 300 °F (149) 未満の適用温度に適する粘度も有する。

10

#### 【0080】

上記接着剤組成物の粘度は、最終用途に依存する。カートンおよび封止用接着剤については、350 °F (177) で 500 ~ 1500 cP の範囲の粘度が、一般的である。

#### 【0081】

上記接着剤組成物は、再循環および再パルプ化プロセスに適用できる低い密度を有するさらに特徴付けられる。これらの接着剤は、110 °F (43) より高い、好ましくは 122 °F (50) より高い、およびさらに好ましくは 140 °F (60) より高い引き剥がし接着温度（P A F T）値を有する、優れた耐熱性を示す。これらの接着剤は、優れた冷温柔軟度も示す。特性のこの組み合わせが、これらの接着剤を適用温度が低い包装用接着剤ならびに汎用包装用接着剤によく適するものにする。

20

#### 【0082】

上述したようなシラングラフトポリマーまたはブレンドは、好ましくは、その接着剤配合物の総重量に基づき 20 重量パーセントから 65 重量パーセントの量で存在する。20 パーセントから 65 パーセントのすべての個々の値およびサブレンジをここに含み、本明細書において開示する。好ましくは、前記シラングラフトポリマーまたはブレンドは、25 重量パーセントから 45 重量パーセント、さらに好ましくは 30 重量パーセントから 40 重量パーセントの量で存在する。

30

#### 【0083】

加えて、または代案として、前記シラングラフトポリマーまたはブレンドは、次のものと併用することができる。（a）低密度ポリエチレンならびにグラフトおよびマレイン酸化バージョン、エチレンビニルアセテートコポリマー、エチレン n - プチルアクリレートコポリマー、エチレンメチルアクリレートコポリマーを含む（しかし、これらに限定されない）、エチレンの他のホモポリマー、コポリマーおよびターポリマー；（b）プロピレンのホモポリマー、コポリマーおよびターポリマー；（c）一般配置 A - B - A トリプロック、A - B - A - B - A - B マルチプロック、A - B ジプロックを有するものを含む、ゴム状プロックコポリマー、および放射状プロックコポリマー；ならびに（d）他のオレフィン系ポリマー。適するポリマーとしては、VERSIFY（商標）ポリマー（The Dow Chemical Company）、VISTAMAXX（商標）ポリマー（ExxonMobil Chemical Co.）、LICOCENE（商標）ポリマー（Clariant）、EASTOLEX（商標）ポリマー（Eastman Chemical Co.）、REXTAC（商標）ポリマー（Hunstman）、VESTOPLAST（商標）ポリマー（Degussa）、および高耐衝撃性ポリプロピレンが挙げられる。他の適するポリマーとしては、米国特許第 5,917,100 号、同第 5,750,813 号および同第 6,107,530 号に記載されているような低分子量ポリオレフィンが挙げられる。前記特許は、すべて、それら全体が本明細書に参照として

40

50

組み込まれている。これらの追加のポリマーは、約20重量パーセント以下の量で使用することができるが、これらの追加のポリマーの量は、増えることもあり、減ることもあり、そして最終接着剤の所望の特性および用途（単数および複数）に依存する。

【0084】

1つの実施形態において、接着剤組成物は、少なくとも次のものを含有する。

a) その接着剤中20重量パーセントから65重量パーセントの、50,000cP未満の(350°F(177))での溶融粘度と、1より大きく、且つ、3.5以下の分子量分布と、0.855から0.895g/cm<sup>3</sup>の密度とを有する、少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマー；

b) その接着剤中10重量パーセントから60重量パーセントの、少なくとも1種の粘着付与樹脂；および

c) その接着剤中0重量パーセントから40重量パーセントの、少なくとも1種のワックス。

【0085】

もう1つの実施形態において、前記接着剤組成物は、少なくとも次のものを含有する。

(a) その接着剤中25~100重量パーセントの、0.86から0.88g/cm<sup>3</sup>の粘度と、3,500から50,000、好ましくは3,500から20,000cPの350°F(177)での溶融粘度とを有する、少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマー；

(b) その接着剤中0~50重量パーセントの、少なくとも1種の粘着付与剤；

(c) その接着剤中0~35重量パーセントの、少なくとも1種のワックス（これは、好ましくは、パラフィン系ワックス、結晶性ワックス、またはメタロセンもしくは幾何拘束型触媒から調製された、0.86から0.88g/cm<sup>3</sup>の密度と、10から2,000cPの350°F(177)での溶融粘度とを有するワックス、あるいはこれらの組み合わせから選択される）。

【0086】

もう1つの実施形態において、前記接着剤組成物は、少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーおよび/または少なくとも1種のシラングラフトプロピレン/-オレフィンポリマーを含有し、この場合、シラングラフトポリマーは、該組成物の総重量に基づき15から50重量パーセントの量で存在し、ならびに該組成物は、該組成物の総重量に基づき0から40重量パーセントの少なくとも1種の粘着付与剤、および該組成物の総重量に基づき0から40重量パーセントの少なくとも1種の油を、さらに含有する。

【0087】

もう1つの実施形態において、前記接着剤組成物は、少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーおよび/または少なくとも1種のシラングラフトプロピレン/-オレフィンポリマーを含有し、この場合、シラングラフトポリマーは、該組成物の総重量に基づき15から50重量パーセントの量で存在し、ならびに該組成物は、該組成物の総重量に基づき0から40重量パーセントの少なくとも1種の粘着付与剤、および該組成物の総重量に基づき0から40重量パーセントの少なくとも1種のワックスをさらに含有する。

【0088】

もう1つの実施形態において、前記接着剤組成物は、少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーおよび/または少なくとも1種のシラングラフトプロピレン/-オレフィンポリマーを含有し、該組成物は、

a) 110°F(43)以上の引き剥がし接着破壊温度(PAFT)、および/または

b) 140°F(60)以上の剪断接着破壊温度(SAFT)を有する。

【0089】

10

20

30

40

50

もう1つの実施形態において、本発明は、少なくとも1種のシラングラフトエチレン/-オレフィンポリマーおよび/または少なくとも1種のシラングラフトプロピレン/-オレフィンポリマー、ならびに少なくとも1種のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン(SEBS)ポリマーを含む組成物を提供する。さらなる実施形態において、前記組成物は、少なくとも1種の粘着付与剤および/または少なくとも1種の油および/または少なくとも1種のワックスをさらに含む。

【0090】

ここで有用なワックスとしては、パラフィン系ワックス、微結晶性ワックス、高密度、低分子量ポリエチレンワックス、熱分解ワックス、副産ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)ワックス、酸化フィッシャー・トロプシュワックス、および官能化ワックス(例えば、ヒドロキシステアラミドワックスおよび脂肪アミドワックス)が挙げられるが、これらに限定されない。高密度、低分子量ポリエチレンワックス、副産ポリエチレンワックスおよびフィッシャー・トロプシュワックスを含むように専門用語「合成高融点ワックス」が用いられることは、当分野では一般的である。適するワックスとしては、米国特許第6,335,410号、同第6,054,544号および同第6,723,810号に記載されているものも挙げられる。前記特許は、すべて、それら全体が参考により本明細書に取り入れられている。

【0091】

具体例としての粘着付与樹脂としては、脂肪族、脂環式および芳香族炭化水素および変性炭化水素および水素化バージョン；テルペンおよび変性テルペンおよび水素化バージョン；ロジンおよびロジン誘導体および水素化バージョン；ならびにこれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。70から150の環球式軟化点を有する粘着付与樹脂は、Brookfield粘度計を使用して測定したとき、3000センチポアズ以下の、350°F(177)での粘度を一般に有する。有用な例としては、テネシー州、キングスポートのEastman Chemical Co.からのEastotac(登録商標)H-100、H-115、H130およびH142が挙げられ、これらは、部分水素化脂環式石油炭化水素樹脂であり、それぞれ、100、115、130および142の軟化点を有する。これらの樹脂は、異なる水素化レベルを示すEグレード、Rグレード、LグレードおよびWグレードで入手することができ、Eが最低水素化レベルであり、Wが最高水素化レベルである。

【0092】

他の有用な粘着付与樹脂としては、Scorez(登録商標)5300、5637および5400、部分水素化脂環式石油炭化水素樹脂、ならびにScorez(登録商標)5600、部分水素化芳香族変性石油炭化水素樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、すべて、テキサス州、ヒューストンのExxonMobil Chemical Co.から入手できる。他の粘着付与樹脂としては、オハイオ州、アクロンのGoodYear Chemical Co.から入手できる脂肪族、芳香族石油炭化水素樹脂である、Wingtack(登録商標)Extra; Hercolite(登録商標)2100、部分水素化脂環式石油炭化水素樹脂；ならびにd-リモネンから製造されるスチレン化テルペン樹脂であり、フロリダ州、パナマ・シティーのArizona Chemical Co.から入手できる、Zonatac(登録商標)105および501 Liteが挙げられる。

【0093】

熱、光、または原料からの残留触媒のようなものによって誘導される、酸素との反応に起因する劣化から接着剤を保護するために、安定剤および酸化防止剤を添加されることがある。本発明の場合のように適用温度を下げるとは、劣化の低減も助ける。このような酸化防止剤は、ニューヨーク州、ホーソーンにあるCiba-Geigyから市販され、ヒンダードフェノール系酸化防止剤であるIrganox(登録商標)565、1010および1076を含む。これらは、フリーラジカルスカベンジャーとして作用する一次酸化防止剤であり、単独で使用することができ、または他の酸化防止剤、例えば、Ciba

10

20

30

40

50

- Geigy から入手できる Irigafos (登録商標) 168 のような亜リン酸系酸化防止剤と併用することができる。亜リン酸系酸化防止剤は、二次酸化防止剤とみなされ、これは、一般には単独で使用されず、主として過酸化物分解剤として使用される。他の利用可能な酸化防止剤としては、コネチカット州、スタンフォードの Cytec Industries から入手できる Cyanox (登録商標) LTD、およびルイジアナ州、バトンルージュの Albemarle Corp. から入手できる Ethanol (登録商標) 1330 が挙げられるが、これらに限定されない。多数の他の酸化防止剤は、単独使用に利用でき、または他のそのような酸化防止剤と併用で利用できる。使用される場合、酸化防止剤は、その接着剤配合物の総重量に基づき、一般には 0.5 重量パーセント未満、好ましくは 0.2 重量パーセント未満の量で存在する。

10

#### 【0094】

上記接着剤は、さらに、油を含むことがある。油は、一般に、感圧接着剤の粘度を減少させるために使用される。使用される場合、油は、その接着剤配合物の総重量に基づき、50 重量パーセント未満、好ましくは 40 重量パーセント未満、およびさらに好ましくは 35 重量パーセント未満の量で存在する。具体例としての油類としては、白色鉛油 (例えば、Witco から入手できる Kaydol (登録商標) 油)、および Shellflex (登録商標) 371 ナフテン系油 (Shell Oil Company から入手できる) および Calsol 5550 (Calumet Lubricants からのナフテン系油) が挙げられるが、これらに限定されない。

20

#### 【0095】

上記接着剤配合物は、上述したような 1 種以上の架橋触媒も含有することができる。

#### 【0096】

上記接着剤は、標準的な溶融ブレンド手順によって調製することができる。詳細には、上記シラングラフトポリマーまたはブレンドと、粘着付与剤と、他の成分とを、均質混合物が得られるまで、不活性ガスブランケットのもとで溶融ブレンドすることができる。それらの接着剤成分を劣化させることなく均質なブレンドを製造する任意の混合方法は、例えば、攪拌機を装備した容器および任意の加熱メカニズムで十分である。成分のブレンドは、ブレンドされる成分の性質に依存して、室温で行うこともあり、または室温より高いまたは低い温度で行うこともある。

30

#### 【0097】

さらに、接着剤配合物の成分は、支持体に塗布するための押出コーティングに添加することができる。前記接着剤は、ペレット、ピローなどの形状、または任意の他の所望の構造で供給することができる。

#### 【0098】

前記接着剤は、ケースおよびカートン封止のためおよびトレー形成のための包装産業での使用に理想的に適する。これらの包装材は、未使用および再循環クラフト紙、高および低密度クラフト紙、ボール紙、ならびに様々なタイプの処理および被覆クラフト紙およびボール紙などの材料、およびこれらの材料の波形バージョンから製造することができる。これらの接着剤は、複合材料、例えば、アルコール飲料の包装に使用されるタイプの包装材も接着することができる。これらの複合材料としては、アルミニウム箔でラミネートされたボール紙が挙げられ、これは、フィルム材料、例えばポリエチレン、Mylar (商標)、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、エチレンビニルアセテートおよび様々な他のタイプのフィルムにさらにラミネートされる。このようなフィルム材料は、アルミニウム箔が不在の状態で、ボール紙またはクラフト紙に直接接着されることもある。本発明の接着剤配合物を包装産業で使用される様々な支持体と共に使用できることは、通常の当業者には理解される。

40

#### 【0099】

前記接着剤は、ケースおよびカートンの封止、自動車、グラフィックアート、不織布、パネルアセンブリ、高性能テープ、木工用 HMA、触圧ホットメルト接着剤、板紙コーティング、インク、パーソナルケアおよび化粧用製品、シーラント、着色剤および添加剤濃

50

縮物、カーペット用接着テープ、木工用接着剤、ならびに異形材包装用接着剤を含む（しかし、これらに限定されない）様々な用途においても使用することができる。

【0100】

シラングラフトポリマーおよびブレンドに基づく他の用途

前記シラングラフトポリマーまたはブレンドを1種以上の熱可塑性または熱硬化性ポリマーとブレンドし、他の用途において使用することができる。

【0101】

熱可塑性ポリマーとしては、天然または合成樹脂、例えば、スチレンプロックコポリマー、ゴム、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、エチレン／ビニルアセテート（EVA）コポリマー、エチレン-カルボン酸コポリマー（EAA）、エチレンアクリレートコポリマー、ポリブチレン、ポリブタジエン、ナイロン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体（例えば、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム）、塩素化ポリエチレン、熱可塑性加硫エラストマー、エチレンエチルアクリレートポリマー（EEA）、エチレンスチレン共重合体（ESI）、ポリウレタン、およびグラフト変性オレフィンポリマーなど、ならびにこれらのポリマーの2種以上の組み合わせが挙げられる。

10

【0102】

本発明のブレンド組成物は、熱成形、ブロー成形、射出成形およびオーバーモールド加工、カレンダー加工、纖維形成プロセス、ワイヤーおよびケーブル、押出コーティングおよび分散液をはじめとする様々な用途において使用することができる。

20

【0103】

加工助剤（可塑剤とも呼ばれる）も個々のブレンド成分に含まれるまたは最終ブレンドに添加することがある。これらとしては、フタレート、例えばジオクチルフタレートおよびジイソブチルフタレート、天然油、例えばラノリン、ならびに石油精製から得られるパラフィン、ナフテン系および芳香族油、ならびにロジンまたは石油原料からの液体樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。加工助剤として有用な具体例としての油類としては、白色鉛油、例えば、Kaydol（商標）油（Witcoから入手できる、Witcoの登録商標）およびShellflex（商標）371ナフテン系油（Shell Oil Companyから入手できる、Shell Oil Companyの登録商標）が挙げられる。別の適する油としては、Tuflo（商標）油（Lyondellから入手できる、Lyondellの登録商標）である。

30

【0104】

本発明のシラングラフトポリマーは、ブレンド成分として使用されるとき、ホットメルト接着剤、押出コーティングおよびラミネーション系におけるポリマー接着を強化するために使用することもできる。

【0105】

本発明のシラングラフトポリマーのさらにもう1つの利点は、それらの低い結晶化度が、それらへのフィラー（例えば、タルク、カーボンブラック、シリカ、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、アルミニウム三水和物など）および／または他の添加剤、例えば酸化防止剤（例えば、Irganox 1010、ヒンダードフェノール；Irgafos

40

168、亜リン酸系；など）、粘着性添加剤（例えば、ポリイソブチレン）、粘着防止剤、着色剤、顔料、ワックス、成核剤、エキステンダー油、難燃剤および粘着付与剤の高レベルの負荷を可能にする点である。前記シラングラフトポリマーに組み込むことができるフィラーの量は、そのフィラー含有組成物の分子構造による、および／またはそのポリマーによってもたらされる他の強化にそのフィラーが干渉しない範囲による制限しか受けない。該組成物とフィラーを合わせた重量に基づき、70重量パーセント、80重量パーセント以上の固体レベルを達成することができる。この高い負荷容量は、例えば、比較的少量のポリマーを使用して、はるかに多い量の組成物に1種以上のフィラーおよび／または添加剤を導入する、マスターバッチ用途において、特に有用である。

50

## 【0106】

## 定義

本明細書に列挙する任意の数値範囲は、1単位刻みで下の値から上の値までのすべての値を含むが、但し、いずれかの下の値からいずれかの上の値の間にも少なくとも2単位の隔たりがあることを条件とする。例として、例えば、分子量、粘度、メルトイインデックスなどのような組成的、物理的または機械的特性が、100から1,000であると述べられている場合、100、101、102などのようなすべての個々の値、および100から144、155から170、197から200などのようなサブレンジは、本明細書に明確に列挙されていると解釈する。1未満である値を含有する、または1より大きい分数（例えば、1.1、1.5など）を含有する範囲についての1単位は、適宜、0.000 10  
1、0.001、0.01または0.1であると考えられる。10未満の数（例えば、1から5）を含有する範囲についての1単位は、一般には0.1であると考えられる。これらは、何を具体的に指しているかの单なる例であり、列挙されている最低値と最高値の間の数値のすべての可能な組み合わせが、本出願において明確に述べられていると考えなければならない。溶融粘度、メルトイインデックス、数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布、様々な温度（ $T_m$ 、 $T_c$ ）、結晶化度パーセント、シランの量、開始剤の量、硬化触媒の量、シラン：開始剤比、コモノマーパーセント、グラフトされるシランの量、末端ビニル不飽和の比、密度および他の特性に関して、数値範囲がここで論じるように列挙されている。

## 【0107】

20

用語「組成物」は、本明細書で用いる場合、該組成物を含む材料の混合物、ならびに該組成物の材料から形成される反応生成物および分解生成物を含有する。

## 【0108】

用語「ブレンド」または「ポリマーブレンド」は、本明細書で用いる場合、2種以上のポリマーのブレンドを意味する。このようなブレンドは、混和性である場合もあり、混和性でない場合もある。このようなブレンドは、相分離している場合もあり、していない場合もある。このようなブレンドは、透過電子分光分析から決定したとき、1つ以上のドメイン構造を含有する場合もあり、含有しない場合もある。

## 【0109】

30

用語「ポリマー」は、本明細書で用いる場合、同じタイプのモノマーであろうと、異なるタイプのモノマーであろうと、モノマーを重合させることにより調製された高分子化合物を指す。従って、一般用語ポリマーは、1つだけのタイプのモノマーから調製されたポリマーを指すために通常は用いられる用語ホモポリマー、および本明細書において後で定義する用語共重合体を包含する。用語「エチレン/-オレフィンポリマー」および「プロピレン/-オレフィンポリマー」は、後述するような共重合体を示す。

## 【0110】

30

用語「共重合体」は、本明細書で用いる場合、少なくとも2種の異なるタイプのモノマーの重合により調製されたポリマーを指す。従って、一般用語共重合体は、2種の異なるモノマーから調製されたポリマーをいうために通常は用いられるコポリマー、および2種より多くの異なるタイプのモノマーから調製されたポリマーを含む。

## 【0111】

40

用語「エチレン/-オレフィンポリマー」は、本明細書で用いる場合、50モルパーセント以上の重合エチレンモノマーを含有するエチレン系共重合体を指す。

## 【0112】

用語「プロピレン/-オレフィンポリマー」は、本明細書で用いる場合、50モルパーセント以上の重合プロピレンモノマーを含有するプロピレン系共重合体を指す。

## 【0113】

50

用語「シラン（が）グラフト（された）」は、本明細書で用いる場合、1種以上のシラン剤から誘導されるシランを含有する部分の、ポリマー構造の骨格への、化学結合を指す。このような部分は、ポリマー構造内に（ペンダント基として）連結されることがあり、

またはポリマー構造の末端に結合されることがあり、ならびにその骨格に沿った特定の位置に1つ以上のシラン部分が一緒に結合されることがある。加えて、この用語は、グラフトポリマーのあらゆる有意な程度の架橋前に、架橋反応により2つ以上のポリマー鎖を接続する少量のシラン部分も含む。

【0114】

用語「均一（な）」および「均一（に）分枝（した）」は、-オレフィンコモノマーが所与のポリマー分子内にランダムに分布し、実質的にすべてのポリマー分子が同じエチレン対コモノマー比を有する、エチレン/-オレフィンポリマー（また共重合体）に関して用いられる。

【0115】

本発明の実施の際に使用することができる均一分枝エチレン共重合体としては、線状エチレン共重合体、および実質的に線状のエチレン共重合体が挙げられる。

【0116】

共重合体に重合したコモノマーに由来する長鎖分枝はないが短鎖分枝を有し、ならびにそれらが同じポリマー鎖内にも、異なるポリマー鎖間にも均一に分布している、エチレンポリマーは、均一分枝線状エチレン共重合体に含まれる。すなわち、ちょうど、例えばElstonが米国特許第3,645,992号に記載したような一様分枝分布重合プロセスを用いて製造された線状低密度ポリエチレンポリマーまたは線状高密度ポリエチレンポリマーの場合のように、均一分枝線状エチレン共重合体には長鎖分枝がない。均一分枝線状エチレン/-オレフィン共重合体の市販例としては、三井化学株式会社（Mitsubishi Chemical Company）により供給されているTAFMER（商標）ポリマーおよびExxonMobil Chemical Companyにより供給されているEXACT（商標）ポリマーが挙げられる。

【0117】

本発明において使用される実質的に線状のエチレン共重合体は、米国特許第5,272,236号、同第5,278,272号、同第6,054,544号、同第6,335,410号および同第6,723,810号に記載され、各々の全内容は、本明細書に参照により組み込まれる。実質的に線状のエチレン共重合体は、コモノマーが所与の共重合体分子内にランダムに分布しているもの、および実質的にすべての共重合体分子が、その共重合体内に同じエチレン/コモノマー比を有するものである。

【0118】

加えて、実質的に線状のエチレン共重合体は、長鎖分枝を有する均一分枝エチレンポリマーである。長鎖分枝は、そのポリマー骨格と同じコモノマー分布を有し、またそのポリマー骨格の長さとほぼ同じ長さを有することができる。一般に、「実質的に線状の」は、平均で、1000の全炭素（骨格炭素と分枝炭素の両方を含む）当たり0.01の長鎖分枝から1000の全炭素当たり3の長鎖分枝で置換されているポリマーに関する。

【0119】

一部のポリマーは、1000の全炭素当たり0.01の長鎖分枝から1000の全炭素当たり1の長鎖分枝、さらに好ましくは、1000の全炭素当たり0.05の長鎖分枝から1000の全炭素当たり1の長鎖分枝、および特に、1000の全炭素当たり0.3の長鎖分枝から1000の全炭素当たり1の長鎖分枝で置換されていることがある。

【0120】

実質的に線状のポリマーの市販例としては、ENGAGE（商標）ポリマーおよびAFINITY（商標）ポリマー（両方とも、The Dow Chemical Companyから入手できる）が挙げられる。

【0121】

実質的に線状のエチレン共重合体は、均一分枝エチレンポリマーのユニークな類を構成する。それらは、Elstonが米国特許第3,645,992号に記載した従来の均一分枝線状エチレン共重合体の周知の類とは実質的に異なり、またさらに、それらは、従来の不均一チーグラー・ナッタ触媒重合線状エチレンポリマー（例えばAndeer

10

20

30

40

50

sonらが米国特許第4,076,698号において開示した技術を用いて製造された、超低密度ポリエチレン(ULDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)または高密度ポリエチレン(HDPE)と同じ類ではなく、例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、エチレン-アクリル酸(EAA)コポリマーおよびエチレンビニルアセテート(EVA)コポリマーなどの、高圧フリーラジカル開始型高分枝ポリエチレンと同じ類でもない。

#### 【0122】

本発明において有用な均一に分枝した、実質的に線状のエチレン共重合体は、比較的狭い分子量分布を有するにもかかわらず、優れた加工性を有する。驚くべきことに、この実質的に線状のエチレン共重合体の、ASTM D-1238による、メルトフロー比( $I_{10}/I_2$ )は、多種多様であり得、その分子量分布( $M_w/M_n$ 、すなわちMWD)に本質的に依存し得る。この驚くべき挙動は、従来の均一分枝線状エチレン共重合体、例えば、Elstonが米国特許第3,645,992号に記載したもの、および不均一に分枝した従来のチーグラー・ナッタ重合の線状ポリエチレン共重合体、例えばAndersonらが米国特許第4,076,698号に記載したもの、とは完全に相反する。実質的に線状のエチレン共重合体とは異なり、(均一に分枝していようと、不均一に分枝していようと)線状エチレン共重合体は、分子量分布の増加につれて、 $I_{10}/I_2$ 値も増加するようなレオロジー特性を有する。

#### 【0123】

「骨格」は、個別の分子を指し、「ポリマー」または「バルクポリマー」は、従来の意味で、反応装置において形成されたポリマーを指す。

#### 【0124】

「長鎖分枝(LCB)」は、例えば、Randallの方法(Rev. Microscope. Chem. Phys., C29(2&3), p. 285-297)を用いて、 $^{13}\text{C}$ 核磁気共鳴( $^{13}\text{C}$  NMR)分光分析などの当業界では公知の従来の技法により、決定することができる。2つの他の方法には、低角レーザー光散乱検出器と連結したゲル透過クロマトグラフィー(GPC-LALLS)、および差動式回転粘度計検出装置と連結されたゲル透過クロマトグラフィー(GPC-DV)がある。長鎖分枝検出のためのこれらの技法の使用、およびそれらの基礎理論は、文献に十分詳細に記録されている。例えば、Zimm, B. H. and Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301(1949)およびRudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York(1991)pp. 103-112参照。

#### 【0125】

「実質的に線状のエチレンポリマー」とは対照的に、「線状エチレンポリマー」は、測定可能なまたは明白な長鎖分枝がないポリマーを意味し、すなわち、一般に、このポリマーは、1000の全炭素当たり平均で0.01未満の長鎖分枝で置換されている。

#### 【0126】

##### 測定

溶融粘度は、Brookfield Laboratories DVIIViscometerおよび使い捨てアルミニウムサンプルチャンバを使用して、次の手順に従って決定する。一般に、使用するスピンドルは、10から100,000センチポアズの範囲の粘度の測定に適するSC-31ホットメルトスピンドルである。サンプルをそのチャンバに注入し、そしてまたそれをBrookfield Thermosetに挿入し、所定の位置に固定する。このサンプルチャンバは、スピンドルが挿入され、回転しているとき、チャンバがひっくり返らないようにすることを保障するために、Brookfield Thermosetの底面に適合するノッチを底面に有する。溶融したサンプルが、サンプルチャンバの頂部より約1インチ下(約8グラムの樹脂)になるまで、サンプルを必要温度に加熱する。粘度計装置を下げ、スピンドルをサンプルチャンバに沈める。その粘度計のブラケットがそのThermosetの正しい位置になるまで、下げ続ける。

10

20

30

40

50

粘度計のスイッチを入れ、30から60パーセントの範囲のトルク読取に導く剪断速度で動作するように設定する。読取は、約15分間または値が安定するまで1分ごとに行い、この15分のまたは値が安定した時点での最終読取を記録する。

【0127】

エチレン系ポリマーについての平均分子量および分子量分布は、Polymer Laboratories Model PL-210またはPolymer Laboratories Model PL-220のいずれかからなるクロマトグラフシステムで決定する。ポリエチレン系ポリマーについては、カラムおよび回転式区画を140で動作させる。カラムは、3本のPolymer Laboratories 10-micron Mixed-Bカラムである。溶媒は、1, 2, 4トリクロロベンゼンである。サンプルは、50ミリリットルの溶媒中0.1グラムのポリマーの濃度で調製する。サンプルを調製するために使用する溶媒は、200 ppmのブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)を含有する。2時間、160で静かに攪拌することにより、サンプルを調製する。注入容量は、100マイクロリットルであり、流量は、1.0ミリリットル/分である。GPCカラムセットの較正は、Polymer Laboratories(英国)から購入した狭い分子量分布のポリスチレン標準物質で行う。(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Lett., 6, 621 (1968)に記載されているように)次の方程式を用いて、ポリスチレン標準物質のピーク分子量をポリエチレン分子量に変換する。

【数1】

$$M_{\text{ポリエチレン}} = A \times (M_{\text{ポリスチレン}})^B,$$

20

(式中、Mは、分子量であり、Aは、0.4315の値を有し、Bは、1.0である。)

【0128】

ポリエチレン当量分子量の計算は、Viscotek TriSECソフトウェア Version 3.0を使用して行った。ポリプロピレン系ポリマーの分子量は、ASTM D 6474.9714-1に従って、Mark-Houwink比を用いて決定することができ、この場合、ポリスチレンについては、 $a = 0.702$ および $\log K = -3.9$ であり、ポリプロピレンについては、 $a = 0.725$ および $\log K = -3.721$ である。ポリプロピレン系サンプルについてのカラムおよび回転式区画は、160で動作させる。

30

【0129】

用語「MI」とは、ポリエチレン系ポリマーについてはASTM D-1238、Condition 190 / 2.16 kg(ポリプロピレン系ポリマーについてはCondition 230 / 2.16 kg)を用いて測定される、g/10分でのメルトイントインデックス、 $I_2$ を意味する。メルトイントインデックスは、米国特許第6,335,410号、同第6,054,544号、同第6,723,810号に記載されているように、Breakfield粘度からも決定される。

【0130】

表記「 $I_{10}$ 」は、ASTM D-1238、Condition 190 / 10.0 kgを用いて測定される、g/10分でのメルトイントインデックスを指す。

40

【0131】

示差走査熱分析(DSC)を用いて、ポリエチレン(PE)系サンプルおよびポリプロピレン(PP)系サンプルにおける結晶化度を測定する。サンプルを190の温度で薄膜にプレスする。約5から8mgの薄膜サンプルを計量し、DSCパンに入れる。蓋をパンに圧着して、密閉雰囲気を確保する。サンプルパンをDSCセル内に配置し、その後、PEについては180(PPについては230)の温度に、約10/分の速度で加熱する。この温度で3分間、サンプルを保持する。その後、サンプルを、PEについては-60(PPについては-40)に、10/分の速度で冷却し、3分間、その温度で等温保持する。次に、サンプルを、完全に溶融するまで、10/分の速度で加熱する(第二加熱)。第二加熱曲線から決定した融解熱( $H_f$ )を、PEについては292J/

50

g ( PP については 165 J / g ) の理論融解熱で割り、この量に 100 を掛けることによって、結晶化度パーセントを計算する ( 例えは、 ( PE について ) 結晶化度 % = (  $H_f$  / 292 J / g ) × 100 ) 。

【 0132 】

特に明記しない限り、各共重合体サンプル ( ベースポリマー、シラングラフトポリマーおよび硬化シラングラフトポリマー ) の融点 (  $T_m$  ) は、上述したとおり DSC から得られる第二加熱曲線から決定する。結晶化温度 (  $T_c$  ) は、第一冷却曲線から測定する。

【 0133 】

密度は、 ASTM D-792 に従って測定する。測定される密度は、「クイック密度」であり、これは、成形時から 1 時間後にその密度を決定したことを意味する。

10

【 0134 】

キシレン抽出可能 % は、 ASTM D-2765 Procedure A に従って測定した。

【 0135 】

プロトン核磁気共鳴 (  $^1H$  NMR ) 分光分析 - 末端基

$^1H$  NMR 分析を用いて、末端基構造を決定した。2.5 mL の溶媒中の約 0.100 g のポリマーを 10 mm NMR 管に添加することにより、サンプルを調製した。溶媒は、1,1,2,2-テトラクロロエタン-d<sub>2</sub> とパークロロエチレンの 50/50 混合物であった。その管およびその内容物を 110 で加熱およびボルテックスすることにより、サンプルを溶解し、均一化した。Varian Unity Plus 400 MHz

20

NMR スペクトロメータを使用して、データを収集した。この Present 実験に使用した取得パラメータとしては、30  $\mu$  秒のパルス幅、データファイル当たり 200 の過渡値、1.6 秒の取得時間、10000 Hz のスペクトル幅、32 K データ点のファイルサイズ、温度設定点 110 、D1 遅延時間 4.40 秒、Saturation 4.0 秒、16 の Sat power が挙げられる。

【 0136 】

すべての不飽和の合計に対する末端ビニル基の比、  $R_v$  を下記で定義する。上述したように、  $R_v$  は、  $^1H$  NMR 分光分析を用いて決定することができ、またはそれに決定力がない場合には、サンプル中の異なる炭素に対応するピークの強度が、そのサンプル中の寄与核の総数に正比例する条件下で  $^{13}C$  NMR 分光分析により決定することができる。  $R_v$  値を次のとおり定義する。

30

【 数 2 】

$$R_v = \frac{[\text{ビニル}]}{[\text{ビニル}] + [\text{ビニリデン}] + [\text{シス}] + [\text{トランス}]}$$

( 式中、 [ ビニル ] は、ビニル数 / ( 1000 個の炭素原子 ) で表される、単離されたポリマー中のビニル基の濃度であり ; [ ビニリデン ] 、 [ シス ] および [ トランス ] は、それぞれ、量 / ( 1000 個の炭素原子 ) で表される、単離されたポリマー中のビニリデン、シスおよびトランスの濃度である。 )

【 0137 】

40

フーリエ変換赤外分光法 ( FTIR ) 分析

ビニルトリエトキシラン ( VTES ) がグラフトされたランダムエチレン / オクテンコポリマー中のシランの量を、フーリエ変換赤外分光法 ( FTIR ) によって決定した。他のポリマーおよび / または他のシラン化剤について、当業者は、適切な較正を実行して、FTIR からシラン含量を決定することができる。

【 0138 】

シラングラフトポリマーから、油圧プレスで、75 で 2 分間、低 ( 接触 ) 圧で、および 1 分間、高圧 ( 20,000 psi ) で加熱することにより、7 ~ 10 ミル厚のサンプルフィルムを形成した。サンプルをそのプレスから取り出し、室温に冷却した。その後、サンプルをフィルムホルダー内に配置し、1 時間、50 の真空オーブンに入れた。サン

50

プルを1時間、そのオープン内に置いた後、およびサンプルを24時間、室温で保持した後、FTIRスペクトルを収集した。FTIRスペクトルについて言えば、吸光度について64のスキャンを $4\text{ cm}^{-1}$ の分解能で収集した。次の2つのピークの正味吸光度は、注記する2つの最小値と接するベースラインを用いて計算した。

1105  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O) 1153 ~ 993  $\text{cm}^{-1}$   
2023  $\text{cm}^{-1}$  (厚) 1195 ~ 2114  $\text{cm}^{-1}$

#### 【0139】

スペクトルは、オープン内での1時間の後に収集し、室温での24時間の後に再び収集した（最初のオープン老化により、グラフトされていないシランの95パーセントが除去されることとなる）。ビニルトリエチレンシランのパーセント(%VTEs)は、1105  $\text{cm}^{-1}$ ピークの2023  $\text{cm}^{-1}$ ピークに対する比によって決定される。この比の値を次の方程式で用いて、VTEsパーセントを決定する。

$$\% \text{VTEs} = (0.1156 \times \text{ピーク高さ } 1105 \text{ cm}^{-1}) + 0.0345 \text{ ピーク高さ } 2023 \text{ cm}^{-1}.$$

#### 【0140】

##### 機械的分析

ASTM D-1708に従って、Model 1125 Instron 引張フレームを用いて、5' / 分でマイクロ引張試験片を引っ張った。試験片を空気圧式グリップ(60psi)で保持し、1000ポンドの較正済みロードセルを用いてモニターした。試験は、20ポンドのフルスケールレンジで実行した。

#### 【0141】

Rheometrics (現在はTA) ARESを用いて、ねじりモードで、窒素バージしながら1rad / 秒で、5 単位で、-100 から180 の固体状態動的機械的分光分析(DMS)データを集めた。

#### 【0142】

熱機械的分析装置(TMA)データは、190 でプレスし、室温に空冷したサンプルメルトを用いて集めた。これらのサンプルは、少なくとも約0.2mm(8ミル)厚であった。使用した代表的なプローブ力は、102gm(1N)であった。このプローブ力を継続的に印加した。プローブの直径は、1.0mm(40ミル)であった。サンプルを窒素中、5 / 分の速度で加熱した。

#### 【0143】

プログラムされたオープンでの引き剥がし(100g)およびプログラムされたオープンでの剪断(500g)(PAFTおよびSAFT)

ガラス棒およびシムを用いて手でクラフト紙に各サンプルを塗布した。得られた塗膜は、約8 ~ 10ミル、すなわち0.008から0.010インチ(0.2から0.25mm)厚である1インチ(2.5cm)幅のバンドである。それらの接着層を25、54パーセントの相対湿度(RH)で硬化させ、8、24、48、72、96、144、192、336および500時間の時点で試験した。

#### 【0144】

PAFTおよびSAFTは、引き剥がしモード(PAFT)については100グラム重および剪断モード(SAFT)については500グラム重でサンプルをプログラムされたオープンの中に配置し、ASTM D-4498に従って25 / 時の速度で25から175に温度を上昇させることにより決定した。このオープンは、サンプルが破壊する温度を自動的に記録する。報告される結果は、4つから5つの接着層の平均破壊温度である。

#### 【0145】

##### 繊維引裂試験

繊維引裂は、Inland Containerの「High Performance」ダンボール板紙ストック、100パーセント未使用分、58#を用いて行った。ダンボール紙板紙ストックに関する繊維引裂パーセントは、標準的な工業試験法に従って導く

10

20

30

40

50

。接着剤を 350 °F / 177 °C に加熱し、波形の溝が縦方向に走る 1 × 3 インチ (25 × 76 mm) の長方形シートに切断した板紙ストックに塗布する。試験すべき接着剤は、約 5 mm / 0.2 インチ幅のストリップとして、縦方向に進めながら塗布し、またスパチュラまたはホットメルトアブリケータを用いて引き落としてもよい。その後、第二ストリップを 2 秒以内に塗布し、中圧で 5 秒間保持してラミネートする。

#### 【0146】

それらのサンプルを 24 時間、室温および 54 パーセント RH (相対湿度) で硬化させた。もう 1 つの事例では、72 時間、室温および 54 パーセント RH で硬化させた。その後、24 時間、室温および 54 パーセント RH で硬化させた接着層を、0 °F、35 °F、120 °F または 140 °F の試験温度で引き離した。72 時間、室温および 54 パーセント RH で硬化させた接着層は、160 °F の試験温度で引き離した。その試験温度で接着層を引裂くために、接着層は、コンディショニング時間終了後、直ちに試験した。接着層は、1 つの角の下にスパチュラの刃を挿入してその角を折り上げることにより引裂いた。その後、接着層を、その折り曲げられた角がある側を上向きにして、水平面に置いた。折り曲げられた角を手でつかみ、接着層を引裂いた。コンディショニング温度を維持するためには加熱または冷却源のできる限り近くにそのラミネートを保持しながら、折り曲げられた角を、各シートの縦軸に対して約 45 から 90 度で、できる限りすばやく手で引っ張って、接着層を引裂く。引裂かれた纖維のパーセントを 25 パーセント刻みで、すなわち 0 パーセント、25 パーセント、50 パーセント、75 パーセントおよび 100 パーセントで、概算する (纖維引裂、すなわち FT)。特に明記しない限り、FT 試験は、通常 20 、5 つの反復試験サンプルで反復し、これら 5 つの試験の平均を報告する。

#### 【0147】

##### ホットメルトまたは感圧接着剤のサンプル調製

粘着付与剤、油および触媒を 150 °C でブレンドした。樹脂 (シランがグラフトされたもの) をそのブレンドに添加し、その最終組成物を、なめらかな均質混合物が得られるまで混合した。一般に、本発明の接着剤は、標準的な溶融ブレンド手順によって調製することができる。詳細には、ポリマー、粘着付与剤および任意の可塑剤またはワックスを、均質混合物が得られるまで、不活性ガスプランケットのもと、高温 (150 °C から 200 °C) で溶融ブレンドすることができる。成分を劣化させることなく均質なブレンドを生じさせる混合法、例えば、攪拌機を装備した加熱容器の使用による方法で十分である。

#### 【0148】

##### 引き剥がし試験手順

接着剤を Mylar フィルム上に 25 gsm (平方メートル当たりのグラム) でホットメルト塗布し、25 °C および 54 パーセント RH でコンディショニングした。次の時間、48、72、96、144、216、264 および 336 時間の時点で、1 インチ幅ストリップをコンディショニングチャンバから取り出し、PSTC-1 試験プロトコルを用い、I-Mass スリップ引き剥がし試験装置を用いて 12 ′ / 分の速度でステンレス鋼に対する引き剥がし試験を行った。

#### 【0149】

本発明のポリマー、組成物およびプロセス、ならびにそれらの使用は、後続の実施例によってさらに十分に説明する。後続の実施例は、本発明の例証を目的として提供するものであり、本発明の範囲の限定と解釈すべきではない。

#### 【0150】

##### 実施例

###### 反応押出を用いる高メルトフロー・ポリオレフィンのシラングラフト化

後述する特性を有する 3 つのランダムエチレン / オクテンコポリマー、EO1、EO2 および EO (200 MI) にシランをグラフトした。液体マスターバッチにおけるシラン対過酸化物比は、55 : 1 から 333 : 1 の範囲に変化した。樹脂およびシラン / 過酸化物マスターバッチを、そのマスターバッチの一定の重量 % で押出機に供給した。EO1 および EO2 コポリマーは、両方とも、Ciba Specialty Chemical 50

s から入手できる Irganox (商標) 1010 で安定させた。

【0151】

EO1 は、次の特性を有するランダムエチレン / オクテンコポリマーである。0.87 g / cc の密度、350 °F (177) で 8200 cP の溶融粘度、190 / 2.16 kg で 1000 g / 10 分の見掛けのメルトイインデックス (I<sub>2</sub>)、および結晶化度パーセント約 16。

【0152】

EO2 は、0.874 g / cc の密度、350 °F (177) で 17,000 cP の溶融粘度、190 / 2.16 kg で 500 g / 10 分の見掛けのメルトイインデックス (I<sub>2</sub>)、および結晶化度パーセント約 18 を有する、ランダムエチレン / オクテンコポリマーである。 10

【0153】

EO (200 MI) は、0.870 g / cc の密度、および 190 / 2.16 kg で 200 g / 10 分の見掛けのメルトイインデックス (I<sub>2</sub>) を有する、ランダムエチレン / オクテンコポリマーである。

【0154】

メルトイインデックス (見掛け) は、次の方程式 (米国特許第 6,335,410 号参照) から計算した。

【数3】

$$I_2(190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}) = 3.6126 [10^{(\log(\eta)-6.6928)/-1.1363}] - 9.3185$$

(式中、 $\eta$  = 350 °F における cP での溶融粘度)。

【0155】

代表的な手順

EO1 コポリマーと、10 重量 % ビニルトリエトキシシラン (VTES、0.87 ポンド (0.395 kg)) および 600 ppm Trignox (登録商標) 101 (2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、4.1 g) を含有する液体シラン / 過酸化物マスター バッチ混合物とを、共回転二軸スクリュー、連続押出機 (11 バレル部押出機 (eleven barrel section extruder) を伴う Werner & Pfleiderer - ZSK 30) の供給口に同時に添加した。各バレル部は、90 mm の長さであり、それらのバレル部が、縦方向に重ねられていた。内部バレル部 3 ~ 9 の温度を 235 に設定し、初期温度は、140 から 235 の範囲に変化した。バレル部 1、2、10 および 11 は加熱しなかったが、バレル部 10 および 11 の温度は、溶融した樹脂からの熱伝達により上昇した。全押出量は、10 ポンド / 時 (4.54 kg / 時) であり、押出機は、300 RPM で動作させた。押出機を通る樹脂の滞在時間は、約 1 ~ 4 分であった。前記混合物をダイプレートを通して継続的に押し出し、水中ペレタイザー内で急冷し、ペレットに切断した。ペレット形成を容易にするためおよびペレットの凝集を防止するために、ペレット水温を 23 未満で維持した。押し出し中に、未反応シランの一部 (約 225 g) を、その押出機の末端の方に位置するバレル部 9 に位置する -25 インチ Hg (-635 mm Hg) に設定された真空ベントにより、その押出機から取り出した。 30

【0156】

押出機内のシランの重量百分率は、樹脂の質量流およびシラン / 過酸化物マスター バッチの容積流量 (これは、較正に基づいて質量流に変換した) から決定した。押し出し後、完成ペレットのサンプルを薄膜に成形し、その後、FTIR 法によって試験して、樹脂中に存在するシランの初期量を決定した。次に、その薄膜を真空オーブンにおいて 50 の高温で少なくとも 1 時間、コンディショニングして、残留未結合シランを蒸発させた。そのコンディショニングされた薄膜サンプルに対して FTIR 測定を繰り返して、そのポリマーにおける最終シラングラフトレベルを得た。グラフトされたシランの百分率を FTIR によって決定した。

【0157】

20

30

40

50

このFTIR手順については、対応する基準材料標準物質を用いて中性子活性化により絶対シラングラフトレベルを測定する。その後、その同じ基準材料をFTIRによって測定し、シラングラフト周波数でのピークを、中性子活性化法によって得られた絶対値と相關させる。特定のタイプのポリマー標準物質についての実際のグラフトレベルに対するFTIR吸光度の較正曲線を作成する。その後、グラフトされたサンプルをFTIRによって試験し、標準物質について確率された相関方程式に基づいて、グラフトされたシランの値を計算する。

【0158】

表1は、次の重量百分率の一覧を提供するものである。押出機に添加したシラン、押出物中に残存するシラン、および樹脂にグラフトされたシラン。このシランおよび過酸化物の重量は、各々、反応性組成物の総重量（ベース樹脂（または樹脂配合物）+シラン+過酸化物）に基づく。表2は、追加のグラフトの結果を提供するものであり、高メルトイインデックス、ランダムエチレン/1-オクテンコポリマー（見掛けのメルトイインデックス=200g/10分）についての、および70重量パーセントのこのコポリマーと30重量パーセントの、上で説明したような、EO2コポリマーとを含有するブレンドについてのグラフトの結果も提供する。表2からわかるように、10.5重量パーセントのシランの量に対して1000ppmの過酸化物が、より高いグラフト効率をもたらした。

【表1】

表1:グラフト結果の一覧

サンプル #	ベース 樹脂	グラフトさ れたSi wt%	押出後 の未結合Si wt%	押出物中に 残存するSiの 合計 wt%	Siグラフト 効率 %	押出機に添 加したシラン wt%	押出機に 添加した 過酸化物 ppm
1	EO2	0.94	0.28	1.22	18.8	5	300
2	EO2	2.26	0.33	2.59	45.2	5	900
3	EO2	2.35	0.52	2.87	23.5	10	300
4	EO2	4.29	0.81	5.10	42.9	10	900
5	EO2	2.26	0.38	2.64	30.2	7.5	600
6	EO1	0.94	0.27	1.21	18.7	5	300
7	EO1	1.95	0.65	2.60	39.1	5	900
8	EO1	1.78	1.10	2.88	17.8	10	300
9	EO1	2.22	0.40	2.61	22.2	10	900
10	EO1	2.24	0.57	2.81	29.9	7.5	600

【表2】

表2:追加のグラフトの結果

サンプル #	ベース樹脂	グラフトされた Si wt%	Siグラフト 効率 y, wt%	押出機に 添加した シラン wt%	押出機に 添加した 過酸化物 ppm
24	EO2	3.22	30.7	10.5	990
25	EO2	3.19	30.4	10.5	1,050
26	EO2	4.79	45.6	10.5	1,050
27	EO2	3.97	37.8	10.5	1,050
28	EO (200 MI)	4.92	46.8	10.5	1,000
29	30% EO2 and 70% EO (200 MI)	5.82	55.4	10.5	1,000

## 【0159】

2種のグラフトポリマー、サンプル4および10(表1)を、物理的および機械的特性に関してさらに特性付けし、接着剤試験用に配合した。

## 【0160】

## シラングラフトポリオレフィンの硬化および機械的試験

## 樹脂/活性化剤ブレンドの配合およびその後の水中での硬化

2種のシラングラフト、高フローE Oコポリマー(実施例4および10)を、水の存在下、活性化剤としてジブチル錫ジラウレートを用いて、硬化させた。該シラングラフト樹脂を密閉フォイルバッグ内に保管した。シラングラフト樹脂とジブチル錫ジラウレート(ALDRICH 95%)をRheomix 3000(310mL/200グラム)ボウルにおいて85度でブレンドした。樹脂を添加する前に、Rheomixボウルを85度に予熱し、ローターを70rpmで始動させた。直ちに樹脂(200グラム)をボウルに添加した。樹脂を溶融し、8分間、ローターの回転によって攪拌し、その後、ローターを停止させ、ラムを持ち上げ、ジブチル錫ジラウレート(0.17mL)を添加した。ラムを降ろし、ローターを70rpmで始動させた。該ブレンドをさらに5分間、混合させた。その後、ポリマーを取り出し、室温プレスでMylarフィルムにプレスして、サンプルを固化させた。

## 【0161】

その後、固化したサンプルを、積層プレスを用いて、2つの5''×5'' プラーク、80ミル厚、に成形した。その後、オープン内で熱平衡化させておいた水のトレーの中にそれらのプラークを配置し、90度に加熱した。それらのプラークを水中で熱処理し(硬化させ)、約84度と87度の間の温度で17時間、平衡化させた。それらのプラークを乾燥させ、ダイを使用してそれらのプラークからマイクロ引張試験片を切り取った。

## 【0162】

硬化サンプルおよびベースポリマーのマイクロ引張試験を調製し、試験した。ダイで切断したマイクロ引張試験片を、ASTM D-1708に従って、Model 1125 Instron引張フレームを用いて、5''/分で引っ張った。試験片を空気圧式グリップ(60psi)で把持し、1000ポンドの較正済みロードセルを用いてモニターした。試験は、20ポンドのフルスケールレンジで実行した。

## 【0163】

ベース樹脂、グラフト樹脂(サンプル4および10)ならびにそれぞれの硬化樹脂の物理的特性を表3に示す。

10

20

30

40

50

【表3】

表3 ベース樹脂、グラフト樹脂および硬化樹脂の物理的性質

	EO1	EO2	シラン-g-EO1 (サンプル10- 2. 24wt% Siグラフト)	シラン-g-EO2 (サンプル4- 4. 29wt% Siグラフト)	硬化シラン -g-EO1	硬化シラン -g-EO2
密度 (g/cc)	0.8702	0.8738	0.8740	0.8803	NM	NM
粘度 @ 350°F (177°C) cP	7,858 (7.858 x 10 <sup>3</sup> Pa·s)	15,747 (15.747 x 10 <sup>3</sup> Pa·s)	6,707 (6.707 x 10 <sup>3</sup> Pa·s)	14,367 (14.367 x 10 <sup>3</sup> Pa·s)	溶解しな かった	溶解しな かった
T <sub>m</sub> (°C)	69.4 (T <sub>m1</sub> ) 52.6 (T <sub>m2</sub> )	71.4 (T <sub>m1</sub> ), 57.2 (T <sub>m2</sub> )	67.8	71.0 (T <sub>m1</sub> ) 56.2 (T <sub>m2</sub> )	67.8	70.6
T <sub>c</sub> (°C)	54.3 (T <sub>c1</sub> ) 35.0 (T <sub>c2</sub> )	53.1 (T <sub>c1</sub> ), 32.3 (T <sub>c2</sub> )	50.6 (T <sub>c1</sub> ), 39.5 (T <sub>c2</sub> )	52.6 (T <sub>c1</sub> ), 32.7 (T <sub>c2</sub> )	51.4 (T <sub>c1</sub> ) 32.9 (T <sub>c2</sub> )	54.2 (T <sub>c1</sub> ) 38.0 (T <sub>c2</sub> )
結晶化度%	16	18	16	17	16	17
M <sub>w</sub> (g/mol)	19,600	22,900	19,400	24,600	15,400*	16,700*
M <sub>n</sub> (g/mol)	9,570	11,600	9,430	11,100	7,610*	8,830*
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.05	1.97	2.06	2.22	2.02*	1.89*
キシレン抽 出可能%	NM	NM	NM	NM	62.1	53.3

T<sub>m</sub> = 融解温度T<sub>c</sub> = 結晶化温度

結晶化度% = 結晶化度パーセント

\* 可溶性画分に関するGPC分析 - GPCサンプルを通過して、不溶性ゲルを除去した。

NM = 未測定

【0164】

ベースおよび硬化樹脂の機械的特性を下の表4に示す。

10

20

30

40

【表4】

表4:ベース樹脂および硬化樹脂の機械的特性

サンプル	平均破断強度 (Psi)	平均降伏強度 (Psi)	平均破断伸び (%)	平均ヤング率 (Psi)	平均破断エネルギー (in-lb)
EO1	226	157	89	1274	1.8
硬化 Si-g-EO1 (2.24 wt% g-Si)	316	266	211	1616	6.9
EO2	313	303	214	1945	6.7
硬化 Si-g-EO2 (4.29 wt% g-Si)	528	310	314	2193	15.1

10

20

## 【0165】

シランのグラフトは、結果として、密度をわずかに増加させ、粘度を少し減少させた。また、結晶化度および溶融温度はほとんど変化しなかった。一方で、グラフト樹脂を硬化させると、弾性率および破断伸びの両方が、有意に增加了。さらに、硬化した樹脂は、より高い(約80%より高い)温度で強い貯蔵弾性率を保持していた。機械的特性(DMSからの応力/歪および貯蔵弾性率G')を図1および2に示す。

## 【0166】

ベース樹脂および硬化シラングラフト樹脂についてのTMAの結果を図3に示す。硬化したサンプルは、有意なプローブ侵入が起こる前、より高い温度に対して構造を維持した。

30

## 【0167】

## 接着剤試験 - ケースおよびカートン封止用途

ケースおよびカートン封止用の接着剤配合物を下の表5に示す。これらの配合物は、次のS A F T試験、P A F T試験および纖維引裂試験およびBrookfield粘度試験を用いて試験した。すべての量は、該組成物の総重量に基づく重量パーセントでの量である。

## 【0168】

「Si-g-EO2」は、4.29重量%シラングラフトを含有する、シラングラフトエチレン/1-オクテンコポリマー(サンプル4参照)である。「Si-g-EO1」は、2.24重量%シラングラフトを含有する、シラングラフトエチレン/1-オクテンコポリマー(サンプル10参照)である。グラフトの重量パーセントは、上述したように、反応性組成物の総重量(または反応性組成物に添加したシランの総重量)に基づく。非グラフトEO2コポリマーは、対照として機能する。E S C O R E Z 5637は、E x x o n M o b i l C h e m i c a l C o . からの粘着付与樹脂であり、D A B C O T - 12は、Air Productsによって製造された錫系触媒(硬化用)である。

40

【表5】

表5:接着剤配合物

サンプル	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3
Si-g-EO2 (4.29 wt% Si)	99.8		100				40	40	
Si-g-EO1 (2.24 wt% Si)		99.8		100	50	50			
DABCO T-12	0.2	0.2				0.2	0.2	0.5	
SCOREZ 5637					50	49.8	35	35	35
PX-100 Wax							25	25	25
EO2(対照)									40

【0169】

接着特性、S A F T、P A F T および纖維引裂パーセントを下の表6に示す。加えて、  
350°F (177°C) で配合物の溶融粘度 (Brookfield粘度) を経時的に測定することにより、各接着剤配合物の熱安定性を判定した。粘度の結果も表6Aおよび6Bに示す。

【表6】

表6A:接着の結果

サンプル	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3 組成物
初期粘度 @350°F, cP	20,000	7,410	14,000	6,480	2,270	2,490	1,180	1,180	1,180
4時間後の粘度 @350°F, cP							1,260	1,340	1,160
8時間後の粘度 @350°F, cP	Gelled	7,750	13,700	6,500	2,270	2,590	1,290	1,410	1,160
初期 PAFT, °F					128	128			
初期 SAFT, °F	173	160	167	156	138	139			
8時間後のPAFT °F					129	127			
8時間後のSAFT °F	176	160	167	156	139	140			
24時間後の PAFT, °F					120	124	140	143	146
24時間後の SAFT, °F	189	160	166	154	137	139	194	199	197
48時間後の PAFT, °F					129	127	142	140	
48時間後の SAFT, °F	256	165	166	155	138	143	198	220	

注記 DNF:破損しなかった

10

20

30

40

【表7】

表6B:接着の結果の続き

サンプル	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3 組成物
72 Hr PAFT, °F					123	131	143	146	
72 Hr SAFT, °F	244	168	167	157	140	144	217	239	
96 Hr PAFT, °F							147	147	
96 Hr SAFT, °F							226	228	
144 Hr PAFT, °F					124	140			
144 Hr SAFT, °F	DNF	192	168	158	138	148			
192 Hr PAFT, °F							149	148	
192 Hr SAFT, °F							246	DNF	
336 Hr PAFT, °F					124	148			
336 Hr SAFT, °F	DNF	DNF	167	158	140	167			
500 Hr PAFT, °F									
500 Hr SAFT, °F	DNF	DNF	167	158	139	177			
Inland接着層 24時間硬化							繊維引製パーセント		
0°F							50	75	50
35°F							100	100	100
120°F							100	100	100
140°F							100	100	100
72時間硬化 @160°F							0	0	0

注記 DNF:破損しなかった

## 【0170】

## 結果の概略:

A-1配合物を除くすべてのサンプルは、8時間でのBrookfield粘度(350°F)によって示されるように、かなり良好な熱安定性(350°F)を有した。A-1配合物は、2回製造したが、両回ともゲル化した。

10

20

30

40

50

## 【0171】

無触媒サンプルは、54パーセントR.Hで500時間後でさえ、硬化しなかった。すべての触媒硬化サンプルのS A F Tが増加した。多くの場合、有意な増加が観察された。Inland段ボール板紙ストック上の接着層は、配合シラン化EOおよび非シラン化対照について同様の引裂き結果を示した。0.2パーセントから0.5パーセントへの触媒の増加は、熱安定性を犠牲にするが、わずかに硬化速度を増加させた。

## 【0172】

接着剤試験 - ホットメルト / 感圧接着剤配合物

接着剤配合物を下の表7に示す。

【表8】

10

表7 ホットメルト / 感圧接着剤についての試験配合物(重量%)

	C1	C2
Si-g-EO2	40.0	40.0
CALSOL 5550(油)	20.0	25.0
ESCOREZ 5400 (ExxonMobilからの 粘着付与樹脂)	39.8	-
ESCOREZ 5637 (ExxonMobilからの 粘着付与樹脂)	-	34.8
DABCO T-12 (錫触媒)	0.2	0.2

20

## 【0173】

Si-g-EO2は、上述したように、4.29重量%シラングラフトを含有するシラングラフトエチレン / 1-オクテンコポリマーである。ESCOREZ 5637は、ExxonMobil Chemical Co.からの粘着付与樹脂であり、Air Productsによって製造されたDABCO T-12は、錫系触媒(硬化用)である。CALSOL 5550は、Calumet Lubricantsによって製造されたナフテン系油である。

30

## 【0174】

これらの接着剤配合物を、感圧テープ(PSTC-1)試験およびS A F T試験を用いて検査した。PSTC-1は、ASTM D3330 / D3330M-02 感圧テープの引き剥がし接着力についての標準試験法に対応する。

40

## 【0175】

3つの個々の引き剥がしの平均引き剥がし値を記録した。図4に示すように、ステンレス鋼に対する引き剥がし接着力を0から336時間にわたって数時間間隔で測定した。結果を下の表8に掲載する。

## 【表9】

表8:鋼に対する引き剥がし接着力

時間(時)	C1 (ポンド/インチ)	C2 (ポンド/インチ)
0	3.75	3.75
48	5.2	0.65
72	5.25	1.9
96	5	2.5
144	5.8	1.25
216	5.05	1.2
264	5.25	0.45
336	4.375	0.15

10

## 【0176】

## S A F T 試験手順

S A F T 値を図5に示し、下の表9に要約する。

20

## 【表10】

表9:SAFTの結果

時間(時)	C1 SAFT (°F)	C2 SAFT (°F)
0	128	128
48	138	136
72	143	140
96	158	147
144	175	165
216	194	170
264	300	198
336	300	179

30

## 【0177】

## 接着剤試験の概要 :

C 1 配合物についての P S T C - 1 引き剥がし試験の破壊様式は、全試験期間にわたって、本質的に凝集性であった。

40

C 2 配合物についての P S T C - 1 引き剥がし試験の破壊様式は、初期は凝集性であり、48時間の硬化でステンレスパネルに対して、本質的にジッパー的 (zippery) および接着性になった。

これらの材料の粘度は、測定しなかったが、B - 1 配合物に基づき、C 2 配合物は、ほぼ同じ粘度 (350 °F で 1,180 cP) を有するはずであり、C 1 配合物は、それよりわずかに粘度が低いはずである。

高い融点、高い分子量の粘着付与剤 (E S C O R E Z 5637) を用いるほど、遅い速度で硬化する、または同じ程度には硬化しない、そして硬化後にその感圧特性を維持していない生成物が生じたようである。

C 1 配合物の粘度は、350 °F で約 1,000 cP と概算されたが、これは、ステン

50

レス鋼に対する著しく高い引き剥がし接着力、および著しく高い(300°F)S A F Tを有した。

C 1 配合物は、比較的低いレベルの表面粘着性を有し、高い引き剥がし力を顕著にもたらした。

E O (エチレン／オクテン)ポリマーに特有の相溶性により、例えばスチレン・エチレン・ブチレン・スチレン(SEBS)での、生成物変性が可能となる。

【0178】

末端基分析

E O 2 コポリマーについての<sup>1</sup>H N M Rによって測定した末端基分析を表10に示す。

【0179】

E O 2 は、上述したとおり、0.874 g / c c の密度、350°F (177°C)で17,000 c P の溶融粘度、190 / 2.16 kg で 500 g / 10 分のメルトイインデックス (I<sub>2</sub>) および結晶化度パーセント約 18 を有するランダムエチレン／オクテンコポリマーである。

【表11】

表10: EO2コポリマーの<sup>1</sup>H NMRの結果

ビニル/1000C	(シス/トランス)ビニレン/1000C	ビニリデン/1000C	R <sub>v</sub>
0.018	0.087	0.079	0.096

【0180】

追加のシラングラフトの結果

E O 2 系樹脂を用いる追加のグラフトの結果を下の表11に示す。各グラフト反応は、押出機内で、300 ~ 425 rpmのスクリュー速度、および200 ~ 240 の平均温度(ゾーン3 ~ 8)で発生した。供給量は、5 ~ 10 ポンド / 時であった。それらのグラフトポリマーを真空下で処理して、遊離シラン(VTMS)を除去した。グラフトしたシランの量を表11に掲載する。

10

20

【表 1 2】

表11:グラフトの結果

サンプル #	EOにグラフトされたSi、wt%	押出機に添加したシラン(wt%)	押出機に添加した過酸化物(POX)(ppm)
31	1.38	4	950
32	0.78	4	400
33	1.65	4	1500
34	1.2	6	600
35	1.53	6	950
36	1.93	6	1500
37	1.54	6	950
38	0.63	4	400
39	0.67	4	400
40	1.1	4	950
41	0.63	4	400
42	1.25	6	950
43	1.51	6	1500
44	1.33	4	950
45	0.79	4	400
46	0.62	4	400
47	0.93	4	400
48	1.89	4	2000
49	1.33	3	1500
50	1.23	3	950
51	1.33	4	950
52	1.33	4.5	1200

## 【0181】

サンプル31～52は、次の特性を有した。a) 14, 500から16, 000 cPの範囲にわたる177での溶融粘度；b) 10, 900から12, 300 cPの範囲にわたる190での溶融粘度；c) 0.887から0.881 g/ccの密度；d) 10, 500から11, 600 g/molの数平均分子量；e) 23, 800から25, 100の重量平均分子量；f) 2.1から2.4の分子量分布( $M_w/M_n$ )；g) 71から73のピーク融点(DSC)；h) 52から55(主ピーク)および30から35(副ピーク)の結晶化温度(DSC)；ならびに18から20パーセントの結晶化度パーセント(DSC)。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0182】

【図1】硬化シラングラフト樹脂およびそれぞれのベース樹脂(EO1およびEO2)の応力-歪プロフィールを示す図である。

【図2】硬化シラングラフト樹脂およびそれぞれのベース樹脂(EO1およびEO2)の「貯蔵弾性率(G')の温度に対する」プロフィールを示す図である。

10

20

30

40

50

【図3】硬化シラングラフト樹脂およびそれぞれのベース樹脂（EO1およびEO2）のTMA（熱機械分析装置）プロフィールを示す図である。

【図4】2種の硬化シラン化樹脂についての「ステンレス鋼に対する引き剥がし接着力の時間に対する」プロフィールを示す図である。

【図5】2種の硬化シラン化樹脂についての「S A F T (剪断接着破壊温度)の時間に対する」プロフィールを示す図である。

【 図 1 】

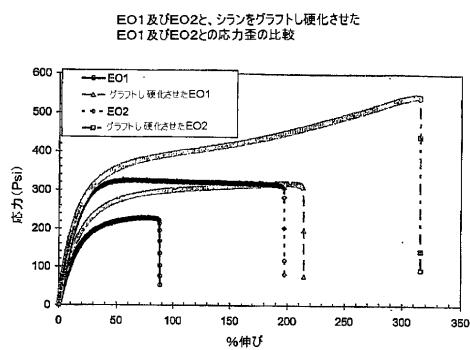


FIGURE 1

【図2】

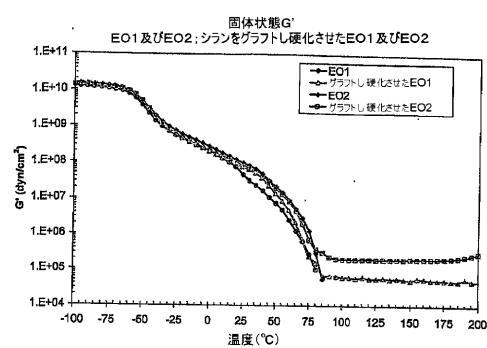


FIGURE 2

【図3】

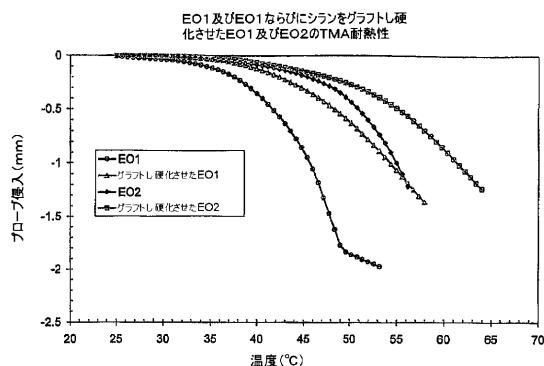


FIGURE 3

【図4】

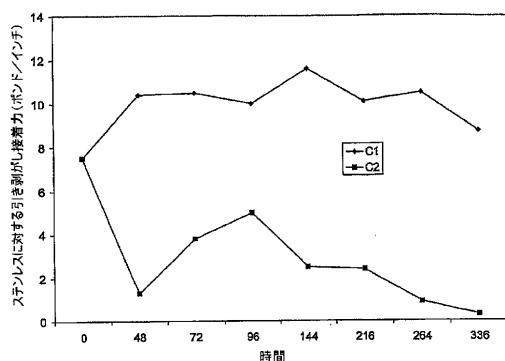


FIGURE 4

【図5】

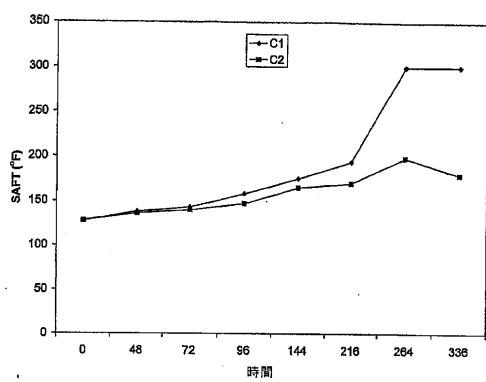


FIGURE 5

---

フロントページの続き

(72)発明者 ヤルバク , セリム

アメリカ合衆国 , テキサス州 77584 , パールランド , スターライト ベイ ストリート 1  
1316

(72)発明者 カルジャラ , テレサ , ピー .

アメリカ合衆国 , テキサス州 77566 , レイク ジャクソン , マンデビラ コート 56

(72)発明者 ローゼンブラット , ベンジャミン , アール .

アメリカ合衆国 , ニュージャージー州 08502 , ベル メッド , タガート ドライブ 200  
5

(72)発明者 リッキー , シンシア , エル .

アメリカ合衆国 , テキサス州 77566 , レイク ジャクソン , カーネーション 315

(72)発明者 コンタラ , ランダル , エム .

アメリカ合衆国 , ニュージャージー州 07832 , コロンビア , コート ブリーザント ロード  
115

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2005-068423 (JP, A)

米国特許第05604033 (US, A)

特表2003-506533 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08F 8/00 - 8/50

C08L 1/00 - 101/16