(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2008-500439
(P2008-500439A)
(43)公表日　平成20年1月10日(2008.1.10)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08F 255/00	(2006.01)	C08F	255/00	4F100
C08F 8/00	(2006.01)	C08F	8/00	4J026
C09D 151/06	(2006.01)	C09D	151/06	4J038
C09D 123/26	(2006.01)	C09D	123/26	4J100
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32　101	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 31 頁）

(21)出願番号　特願2007-515436 (P2007-515436)
(86)(22)出願日　平成17年5月25日 (2005.5.25)
(85)翻訳文提出日　平成18年11月24日 (2006.11.24)
(86)国際出願番号　PCT/US2005/018888
(87)国際公開番号　WO2005/118717
(87)国際公開日　平成17年12月15日 (2005.12.15)
(31)優先権主張番号　60/575,004
(32)優先日　平成16年5月27日 (2004.5.27)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート　1007
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　ワグマン，マーク・イー
アメリカ合衆国デラウエア州１９８１０ウイルミントン・ウエクスフオードドライブ２５１９

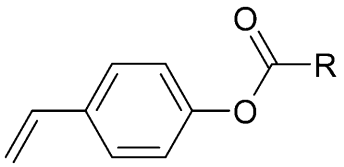
最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着特性が改善されたポリオレフィングラフトポリマーを製造する方法

(57)【要約】
有機溶媒中のラジカル開始剤の存在下でオレフィンポリマー上にフェノールエステルモノマー化合物をグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを製造するための溶液グラフティング法が記載されている。本グラフトポリマーは、特に金属基材およびポリエステル基材に対して改善された接着特性を提供する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
接着特性が改善されたポリオレフィングラフトポリマーを製造する方法であって、
ａ）フェノールエステルを含んでなるポリオレフィングラフトポリマーの重合および形成を可能にするのに十分な温度で十分な時間にわたり、溶媒に溶解させた少なくとも１種のポリオレフィンを
（ｉ）式（Ｉ）
【化１】

式 (I)



（式中、Ｒ＝炭素原子数１～２０のアルキル基、またはフェニル）
で示した構造を有する第１のフェノールエステルモノマー化合物および
（ｉｉ）ラジカル開始剤
と接触させて反応混合物を形成する工程と、
（ｂ）場合により（ａ）のポリオレフィングラフトポリマーを単離する工程と
を含んでなる方法。
【請求項２】
前記ポリオレフィングラフトポリマー内に含まれる前記フェノールエステルは工程（ｂ）後に場合により脱アシル化される請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記脱アシル化は、鹸化、酸触媒エステル交換反応および塩基触媒エステル交換反応よりなる群から選択された方法によって行われる請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記反応混合物中のラジカル開始剤の濃度は前記ポリオレフィンポリマーの重量を基準にして約０．１重量％～約４．０重量％である請求項１に記載の方法。
【請求項５】
工程（ａ）の前記反応混合物は少なくとも約６０℃の温度で加熱される請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記反応混合物は約６０℃～約１８０℃の温度に加熱される請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記反応は約７０℃未満の温度に前記反応混合物を冷却することにより終了する請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記反応は少なくとも約６時間後に終了する請求項７に記載の方法。
【請求項９】
前記少なくとも１種のポリオレフィンは、ポリエチレン、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン／ブテンコポリマー、エチレン／ヘキセンコポリマー、エチレン／オクテンコポリマー、ポリプロピレン、エチレン／メチルアクリレートコポリマー、エチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／メタクリル酸コポリマーおよびエチレン／酢酸ビニルコポリマーよりなる群から選択される請求項１に記載の方法。
【請求項１０】

工程（ａ）の前記反応混合物は場合により第２のモノマー化合物を含んでなる請求項１に記載の方法。

【請求項１１】

前記第２のモノマー化合物は、スチレン、ジエンモノマー、アクリレートモノマーおよびメタクリレートモノマーよりなる群から選択される請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

前記ラジカル開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、α，α’－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジ－ｔ－アミルペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３，１，１－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチル－シクロヘキサン、ｎ－ブチル４，４－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）バレレートおよびエチル３，３－ジ－（ｔ－アミルペルオキシ）ブチレートよりなる群から選択される請求項１に記載の方法。

【請求項１３】

前記第１のフェノールエステルモノマー化合物はパラアセトキシスチレンである請求項１に記載の方法。

【請求項１４】

前記反応混合物中のモノマーの濃度は前記ポリオレフィンポリマーの重量を基準にして約４重量％～約２０重量％である請求項１に記載の方法。

【請求項１５】

前記溶媒は不活性有機溶媒である請求項１に記載の方法。

【請求項１６】

前記溶媒は、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ハロゲン化炭化水素および極性非プロトン溶媒よりなる群から選択される請求項１に記載の方法。

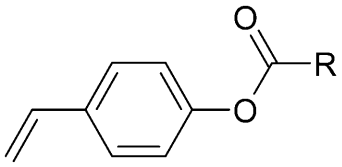
【請求項１７】

接着特性が改善されたポリオレフィングラフトポリマーを製造する方法であって、

ａ）第１の溶媒中の少なくとも１種のポリオレフィンを式（Ｉ）

【化２】

式 (I)



（式中、Ｒ＝炭素原子数１～２０のアルキル基、またはフェニル）

で示した構造を有する第１のフェノールエステルモノマー化合物と接触させて反応混合物を形成する工程と、

（ｂ）過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、α，α’－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジ－ｔ－アミルペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３，１，１－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチル－シクロヘキサン、ｎ－ブチル４，４－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）バレレートおよびエチル３，３－ジ－（ｔ－アミルペルオキシ）ブチレートよりなる群から選択されたラジカル開始剤と工程（ａ）の前記反応混合物を接触させる工程と、

（ｃ）フェノールエステルを含んでなるポリオレフィングラフトポリマーの重合および形

成を可能にするのに十分な時間にわたり約６０℃から約１８０℃に工程（ｂ）の前記混合物を加熱する工程と、
（ｄ）工程（ｃ）の前記混合物を約７０℃未満の温度に冷却する工程と、
（ｅ）工程（ｄ）の前記混合物を第２の溶媒中で沈殿させる工程と、
（ｆ）工程（ｅ）の沈殿した混合物から前記第１の溶媒と前記第２の溶媒を分離する工程と、
（ｇ）ポリオレフィングラフトポリマー内に含まれるフェノールエステルを場合により脱アシル化する工程と
を含んでなる方法。

【請求項１８】
前記第１の溶媒中のポリオレフィンの濃度は約１０ｗｔ／ｖｏｌ％である請求項１７に記載の方法。

【請求項１９】
前記反応混合物中のラジカル開始剤の濃度は前記ポリオレフィンポリマーの重量を基準にして約０．１重量％～約４．０重量％である請求項１７に記載の方法。

【請求項２０】
前記少なくとも１種のポリオレフィンは、ポリエチレン、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン／ブテンコポリマー、エチレン／ヘキセンコポリマー、エチレン／オクテンコポリマー、ポリプロピレン、エチレン／メチルアクリレートコポリマー、エチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／メタクリル酸コポリマーおよびエチレン／酢酸ビニルコポリマーよりなる群から選択される請求項１７に記載の方法。

【請求項２１】
工程（ａ）の前記反応混合物は、場合により第２のモノマー化合物を含んでなる請求項１７に記載の方法。

【請求項２２】
前記第２のモノマー化合物は、スチレン、ジエンモノマー、アクリレートモノマーおよびメタクリレートモノマーよりなる群から選択される請求項２１に記載の方法。

【請求項２３】
前記第１のフェノール性モノマー化合物はパラアセトキシスチレンである請求項１７に記載の方法。

【請求項２４】
前記反応混合物中のモノマーの濃度は前記ポリオレフィンポリマーの重量を基準にして約４重量％～約２０重量％である請求項１７に記載の方法。

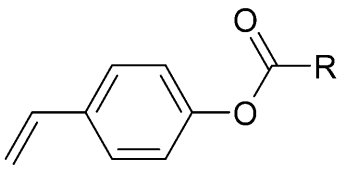
【請求項２５】
前記第１の溶媒は、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ハロゲン化炭化水素および極性非プロトン溶媒よりなる群から選択される請求項１７に記載の方法。

【請求項２６】
前記第２の溶媒は、アルコール、エーテル、ケトン、エステル、アミドおよびそれらの混合物よりなる群から選択される請求項１７に記載の方法。

【請求項２７】
ポリオレフィンにグラフトされたフェノールエステルモノマー化合物を含んでなるポリオレフィングラフトポリマー塗料を含んでなる被覆された基材であって、前記フェノールエステルモノマー化合物が式（Ｉ）

【化３】

式 (I)



（式中、Ｒ＝炭素原子数１～２０のアルキル基、またはフェニル）
に示した構造を有する被覆された基材。
【請求項２８】
前記ポリオレフィングラフトポリマー内に含まれる前記フェノールエステルは場合により脱アシル化される請求項２７に記載の被覆された基材。
【請求項２９】
前記ポリオレフィングラフトポリマーは請求項１または１７に記載の方法によって製造される請求項２７に記載の被覆された基材。
【請求項３０】
前記ポリオレフィングラフトポリマーは溶融グラフティングまたは電離線を用いるグラフティングによって製造される請求項２７に記載の被覆された基材。
【請求項３１】
前記基材はポリマーまたは金属である請求項２７に記載の被覆された基材。
【請求項３２】
前記ポリオレフィングラフトポリマーは、基材から除去される時に約３０ｇ／ｃｍ～約３０００ｇ／ｃｍの剥離強度を有する請求項２７に記載の被覆された基材。
【請求項３３】
前記基材は、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、フルオロポリマー、ナイロン、液晶ポリマー、スチール、銅およびアルミニウムよりなる群から選択される請求項３１に記載の被覆された基材。
【請求項３４】
前記塗料はポリオレフィングラフトポリマーと少なくとも１種の他のポリオレフィンとのブレンドを含んでなる請求項２７に記載の被覆された基材。
【請求項３５】
前記少なくとも１種の他のポリオレフィンは、ポリエチレン、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン／ブテンコポリマー、エチレン／ヘキセンコポリマー、エチレン／オクテンコポリマー、ポリプロピレン、エチレン／メチルアクリレートコポリマー、エチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／メタクリル酸コポリマーおよびエチレン／酢酸ビニルコポリマーよりなる群から選択される請求項３４に記載の被覆された基材。
【請求項３６】
請求項２７または２８に記載の被覆された基材を含んでなる積層体。
【発明の詳細な説明】
【関連出願の相互参照】
【０００１】
本願は、２００４年５月２７日出願の米国特許仮出願第６０／５７５００４号明細書の利益を請求する。
【技術分野】
【０００２】
本発明はポリマー化学の分野に関する。より詳しくは、本発明は、有機溶媒中のラジカ

ル開始剤の存在下でオレフィンポリマー上にフェノールエステルモノマー化合物をグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを製造するための溶液グラフティング法に関する。

【背景技術】

【０００３】

ポリオレフィンに４－アセトキシスチレンなどのフェノールエステルモノマー化合物をグラフトすることにより形成されたポリオレフィングラフトポリマーは周知である。これらのポリマーの脱アシル化誘導体は、似ていない材料間の接着剤結合または相溶性ブレンドを必要とする用途において定着剤および相溶化剤として潜在的価値を有する。これらのポリオレフィングラフトポリマーは、無水マレイン酸でグラフトされたものなどの現在入手可能なグラフトポリオレフィンがうまく機能しない、金属基材およびポリエステル基材に対する定着剤および相溶化剤として有用である場合がある。本発明のフェノールエステルグラフトポリオレフィンは、高分子酸化防止剤および分離用のイオン交換媒体を含んでなる他の有用な製品を製造するために更に誘導されてもよい。

【０００４】

イオン交換膜として用いるためのヒドロキシスチレングラフトポリオレフィンおよびジヒドロキシスチレングラフトポリオレフィンを調製する方法は知られている（フジワラ（Ｆｕｊｉｗａｒａ）らによる特許文献１および特許文献２）。こうした方法において、ポリオレフィンフィルムは、ガンマ線、Ｘ線、アルファ線または電子ビームなどの電離線を照射され、その後、ヒドロキシスチレンモノマーまたはジヒドロキシスチレンモノマーを含んでなる溶液に浸漬される。あるいは、アシルオキシスチレンモノマーまたはジアシルオキシスチレンモノマーが用いられる。その場合、グラフトされたアシルオキシ基は加水分解されて、アシルオキシスチレンまたはジアシルオキシスチレンをそれぞれヒドロキシスチレンまたはジヒドロキシスチレンに転化する。これらの方法がポリオレフィンフィルムを用いるので、グラフティングはフィルムの表面に限られる。

【０００５】

フェノールエステルモノマー化合物によりグラフトポリマーを製造するための溶融グラフティング法は知られている。例えば、スズキ（Ｓｕｚｕｋｉ）ら（特許文献３）には、ラジカル開始剤の存在下で高圧下で少なくとも１種の反応性モノマーによるラジカルグラフト重合によってグラフト炭化水素ポリマーまたはグラフト弗素化ポリマーを調製するための溶融グラフティング法が記載されている。溶融グラフティング法において、ポリマーおよび反応性モノマーは、押出機、ミキサーなどの中で材料を加工性にする１５０～２２０℃の温度でラジカル開始剤の存在下で互いに混合される。場合により、グラフティングは、反応性モノマーおよび開始剤を溶解させるとともに膨潤させるが、ポリマーを溶解させない有機溶媒の存在下で行ってもよい。この方法で用いられる反応性モノマーには、スチレン、ヒドロキシスチレン、ジヒドロキシスチレンおよびアシルオキシスチレンなどの重合性二重結合を有する芳香族モノマーが挙げられる。グラフト重合反応は高圧、特に５０～１５，０００ｋｇ／ｃｍ^{2}を必要とする。更に、ウィルキー（Ｗｉｌｋｅｙ）（特許文献４）には、グラフトされた４－ヒドロキシスチレン基を有する水素添加スチレン／ジエンコポリマーを製造するための溶融グラフティング法が記載されている。水素添加スチレン／ジエンコポリマーは、アミノ分解、加水分解または鹸化によって４－ヒドロキシスチレンに転化される４－アセトキシスチレンでグラフトされる。グラフトポリマーは、フェノール基がポリカーボネートと反応した時にポリカーボネートの低温衝撃強度を改善するために用いられる。

【０００６】

ラジカル開始剤の存在下でのビニルモノマーによるポリオレフィンの溶液グラフティング法も知られている。しかし、これらの方法は、ポリオレフィン上にフェノールエステルモノマー化合物をグラフトするために用いられてこなかった。例えば、リョージ（Ｒｙｏｊｉ）ら（（特許文献５））には、ラジカル開始剤を用いてスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸およびメタクリル酸などのビニルモノマーを用いてグラフトエチレンポリマ

ーを調製するための溶液グラフティング法が記載されている。この方法において、ポリマー、ビニルモノマーおよびラジカル開始剤は不活性溶媒に溶解され、グラフト重合反応はプラグフロー反応器内で５０～１８０℃で行われる。同様に、フールナー（Ｆｏｕｒｎｉｅｒ）ら（（特許文献６））には、グラフトポリマーを製造するための溶液法が記載されている。この方法において、ゴム状エチレンプロピレンコポリマーは、有機溶媒中のラジカル開始剤の存在下でスチレン、塩化ビニル、メチルアクリレート、アクリロニトリルおよびそれらの混合物などのビニルモノマーによりグラフトされる。

【０００７】

従って、特に金属基材およびポリエステル基材に対する、似ていない材料間の接着剤結合または相溶性ブレンドを必要とする用途において定着剤および相溶化剤が必要とされている。

【０００８】

出願人は、有機溶媒中のラジカル開始剤の存在下でオレフィンポリマー上にフェノールエステルモノマー化合物をグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを製造するための溶液グラフティング法を提供することにより前述した問題を解決した。これらのグラフトポリマーは、金属基材およびポリエステル基材に対する改善された接着性を提供する。

【０００９】

【特許文献１】米国特許第４，０１１，１４７号明細書
【特許文献２】米国特許第４，０２５，４０１号明細書
【特許文献３】特開昭５２－００４５８９号公報
【特許文献４】米国特許第５，２６６，６３５号明細書
【特許文献５】特開２０００－２３９４７９号公報
【特許文献６】ＣＡ１００３１４５号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明は接着特性が改善されたグラフトポリマーを製造する方法に関する。詳しくは、本発明は、接着特性が改善されたポリオレフィングラフトポリマーを製造する方法であって、

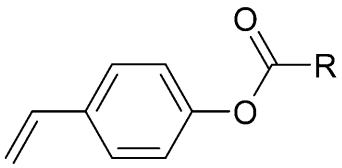
ａ）ポリオレフィングラフトポリマーの重合および形成を可能にするのに十分な温度で十分な時間にわたり、溶媒に溶解させた少なくとも１種のポリオレフィンを

（ｉ）式（Ｉ）

【００１１】

【化１】

式 (I)



【００１２】

（式中、Ｒ＝炭素原子数１～２０のアルキル基、またはフェニル）

で示した構造を有する第１のフェノールエステルモノマー化合物および

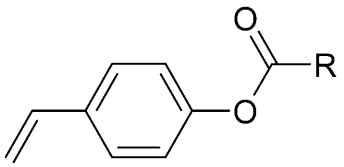
（ｉｉ）ラジカル開始剤

と接触させて反応混合物を形成する工程と、

（ｂ）場合により（ａ）のポリオレフィングラフトポリマーを単離する工程と

を含んでなる方法を提供する。
【００１３】
代案の実施形態において、ポリマー中のフェノールエステル側基は、場合により脱アシル化製品に脱アシル化されてもよい。
【００１４】
同様に、別の実施形態において、本方法は、フェノールエステルであっても、そうでなくてもよい第２のモノマーを更に含んでなってもよい。
【００１５】
特定の実施形態において、本発明は、接着特性が改善されたポリオレフィングラフトポリマーを製造する方法であって、
ａ）第１の溶媒中の少なくとも１種のポリオレフィンを式（Ｉ）
【００１６】
【化２】

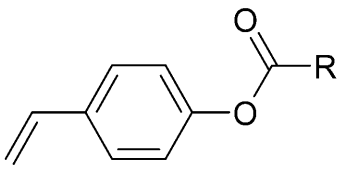
式 (I)



【００１７】
（式中、Ｒ＝炭素原子数１～２０のアルキル基、またはフェニル）
で示した構造を有する第１のフェノールエステルモノマー化合物と接触させて反応混合物を形成する工程と、
（ｂ）過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、α，α’－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジ－ｔ－アミルペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３，１，１－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル４，４－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）バレレートおよびエチル３，３－ジ－（ｔ－アミルペルオキシ）ブチレートよりなる群から選択されたラジカル開始剤と工程（ａ）の前記反応混合物を接触させる工程と、
（ｃ）フェノールエステルを含んでなるポリオレフィングラフトポリマーの重合および形成を可能にするのに十分な時間にわたり約６０℃から約１８０℃に工程（ｂ）の前記混合物を加熱する工程と、
（ｄ）工程（ｃ）の前記混合物を約７０℃未満の温度に冷却する工程と、
（ｅ）工程（ｄ）の前記混合物を第２の溶媒中で沈殿させる工程と、
（ｆ）工程（ｅ）の沈殿した混合物から前記第１の溶媒と前記第２の溶媒を分離する工程と、
（ｇ）ポリオレフィングラフトポリマー内に含まれるフェノールエステルを場合により脱アシル化する工程と
を含んでなる方法を提供する。
【００１８】
もう１つの実施形態において、本発明は、ポリオレフィンにグラフトされたフェノールエステルモノマー化合物を含んでなるポリオレフィングラフトポリマー塗料を含んでなる被覆された基材であって、前記フェノールエステルモノマー化合物が式（Ｉ）
【００１９】

【化３】

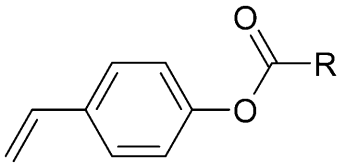
式 (I)



【００２０】
（式中、Ｒ＝炭素原子数１～２０のアルキル基、またはフェニル）
で示した構造を有する被覆された基材を提供する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２１】
本発明は、オレフィンポリマー上にグラフトされたフェノールエステルモノマー化合物を含んでなるグラフトポリオレフィンポリマーの製造のための方法に関する。本方法はラジカル開始剤の存在下で溶液相で行われる。本発明のポリマー組成物を含んでなる被覆された基材も提供される。
【００２２】
本発明のポリオレフィングラフトポリマーおよびその脱アシル化誘導体は、例えば、金属またはポリエステルへのポリオレフィンなどの似ていない材料間の接着剤結合または相溶性ブレンドを必要とする用途において定着剤および相溶化剤として特に有用である。本発明のフェノールエステルグラフトポリオレフィンは、高分子酸化防止剤および分離用のイオン交換媒体を含んでなる他の有用な製品を製造するために例えばスルホン化によって更に誘導されてもよい。
【００２３】
以下の定義は本明細書において用いられ、特許請求の範囲および明細書の解釈のために参照されるべきである。
【００２４】
「ｐ」はパラを意味する。
【００２５】
「ｐＡＳ」は、パラアセトキシスチレンのために用いられる略語であり、それはｐ－アセトキシスチレンまたは４－アセトキシスチレンとしても表される。
【００２６】
本発明のグラフトポリマーに関連して「改善された接着特性」という用語は、繋ぎ層の存在しない状態で劣った剥離強度を有する２つの似ていない材料間の繋ぎ層として用いられる時、グラフトポリマーが非グラフトポリマーと比べて高い剥離強度を付与することを意味する。剥離強度の増加は用いられる基材に応じて異なる。典型的には、本発明のグラフトポリマーにより得られる剥離強度は非グラフトポリマーにより得られる剥離強度より約２～３０倍高い。
【００２７】
「ポリオレフィン」という用語は、芳香族化合物における形式的炭素－炭素二重結合の他に１個もしくはそれ以上の炭素－炭素二重結合を有する非環式炭化水素または環式炭化水素よりなるポリマーを意味する。クラスオレフィンはアルケンおよびシクロアルケンならびに対応するポリエンを包含する。
【００２８】
「ラジカル開始剤」という用語は、重合反応混合物に添加された時、反応を開始するように機能するラジカル（不対電子を有する・CH_3、・SnH_3、・ＣｌまたはＲＯ・などの分子体）を含んでなる物質を意味する。

【００２９】
「アルキル」という用語は不飽和を含まない直鎖または分岐鎖の炭化水素を意味する。
【００３０】
「剥離強度」という用語は単位ｇ／ｃｍを有し、可撓性部材を硬質部材またはもう１つの可撓性部材から段々に分離するのに要する結合線の単位幅当たりの平均荷重として本明細書で定義する。
【００３１】
「重量％」という用語は重量パーセントを意味する。
【００３２】
「ｗｔ／ｖｏｌ％」という用語は体積に対する重量パーセントを意味する。
【００３３】
本発明の溶媒に適用される「極性非プロトン」という用語は、変動性プロトンドナーまたはプロトンアクセプターとして行動できない大きな永久双極子モーメントを有する分子によって特徴付けられる溶媒に関連する。
【００３４】
本明細書で示されるすべての範囲は範囲の終わりおよびすべての中間範囲点も含んでなる。
【００３５】
本発明は、オレフィンポリマー上にグラフトされたフェノールエステルモノマー化合物を含んでなるグラフトポリオレフィンポリマーに関する。本方法はラジカル開始剤の存在下で溶液相中で典型的に行われる。場合により、ポリマー上にグラフトされた側鎖フェノールエステルは脱アシル化によって誘導されてもよい。得られた製品は改善された接着特性を有し、基材を被覆するために有用である。
【００３６】
本方法は、少なくとも１種のポリオレフィンをフェノールエステルモノマー化合物に接触させることにより進行する。本発明のフェノールエステルモノマーは一般式
【００３７】
【化４】

式 (I)



【００３８】
（式中、Ｒは炭素原子数１～２０のアルキル基、またはフェニルである）を有する。本発明のフェノールエステルは技術上周知された方法によって合成してもよい。例えば、アルキルスチレンエステルは、オーバーバーガー（Ｏｖｅｒｂｅｒｇｅｒ）（米国特許第２，６８７，４２２号明細書およびＪ．Ａｍｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．７２：１２００～１２０２（１９５０年））によって記載された方法を用いて調製してもよい。スチレンエステル（ここでＲ＝Ｈ（ｐ－ホルミルスチレン））は、ウィリー（Ｗｉｌｅｙ）ら（Ｊ．Ａｍｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．７１：２４２９～２４３１頁（１９４９年））によって記載されたようにｐ－ホルミルケイ皮酸の脱カルボキシル化を経由して調製してもよい。スチレンエステル（ここでＲ＝フェニル（ｐ－ビニルフェノールベンゾエート））は、ハットリ（Ｈａｔｔｏｒｉら）（Ｊ．Ａｍｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．８１：４４２４～４４２７頁（１９５９年））によって記載されたようにｐ－ヒドロキシスチレンへの塩化ベンゾイルの塩基触媒付加を経由して調製してもよい。

【００３９】
好ましい実施形態において、基材はｐ－アセトキシスチレン（ここで、ＲはＣＨ$_3$である）である。ｐ－アセトキシスチレン（ｐＡＳ）は多くの方法で得られる。例えば、ｐＡＳは、デュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ）（テキサス州ダラス（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））、アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）（ウィスコンシン州ミルウォーキー（Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ））、ランカスター・シンセシス（Ｌａｎｃａｓｔｅｒ　Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ）（ニューハンプシャー州ペルハム（Ｐｅｌｈａｍ，ＮＨ））およびティー・シー・アイ・アメリカ（ＴＣＩ　Ａｍｅｒｉｃａ）（オレゴン州ポートランド（Ｐｏｒｔｌａｎｄ，ＯＲ））などの会社から高純度で市販されている。パラアセトキシスチレンは、コルソン（Ｃｏｒｓｏｎ）ら（Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．２３：５４４（１９５８））によって記載された方法により合成してもよい。更に、ｐＡＳは、米国特許第５，４６３，１０８号明細書においてソウニク（Ｓｏｕｎｉｋ）らによって記載された方法を用いてｐＨＳから得てもよい。この反応の出発材料として用いられるｐＨＳは、ベンベサット（Ｂｅｎ－Ｂａｓｓａｔ）ら（同時係属共有米国特許出願第１０／４３９４７８号明細書、米国特許出願公開第２００４－００１８６００号明細書および米国特許出願第１０／８２４２３７号明細書）によって記載されたように組換え型微生物を用いる発酵によって製造してもよい。

【００４０】
反応において用いられるフェノールエステルモノマーの量は、必要とされるグラフト度に応じて異なってもよい。フェノールエステルモノマーは、ポリオレフィンポリマーの重量を基準にして典型的には約４重量％～約２０重量％の濃度で反応混合物中に存在する。

【００４１】
同様に、本発明において有用なポリオレフィンは、デラウェア州ウィルミントンのＥ．Ｉ．デュポン・ドゥヌムール（Ｅ．Ｉ．ｄｕ　Ｐｏｎｔ　ｄｅ　Ｎｅｍｏｕｒｓ　Ｃｏ．（Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ））、ミシガン州ミッドランドのダウ・ケミカル（Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．（Ｍｉｄｌａｎｄ，ＭＩ））、テキサス州アービングのエクソン・モービル（Ｅｘｘｏｎ－Ｍｏｂｉｌ（Ｉｒｖｉｎｇ，ＴＸ））を含んでなる多様な供給業者から得てもよい。ポリオレフィンはポリマーミックスまたはコポリマーミックスのいずれかとして供給されていてもよい。適するポリオレフィンポリマーおよびコポリマーの非限定的なリストは、ポリエチレン、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン／ブテンコポリマー、エチレン／ヘキセンコポリマー、エチレン／オクテンコポリマー、ポリプロピレン、エチレン／メチルアクリレートコポリマー、エチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／メタクリル酸コポリマーおよびエチレン／酢酸ビニルコポリマーを含んでなる。

【００４２】
反応において用いられるポリオレフィンの量は、用いられる溶媒中のポリオレフィンの溶解度および得られた溶液の粘度を含んでなる幾つかの要素に応じて異なってもよい。ポリオレフィンの最少有効濃度は、形成される製品の量が反応において用いられるポリオレフィンの量に関連付けられるので実際的な問題である。従って、用いられるポリオレフィンの量が非常に少ない場合、非常に少量の製品が製造される。所定のあらゆる反応において用いられるポリオレフィンの量は当業者によって容易に決定してもよい。ポリオレフィンの濃度は典型的には約１０ｗｔ／ｖｏｌ％である。

【００４３】
場合により、２種以上のモノマー化合物を本発明のポリオレフィン上にグラフトさせてもよい。この追加のモノマーは異なるフェノールエステルであってもよいか、または完全に異なる化合物であってもよい。この目的のために特に適するモノマーには、スチレンおよびジエンモノマー（テキサス州ヒューストンのリオンデル・ケミカル（Ｌｙｏｎｄｅｌｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．（Ｈｏｕｓｔｏｎ，ＴＸ））およびユタ州ソルトレークシティのハンツマン（Ｈｕｎｔｓｍａｎ（Ｓａｌｔ　Ｌａｋｅ　Ｃｉｔｙ，ＵＴ））から入手できる）、ならびにアクリレートモノマーおよびメタクリレートモノマー（ニュージャ

ージー州マウントオリーブのバスフ（ＢＡＳＦ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ（Ｍｏｕｎｔ Ｏｌｉｖｅ，ＮＪ））、ペンシルバニア州フィラデルフィアのアトフィナ・ケミカルズ（Ａｔｏｆｉｎａ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃ．（Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，ＰＡ））またはペンシルバニア州フィラデルフィアのローム・アンド・ハース（Ｒｏｈｍ ａｎｄ Ｈａａｓ（Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，ＰＡ））から入手できる）が挙げられるが、それらに限定されない。

【００４４】

重合を促進するために反応においてラジカル開始剤を用いることが好ましい。ラジカル開始剤は一般的であり、技術上周知されており、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、α，α’－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジ－ｔ－アミルペルオキシド、ジ－ｔ－ブチルペルオキシド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキシン－３，１，１－ジ－（ｔ－ブチルペルオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル４，４－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）バレレートおよびエチル３，３－ジ－（ｔ－アミルペルオキシ）ブチレートに限定されないが、それらを含んでなる種類は本目的のために適する場合がある。当業者は、技術上周知されている手段によってラジカル開始剤の濃度をどのように決定するかを理解しているであろう。本反応系における好ましい濃度は、ポリオレフィンポリマーの重量を基準にして約０．１重量％～約４．０重量％の範囲である。

【００４５】

ラジカル開始剤はペンシルバニア州フィラデルフィアのアトフィナ・ケミカルズ（Ａｔｏｆｉｎａ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃ．（Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，ＰＡ））から市販されており、ラジカル開始剤の使用は、ロポット（Ｒｏｐｏｔ）ら著「ブロックコポリマーおよびグラフトコポリマーの合成における高分子ラジカル開始剤（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌａｒ ｒａｄｉｃａｌ ｉｎｉｔｉａｔｏｒｓ ｉｎ ｔｈｅ ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ ｏｆ ｂｌｏｃｋ ａｎｄ ｇｒａｆｔ ｃｏｐｏｌｙｍｅｒｓ）」、レブエ・ルーメイン・デ・キミー（Ｒｅｖｕｅ Ｒｏｕｍａｉｎｅ ｄｅ Ｃｈｉｍｉｅ（１９９５）、４０（９）、９３７－５５頁に完全に記載されている。

【００４６】

典型的には、本反応は、フェノールエステルモノマーに接触させる前にポリオレフィンを第１の溶媒に最初に溶解させる溶液相中で実行される。適する溶媒は、クロロベンゼンおよびジクロロベンゼン、ハロゲン化炭化水素などの芳香族炭化水素、ならびにジメチルアセトアミドおよびジメチルホルムアミドなどの極性非プロトン溶媒を含んでなる不活性有機溶媒であり、ここで、クロロベンゼンは好ましい。

【００４７】

グラフトポリマーの形成後、抽出のためにポリマーを沈殿させる第２の溶媒にポリマーを添加してもよい。典型的な第２の溶媒には、アルコール（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、２－ブチルアルコール、ｎ－ペンチルアルコールおよびｎ－ヘキシルアルコール）、エーテル、ケトン、エステルおよびアミドならびにそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。ここで、メタノールおよびアセトンは好ましい。未反応モノマーおよび開始剤ならびにフェノールエステルの未グラフトホモポリマーは、テトラヒドロフランなどの溶媒にポリマーを溶解させ、還流下で加熱することによってグラフトポリマーから除去してもよい。その後、溶媒を徐冷することにより、グラフトポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを濾過して、新鮮な溶媒で洗浄した。

【００４８】

本ポリマーグラフティング法のための反応条件は異なってもよいが、しかし、反応は典型的には少なくとも約６０℃の温度で行われる。ここで、約６０℃～約１８０℃の温度は特に適する。同様に、反応は反応混合物を約７０℃未満の温度に冷却することにより終わらせてもよい。重合反応は時間のいかなる長さにわたっても行ってよいが、しかし、少な

くとも約６時間の時間が典型的である。場合により、反応は、しばしば窒素などの不活性ガスの下で圧力下で行ってもよい。更に、酸化防止剤、ＵＶ安定剤および加工助剤（例えば潤滑剤）などを含んでなる技術上一般に用いられるような他の成分を反応混合物に添加してもよい。本方法は実に効率的であり、少なくとも約９０％を上回る収率は典型的である。

【００４９】

本方法はポリオレフィンにグラフトされたフェノールモノマーを含んでなる一般組成を有するポリマー組成物をもたらすことが予想され、ここで、ポリオレフィン対フェノールモノマーの重量比は約５：１～約１００：１である。

【００５０】

本発明の方法はフェノールエステル側基を含んでなるポリオレフィングラフトポリマーを製造する。１つの好ましい実施形態において、側鎖フェノールエステルは、脱アシル化製品を製造するために脱アシル化によって誘導されてもよい。こうして、ｐ－アセトキシスチレンの側鎖は、例えばヒドロキシスチレンに脱アシル化されてもよい。

【００５１】

脱アシル化の方法は一般的であり、技術上周知され、鹸化、酸触媒エステル交換反応および塩基触媒エステル交換反応（例えば、グプタ（Ｇｕｐｔａ）らによる米国特許第４，８９８，９１６号明細書、エルモア（Ｅｌｍｏｒｅ）らによる米国特許第４，６８９，３７１号明細書およびエルモア（Ｅｌｍｏｒｅ）らによる米国特許第４，６７８，８４３号明細書を参照すること）を含んでなるが、それらに限定されない。本発明の背景内で、ポリオレフィングラフトポリマーは低温でＮａＯＨなどの強塩基と反応してもよく、その後、強酸（ＨＣｌ）に接触させてもよい。ここで、脱アシル化製品は沈殿し、その後、単離される。

【００５２】

本発明のポリマーは、基材上に被覆された時、技術上似た化合物より優れる接着特性を有する。本ポリマーは、多様な基材を被覆するとともに、ポリマー（例えば、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、フルオロポリマー、ナイロン、液晶ポリマー）、ならびにスチール、銅およびアルミニウムなどの金属に限定されないが、それらを含んでなる材料よりなる積層体を作るために用いてもよい。本明細書で用いられる積層体は、フィルムまたはシートとしてポリオレフィングラフトポリマーを含んでなる多層構造と、基材およびポリオレフィングラフトポリマーを互いに溶融状態にもっていく多層共押出構造とを含んでなる。ポリオレフィングラフトポリマーは、２種の異なるポリマーフィルム、例えば、ポリエチレンとポリ（エチレンテレフタレート）またはポリエチレンと液晶ポリマーを互いに接着させる繋ぎ層としても用いてよい。更に、本発明のポリオレフィングラフトポリマーは、ポリエチレン、エチレン／プロピレンコポリマー、エチレン／ブテンコポリマー、エチレン／ヘキセンコポリマー、エチレン／オクテンコポリマー、ポリプロピレン、エチレン／メチルアクリレートコポリマー、エチレン／アクリル酸コポリマー、エチレン／メタクリル酸コポリマーまたはエチレン／酢酸ビニルコポリマーなどの少なくとも１種の他のポリオレフィンとのブレンド中で用いられた時、効果的な定着剤である。本ブレンドは、実施例８～１３、１９および２３に記載されたように溶液中で、または技術上知られている方法を用いて溶融物中で調製してもよい。５重量％ほどに少いポリオレフィングラフトポリマーを含んでなるブレンドは、非グラフトポリオレフィンに比べて大幅に改善された接着特性を示す。本ポリマーの剥離強度は、適切な基材上に被覆された時、約３０ｇ／ｃｍ～約３０００ｇ／ｃｍの範囲である。

【００５３】

更に、溶融グラフティング（例えば、ウィルキー（Ｗｉｌｋｅｙ）らによる米国特許第５，２６６，６３５号明細書参照）および電離線を用いるグラフティング（例えば、フジワラ（Ｆｕｊｉｗａｒａ）らによる米国特許第４，０１１，１４７号明細書参照）などの技術上知られている他の方法を用いて調製されているポリオレフィンにグラフトされたフェノールモノマーを含んでなるポリオレフィングラフトポリマーを用いて上述した被覆さ

れた基材および積層体を調製することは十分に本発明の範囲内である。これらの方法によって調製されたポリオレフィングラフトポリマーは、本発明の溶液グラフティング法を用いて調製されたグラフトポリマーと似た改善された接着特性を提供することが予想されるであろう。

【実施例】

【００５４】

本発明を以下の実施例において更に説明する。これらの実施例が本発明の好ましい実施形態を示す一方で、例示のみとして提示されていることが理解されるべきである。上での議論およびこれらの実施例から、当業者は本発明の必須の特徴を確認することが可能であり、本発明の精神および範囲を逸脱せずに、本発明を種々の用途および条件に適合させるために本発明の種々の変更および修正を行うことが可能である。

【００５５】

用いられる略語の意味は次の通りである。「ｍｉｎ」は分を意味する。「ｈ」は時間を意味する。「ｓ」は秒を意味する。「ｍｌ」はミリリットルを意味する。「Ｌ」はリットルを意味する。「μＬ」はマイクロリットルを意味する。「ｃｍ」はセンチメートルを意味する。「$ｃｍ^{-1}$」は逆数センチメートルを意味する。「ｍｍ」はミリメートルを意味する。「μｍ」はマイクロメートルを意味する。「ｍｏｌ」はモルを意味する。「ｍｍｏｌ」はミリモルを意味する。「ｇ」はグラムを意味する。「ｍｇ」はミリグラムを意味する。「Ｍｗ」は重量平均分子量を意味する。「Ｍｎ」は数平均分子量を意味する。「Ｍ」はモル濃度を意味する。「Ｎ」は規定度を意味する。「ＴＨＦ」はテトラヒドロフランを意味する。「ＴＨＦ－ｄ８」は重水素化テトラヒドロフランを意味する。「ｐｓｉ」は平方インチ当たりのポンドを意味する。「ｖ／ｖ」は体積対体積の比を意味する。「重量％」は重量パーセントを意味する。「モル％」はモルパーセントを意味する。「^{1}Ｈ　ＮＭＲ」は陽子核磁気共鳴スペクトル分析を意味する。「ＦＴＩＲ」はフーリエ変換赤外線吸光分光分析を意味する。「ＬＣＰ」は「液晶ポリマー」のための略語である。「ＨＤＰＥ」は「高密度ポリエチレン」のための略語である。ＬＤＰＥは「低密度ポリエチレン」のための略語である。ＬＣＰ４００はＥ．Ｉ．デュポン・ドゥ・ヌムール（Ｅ．Ｉ．ｄｕ　Ｐｏｎｔ　ｄｅ　Ｎｅｍｏｕｒｓ　Ｃｏｍｐａｎｙ）から購入し、その調製は米国特許出願公開第２００４／００５８０９２号明細書に完全に記載されている。この特許は本明細書に参照により援用する。

【００５６】

実施例１

ポリエチレン上への４－アセトキシスチレンのグラフティング

この実施例の目的は、低密度ポリエチレン上に４－アセトキシスチレンをグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを調製することであった。

【００５７】

０．９０６の密度、２．２５のメルトインデックス、３５，０００のＭｗおよび７，７００のＭｎを有する分岐低密度ポリエチレンであるポリエチレンＡは、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ（（Ｍｉｌｗａｕｋｅｅ，ＷＩ））から購入した（アルドリッチ（Ａｌｄｒｉｃｈ）番号４２－７７９，９）。ポリエチレンＡ（５０ｇ）を窒素雰囲気下で１２５℃で攪拌しつつ５００ｍＬのクロロベンゼンに溶解させた。その後、テキサス州ダラスのデュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））から購入した１０ｇの４－アセトキシスチレンを添加した。５分後、２０ｍＬのクロロベンゼン中に２ｇのｔ－ブチルペルオキシド開始剤を含んでなるプレミックス溶液を６０分にわたり滴下した。１２５℃での攪拌および加熱を６時間にわたり続け、その後、熱を除去した。翌日、混合物を加熱して、グラフトポリマーを完全に再溶解させ、１Ｌのメタノールに溶液を注ぐことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過し、その後、新鮮なメタノールで洗浄した。３０分にわたり空気乾燥させた後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で７５℃でポリマーを乾燥させた。グラフトポリマーは５５．８４ｇの正味重量を有していた。このポ

リマーの６４μｍプレスフィルムのＦＴＩＲスペクトルは、ポリエチレンに特徴的な帯域に加えて、アセトキシカルボニル基に一致する１７６７ｃｍ$^{-1}$で１．７吸光度単位の強い帯域を示した。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲは、ポリマーサンプル中に存在するアセトキシスチレンの量が１．１８モル％であったことを示した。

【００５８】

未反応モノマーおよび開始剤ならびに未グラフトアセトキシスチレンホモポリマーを除去するために、５ｇのグラフトポリマーを６７℃での還流下で５０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解させた。徐冷すると、グラフトポリマーは溶液から沈殿した。ポリマーを濾過し、その後、少量の新鮮なテトラヒドロフランで洗浄した。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で８０℃でポリマーを乾燥させた。ポリマーの正味重量は４．７４ｇであった。この抽出されたポリマーの２５μｍプレスフィルムのＦＴＩＲスペクトルは、ポリエチレンに特徴的な帯域に加えて、グラフトモノマーからのアセトキシカルボニル基に一致する１７６７ｃｍ$^{-1}$で０．９吸光度単位の強い帯域を示した。

【００５９】

実施例２

ポリエチレングラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンの脱アセチル化

この実施例の目的は、実施例１で調製されたポリエチレングラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンを脱アセチル化して、ヒドロキシスチレングラフトポリエチレンをもたらすことであった。

【００６０】

実施例１のグラフトポリマー（３０ｇ）を５００ｍＬのテトラヒドロフランに還流状態で溶解させた。５０ミリリットルの３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を添加した。液体は乳白色に変わった。混合物を攪拌しつつ４時間にわたり６０℃で保持した。その後、混合物を３Ｌの１０％水性塩酸に注ぎ、２時間にわたりゆっくり攪拌した。固形物を濾過し、洗浄水が６のｐＨに達するまで脱イオン水で数回洗浄した。空気乾燥後、窒素パージしつつ真空炉内で５０℃で２日にわたり固形物を乾燥させた。固形物の正味重量は２９．３ｇであった。この製品のＫＢｒペレットのＦＴＩＲスペクトルは、アセトキシカルボニルによる小帯域のみおよびヒドロキシルによる３４１５ｃｍ$^{-1}$の新たな広帯域を示した。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲは、アセトキシスチレン基の７６％がこの手順によってヒドロキシスチレンに脱アセチル化されたことを示した。

【００６１】

実施例３－４

ポリ（エチレンテレフタレート）フィルムへのグラフトポリエチレンＡの接着の剥離強度試験

これらの実施例の目的は、非変性ポリエチレンＡと比べて、脱アセチル化グラフトポリエチレンＡの改善された接着性を実証することであった。

【００６２】

３分間の予熱後、１分間の２０，０００ｐｓｉの圧力を用いて、１６０℃で実験室プレス内でポリエチレンＡおよび実施例２の脱アセチル化グラフトポリエチレンＡをそれぞれ１２．７ｃｍ×１２．７ｃｍ、厚さ５１～１０２μｍのフィルムにプレスし、プレス内で徐冷した。幅２．５ｃｍの帯にわたって厚さ５１μｍの配向ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（「マイラー（Ｍｙｌａｒ）」（登録商標）ＰＥＴ、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ヌムール（Ｅ．Ｉ．ｄｕ　Ｐｏｎｔ　ｄｅ　Ｎｅｍｏｕｒｓ　Ｃｏ．（Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ））にこれらのフィルムの各々を接着させるためにヒートシーラーを用いた。用いたヒートシール条件を表１に明記している。所定の温度でヒートシール後に、サンプルを放置して室温に冷却し、その後、剥離試験を行った。

【００６３】

その後、剥離試験［ＡＳＴＭ　Ｄ１８７６］のために、幅１．３ｃｍの５つの細片をそれぞれ接着されたサンドイッチから切り出した。インストロン試験機の両顎に接着部分から離してフィルム両端を入れ、サンプルが剥離または引き裂きによって完全に破断するま

で３０．５ｃｍ／分のクロスヘッド速度で引っ張ることによりＴ－剥離試験を行った。サンプルが完全に荷重下にあった間に達成された平均応力として剥離強度を採用した。剥離強度試験の結果を表１にまとめている。表における剥離強度値は、多数のサンプルに関する測定値の平均である。

【００６４】

【表１】

表１

剥離強度測定の結果

実施例	ポリマー	温度 ℃	保圧時間 (秒)	剥離強度 g/cm
実施例３	実施例２の グラフトポリエチレン	163	20	86.2
	〃	204	20	75.6
	〃	246	20	130.7
実施例４ 比較	ポリエチレンＡ	163	20	2.8
	〃	204	20	13.8
	〃	246	20	9.8

【００６５】

「マイラー（Ｍｙｌａｒ）」（登録商標）ＰＥＴへのポリエチレンＡの接着性は殆ど低すぎて測定できなかった。それに反して、実施例２の脱アセチル化グラフトポリエチレンＡはＰＥＴへの著しい接着性を有していた。更に、実施例２ポリマーフィルムの数枚はインストロンで試験すると裂けており、ＰＥＴへのこれらのフィルムの接着性が剥離強度によって示されるよりも遙かに大きかったことを示唆した。

【００６６】

実施例５

ポリエチレン上への４－アセトキシスチレンのグラフティング

この実施例の目的は、低密度ポリエチレン上に４－アセトキシスチレンをグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを調製することであった。

【００６７】

ポリエチレンＡ（２５ｇ）を窒素雰囲気下で攪拌しつつ１２５℃で２５０ｍＬのクロロベンゼンに溶解させた。その後、１ｇの４－アセトキシスチレン（テキサス州ダラスのデュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））を添加した。５分後、１０ｍＬのクロロベンゼン中に１ｇのｔ－ブチルペルオキシド開始剤を含んでなるプレミックス溶液を５０分にわたり滴下した。１２５℃での攪拌および加熱を６時間にわたり続け、その後、熱を除去した。翌日、混合物を加熱して、グラフトポリマーを完全に再溶解させ、１Ｌのメタノールに溶液を注ぐことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過し、その後、新鮮なメタノールで洗浄した。空気乾燥後、週末にわたって窒素パージしつつ真空炉内で７０℃でポリマーを乾燥させた。グラフトポリマーは２５．５４ｇの正味重量を有していた。

【００６８】

未反応モノマーおよび開始剤ならびに未グラフトアセトキシスチレンホモポリマーを除去するために、１９．５ｇのグラフトポリマーを６７℃での還流下で２１０ｍＬのテトラヒドロフランに溶解させた。徐冷すると、グラフトポリマーは溶液から沈殿した。ポリマ

ーを濾過し、その後、少量の新鮮なテトラヒドロフランで洗浄した。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で８０℃でポリマーを乾燥させた。ポリマーの正味重量は１８．６５ｇであった。この抽出されたポリマーの２５μｍプレスフィルムのＦＴＩＲスペクトルは、ポリエチレンに特徴的な帯域に加えて、グラフトモノマーからのアセトキシカルボニル基に一致する１７７１ｃｍ$^{-1}$で約０．１吸光度単位の帯域を示した。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲによって、このポリマー中のアセトキシスチレンのレベルは０．２８モル％であることが判明した。

【００６９】

実施例６

ポリエチレングラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンの脱アセチル化

この実施例の目的は、実施例５で調製されたポリエチレングラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンを脱アセチル化して、ヒドロキシスチレングラフトポリエチレンをもたらすことであった。

【００７０】

実施例５で調製されたグラフトポリマー（１８．４ｇ）を５００ｍＬのテトラヒドロフランに還流状態で溶解させた。５０ミリリットルの３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を添加した。液体は乳白色に変わった。混合物を攪拌しつつ６時間にわたり６０℃で保持した。その後、混合物を３Ｌの１０％水性塩酸に注ぎ、２時間にわたりゆっくり攪拌した。固形物を濾過し、洗浄水が６のｐＨに達するまで脱イオン水で数回洗浄した。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で固形物を６５℃～７０℃で乾燥させた。固形物の正味重量は１７．８ｇであった。プレスされた２０μｍのフィルムのＦＴＩＲスペクトルは、アセトキシカルボニルによる帯域を示さず、ヒドロキシルによる３４１５ｃｍ$^{-1}$での新たな広帯域を示した。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲは、アセトキシスチレン基の全部がこの手順によってヒドロキシスチレンに脱アセチル化されたことを示した。

【００７１】

実施例７

ポリ（エチレンテレフタレート）フィルムへのグラフトポリエチレンＡの接着の剥離強度試験

この実施例の目的は、脱アセチル化グラフトポリエチレンＡの改善された接着性を実証することであった。

【００７２】

３分間の予熱後、１分間の２０，０００ｐｓｉの圧力を用いて、１６０℃で実験室プレス内で実施例５の脱アセチル化グラフトポリエチレンＡを１２．７ｃｍ×１２．７ｃｍ、厚さ５１μｍのフィルムにプレスし、プレス内で徐冷した。幅２．５４ｃｍの帯にわたって厚さ５１μｍの配向ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム（「マイラー（Ｍｙｌａｒ）」（登録商標）ＰＥＴ）にこれらのフィルムの各々を接着させるためにヒートシーラーを用いた。ヒートシール条件を以下で明記している。その後、剥離試験のために、幅１．３ｃｍの５つの細片をそれぞれ接着されたサンドイッチから切り出した。Ｔ－剥離試験を実施例３および４に記載されたように行った。サンプルが完全に荷重下にあった間に達成された平均応力として剥離強度を採用した。報告された値は３つのサンプルに関する測定値の平均である。１秒の保圧時間により１７７℃でヒートシールされたサンドイッチは３７２ｇ／ｃｍの平均剥離強度を有していた。２秒の保圧時間により１７７℃でヒートシールされたサンドイッチは５０７ｇ／ｃｍの平均剥離強度を有していた。

【００７３】

実施例８～１２

ポリ（エチレンテレフタレート）への接着性に及ぼすグラフトポリエチレンと非グラフトポリエチレンをブレンドする効果

これらの実施例の目的は、ポリ（エチレンテレフタレート）への接着性に及ぼすグラフトポリエチレンＡと非グラフトポリエチレンＡをブレンドする効果を実証し、この接着性を非グラフトポリエチレンＡで得られた接着性と比較することであった。

【００７４】
それぞれのポリマーを熱いテトラヒドロフランに溶解させ、特定の割合で溶液をブレンドし、冷却してポリマーを沈殿させ、一晩真空炉内で６８℃で乾燥させることにより、ポリエチレンＡと実施例６の脱アセチル化グラフトポリエチレンＡのブレンドを調製した。ブレンドは、脱アセチル化グラフトポリマーの重量を基準にして１％の「イルガノックス（Ｉｒｇａｎｏｘ）」（登録商標）１０１０酸化防止剤（ニューヨーク州タリータウンのチバ・ガイギー（Ｃｉｂａ　Ｇｅｉｇｙ（Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹ））も含んでなった。
【００７５】
２秒の保圧時間により１７７℃のヒートシール条件を用いて、剥離試験のためのサンプルを実施例７に記載されたように調製した。結果を表２に示している。データから分かるように、ブレンド中の比較的少量のグラフトポリマー（すなわち５重量％）が非グラフトポリエチレンに比べて剥離強度の大幅な改善をもたらした。
【００７６】
【表２】

表２
ポリ(エチレンテレフタレート)に関するグラフトポリエチレンと
非グラフトポリエチレンのブレンドの剥離強度測定の結果

実施例	ポリエチレン A (重量%)	脱アセチル化 グラフトポリエチレン A (重量%)	平均剥離強度 (g/cm)
実施例 8	0	100	195
実施例 9	50	50	262
実施例 10	80	20	154
実施例 11	90	10	219
実施例 12	95	5	203
実施例 13 比較	100	0	16

【００７７】
実施例１４
ポリエチレン上への４－アセトキシスチレンのグラフティング
この実施例の目的は、低密度ポリエチレン上に４－アセトキシスチレンをグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを調製することであった。
【００７８】
ポリエチレンＡ（５０ｇ）を窒素雰囲気下で攪拌しつつ１２５℃で５００ｍＬのクロロベンゼンに溶解させた。その後、１０ｍＬのクロロベンゼン中の２ｇの４－アセトキシスチレン（テキサス州ダラスのデュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））を添加した。５分後、２０ｍＬのクロロベンゼン中に２ｇのｔ－ブチルペルオキシド開始剤を含んでなるプレミックス溶液を６０分にわたり滴下した。１２５℃での攪拌および加熱を６時間にわたり続け、その後、熱を除去した。室温で３日後、混合物を加熱して、グラフトポリマーを完全に再溶解させ、１．５Ｌのメタノールに溶液を注ぐことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過し、その後、新鮮なメタノールで洗浄した。空気乾燥後、一晩窒素パー

ジしつつ真空炉内で７５℃でポリマーを乾燥させた。グラフトポリマーは４９．２１ｇの正味重量を有していた。

【００７９】

未反応モノマーおよび開始剤ならびに未グラフトアセトキシスチレンホモポリマーを除去するために、４８ｇのグラフトポリマーを還流下で約１時間にわたり１Ｌの樹脂ケトル内で８００ｍＬのテトラヒドロフランに溶解させた。樹脂ケトルを氷水に入れると、グラフトポリマーは溶液から沈殿した。ポリマーを濾過し、その後、１５０ｍＬの新鮮なテトラヒドロフランで洗浄した。２５ｇのテトラヒドロフラン中に「イルガノックス（Ｉｒｇａｎｏｘ）」（登録商標）１０１０酸化防止剤０．５ｇを含んでなる溶液を湿潤ポリマーケーキ上に広げた。空気乾燥後、窒素パージしつつ真空炉内で６５℃で４８時間にわたりポリマーを乾燥させた。ポリマーの正味重量は４８．６１ｇであった。この抽出されたポリマーの厚さ１５μｍのプレスフィルムのＦＴＩＲスペクトルは、ポリエチレンに特徴的な帯域に加えて、グラフトモノマーからのアセトキシカルボニル基に一致する１７７１ｃｍ$^{-1}$で約０．０９吸光度単位の帯域を示した。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲによって、このポリマー中のアセトキシスチレンのレベルは０．２９モル％であることが判明した。

【００８０】

実施例１５

ポリエチレングラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンの脱アセチル化

この実施例の目的は、実施例１４で調製されたポリエチレングラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンを脱アセチル化して、ヒドロキシスチレングラフトポリエチレンをもたらすことであった。

【００８１】

実施例１４の抽出されたグラフトポリマー（３８ｇ）を８００ｍＬのテトラヒドロフランに還流状態で溶解させた。その後、１００ｍＬの３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を添加した。液体は粘性且つ乳白色に変わった。混合物を攪拌しつつ５時間にわたり６７℃で保持した。混合物を３Ｌの１０％水性塩酸に注ぎ、２時間にわたりゆっくり攪拌した。固形物を濾過し、洗浄水が６のｐＨに達するまで脱イオン水で数回洗浄した。空気乾燥後、窒素パージしつつ真空炉内で７０℃で４８時間にわたり固形物を乾燥させた。固形物の正味重量は３７．２２ｇであった。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲは、アセトキシスチレン基の全部がこの手順によってヒドロキシスチレンに脱アセチル化されたことを示した。

【００８２】

実施例１６～１９

高密度ポリエチレン／繋ぎ層／ＰＥＴサンドイッチの接着の剥離強度試験

これらの実施例の目的は、非グラフトポリエチレンと比べて、グラフトポリエチレンを含んでなる繋ぎ層を用いる高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）とＰＥＴとの間の改善された接着性を実証することであった。

【００８３】

ポリエチレンＡ、実施例１４のグラフトポリマー、実施例１５の脱アセチル化グラフトポリマーおよびポリエチレンＡ９５％と実施例１５の脱アセチル化グラフトポリマー５％のブレンド（テトラヒドロフラン溶液中でブレンドされたもの）を厚さ約６４μｍのフィルムにそれぞれ溶融プレスした。これらのフィルムの各々は、「アラトン（Ａｌａｔｈｏｎ）」（登録商標）６０６０ＨＤＰＥ（テキサス州ヒューストンのイクイスター（Ｅｑｕｉｓｔａｒ（Ｈｏｕｓｔｏｎ，ＴＸ））の厚さ８９μｍの押出フィルム、繋ぎ層としての上の溶融プレスフィルムの１つおよび厚さ５１μｍの「マイラー（Ｍｙｌａｒ）」（登録商標）ＰＥＴフィルムよりなるサンドイッチ中に含まれていた。各サンドイッチを２秒の保圧時間により１９１℃でヒートシールし、その後、実施例３および４に記載されたように剥離試験した。剥離強度測定の結果を表３に示している。繋ぎ層樹脂がないと、ＨＤＰＥフィルムおよびＰＥＴフィルムはヒートシールできなかった。アセトキシスチレン－グラフトポリマーは、アセトキシ基の脱アセチル化前後の両方で接着性を劇的に改善した

。非グラフトポリエチレンＡにより得られた接着性の改善を上回る接着性の改善を与えるために非常に僅かのグラフトポリマーしか必要としなかった。

【００８４】

【表３】

表３

HDPE/繋ぎ層/PET サンドイッチの剥離強度測定の結果

実施例	繋ぎ層	平均剥離強度 (g/cm)
実施例 16 比較	ポリエチレン A	2.8
実施例 17	実施例 14 のグラフトポリエチレン	162
実施例 18	実施例 15 の脱アセチル化グラフトポリエチレン	90.6
実施例 19	ポリエチレン A 95%、実施例 15 の脱アセチル化グラフトポリエチレン 5%	124

【００８５】

実施例２０～２３

高密度ポリエチレン／繋ぎ層／ＬＣＰサンドイッチの接着の剥離強度試験

これらの実施例の目的は、非グラフトポリエチレンと比べて、グラフトポリエチレンを含んでなる繋ぎ層を用いるＨＤＰＥと液晶ポリマー（ＬＣＰ）との間の改善された接着性を実証することであった。

【００８６】

ポリエチレンＡ、実施例１４のグラフトポリマー、実施例１５の脱アセチル化グラフトポリマーおよびポリエチレンＡ９５％と実施例１５の脱アセチル化グラフトポリマー５％のブレンド（テトラヒドロフラン溶液中でブレンドされたもの）を厚さ約６４μｍのフィルムにそれぞれ溶融プレスした。これらのフィルムの各々は、「アラトン（Ａｌａｔｈｏｎ）」（登録商標）６０６０ＨＤＰＥ（テキサス州ヒューストンのイクイスター（Ｅｑｕｉｓｔａｒ（Ｈｏｕｓｔｏｎ，ＴＸ））の厚さ８９μｍの押出フィルム、繋ぎ層としての上の溶融プレスフィルムの１つおよび厚さ９４μｍの押出フィルムＬＣＰ４００（デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ヌムール（Ｅ．Ｉ．ｄｕ Ｐｏｎｔ ｄｅ Ｎｅｍｏｕｒｓ Ｃｏ．（Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ））フィルムよりなるサンドイッチ中に含まれていた。各サンドイッチを２秒の保圧時間により１９１℃でヒートシールし、その後、実施例３および４に記載されたように剥離試験した。剥離強度測定の結果を表４に示している。繋ぎ層樹脂がないと、ＨＤＰＥフィルムおよびＬＣＰフィルムはヒートシールできなかった。ポリエチレンＡはＨＤＰＥのみにヒートシールした。アセトキシスチレン－グラフトポリマーは、アセトキシ基の脱アセチル化前後の両方で接着性を劇的に改善した。接着性をもたらすために非常に僅かのグラフトポリマーしか必要としなかった。

【００８７】

【表４】

表４
HDPE/繋ぎ層/LCP サンドイッチの剥離強度測定の結果

実施例	繋ぎ層	平均剥離強度 (g/cm)
20 比較	ポリエチレン A	0
21	実施例 14 のグラフトポリエチレン	512
22	実施例 15 の脱アセチル化 グラフトポリエチレン	516
23	ポリエチレン A95%、実施例 15 の 脱アセチル化グラフトポリエチレン 5%	392

【００８８】
実施例２４
エチレン／メチルアクリレートコポリマー上への４－アセトキシスチレンのグラフティング
この実施例の目的は、エチレン／メチルアクリレートコポリマー上に４－アセトキシスチレンをグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを調製することであった。
【００８９】
コポリマーＡ（「オプテマ（Ｏｐｔｅｍａ）」（登録商標）ＴＣ－１１０、エチレンとメチルアクリレートのコポリマー、メチルアクリレート２１重量％、テキサス州アービングのエクソン・モービル（Ｅｘｘｏｎ－Ｍｏｂｉｌ（Ｉｒｖｉｎｇ，ＴＸ））（５０ｇ）を窒素雰囲気下で攪拌しつつ１２５℃で５００ｍＬのクロロベンゼン中に溶解させた。その後、２ｇの４－アセトキシスチレン（テキサス州ダラスのデュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））））を添加した。１５分後、２０ｍＬのクロロベンゼン中にｔ－ブチルペルオキシド開始剤２ｇを含んでなるプレミックス溶液を７０分にわたり滴下した。１２５℃での攪拌および加熱を６時間にわたり続けた。高い粘性の混合物を約９５℃に加熱し、その後、２Ｌのメタノールに注ぎ込んで、ポリマーを沈殿させた。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で７０℃でポリマーを乾燥させた。その後、ポリマーは１２日にわたり熱のない炉内に留まった。グラフトポリマーは５０．７６ｇの正味重量を有していた。
【００９０】
未反応モノマーおよび開始剤ならびに未グラフトアセトキシスチレンホモポリマーを除去するために、４０．０ｇのグラフトポリマーを６７℃での還流下で５００ｍＬのテトラヒドロフランに入れた。ポリマーは軟化したが、完全には溶解しなかった。冷却後、グラフトポリマーを２００ｍＬの新鮮な溶媒で洗浄し、その後、濾過した。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で７０℃でポリマーを乾燥させた。ポリマーの正味重量は３７

．１４ｇであった。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲによって、ポリマー中のアセトキシスチレンのレベルは０．３モル％であることが判明した。

【００９１】

実施例２５

エチレン／メチルアクリレートコポリマー上にグラフトされた４－アセトキシスチレンの脱アセチル化

この実施例の目的は、実施例２４で調製されたグラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンを脱アセチル化して、ヒドロキシスチレングラフトポリマーをもたらすことであった。

【００９２】

実施例２４の抽出されたグラフトポリマー（３０．０ｇ）を８００ｍＬのテトラヒドロフランに還流状態で溶解させた。その後、１００ｍＬの３Ｎ水酸化ナトリウム水溶液を添加した。液体は濁り且つゲル様に変わった。混合物を攪拌しつつ６時間にわたり７０℃で保持した。その後、混合物を３Ｌの１０％水性塩酸に注ぎ、直ちにゴム状塊に沈殿した。塊を崩し、放置して４．５時間にわたり酸性化し続けた。固形物を濾過し、洗浄水が６のｐＨに達するまで脱イオン水で数回洗浄した。空気乾燥後、週末にわたり窒素パージしつつ真空炉内で７０℃～８０℃で固形物を乾燥させた。固形物の正味重量は２９．７６ｇであった。ＴＨＦ－ｄ８中の^{1}Ｈ　ＮＭＲは、アセトキシスチレン基の全部がこの手順によってヒドロキシスチレンに脱アセチル化されたことを示した。ポリマー中のヒドロキシスチレンの量は０．３モル％であると決定した。

【００９３】

実施例２６～３１

金属へのグラフトエチレン／メチルアクリレートコポリマーの接着の剥離強度試験

これらの実施例の目的は、金属への脱アセチル化グラフトエチレン／メチルアクリレートコポリマーの改善された接着性を実証することであった。

【００９４】

実施例２５の脱アセチル化グラフトポリマーを１分の保持時間により２３０℃で溶融プレスして、厚さ１．３２ｍｍ×１０ｃｍ×１０ｃｍのフィルムを製造した。２．５４ｃｍ×１０ｃｍの細片に切断した後、アルミニウム、炭素鋼および銅の２．５４ｃｍ×１０ｃｍクリーン基材に対してフィルムを再プレスし、Ｔ－剥離試験のためのフィルムのタブを残した。剥離強度を実施例３および４に記載されたように測定した。測定の結果を表５でまとめている。表から分かるように、殆どの場合、グラフトポリマーの剥離強度は、非グラフトポリマーの剥離強度より大幅に高かった。

【００９５】

【表５】

表５
金属基材に対するグラフトエチレン/メチルアクリレートコポリマーの剥離強度

実施例	ポリマー	金属	剥離強度 g/cm	剥離強度 水処理後 g/cm
実施例 26	グラフト コポリマーA	アルミニウム	3031	1614
実施例 27 比較	コポリマーA	アルミニウム	354	nd[1]
実施例 28	グラフト コポリマーA	炭素鋼	1772	0
実施例 29 比較	コポリマーA	炭素鋼	3583	161[2]
実施例 30	グラフト コポリマーA	銅	2480	2677
実施例 31 比較	コポリマーA	銅	354	0[2]

[1] nd は測定しなかったことを意味する。

[2] 30 日水処理後に測定した。

【００９６】
金属に接着されたポリマーフィルムのサンプルを周囲温度の水に６０日より長く浸漬した。これらの暴露サンプルの剥離強度を再試験し、結果を表５でまとめている。炭素鋼基材を除き、グラフトポリマーは水中で貯蔵後に著しい接着性を保持した。これらの暴露条件は、殆どのポリマーを金属基材から切り離させている。
【００９７】
実施例３２～３４
グラフトポリマーのグラフティングおよびメルトインデックスに及ぼす過酸化物レベルの効果
これらの実施例の目的は、ポリマーの架橋およびグラフティングに及ぼす過酸化物レベルの効果を実証することであった。ポリマーの重量を基準にして０．２重量％および１重量％の過酸化物濃度を用いた。
【００９８】
これらの実施例で用いたポリマーは、ポリエチレンＢ（「エンゲージ（Ｅｎｇａｇｅ）」（登録商標）８５８５エチレン／オクテンコポリマー、密度０．８８５、メルトインデックス２．５ｇ／１０分、デラウェア州ウィルミントンのデュポン・ダウ・エラストマーズ（ＤｕＰｏｎｔ－Ｄｏｗ　Ｅｌａｓｔｏｍｅｒｓ，Ｌ．Ｌ．Ｃ．（Ｗｉｌｍｉｎｇｔｏｎ，ＤＥ））およびポリエチレンＣ（「エンゲージ（Ｅｎｇａｇｅ）」（登録商標）８４０１エチレン／オクテンコポリマー、密度０．８８５、メルトインデックス３０ｇ／１０分、デュポン・ダウ・エラストマーズ（ＤｕＰｏｎｔ－Ｄｏｗ　Ｅｌａｓｔｏｍｅｒｓ

，Ｌ．Ｌ．Ｃ．））であった。ポリマー（５０ｇ）を窒素雰囲気下で攪拌しつつ１２５℃で５００ｍＬのクロロベンゼンに溶解させた。その後、２ｇの４－アセトキシスチレン（テキサス州ダラスのデュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））））を１０ｍＬのクロロベンゼン中で添加した。５分後、２０ｍＬのクロロベンゼン中のｔ－ブチルペルオキシド開始剤の規定量（表６）のプレミックス溶液を約１時間にわたり滴下した。１２５℃での攪拌および加熱を６時間にわたり続け、その後、１Ｌのアセトンに溶液を注ぐことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過し、その後、新鮮なアセトンで３回洗浄した。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で７０℃でポリマーを乾燥させた。

【００９９】

３種のグラフトポリマーをメルトインデックスおよび^{1}Ｈ　ＮＭＲによって特性分析した。これらの測定の結果を表６でまとめている。過酸化物濃度を上げると、より多くのグラフティングおよび低いメルトインデックスをもたらした。

【０１００】

【表６】

表６

グラフトポリマーのグラフティングおよびメルトインデックスに及ぼす過酸化物濃度の効果

実施例	ポリマー	t-ブチルペルオキシドの濃度 重量%	メルトインデックス g/10 分	モル% アセトキシスチレン
実施例 32	ポリエチレン B	0.2	1.52	0.15
実施例 33	ポリエチレン B	1.0	0.36	0.26
実施例 34	ポリエチレン C	1.0	15.4	0.26

【０１０１】

実施例３５

グラフトエチレン／オクテンコポリマーの脱アセチル化

この実施例の目的は、実施例３４で調製されたグラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンを脱アセチル化して、ヒドロキシスチレングラフトポリマーをもたらすことであった。

【０１０２】

実施例３４のグラフトポリマーを実施例２の方法により脱アセチル化し、酸性化した。乾燥前に塩の除去を改善するために、ポリマーを１４９μｍ未満の粒子サイズに粉砕し、６５℃で３０分にわたりテトラヒドロフラン／脱イオン水の５０／５０ｖ／ｖ混合物で２回洗浄した。

【０１０３】

実施例３６～３７

ＰＥＴフィルムサンドイッチ中の脱アセチル化グラフトポリエチレンＣの接着の剥離強度試験

これらの実施例の目的は、非グラフトポリエチレンＣと比べて、ＰＥＴフィルムサンドイッチ中の脱アセチル化グラフトポリエチレンＣの改善された接着性を実証することであった。

【０１０４】
実施例３５の脱アセチル化グラフトポリマー（０．５ｇ）を１０ｍＬのシクロヘキサンに溶解させた。３０５μｍの空隙を有する円筒状フィルムキャスターで１ｍＬの溶液を引落とすことにより、「マイラー（Ｍｙｌａｒ）」（登録商標）ＰＥＴフィルムの厚さ５１μｍ×１０．２ｃｍ×１０．２ｃｍの片をこの溶液で被覆した。フィルムを空気乾燥させ、その後、窒素パージしつつ真空炉内で８０℃で２時間にわたり乾燥させた。得られた被膜の厚さは約１０μｍであった。この被覆プロセスをＰＥＴフィルムの第２の片で繰り返した。被覆されたＰＥＴフィルムの２つの片を２秒の保圧時間により２２０℃でヒートシールした。比較のために、非グラフトポリエチレンＣを用いてこのプロセスを繰り返した。両方のサンプルの剥離強度を実施例３および４に記載されたように決定した。平均剥離強度の結果を表７に示している。脱アセチル化グラフトポリエチレンＣによるサンドイッチは、非グラフトポリエチレンＣによるサンドイッチより大幅に高い剥離強度を有していた。被覆されなかったＰＥＴフィルムは、これらの条件下でヒートシールした時、全くくっつかなかった。
【０１０５】
【表７】

表７
脱アセチル化グラフトポリエチレンＣに関する剥離強度結果

実施例	ポリマー	剥離強度 g/cm
実施例 36	脱アセチル化グラフト ポリエチレン C	85.8
実施例 37 比較	ポリエチレン C	32.7

【０１０６】
実施例３８
エチレン／オクテンコポリマー上への４－アセトキシスチレンとスチレンのブレンドのグラフティング
この実施例の目的は、エチレン／オクテンコポリマー上に４－アセトキシスチレンとスチレンをグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを調製することであった。
【０１０７】
２ｇの４－アセトキシスチレンの代わりに１ｇの４－アセトキシスチレンおよび１ｇのスチレンを添加したことを除き、実施例３４の方法によりポリエチレンＣをグラフトさせた。^{1}Ｈ　ＮＭＲによって、このグラフトポリマーは０．３モル％の全スチレンを含んでなった。この方法は、アセトキシスチレンとスチレンとの間を区別することができない。ＦＴＩＲはポリマー中のアセトキシスチレンの存在を確認した。
【０１０８】
実施例３９
アセトキシスチレン／スチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーの脱アセチル化
この実施例の目的は、実施例３８のアセトキシスチレン／スチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーを脱アセチル化して、ヒドロキシスチレン／スチレングラフトポリマーを形成させることであった。
【０１０９】

実施例３８のグラフトポリマーを実施例２の方法により脱アセチル化し、酸性化した。乾燥前に塩の除去を改善するために、ポリマーを１４９μｍ未満の粒子サイズに粉砕し、６５℃で３０分にわたりテトラヒドロフラン／脱イオン水の５０／５０ｖ／ｖ混合物で２回洗浄した。

【０１１０】

実施例４０～４２

４－アセトキシスチレン／スチレンブレンドでグラフトされたポリマーのＰＥＴへの接着の剥離強度試験

これらの実施例の目的は、非グラフトエチレン／オクテンコポリマーと比べて、アセトキシスチレン／スチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーのＰＥＴフィルムへの改善された接着性を実証することであった。

【０１１１】

実施例３９の脱アセチル化グラフトポリマーを２つの「マイラー（Ｍｙｌａｒ）」（登録商標）ＰＥＴフィルム上に溶液被覆した。フィルムをヒートシールし、その後、実施例３６に記載されたのと同じ方法で剥離試験した。４－アセトキシスチレンのみでグラフトされ、その後、脱アセチル化された実施例３５のポリマーを同じ方法で同時に試験した。更に、非グラフトポリエチレンＣを比較のために同じ方法で試験した。剥離強度の結果を表８でまとめている。アセトキシスチレン／スチレングラフト脱アセチル化ポリオレフィンＣは、アセトキシスチレングラフト脱アセチル化ポリエチレンＣより高い剥離強度を有していた。両方のグラフトポリマーは、非グラフトポリエチレンＣより大幅に高い剥離強度を有していた。

【０１１２】

【表８】

表８

グラフトポリエチレンＣおよび非グラフトポリエチレンＣの

PET フィルムへの接着の剥離強度結果

実施例	ポリマー	剥離強度 g/cm
実施例 40	脱アセチル化 グラフトアセトキシスチレン/ スチレンポリエチレン C	50
実施例 41	脱アセチル化 グラフトアセトキシスチレン ポリエチレン C	30
実施例 42 比較	ポリエチレン C	23

【０１１３】

実施例４３～４５

４－アセトキシスチレン／スチレンブレンドでグラフトされたポリマーのナイロンへの接着の剥離強度試験

これらの実施例の目的は、非グラフトエチレン／オクテンコポリマーと比べて、アセトキシスチレン／スチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーのナイロンフィルムへの改善された接着性を実証することであった。

【０１１４】

実施例３９の脱アセチル化グラフトポリマーを厚さ７６μｍの２つの「ダーテック（Ｄａｒｔｅｋ）」（登録商標）ナイロン６６フィルム（カナダ国オンタリオ州のデュポン・カナダ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｃａｎａｄａ（Ｏｎｔａｒｉｏ，Ｃａｎａｄａ））上に溶液被覆した。フィルムをヒートシールし、その後、実施例３６に記載されたのと同じ方法で剥離試験した。４－アセトキシスチレンのみでグラフトされ、その後、脱アセチル化された実施例３５のポリマーおよび非グラフトポリエチレンＣを同じ方法で同時に試験した。剥離強度試験の結果を表９でまとめている。アセトキシスチレン／スチレングラフト脱アセチル化ポリオレフィンＣは、アセトキシスチレングラフト脱アセチル化ポリエチレンＣより高い剥離強度を有していた。両方のグラフトポリマーは、非グラフトポリエチレンＣより大幅に高い剥離強度を有していた。

【０１１５】

【表９】

表９

グラフトポリエチレンＣおよび非グラフトポリエチレンＣの
ナイロンフィルムへの接着の剥離強度結果

実施例	ポリマー	剥離強度 g/cm
実施例 43	脱アセチル化グラフト アセトキシスチレン/スチレン ポリエチレン C	66
実施例 44	脱アセチル化 グラフトアセトキシスチレン ポリエチレン C	46
実施例 45 比較	ポリエチレン C	15

【０１１６】

比較例４６

スチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーの接着の剥離強度試験

この実施例の目的は、スチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーと比べて、アセトキシスチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーおよびアセトキシスチレン／スチレングラフトエチレン／オクテンコポリマーの高い接着性を実証することであった。

【０１１７】

２ｇの４－アセトキシスチレンの代わりに２ｇのスチレンを添加したことを除き、実施例３４の方法によりポリエチレンＣをグラフトさせた。グラフトポリマーを熱いテトラヒドロフランに溶解させ、その後、冷却し、沈殿させて一切の未反応スチレンを除去した。^{1}Ｈ　ＮＭＲによって、このグラフトポリマーは０．４６モル％のスチレンを含んでなった。

【０１１８】

それぞれ実施例４０～４２および実施例４３～４５のようにＰＥＴフィルム上に、およびナイロン６６フィルム上にスチレングラフトポリマーを溶液被覆し、ヒートシールし、剥離試験した。「マイラー（Ｍｙｌａｒ）」（登録商標）ＰＥＴフィルムに関して、平均剥離強度は２５ｇ／ｃｍであった一方で、「ダーテック（Ｄａｒｔｅｋ）」（登録商標）ナイロン６６フィルムに関して、平均剥離強度は１７ｇ／ｃｍであった。これらの値を表

８および９の結果と比較すると、スチレン単独によるグラフティングがＰＥＴまたはナイロン６６へのポリエチレンの剥離強度に本質的に全く影響を及ぼさないことを示している。しかし、スチレンとアセトキシスチレンのブレンドのグラフティングは、アセトキシスチレン単独によるグラフティングと比べて高い剥離強度をもたらす。

【０１１９】

実施例４７

高密度ポリエチレン上への４－アセトキシスチレンのグラフティング

この実施例の目的は、高密度ポリエチレン上に４－アセトキシスチレンをグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを調製することであった。

【０１２０】

ポリエチレンＤ（「アラトン（Ａｌａｔｈｏｎ）」（登録商標）６０６０高密度ポリエチレン、密度０．９６５、メルトインデックス３０、テキサス州ヒューストンのイクイスター（Ｅｑｕｉｓｔａｒ（Ｈｏｕｓｔｏｎ，ＴＸ））（５０ｇ）を窒素雰囲気下で攪拌しつつ１２５℃で５００ｍＬのクロロベンゼンに溶解させた。その後、２ｇの４－アセトキシスチレン（テキサス州ダラスのデュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））を１０ｍＬのクロロベンゼン中で添加した。５分後、２０ｍＬのクロロベンゼン中に０．５ｇのｔ－ブチルペルオキシド開始剤を含んでなるプレミックス溶液を約１時間にわたり滴下した。１２５℃での攪拌および加熱を４時間にわたり続け、２Ｌのアセトンに溶液を注ぐことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過し、その後、新鮮なアセトンで洗浄した。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で７０℃でポリマーを乾燥させた。回収された重量は５０．２３ｇであった。

【０１２１】

このグラフトポリマー（４７ｇ）を５００ｍＬのテトラヒドロフランと混合し、加熱して還流させた。混合物は乳白色に変わり、ポリマーが完全には溶解しなかったことを示した。混合物を冷却し、真空濾過して固形物を回収した。固形物を新鮮なテトラヒドロフランでリンスし、空気乾燥させ、その後、窒素パージしつつ７０℃で一晩真空炉内で乾燥させた。回収された重量は４６．５９ｇであった。

【０１２２】

この抽出されたグラフトポリマーの厚さ１８μｍのフィルムのＦＴＩＲは、０．０４吸光度単位の強度を有する１７７０ｃｍ$^{-1}$でのアセトキシカルボニル帯域を含んでなった。^{1}Ｈ　ＮＭＲによって、ポリマーは０．１２モル％の４－アセトキシスチレンを含んでなることが判明した。

【０１２３】

実施例４８

エチレン／アクリル酸コポリマー上への４－アセトキシスチレンのグラフティング

この実施例の目的は、エチレン／アクリル酸コポリマー上に４－アセトキシスチレンをグラフトすることによりポリオレフィングラフトポリマーを調製することであった。

【０１２４】

コポリマーＢ（「ヌクレル（Ｎｕｃｒｅｌ）」（登録商標）ＡＮ４３０９、エチレンとアクリル酸のコポリマー、アクリル酸２１重量％、デュポン・ヌムール（Ｅ．Ｉ．ｄｕ　Ｐｏｎｔ　ｄｅ　Ｎｅｍｏｕｒｓ　Ｃｏ．）から購入した）（５０ｇ）を窒素雰囲気下で攪拌しつつ１２５℃で５００ｍＬのクロロベンゼンに溶解させた。その後、２ｇの４－アセトキシスチレン（テキサス州ダラスのデュポン・エレクトロニック・ポリマーズ（ＤｕＰｏｎｔ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ（（Ｄａｌｌａｓ，ＴＸ））を１０ｍＬのクロロベンゼン中で添加した。５分後、２０ｍＬのクロロベンゼン中に０．５ｇのｔ－ブチルペルオキシド開始剤を含んでなるプレミックス溶液を約１時間にわたり滴下した。１２５℃での攪拌および加熱を４時間にわたり続けた。２Ｌのアセトンに溶液を注ぐことによりポリマーを沈殿させた。ポリマーを濾過し、その後、新鮮なアセトンで洗浄した。空気乾燥後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で７０℃でポリマーを乾燥させた。

【０１２５】
グラフトポリマー（２０ｇ）を５００ｍＬのアセトンと混合し、１時間にわたり還流させた。冷えると、固形物を濾過し、新鮮なアセトンでリンスし、放置して空気乾燥させ、その後、一晩窒素パージしつつ真空炉内で７０℃で乾燥させた。ＦＴＩＲ分析は、アセトキシスチレンによる１７６９ｃｍ$^{-1}$での小帯域の存在を確認した。^{1}Ｈ　ＮＭＲによって、ポリマー中のアセトキシスチレンの量は０．１１～０．１３モル％であると決定した。

【０１２６】
実施例４９
エチレン／アクリル酸コポリマー上にグラフトされた４－アセトキシスチレンの脱アセチル化
この実施例の目的は、実施例４８で調製されたエチレン／アクリル酸グラフトポリマー上の４－アセトキシスチレンを脱アセチル化して、ヒドロキシスチレングラフトポリマーをもたらすことであった。

【０１２７】
実施例４８のグラフトポリマー（１８ｇ）を８３ｍＬの脱イオン水および７ｍＬの水酸化アンモニウム溶液（アンモニア２８～３０％）と混合し、加熱して還流させた。９０分後、ポリマーを完全に分散させた。ポリマーのＦＴＩＲ分析は、アセトキシ基がこのプロセスにおいて除去されており、ポリマー上にヒドロキシスチレンを残したことを示した。還流を約１０時間続けた。得られた水性分散液を種々の基材の被覆において用いてもよい。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US05/18888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC: **C08F 255/00**(2006.01)

USPC: 525/302
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)
U.S. : 525/302

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,266,635 A (WILKEY) 30 November 1993 (30.11.1993), Exmple1.	1-36
X	Wakabayashi et al., CAPLUS AN 2004:330245, 23 April 2004.	1-36

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June 2006 (11.06.2006)

Date of mailing of the international search report
25 JUL 2006

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. (571) 273-3201

Authorized officer
Jeffrey C. Mullis

Telephone No. 703 306 5665

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 モリス, バリー・アラン
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０８ウイルミントン・ワトフオードロード１１０

Ｆターム(参考) 4F100 AB01B AB04B AB10B AB17B AK01B AK04A AK05B AK06B AK07A AK17B AK42B AK48B AK64A AK65A AK68A AK70G AK71A AL04G AL05G BA02 CB00A JK06 JL11
4J026 AA12 BA06 BB01 BB03 BB06 DB02 DB13 DB31 DB32 EA08 GA02
4J038 CB001 CB141 CP041 PC02 PC08
4J100 BA03H GC01 HA08 HA13 HA61 JA01 JA03