

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4944379号
(P4944379)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int. Cl.		F I
C09J 123/00	(2006.01)	C09J 123/00
C09J 201/00	(2006.01)	C09J 201/00
C09J 5/00	(2006.01)	C09J 5/00
C09J 11/08	(2006.01)	C09J 11/08
C09J 151/00	(2006.01)	C09J 151/00

請求項の数 28 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-534267 (P2004-534267)	(73) 特許権者	505069144
(86) (22) 出願日	平成15年8月7日(2003.8.7)		エムエスアイ テクノロジー, エルエルシ
(65) 公表番号	特表2005-538212 (P2005-538212A)		ー
(43) 公表日	平成17年12月15日(2005.12.15)		アメリカ合衆国 60004 イリノイ,
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/024755		アーリントン ハイッ, ヴェンチュラ ド
(87) 国際公開番号	W02004/022661		ライヴ 3940, スイート 440
(87) 国際公開日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	100094112
審査請求日	平成18年6月15日(2006.6.15)		弁理士 岡部 譲
(31) 優先権主張番号	60/408,022	(74) 代理人	100064447
(32) 優先日	平成14年9月4日(2002.9.4)		弁理士 岡部 正夫
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100085176
(31) 優先権主張番号	10/612,031		弁理士 加藤 伸晃
(32) 優先日	平成15年7月2日(2003.7.2)	(74) 代理人	100106703
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 産形 和央

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善されたポリオレフィン系接着樹脂及び接着樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改善されたポリオレフィン系接着樹脂のインライン製造方法であって、

a. 少なくとも1種のオレフィンのモノマー組成物を反応器中で重合してポリオレフィンを製造する工程、

b. 前記ポリオレフィンのペレット化の前に、少なくとも1種のグラフトポリマー又はグラフトコポリマーと、ポリオレフィン系接着樹脂を製造するための成分の融点より高い温度に加熱された反応器のインライン混合装置の中で剪断混合することにより混合する工程、及び

c. 得られたポリオレフィン系接着樹脂を回収する工程、
を有することを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記ポリオレフィン系接着樹脂が、0.05重量パーセント～30重量パーセントのグラフトコポリマーを含有する請求項1記載の方法。

【請求項 3】

さらに、熱可塑性エラストマー又はメタロセン触媒添加ポリオレフィンを含む接着促進樹脂を前記加熱された混合装置に添加する工程を有する請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記接着促進樹脂が熱可塑性エラストマーを含む請求項3記載の方法。

【請求項 5】

20

前記接着促進樹脂がメタロセン触媒添加ポリオレフィンを含む請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種のオレフィンがアルケンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種のオレフィンがエチレンである請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

前記モノマー組成物が、エチレンと少なくとも 1 種の追加のモノマーとの混合物を含有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記モノマー組成物が、50重量%を超えるエチレンと、50重量%未満の少なくとも 1 種の追加のモノマーとの混合物を含有する請求項 8 記載の方法。

10

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種の追加のモノマーが、少なくとも 2 ~ 8 個の炭素原子を有するオレフィン、不飽和脂肪族炭化水素、エチレン性不飽和エステル、アクリル酸及びメタクリル酸から成る群から選択される請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種の追加のモノマーが、プロピレン、ブテン - 1, ヘキセン - 1, 4 - メチルペンテン - 1, 及びオクテン - 1 から成る群から選択されるアルケンモノマーである請求項 9 記載の方法。

【請求項 12】

20

前記少なくとも 1 種の追加のモノマーが、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、及びアクリル酸ブチルから成る群から選択されるエチレン性不飽和エステルである請求項 9 記載の方法。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 種のオレフィンがプロピレンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

改善されたポリオレフィン系接着樹脂のインライン製造方法であって、

a. 2 ~ 8 個の炭素原子を有するオレフィン、2 ~ 8 個の炭素原子を有するオレフィンと 2 ~ 8 個の炭素原子を有する第 2 の異なるオレフィンとの混合物、前記オレフィンと少なくとも 1 種の他の不飽和脂肪族炭化水素との混合物、前記 2 ~ 8 個の炭素原子を有するオレフィンと 2 ~ 8 個の炭素原子を有する第 2 の異なるオレフィン及び少なくとも 1 種の他の不飽和脂肪族炭化水素との混合物、前記オレフィンと少なくとも 1 種のエチレン性不飽和エステル、アクリル酸又はメタクリル酸との混合物、及びそれらの混合物から成る群から選択されるモノマー組成物を反応器中で重合してポリオレフィンを製造する工程、

30

b. 重合後、ペレット化の前に、前記重合生成物と、少なくとも 1 種のグラフトポリマー又はグラフトコポリマーとを、ポリオレフィン系接着樹脂を製造するための成分の融点より高い温度に加熱された反応器のインライン混合装置中で剪断混合することにより混合する工程、及び

c. 得られたポリオレフィン系接着樹脂を回収する工程、
を有することを特徴とする方法。

40

【請求項 15】

さらに、熱可塑性エラストマー又はメタロセン触媒添加ポリオレフィンを含む接着促進樹脂を前記加熱された混合装置に添加する工程を有する請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

前記接着促進樹脂が熱可塑性エラストマーを含む請求項 15 記載の方法。

【請求項 17】

前記接着促進樹脂がメタロセン触媒添加ポリオレフィンを含む請求項 15 記載の方法。

【請求項 18】

前記モノマー組成物が、2 ~ 8 個の炭素原子を有するオレフィンである請求項 14 記載の方法。

50

【請求項 19】

前記モノマー組成物が、50重量%を超えるエチレンと50重量%未満の少なくとも1種の追加のモノマーとの混合物を含有する請求項18記載の方法。

【請求項 20】

前記モノマー組成物が、2～8個の炭素原子を有する第1のオレフィンと、2～8個の炭素原子を有する第2の異なるオレフィンとの混合物である請求項18記載の方法。

【請求項 21】

前記モノマー組成物が、エチレンと少なくとも1種の他の不飽和脂肪族炭化水素との混合物を含有する請求項19記載の方法。

【請求項 22】

前記モノマー組成物が、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、及びオクテン-1から成る群から選択されるアルケンモノマーとの混合物を含有する請求項19記載の方法。

【請求項 23】

前記モノマー組成物が、エチレンと、エチレン性不飽和エステル、アクリル酸又はメタクリル酸との混合物を含有する請求項14記載の方法。

【請求項 24】

前記モノマー組成物が、エチレンと、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、及びアクリル酸ブチルから成る群から選択されるエチレン性不飽和エステルとの混合物を含有する請求項23記載の方法。

【請求項 25】

前記モノマー組成物が、50重量%を超えるエチレンガスと50重量%未満のブテンガスとの混合物を含有し、前記グラフトポリマーが、ポリオレフィン又は熱可塑性エラストマーと極性コモノマーとのコポリマーであり、前記混合が前記成分の融点より高い温度で行われる請求項14記載の方法。

【請求項 26】

請求項1に記載の方法により製造されたポリオレフィン系接着樹脂。

【請求項 27】

請求項14に記載の方法により製造されたポリオレフィン系接着樹脂。

【請求項 28】

請求項25に記載の方法により製造されたポリオレフィン系接着樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2002年9月4日に出願された米国仮出願第60/408,022号に基づく優先権を主張する。

本発明は、ポリオレフィン系接着樹脂の製造、特にポリオレフィン系接着樹脂の改善された製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィンと、ナイロン、エチレンビニルアルコールコポリマー、金属等の極性材料とを接着する、あるいは極性材料同士を接着するための従来のポリオレフィン系接着樹脂は、多数工程による方法を用いて製造される。最初に、一般的にはガス状のエチレンなどのオレフィンを、他のモノマーと重合又は共重合させてポリオレフィンを形成し、押出して最終形態としてのペレットにする。

【0003】

第2に、極性官能基(本明細書中では「グラフト」と称する)を有する変性された(「グラフト化された」)ポリオレフィンを付与するために、このように調製された少なくともいくつかのポリオレフィンを極性官能基を有する化学物質と化学的にさらに反応させなければならない。この工程を行う1つの方法は、極性モノマーの存在下、高剪断及び/又

10

20

30

40

50

は高温の条件下で、ポリオレフィンを熔融状態でビスブレイキングして、フリーラジカルの形成を引き起こし、次いでこのラジカルを極性モノマーと反応させることである。別の方法は、溶液中でモノマーがポリオレフィンに化学的にグラフト化するのを容易にする過酸化触媒又はその他の好適な触媒の存在下で、ポリオレフィンを極性モノマーとともに溶媒に溶解することである。いずれの方法も極性モノマーでグラフト化されたポリオレフィンを生ずる結果となる。次いで、典型的には、このようにして調製されたグラフトコポリマーを押出機中でペレット化する。

【0004】

第3に、典型的には、グラフトコポリマーを追加量のポリオレフィンと熔融ブレンドしてグラフトコポリマーを所望の濃度に希釈し、最終用途の適用に好適な加工特性及び物性を有するポリオレフィン系接着樹脂を得る。通常、ポリオレフィンペレット及びグラフトペレットをこの2成分の融点より高い温度で熔融し、熔融した材料を混合して、均質な生成物を望ましく得る。この追加の熔融ブレンドを行うには、さらに別に費用がかかる。次いで、このようにして調製されたポリオレフィン系接着樹脂を押出機からペレット化する。

10

【0005】

より安価でより複雑でないポリオレフィン系接着樹脂の製造方法が求められている。より良質なポリオレフィン系接着樹脂も必要である。

【0006】

ポリオレフィン系接着樹脂の製造方法の具体例は、1984年12月11日に発行された特許文献1に記載されている。ここに記載されている方法では、先に記載したように、オレフィンを重合し、かつ、押出して最終形態としてのペレットにすることにより形成された、多量のポリオレフィンポリマーを用いる。次に、ペレット化されたポリマーをグラフトと混合し、成分の融点を上回るまで高剪断下で加熱する。加熱された押出機を用いて後者の工程を行うことができ、熔融混合された生成物はペレットの形態で回収することができる。前記特許に記載されている通り、この方法による生成物は70～99.5重量%のポリオレフィン(例えば、ポリエチレン)と約0.05～30重量%のグラフトとからなることができる。

20

【0007】

ポリオレフィン系接着樹脂の従来の製造方法が有用であることが見出されている一方、それらの方法に特有のいくつかの不利な点がある。例えば、通常はペレット形態の重合されたポリオレフィン(例えば、ポリエチレン)をその融点より高い温度に加熱し剪断する際に、通常はゲル化ポリマーの形態である欠陥がそのような熱履歴の各々で形成される。接着樹脂が基材に塗布されたときに目で確認できる欠陥及び/又は機能的な欠陥がなく、とぎれないように、そのような欠陥は最小量であることが望ましい。

30

【0008】

さらに、先に記載した従来の方法では、接着生成物を形成するために、最初にオレフィンモノマーを重合してポリオレフィンをペレット化し、次いで形成されたポリオレフィン及びグラフト材料を熔融し混合するのに必要である装置及びエネルギーに帰因して費用が高い。

40

【0009】

したがって、重合後の1つの熔融加工及び押出工程を省くことによりポリオレフィン材料のゲル化ポリマーなどの欠陥の量を減ずる、ポリオレフィン系接着樹脂を製造するための改善された方法が求められている。また、所望のポリオレフィン系接着樹脂を製造するのに必要である時間、エネルギー、及び装置を減ずる方法も求められている。

【特許文献1】米国特許第4,487,885号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の1つの目的は、ポリオレフィン系接着樹脂の改善された製造方法を提供するこ

50

とである。

【0011】

本発明の別の目的は、製造された接着樹脂における欠陥の量を減ずるポリオレフィン系接着樹脂の製造方法を提供することである。

【0012】

本発明の別の目的は、これまでの従来の方法により製造されたポリオレフィン系接着樹脂と比較して、製造された接着樹脂の薄膜における光学的性質などの性質を改善するポリオレフィン系接着樹脂の製造方法を提供することである。

【0013】

本発明のさらなる別の目的は、従来の製造方法と比較して、接着剤を製造するのに必要である時間、エネルギー、及び装置を減ずるポリオレフィン系接着樹脂の改善された製造方法を提供することである。

【0014】

本発明のこれらの及びその他の目的及び利点は、以下の記載から明らかであろう。

【0015】

先に説明した通り、これまでに既知となっている方法では、ポリオレフィン系接着樹脂を形成するためにグラフト重合されるポリオレフィンを、少なくとも2つ、しばしば3つの溶融押出工程及びペレット化工程に曝した後、これを商業的使用のために販売することができる。樹脂に用いられる追加のポリオレフィンは、1つは続くポリオレフィン合成に、1つはポリオレフィンをグラフトコポリマーと混合する間といった2つの溶融押出工程及びペレット化工程に曝される。本発明は、ポリオレフィン系接着樹脂のための少なくとも1つの溶融加工及び押出工程を省く方法、及びこのようにして調製された改善されたポリオレフィン系接着樹脂に関する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明に従い、ポリオレフィンポリマーを再加熱し溶融する必要性がなく、ポリオレフィン系接着樹脂を製造する際におけるポリマーのそのような再加熱及び溶融に起因する欠陥を減ずる方法を提供する。「ポリオレフィン」という用語は、2～12個の炭素原子を有するオレフィンモノマーのホモポリマー及びコポリマーを含むものとして定義される。好適なポリオレフィンの例には、高密度ポリエチレン（少なくとも0.945グラム/cm³の密度を有する直鎖エチレンポリマー）、分枝低密度ポリエチレン（約0.900～約0.944グラム/cm³の密度を有する分枝エチレンポリマー）、直鎖低密度ポリエチレン（約0.870～約0.944グラム/cm³の密度を有し、かつ、C₃～C₁₂-オレフィンコモノマーを含有する、直鎖エチレン-オレフィンコポリマー）、ポリプロピレンホモポリマー、プロピレン-エチレンコポリマー、ブテン-1ホモポリマー及びコポリマーなどが含まれるが、これらに限定するものではない。「ポリオレフィン」という用語には、少なくとも50重量%のエチレンを含有する、エチレンなどのオレフィンと、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸、メタクリル酸、酸性ターポリマーなどとのコポリマーも含まれる。

【0017】

本発明の方法は、オレフィン、オレフィンの混合物、又はオレフィンとその他のモノマーとの混合物（ここで、オレフィンは約2～8個の炭素原子を有することが好ましい）を重合する工程、例えば、少なくとも1種のオレフィンモノマーの混合物を従来の反応器プロセスを用いて重合する工程、及びこの重合生成物を、接着促進樹脂（好ましくはエラストマー、より好ましくは熱可塑性エラストマー、又はメタロセン触媒添加ポリオレフィン）などの別の成分と共に、あるいはこれら別の成分なしでグラフトと、成分の融点より高い温度において加熱された押出機又は他の加熱された混合装置中で混合して、所望のグラフト化されたポリオレフィン系接着樹脂を得る工程を含む。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の方法を用いて、任意のオレフィンをベースとする接着剤を製造して、そのようなポリオレフィン（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレンなど）の対応するポリオレフィン系接着樹脂を製造することができ、2つ以上の重合反応器中で順次に又は並行して共重合化することに基づき接着剤を製造することができる。ポリオレフィンとしてのポリエチレンの場合、オレフィンモノマーには、エチレン及び50%未満の1つまたは複数の他のモノマー（このモノマーは、アルケン（例えば、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1）及びその他の不飽和脂肪族炭化水素；さらに、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、及びアクリル酸ブチルなどのエチレン性不飽和エステルを含むことができる）が含まれる。

【0019】

これまで定義した「グラフト」には、米国特許第3,658,948号；米国特許第3,697,465号；米国特許第3,862,265号；米国特許第3,868,433号；米国特許第4,087,587号；米国特許第4,087,588号；米国特許第4,487,885号；米国特許第5,070,143号、及びその他のものに記載されている機能性高分子組成物又はその他の構造物のいずれもが含まれると理解される。

【0020】

本発明に従い、ポリオレフィンは従来の方法により合成される。反応器からのポリオレフィンを混合押出機などの混合装置に供給し、この混合装置においてポリオレフィンを別個に製造しておいたペレット又は粉末状のグラフトコポリマーと合わせた後、ペレット化し、ポリオレフィン系接着樹脂を形成する。グラフトコポリマーは、熱可塑性ポリマーと極性モノマーとの反応生成物であることができ、既知の技術に従って製造することができる。記載した通り、ポリオレフィンを、混合装置、好ましくは混合押出機中でグラフトコポリマーと熔融ブレンドし、ポリオレフィン系接着樹脂を生成する。接着樹脂を、混合装置から、好ましくは混合押出機から複数の開口部を有するダイを通して排出し、冷却し、ペレット化する。

【0021】

本発明の方法は、接着剤のグラフト化されていないポリオレフィン部分の熔融押出工程及びペレット化工程の数を2つから1つに減らす。ポリオレフィンによって見られる熔融押出及びペレット化だけが、ポリオレフィンをグラフトコポリマーとブレンドした後、ポリオレフィン合成後に反応器の既存のインライン混合装置中で起こる。ポリオレフィン（グラフトコポリマーを除く）はしばしばポリオレフィン系接着樹脂の80~99%を構成するので、熔融混合及び熔融押出の履歴のこの減少は有意である。

【0022】

本発明に従って製造されたポリオレフィン系接着樹脂は、より大量の熱履歴を有する従来のポリオレフィン系接着樹脂より分解が少なく、架橋が少なく、色がより良好である（より白色である）。改善されたポリオレフィン系接着樹脂を用いて製造されたフィルムは、透明性の増加、曇りがより少ないこと及び/又はゲルがより少ないことを含む、より良好な光学的性質を有する傾向にある。さらに、本発明のポリオレフィン系接着樹脂は、製造コストが安い。

【0023】

本発明の方法により得られるポリオレフィンベースのグラフト化コポリマー接着樹脂は種々の用途に有用である。特に、材料を接着すること又は材料同士を接着すること（例えば、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、金属、ガラス、木及び/又は紙、並びにその他の基材（特に極性基材）などの材料）に有用であり；粉体被覆、回転成形、スタンダードキャストフィルム押出し及びインフレーション法及び同時押出法を用いたフィルム形成法；熱ラミネート、押出ラミネートを用いる複数の基材への塗布、ならびに吹込成形、シート押出、及びパイプ押出を含む押出法及び同時押出法などの製造方法に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

好ましい実施形態において、本発明の方法は、これまでに記載したように、既知の重合技術に従ってエチレンを他のオレフィンモノマーと重合し、重合粗生成物をグラフトと混合することにより行われることが望ましい。オレフィンモノマー混合物は、主成分のエチレンと50%未満のこれまでに記載されたような他のアルケンとの組成物を有することができる。

【0025】

本発明の特定の実施形態によれば、ポリオレフィンを合成した直後に混合押出機に供給する。別個に製造しておいたグラフトコポリマーを同じ混合押出機に加え、ポリオレフィンとブレンドした後、ペレット化する。グラフトコポリマーは、合成ポリオレフィンと同じ又は異なるポリオレフィンをベースにすることができ、類似するポリオレフィンをベースにすることが望ましい。グラフトコポリマーは、ポリスチレン末端ブロック (end block) 及びオレフィン又はジオレフィン中ブロック (midblock) を有するABAブロックコポリマーなどの熱可塑性エラストマーをベースにすることができる。このようなエラストマーは、米国特許第5,070,143号に記載され、その開示内容は参照として援用する。次いで、得られたグラフトポリオレフィン系接着樹脂を複数の開口部を有するダイを通して押し出し、冷却し、ペレット化する。

【0026】

この実施形態に従って製造されたポリオレフィン系接着樹脂は、約0.05~約30重量%のグラフトコポリマー、好ましくは約1~約20重量%のグラフトコポリマー、最も好ましくは約2~約15重量%のグラフトコポリマーを含有することができる。この段階で、熱可塑性エラストマーなどの追加の接着促進樹脂を添加し、ポリオレフィン及びグラフトコポリマーとブレンドすることもできる。熱可塑性エラストマーを用いる場合、ポリオレフィン系接着樹脂の約1~約30重量%を構成することができる。ポリオレフィン系接着樹脂の残りの部分は、実質的には、まさに合成されたポリオレフィンである。ポリオレフィンは、ポリオレフィン系接着樹脂の約50~約99.9重量%、好ましくは約70~約99重量%、最も好ましくは約85~約98重量%を構成することができる。

【0027】

グラフトコポリマーは、ポリオレフィン又は先に記載されたような熱可塑性エラストマーと極性モノマーとのコポリマーである。「極性モノマー」という用語は、カルボキシル、ヒドロキシル、無水物、又はその他の酸素官能基を有する有機分子(例えば、モノマー)をいう。ポリオレフィン及び/又は熱可塑性エラストマーにグラフト化した場合、これらのモノマーは、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコールコポリマー、金属、ガラス、木及び/又は紙、ならびにその他の基材の極性表面に極性引力 (polar attraction) を示し、ある種の条件下では極性表面と化学的に反応することができる。好適な極性モノマーには、カルボン酸及びジカルボン酸ならびにそれらの無水物(例えば、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸); 4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1,2ジカルボン酸及びその無水物; テトラヒドロフタル酸及びその無水物; x-メチルノルボルン-5-エン-2,3ジカルボン酸及びその無水物; ノルボルン-5-エン-2,3ジカルボン酸及びその無水物; マレオ-ピマル酸 (maleo-pimaric acid) 及びその無水物; ビシクロ(2.2.2)オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸及びその無水物; 1,2,3,4,5,8,9,10-オクタヒドロナフタレン-2,3-ジカルボン酸及びその無水物; 2-オキサ-1,3-ジケトスピロ(4.4)ノン-7-エン, ビシクロ(2.2.1)ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸及びその無水物; 無水ナジック酸、メチルナジック酸無水物、無水ハイミック酸、及びメチルハイミック酸無水物が含まれるが、これらに限定するものではない。その他の好適な極性モノマーは米国特許第3,873,643号及び米国特許第3,882,914号に記載され、その開示内容は参照として援用する。

【0028】

前述の本発明の実施形態において、グラフトコポリマーを従来の方法を用いて製造することができる。従来グラフト化方法には、a) ポリオレフィン又は熱可塑性エラストマ

10

20

30

40

50

ーを十分な熱及び剪断の存在下で極性モノマーと反応させて、熔融ポリマーをビスプレキングし、フリーラジカルを形成し、このフリーラジカルをモノマーと反応させる方法、b) 熔融ポリオレフィン又は熱可塑性エラストマーを熱及び過酸化触媒などの触媒の存在下で極性モノマーと反応させる方法、及びc) ポリオレフィン又は熱可塑性エラストマーを、触媒の存在下、好適な溶媒中で極性モノマーと反応させる方法が含まれるが、これらに限定するものではない。グラフトコポリマーの代表的な調製方法は米国特許第4,087,587号に記載され、その開示内容は参照として援用する。グラフトコポリマーは、約85～約99.999重量%のベースポリマー及び約0.001～約15重量%のグラフト化極性モノマー、好ましくは約95～約99.99重量%のポリオレフィン及び約0.01～約5重量%のグラフト化極性モノマー、好ましくは約97～約99.9重量%のポリオレフィン及び約0.1～約3重量%のグラフト化極性モノマーを含有することができる。

10

【実施例】

【0029】

本実施例において、エチレン及びブテンガスを商業的に大規模なポリエチレン製造システムの重合反応器に導入した。混合物を好適なチーグララー・ナッタ触媒を用いて反応器中で重合し、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)と一般に称されるエチレン-ブテンコポリマーを形成した。次いで、0.918g/ccの密度を有するLLDPE重合生成物を粉末の形態で反応器から排出し、反応器と一列をなしたアキュムレータのビンに供給し、次いでLLDPEを連続ミキサー(continuous mixer)に移しながらグラフトと合わせた。グラフトは無水マレイン酸でグラフト化された高密度ポリエチレンであった。ポリマーの総合重量に対する無水マレイン酸含有量は0.2%であった。LLDPE粉末及びグラフトコポリマーを華氏約400～450度の温度に加熱し、剪断混合に供した。混合後、混合物はミキサーを出るときにペレット化された。このようにして、ペレット化ポリオレフィンベース接着樹脂の6つの185,000ポンドのロットを、本発明の方法により製造した。この実験は、大規模なポリエチレン製造設備(1年あたり4億8000万ポンドの能力)を用いて、Equistar Chemicals, LPにより行われた。

20

【0030】

[比較例]

比較目的のため、華氏約400～450度の温度に加熱された連続ミキサー中で、先に反応器中で製造しペレット化しておいたLLDPEを同じ割合の先に記した同じグラフトコポリマーと混合し、剪断混合に供した。混合物はミキサーを出るときにペレット化された。このペレット化生成物を以下の試験で対照として用いる。

30

【0031】

[試験I]

接着生成物中の望ましくないゲル化ポリマーの量を測定するために、本発明に従って先に製造されたロット1～6と称する接着剤のペレット及び先に記載したようにして製造された対照のペレットを単一のスクリュウ押出機に別々に導入し、押出して、3ミルの単層インフレーションフィルムとした。ロット1～6及び対照のフィルム中のゲル化ポリマーの量を、フィルムの所定の面積中のゲル化ポリマー又はゲルの数を計数し、この計数をレーザーゲルスキャナーにより50平方フィートの面積に対して正規化することにより測定した。以下の計数が見出された。

40

【0032】

ゲル計数

ロット1	2582
ロット2	2360
ロット3	2499
ロット4	2206
ロット5	1930
ロット6	2177

50

ロット1～6（平均値）	2 2 9 2
対照	3 4 2 3

【0033】

したがって、試験Ⅰにより、これまでに既知となっている従来の方法の下で製造されたポリオレフィン系接着樹脂中のゲル化ポリマーに起因する欠陥の量と比較して、本発明に従って製造されたポリオレフィン系接着樹脂中のゲル化ポリマーに起因する欠陥の量は望ましい減少が示された。

【0034】

試験Ⅰのようにして調製したフィルムの光学的性質を以下の試験に記すようにして評価した。

10

【0035】

[試験ⅠⅠ]

先に記したように調製された2ミル厚のフィルムの場合の曇り度、すなわち、フィルムの透明度を、ASTM試験第D-1003号に従い、以下のように測定した。

【0036】

	曇り%
ロット1	7.8
ロット2	7.4
ロット3	7.5
ロット4	7.8
ロット5	7.6
ロット6	7.6
ロット1～6（平均値）	7.6
対照	10.2

20

【0037】

[試験ⅠⅠⅠ]

先に記した2ミルフィルムの光沢をASTM試験第D-2457号に従い測定し、結果は以下の通りであった。

【0038】

	光沢単位
ロット1	68.8
ロット2	69.8
ロット3	70.5
ロット4	67.9
ロット5	70.0
ロット6	69.1
ロット1～6（平均値）	69.4
対照	62.7

30

【0039】

[試験ⅠⅣ]

先に記した2ミルフィルムの透明性を、ASTM試験第D1746号に従い、狭角散乱度(narrow angle scatter) (「NAS」)として以下のように測定した。

40

【0040】

	NAS、%
ロット1	71.9
ロット2	72.5
ロット3	72.4
ロット4	73.1
ロット5	75.1
ロット6	73.8

50

ロット1～6（平均値）	73.1
対照	66

【0041】

〔試験V〕

これまでに既知となっている方法に従って製造されたポリオレフィン系接着樹脂の分解と比較して、本発明に従って製造されたポリオレフィン系接着樹脂の分解を、先に記したようにして調製された2ミルフィルムの黄色度をASTM試験第D1925号に従って測定し、結果は以下の通りであった。

【0042】

Y1 - (黄色度) 評点

ロット1	2.5
ロット2	2.5
ロット3	2.2
ロット4	2.1
ロット5	1.9
ロット6	1.9
ロット1～6（平均値）	2.2
対照	6.0

10

【0043】

上記の試験により、これまでに既知となっている従来の方法に従って製造されたポリオレフィン系接着樹脂と比較して、本発明の方法に従ってポリオレフィン系接着樹脂を製造した際の欠陥及び劣化の減少における改善、ならびに接着剤フィルムの光学的性質における改善が実証されている。上記試験はEquistar Chemicals, LPにより行われた。

20

【0044】

本明細書中に記載された本発明の実施形態が現在好ましいが、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく種々の変形及び改良を行うことができる。本発明の範囲は添付の特許請求の範囲により示され、均等物の意味及び範囲内にあるすべての変更が本発明に含まれることが意図されている。

フロントページの続き

- (74)代理人 100096943
弁理士 臼井 伸一
- (74)代理人 100091889
弁理士 藤野 育男
- (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
- (74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
- (74)代理人 100102808
弁理士 高梨 憲通
- (74)代理人 100128646
弁理士 小林 恒夫
- (74)代理人 100128668
弁理士 齋藤 正巳
- (72)発明者 ミツゾー, シダ
アメリカ合衆国 60047 イリノイ, ロング グローヴ, 4778 アールエフディー

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特開昭59-179551(JP, A)
特表2002-518573(JP, A)
特表平08-509262(JP, A)
特開昭58-149935(JP, A)
国際公開第99/066002(WO, A1)
特開平07-102133(JP, A)
特表平08-504226(JP, A)
特開平09-176391(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10
C08K 3/00- 13/08
C08L 1/00-101/14
C08J 5/00- 5/22