

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5690140号
(P5690140)

(45) 発行日 平成27年3月25日 (2015. 3. 25)

(24) 登録日 平成27年2月6日 (2015. 2. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 255/02	(2006. 01)	C O 8 F 255/02	
C O 8 J 3/20	(2006. 01)	C O 8 J 3/20	C E S Z
C O 8 F 8/46	(2006. 01)	C O 8 F 8/46	
C O 8 L 51/06	(2006. 01)	C O 8 L 51/06	
C O 8 L 23/04	(2006. 01)	C O 8 L 23/04	

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-524348 (P2010-524348)
 (86) (22) 出願日 平成20年9月9日 (2008. 9. 9)
 (65) 公表番号 特表2010-539258 (P2010-539258A)
 (43) 公表日 平成22年12月16日 (2010. 12. 16)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2008/001506
 (87) 国際公開番号 W02009/033465
 (87) 国際公開日 平成21年3月19日 (2009. 3. 19)
 審査請求日 平成23年9月5日 (2011. 9. 5)
 (31) 優先権主張番号 102007043972. 7
 (32) 優先日 平成19年9月11日 (2007. 9. 11)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(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 4 8 6 7 4
 , ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
 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】 カルボキシル化エチレンポリマーブレンドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシル化エチレンポリマーブレンドを製造するための方法であって、

第 1 工程では、流体混合反応器内において、0.05 ~ 15 重量部 (p b w) の
 - エチレン系不飽和モノ及び / 又はジカルボン酸若しくはその無水物 (カルボキシルモノ
 マー)、又は少なくとも 1 種のカルボキシルモノマーを含有するモノマー混合物、及び 5
 0 ~ 2 0 0 の 1 時間半減期温度 ($T_{HW} / 1h$) を有する 0.01 ~ 10 p b w のフリ
 ーラジカル形成開始剤を、エチレンホモポリマー類 (HDPE、LDPE) 及び / 又は 8
 0 ~ 9 8 重量 % のエチレン / 2 から 2 0 重量 % の $C_3 - 1_2$ オレフィン単位の組成を有す
 る直鎖状エチレンコポリマー類 (LLDPE) から選択される、20 g / 10 分の MF
 R (メルトフローレート) (190 / 2.16 kg 荷重) を有するエチレンポリマー 1
 0 0 p b w へ加え、30 ~ 120 の反応温度で 5 ~ 120 分間にわたりグラフト重合さ
 せ、続いて、

第 2 工程では、

(a) 前記第 1 工程で得られた変性エチレンポリマー 100 p b w を、
 (b) エチレンホモポリマー類 (HDPE、LDPE) 若しくは、85 ~ 98 重量 % のエ
 チレン / 2 ~ 15 重量 % の $C_3 - 1_2$ オレフィン単位の組成のエチレンコポリマー類 (L
 L D P E) 、又は L L D P E 及び H D P E からなるブレンド (HDPE / L L D P E - ブ
 レンド) から選択される、< 20 g / 10 分の MFR (190 / 2.16 kg 荷重) を
 有する未変性エチレンポリマー若しくはポリマーブレンド 150 ~ 4,000 p b w、並

10

20

びに

(c) 10～100重量%のプロピレン及び0～90重量%のエチレン及び/又は C_{4-12} -オレフィン及び/又はジエン単位の組成のオレフィン系エラストマー、又は10～80重量%のビニルアセテート(EVA)若しくは(メタ)アクリル酸エステル単位(EMA)を有するエチレンコポリマー0～4,000pbwと共に、

重量測定式注入装置によって反応押出機内へ連続的に注入し、

結果として反応器の終端で0.05～1重量%のカルボキシル化度を有するグラフト変性オレフィンポリマーブレンドが連続的に排出されるように160～260の温度で上記の各成分を反応させることを特徴とする方法。

【請求項2】

カルボキシルモノマーとしてのマレイン酸無水物(MSA)及び/又はアクリル酸(AS)若しくはそれらの混合物を、ビニル芳香族化合物類、及び/又はアクリル酸若しくはメタクリル酸の C_{1-12} -アルキルエステル類の群からのモノマーと共に、99～20重量%のカルボキシルモノマー/1～80重量%のモノマーの組成で、前記第1工程において使用することを特徴とする、請求項1に記載のカルボキシル化エチレンポリマーブレンドを製造するための方法。

【請求項3】

前記第1工程では、エチレンホモポリマー(HDPE、LDPE)及び/又は90～98重量%のエチレン/2から10重量%の C_{3-8} -オレフィン単位の組成を有する直鎖状エチレンコポリマー(LLDPE)から選択される、20～1,000g/10分のMFR(190/2.16kg)を有する粒子状エチレンポリマー100pbwへ、MSA0.2～12pbwを単独で、又はスチレン0.02～6pbwとのモノマー混合物として、50～120及び120～180の異なる1時間半減期温度($T_{HW}/1h$)を有する少なくとも2種のラジカル形成開始剤からなる混合物0.05～5pbwとともに加えて、50～100の反応温度で、8～80分間の反応時間にわたってグラフト重合し、続いて

第2工程では、押出機内へ、前記第1工程において得られた変性エチレン(コ)ポリマー100pbwと、エチレンホモポリマー類(HDPE、LDPE)又は90～98重量%のエチレン/2から10重量%の C_{3-8} -オレフィン単位の組成のエチレンコポリマー類(LLDPE)、若しくはHDPE/LLDPEブレンドから選択される、0.1～20g/10分のMFR(190、2.16kg)を有する180～3,600pbwの未変性エチレンポリマー若しくはポリマーブレンド、並びに50～75重量%のエチレン及び25～50重量%の C_{3-8} -オレフィン単位、又は70～100重量%のプロピレン及び0～30重量%のエチレン及び/又は C_{4-8} -オレフィン単位からなる、少なくとも1種の公知の安定剤及び/又は酸化防止剤を含有する、エラストマー100～3,000pbwを連続的に注入し、170～250の素地温度で反応させ、0.1～0.6重量%のカルボキシル化度を有するグラフト変性オレフィンポリマーブレンドが押出機ノズルから連続的に取り出すことを特徴とする、請求項1及び2のいずれかに記載の方法。

【請求項4】

前記オレフィン系エラストマーは、別個の混合工程において加えられる一次酸化防止剤をオレフィン100pbwに対して0.01～5pbwの量で含有することを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

ビニル芳香族化合物類がスチレンを含むことを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項6】

アクリル酸若しくはメタクリル酸の C_{1-12} -アルキルエステル類が、メチルメタクリレート(MMA)、又はメチルアクリレート(MA)若しくはエチルアクリレート(EA)若しくはブチルアクリレート(BA)を含むことを特徴とする、請求項2に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 7】

90～50重量%のMSA及び/又はAS/10～50重量%のスチレンが使用されることを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項 8】

前記オレフィン系エラストマーは、立体障害フェノール類の群からの化合物、又は各場合において少なくとも1種の一次酸化防止剤及び1種の二次酸化防止剤の組み合わせを含むことを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項 9】

前記オレフィン系エラストマーは、1つの立体障害フェノール化合物及び1つのホスファイト化合物を含むことを特徴とする、請求項4に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも2種の異なるエチレンホモポリマー及び/又はコポリマーから構成されるカルボキシル化エチレンポリマーブレンドを2工程で製造する方法及び樹脂-金属複合材における接着促進剤としてのそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

詳細には適合性若しくは接着促進剤（接着剤）としての数多くの用途には、密度の異なるポリエチレン類（LDPE、MDPE、HDPE）、エチレン/、-エチレン系不飽和C₃₋₁₂-オレフィンコポリマー類（LLDPE、POE）、又はさらにプロピレンホモ（HPP）並びにランダム及び異相プロピレンコポリマー類（RCP、HCP）、エチレン/プロピレンコポリマー類（EPC）若しくはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー類（EPDM）をベースとするカルボキシル化オレフィンポリマー類が使用され、これらは一般には高温（150～300）での反応押出法を使用して、カルボキシル基含有モノマー、例えばアクリル酸、フマル酸及び特に、マレイン酸無水物をオレフィン系ポリマー骨格上に、ラジカル形成過酸化物開始剤の存在下で、グラフト化させる工程によって製造される（国際公開第91/18053号、米国特許第4,174,358号、米国特許第4,537,929号、米国特許第4,684,576号、米国特許第4,751,270号、米国特許第4,927,888号、欧州特許第0266221B1号、欧州特許第0287140B1号、欧州特許出願公開第0403109A2号、欧州特許第0467178B1号、欧州特許第0581360B1号、欧州特許第0696303B1号、欧州特許第0878510B1号）。

20

30

【0003】

低い反応温度、すなわちオレフィン系ポリマー骨格（グラフト素地）の融点未満の温度の溶媒中で実施されるグラフトカルボキシル化、好ましくはマレエート化（maleinization）は、技術的に極めて手間のかかるポリマー溶解、さらに特にグラフト反応完了後の溶媒分離及び回収、並びにグラフト生成物の精製が必要となるために、酸（無水物）モノマー類の溶融グラフト化に対する実用的な代替法ではないが、グラフト素地の溶融若しくは軟化温度未満で実施される固体-液体粒子状ポリマー相をベースとするオレフィンポリマー類のカルボキシル化は実用的な技術である（旧東独特許第275160A3号、旧東独特許第275161A3号、旧東独特許第300977A7号、独国特許第4123972A1号、独国特許第4342605A1号、欧州特許第0469693B1号）。

40

【0004】

この目的に特に適するポリマー骨格は、部分結晶性オレフィンポリマー類であり、該部分結晶性オレフィンポリマー類は、高いグラフト重合速度のための1つの前提条件であるが、ガラス温度と溶融温度との間で形成される非晶質相において、低分子化合物、例えば酸若しくは無水物モノマー類に対して高速の拡散速度を可能にする。

【0005】

所定の重合条件下では、フリーラジカル固相グラフト変性のためのポリマー骨格として

50

特殊な形態を有する非晶性及び低結晶性オレフィンエラストマー類を使用することにもまた可能であるが（欧州特許第0642538B1号、欧州特許第0805827B1号）、高度に効果的な接着促進剤として使用するために必要とされる特性、特に要求の厳しい金属／樹脂複合材を達成することはできない。

【0006】

特に有力な接着促進剤は、高密度のカルボキシ化（マレエート化）ポリエチレン類（HDPE）、若しくは低密度の分枝状ポリエチレン類（LDPE）に加えて、特に、低 $C_3 - 1_2$ -オレフィンモノマー成分（15重量%未満、LLDPE）、又は高 $C_3 - 1_2$ -オレフィンモノマー成分（15重量%超、POE）のいずれかを有する低密度のカルボキシ化直鎖状エチレンコポリマー類、特に、エチレン／オクテン（ C_8 ）コポリマー類（EOC）、並びにさらにそれらのカルボキシ化のために排他的に溶融グラフト化することによって、好ましくはグラフト剤（米国特許第5,346,963号、米国特許第6,384,139B1号、米国特許第6,331,592B1号、米国特許第6,884,850B1号、独国特許第19841303A1号、国際公開第01/92357A1号、国際公開第98/42760A1号、欧州特許第0659784B1号）及び様々な用途のための接着剤（欧州特許第0696303B1号、欧州特許第0754731B1号、欧州特許第0878510B1号）としてMSAを使用して製造できる、主としてプロピレン単位からなるランダムプロピレン／エチレンコポリマー類である。

【0007】

特殊な用途領域において、溶融カルボキシ化（-マレエート化）エチレン／ビニルアセテート（EVA）又はエチレン／（メタ）アクリル酸コポリマー類（E(M)AE）を使用することにもまた可能である（欧州特許出願公開第0266994A2号、欧州特許第0647246B1号、国際公開第93/01052A1号）。

【0008】

さらに、結晶性ポリオレフィン、例えばHDPE若しくはLLDPE及び非結晶性若しくは低結晶性オレフィンコポリマー、例えばエチレン／プロピレンゴム（EPM）の溶融グラフトカルボキシ化混合物を使用する接着剤樹脂塊は公知である（欧州特許第0501762B1号）。

【0009】

公知の溶融グラフト化エチレンのホモポリマー及びコポリマー、並びにグラフト変性オレフィン系エラストマー類の欠点は、グラフト化反応中に増加して、接着剤として使用された場合に特にマイナスの作用を及ぼすそれらの高分子量、そして残留モノマーを除去するために概して費用がかさむ点にある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、上述の欠点を回避しながら、ポリエチレン類（HDPE、LDPE）及び／又はエチレン／ $C_3 - 1_2$ -エチレン系不飽和 $C_3 - 1_2$ -オレフィンコポリマー類（EPC、LLDPE、POE）をカルボキシ化することにより、接着促進剤（接着剤）を製造する方法を開発することであった。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の目的は、カルボキシ化エチレンポリマーブレンドを2工程で製造するための方法であって、第1工程では、流体混合反応器内において、エチレンホモポリマー類及び／又は、80～98重量%のエチレン／2から20重量%の $C_3 - 1_2$ オレフィン単位の組成を有する直鎖状エチレンコポリマー類から選択される、20g／10分のMFR（メルトフローレート）（190／2.16kg荷重）を有する固体-液体粒子状エチレンポリマー100重量部（pbw）へ、 $C_3 - 1_2$ -エチレン系不飽和モノ及び／又はジカルボン酸若しくはその無水物（カルボキシモノマー）、又は少なくとも1種のカルボキシモノマー含有モノマー混合物0.05～15pbw及び50～200の1時間半

減期温度 ($T_{HW/1h}$) を有するフリーラジカル形成開始剤 0.01 ~ 10 pbw を加え、若しくはこれに相当する開始剤混合物を加え、30 ~ 120 の反応温度で 5 ~ 120 分間にわたりグラフト重合させ、続いて、

第2工程では、反応押出機内へ、第1固相工程で得られた変性エチレンポリマー 100 pbw を、エチレンホモポリマー類若しくは、85 ~ 98 重量のエチレン/2 から 15 重量%の C_{3-12} オレフィン単位の組成を有するエチレンコポリマー類、又は LLDPE 及び HDPE からなる化合物若しくは反応器ブレンドから選択される、 < 20 g/10 分の MFR ($190 / 2.16$ kg 荷重) を有する未変性エチレンポリマー若しくはポリマーブレンド 150 ~ 4,000 pbw、並びに 10 ~ 100 重量%のプロピレン及び 0 ~ 90 重量%の重合エチレン及び/又は C_{4-12} - オレフィン及び/又はジエン単位、又は、10 ~ 80 重量%の重合ビニルアセテート若しくは(メタ)アクリル酸エステル単位の組成を有するエチレンコポリマーをベースとするオレフィン系エラストマー類 0 ~ 4,000 pbw と共に、重量測定式注入装置によって連続的に注入し、結果として反応器の末端で 0.5 ~ 1 重量%のカルボキシル化度を有するグラフト変性オレフィンポリマーブレンドが連続的に排出されるように 160 ~ 260 の温度で反応させる方法である。

10

【0012】

本発明によるカルボキシル化プロセスにおいて、第1工程では、20 g/10 分の MFR (190 、 2.16 kg 荷重) を有するより易流動性のエチレンポリマー類、すなわち特に高密度の直鎖状ポリエチレン類 (HDPE - NM_w) 若しくは低密度の分枝状ポリエチレン類 (LDPE - NM_w)、又は2から最大20重量%の C_{3-12} オレフィン単位を有する直鎖状エチレンコポリマー類 (LLDPE - NM_w 、EOP - NM_w) から選択される低分子量 M_w (NM_w) のエチレンポリマー類が選択されるが、その後の溶融グラフト工程においては、第1固相工程で変性されたエチレンポリマーと共に、 < 20 g/10 分の MFR ($190 / 2.16$ kg 荷重) を有する未変性の低流動性エチレンホモポリマー及び/又はコポリマー、すなわち HDPE - HM_w 、LDPE - HM_w 、LLDPE - HM_w 又はさらに HDPE / LLDPE - ブレンド - HM_w に対応する高分子量 M_w (HM_w) を有するエチレンポリマーが使用される。

20

【0013】

さらに通常は、5 ~ 50 重量%のエチレン及び/又は、 C_{4-8} - オレフィン及び/又はジエン単位、好ましくは 10 ~ 25 重量%のエチレン単位 (PER) を有するエラストマープロピレン類 (ELPP) 若しくはランダムプロピレンコポリマー類、又は 20 重量%の、 C_{3-12} - オレフィン単位 (EOR)、好ましくはプロピレン、ブテン、ヘキセン若しくはメチル - ペンテン若しくはオクテン単位、特に好ましくは 25 ~ 50 重量%のプロピレン (EPR*)、1 - ブテン (EBR*) 若しくは 1 - オクテン単位 (EOR*) を有するエチレンコポリマー類、又はエチレン/ビニルアセテート (EVA) 若しくはエチレン/(メタ)アクリル酸エステルコポリマー (E(M)AE) から選択されるオレフィン系エラストマー、好ましくは 15 重量%の重合ブチルアクリレート単位 (EBA) を有するエチレンコポリマーが使用される。

30

40

【0014】

接着剤のような一部の用途において、特に > 3 N/mm の接着強度が必要とされない場合は、オレフィン系エラストマー類の添加は省略することができる (0 pbw エラストマーをベースとする特殊実施形態)。

【0015】

高圧及び高温下で、ラジカル開始剤を使用して製造された $0.910 \sim 0.940$ g/cm³ (LDPE) の公知の低密度の分枝状ポリエチレン類とは対照的に、 $0.940 \sim 0.965$ g/cm³ (HDPE) の高密度の直鎖状ポリエチレン類、及び < 0.940 g/cm³ (LLDPE) の低密度の、直鎖状エチレン/ < 15 重量%の C_{3-12} - オレフィンコポリマーは、一般には Ziegler 若しくは Ziegler - Natta、

50

又は P h i l l i p s タイプの触媒を用いる配位触媒作用の公知の技術を用いて製造される。

【 0 0 1 6 】

他方では、本発明によって使用できる、 1 5 重量 % の高い C_{3-12} - オレフィン成分を有するエチレンコポリマー類、及び主としてプロピレン単位、例えば特に、 P E R 並びにエラストマー性ポリプロピレン類 (E L P P) から構成されるオレフィンエラストマー類は、公知のように、特殊メタロセン触媒系を用いて製造される。

【 0 0 1 7 】

特に、溶融グラフト工程のための、化合物若しくはさらにまた反応器ブレンドの形態にある少なくとも 2 種の異なるエチレン (コ) ポリマー類からなるブレンドの使用は、本発明による方法の適切な実施形態であり、その実施形態によると、第 2 工程では、 < 2 0 g / 1 0 分の M F R (1 9 0 , 2 . 1 6 k g) を有する、 1 0 ~ 9 0 重量 % の L D P E 若しくは L L D P E 及び 9 0 ~ 1 0 重量 % の H D P E 、好ましくは 2 0 ~ 8 0 重量 % の L L D P E 及び 8 0 ~ 2 0 重量 % の H D P E のブレンドが反応器内、好ましくは二軸型混練反応器 (D S K) 内で使用される。

【 0 0 1 8 】

カルボキシルモノマー、好ましくはマレイン酸無水物 (M S A) 及び / 又はアクリル酸 (A S) をビニル芳香族化合物類の群からのモノマー、好ましくはスチレン、及び / 又は、アクリル酸若しくはメタクリル酸の C_{1-12} - アルキルエステル類、好ましくはメチルメタクリレート (M M A) 、又はメチルアクリレート (M A) 若しくはエチルアクリレート (E A) 若しくはブチルアクリレート (B A) と混合して使用することもでき、 9 9 ~ 2 0 重量 % のカルボキシル及び 1 ~ 8 0 重量 % のモノマー、好ましくは 9 0 ~ 5 0 重量 % の M S A 及び / 又は A S 及び 1 0 ~ 5 0 重量 % のスチレンの組成に相当する量で、固相工程において使用できる。

【 0 0 1 9 】

ラジカル開始 2 工程グラフト化は、十分に高度のカルボキシル化並びに一様なグラフト化を達成するために、有益にはラジカル形成剤、又は好ましくは少なくとも 2 種の異なるラジカル形成剤の混合物を用いて、 5 0 ~ 2 0 0 の 1 時間半減期温度 ($T_{HW/1h}$) 、若しくは 1 分後に 8 5 ~ 2 5 0 (0 . 1 M モノクロロベンゼン溶液中で測定) の 1 分間半減期温度 ($T_{HW/1min}$) を有する有機過酸化物を全エチレンポリマーグラフト素地量に対して 0 . 0 0 1 ~ 5 重量 % 、好ましくは 0 . 0 2 ~ 2 重量 % の濃度で使用して実施される。

【 0 0 2 0 】

使用可能なラジカル形成剤の選択できる例は、 5 5 ~ 6 6 の 1 時間半減期温度 ($T_{HW/1h}$) を有するジアルキルペルオキシド - ジカーボネート類、好ましくは 6 5 の $T_{HW/1h}$ を有するジブチルペルオキシド - ジカーボネート (D B P O C) 及びジセチルペルオキシド - ジカーボネート (D C P O C) 、 8 0 の $T_{HW/1h}$ を有するジラウリルペルオキシド (D L P O) 、 9 1 の $T_{HW/1h}$ を有するジベンゾイルペルオキシド (D B P O) 、 9 1 の $T_{HW/1h}$ を有する t e r t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (T B P E H) 、 9 8 の $T_{HW/1h}$ を有する t e r t - ブチルペルオキシイソブチレート (T B P I B) 、 1 1 3 の $T_{HW/1h}$ を有する 1 , 1 - ジ - (t e r t - ブチルペルオキシ) - シクロヘキサン (D T B P C) 、 1 2 2 の $T_{HW/1h}$ を有する t e r t - ブチルペルベンゾエート (T B P B) 、 1 3 2 の $T_{HW/1h}$ を有するジクミルペルオキシド (D C P) 、 1 3 4 の $T_{HW/1h}$ を有する 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ - (t e r t - ブチルペルオキシ) - 3 - ヘキシン (D H B P) 、 1 4 1 の $T_{HW/1h}$ を有する 2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (ブチルペルオキシ) - (3) ヘキシン (D Y B P) 、 1 4 1 の $T_{HW/1h}$ を有するジ - t e r t - ブチルペルオキシド (T B P) 、 1 6 6 の $T_{HW/1h}$ を有するクミン - ヒドロペルオキシド (C H P) 及び 1 8 5 の $T_{HW/1h}$ を有する t e r t - ブチル - ヒドロペルオキシド (T B H P) である。

【0021】

カルボキシル化エチレンポリマー類若しくはエチレンコポリマーブレンド類を製造するための方法の好ましい実施形態は、第1工程では、特にエチレンホモポリマー(HDPE-NM_w、LDPE-NM_w)及び/又は90~98重量%のエチレン/2から10重量%のC₃-8-オレフィン単位の組成を有する直鎖状エチレンコポリマー(LLDPE*-NM_w)から選択される、20~1,000g/10分のMFR(190/2.16kg)を有する粒子状エチレンポリマー100pbwへ、0.2~12pbwのMSAが単独で、又は0.02~6pbwのスチレンとのモノマー混合物として、50~120及び120~180の異なる1時間半減期温度(T_{HW/1h})を有する少なくとも2種のラジカル形成開始剤からなる混合物0.05~5pbwを加えて、50~100の反応温度で、8~80分間の反応時間にわたってグラフト重合され、続いて、

10

第2工程では、第1固相工程において得られた変性エチレン(コ)ポリマー、特にエチレンホモポリマー類(HDPE-HM_w、LDPE-HM_w)若しくは>90~98重量%のエチレン/2から10重量%のC₃-8-オレフィン単位の組成を有するエチレンコポリマー(LLDPE*-HM_w)若しくはHDPE/LLDPEブレンド-HM_wから選択される、0.1~20g/10分のMFR(190、2.16kg)を有する180~3,600pbwの未変性エチレンポリマー若しくはポリマーブレンド100pbw、並びに50~75重量%のエチレン及び25~50重量%のC₃-8-オレフィン単位(EOR)、又は70~100重量%のプロピレン及び0~30重量%のエチレン単位からなる、少なくとも1種の公知の安定剤及び/又は酸化防止剤を含有するエラストマー(ELPP、PER)の混合物100~3,000pbwが反応させられ、連続的に押出機の中へ170~250の素地温度で注入され、0.1~0.6重量%のカルボキシル化度を有するグラフト変性オレフィンポリマーブレンドが押出機ノズルから連続的に排出されることからなる。

20

【0022】

この好ましい方法の変形実施形態に対応して、オレフィン系エラストマーと共に、別個の混合技術を用いてその中に分散させていた、全カルボキシル化エチレンポリマーブレンドのために必要な全量の安定剤/酸化防止剤が加えられる。

【0023】

使用できる安定剤及び/又は酸化防止剤は、オレフィンエラストマー100pbwに対して、0.01~5pbw、好ましくは0.1~2pbwの量にある、オレフィン系ポリマー及びエラストマーのために公知の物質、特に、立体障害フェノール系化合物をベースとする一次酸化防止剤である。さらにまた各場合において少なくとも1種の一次及び少なくとも1種の二次酸化防止剤の組み合わせ、例えば1種の立体障害フェノール系及び1種のホスファイト化合物系を使用することもまた可能である。

30

【0024】

好ましくは、0.05~1重量%、好ましくは0.1~0.6重量%のカルボキシル化度を有するグラフト変性エチレンポリマーブレンドは、様々な素地のための、好ましくは金属表面上の及び金属表面間の接着促進剤及び/又は接着剤として使用される。

【0025】

以下では、本発明による方法について、実施例によって詳細に説明するが、これらの実施例は本発明を限定するためのものではない。

40

【実施例】

【0026】

実施例1

第1工程(固相グラフト化工程)

温度調節することができ、連続的に調節可能な攪拌器を装備したReimelt-Henschel社製の流体混合反応器内に、0.920g/cm³の密度、47g/10分のMFR(190、2.16kg)及び0.21mmの平均粒子径d_Tを有する96.6pbwのLLDPE粉末(LLDPE-1)を0.16pbwのジセチルペルオキシ-

50

ジカーボネート (DCPOC)、0.47 pbw の 2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)-ヘキサン (DHBP) 及び 2.69 pbw の MSA と共に、20 の反応器内部温度で予備配置する。次に、N₂ 雰囲気下、400 / 分の攪拌速度で、1.2 / 分の加熱速度で同時に温度を上昇させながら反応混合物を分散させ、70 の最終反応温度 T_{R1} に達したら、その温度で 60 分間の時間 t_{R1} にわたり維持する。

【0027】

固相反応は、反応生成物を 20 の冷却ミキサー内へ排出することによって終了し、後に反応生成物は第 2 溶融グラフト工程のためにそこから取り出す (実施例 13)。

【0028】

10

実施例 2 ~ 12

実施例 1 に記載したプロセス管理によると、他のグラフト変性エチレン (コ) ポリマー類は、固相内で以下のエチレンポリマーグラフト素地粉末：

LLDPE - 1 : 密度 0.920 g / cm³、MFR (190、2.16 kg) = 47 g / 10 分

LLDPE - 2 : 密度 0.915 g / cm³、MFR (190、2.16 kg) = 25 g / 10 分

HDPE - 1 : 密度 0.958 g / cm³、MFR (190、2.16 kg) = 38 g / 10 分

16 重量 % の C₈ 成分を有するエチレン / オクテンコポリマー (EOP^{*}) : 密度 0.913 g / cm³、MFR (190、2.16 kg) = 30 g / 10 分

20

を用いて、MSA 若しくは AS、又は MSA / スチレン (S) 若しくは AS / S 混合物、並びに 2 つの過酸化剤開始剤の組み合わせを加えることによって製造される。

【0029】

使用した開始剤は、DHBP、DCPOC 及び DLPD であった。

【0030】

実施例 1 において使用した装填速度及び加熱速度を維持しながら変更された重要なパラメータは、反応終点温度 T_{R1} 及び T_{R1} に関連する反応時間 t_{R1}、並びに表 1 に列挙した実施例に対応するモノマー / 開始剤比であった。

【表 1】

表 1

実施例 番号	オレフィン ポリマー [重量%]	開始剤 [重量%]	カルボキ シルモノ マー [重量%]	コモノマ ー [重量%]	t_{R1} [分]	T_{R1} [°C]
1	96.6 LLDPE-1	0.16 DCPOC 0.47 DHBP	2.69 MSA	—	60	70
2	96.64 LLDPE-2	0.20 DLPO 0.47 DHBP	2.69 MSA	—	60	85
3	96.7 LLDPE-2	0.12 DCPOC 0.47 DHBP	2.69 MSA	—	55	70
4	96.68 HDPE-1	0.16 DLPO 0.47 DHBP	2.69 MSA	—	55	85
5	95.3 HDPE-1	0.12 DCPOC 0.47 DHBP	2.69 MSA	1.35 S	60	68
6	95.3 LLDPE-1	0.17 DLPO 0.47 DHBP	2.69 MSA	1.35 S	50	90
7	88.5 LLDPE-2	0.22 DLPO 1.65 DHBP	9.6 MSA	—	65	85
8	88.55 HDPE-1	0.20 DCPOC 1.65 DHBP	9.6 MSA	—	60	70
9	92.1 LLDPE-1	0.18 DCPOC 0.82 DHBP	5.4 AS	1.5 S	50	75
10	93.5 LLDPE-1	0.18 DCPOC 0.92 DHBP	5.4 MSA	—	60	70
11	96.64 EOP*	0.20 DLPO 0.47 DHBP	2.69 MSA	—	60	85
12	94.4 EOP*	0.15 DCPOC 0.65 DHBP	3.6 AS	1.2 S	60	70

【0031】

表 1 は、第 1 工程のために重要なプロセスパラメータを含む。

- ・ 実施例番号（第 1 列）
- ・ 使用したエチレンポリマー（グラフト素地）（重量％）（第 2 列）
- ・ 使用した開始剤のタイプ及び濃度（重量％）（第 3 列）
- ・ MSA 又は AS は、濃度を示している（重量％）（第 4 列）
- ・ スチレン（S）は、濃度を示している（重量％）（第 5 列）
- ・ 反応時間（ t_{R1} ）（分）（第 6 列）
- ・ 反応終点温度（ T_{R1} ）（ ）（第 7 列）

【0032】

実施例 13～27

第 2 工程（溶融グラフト工程）

第 1 工程において得られた実施例 1 に記載の固相生成物粉末は、1.16 pbw/時（MT/時）の注入速度で定量はかりを用いて、水中増粒子機（UWG）を装備した Werner & Pfleiderer 社製の二軸型混練押出機 ZSK 25 型内へ注入する（L = 42 D；温度範囲：175～250；スクリー回転数：300 rpm）。同時に、別のはかりを通して、0.88 重量％の Irganox 1330（Ciba 社製）が事前

に加えられていた、 $5.84 \text{ MT/時のLLDPE-3}$ 顆粒子 (密度 0.917 g/cm^3 ; $\text{MFR}(190/2.16) = 2.3 \text{ g/10分}$) 及び $3.0 \text{ MT/時の粒子状プロピレン/エチレン}(20 \text{ 重量\%})$ エラストマーを容積メルトフローレート $\text{MVR}(190/2.16) = 1.2 \text{ cm}^3/10分$ (PER^*) で注入する。

【0033】

反応押出は、固相グラフト生成物 LLDPE-3 顆粒子と PER^* との間の上述した質量比に一致して、 10 MT/時の平均スループット で発生する。

【0034】

押出機ノズルから 207 の温度 T_M で排出された生成ストランドは、 UWG によって加工される。顆粒子を乾燥させた後に、以下の特性値が決定される (実施例 13) :

$\text{MFR}(190/5 \text{ kg}) = 2.7 \text{ g/10分}$ 、及び

マレエート化度 $\text{CS}_{ex} = 0.25 \text{ 重量\%}$

【0035】

第1工程においてグラフト変性されたエチレンポリマー類の他に、第2グラフト工程では以下のエチレンポリマーグラフト素地 :

LLDPE-3 : 密度 0.917 g/cm^3 及び $\text{MFR}(190/2.16) = 2.3 \text{ g/10分}$

LLDPE-4 : 密度 0.922 g/cm^3 及び $\text{MFR}(190/2.16) = 4.9 \text{ g/10分}$

HDPE-2 : 密度 0.962 g/cm^3 及び $\text{MFR}(190/2.16) = 0.5 \text{ g/10分}$

- PE ブレンド (40 重量\% の LLDPE 及び 60 重量\% の HDPE の反応器ブレンド組成物)、 $\text{MFR}(190/2.16) = 0.8 \text{ g/10分}$

並びに以下のオレフィンエラストマー類 (各場合に 0.88 重量\% の Irganox 1330 を含有する) :

- PER^* 、密度 0.855 g/cm^3 及び $\text{MVR}(190/2.16) = 1.2 \text{ g/10分}$

- $\text{EOR}^* - 1$ 、密度 0.868 g/cm^3 及び $\text{MFR}(190/2.16) = 0.5 \text{ g/10分}$

- $\text{EOR}^* - 2$ 、密度 0.870 g/cm^3 及び $\text{MFR}(190/2.16) = 5 \text{ g/10分}$

を使用した。

10

20

30

【表 2】

表 2

実施例	押出機の運転モード				特性値		
番号	固相生成物－ 表 1 [MT/h]	PE-HM _w [MT/h]	オレフィン エラストマ ー [MT/h]	T _M [°C]	MFR (190/5) [g/10']	CS _{ex} [重 量%]	剥離 強度 [N/mm]
13	1.16 実施例 1	5.84 LLDPE-3	3.0 PER*	207	2.7	0.25	7.2
比較例 13A	－	6.94 LLDPE-3 + 0.05 MSA + 0.01 DHBP	3.0 PER*	207	0.2	0.20	3.1
14	1.16 実施例 2	5.84 LLDPE-4	3.0 EOR*-1	215	5.5	0.26	7.0
15	1.4 実施例 3	7.0 HDPE-2	3.6 EOR*-2	215	2.6	0.27	6.8
比較例 15A	－	8.33 HDPE-2 + 0.06 MSA + 0.01 DHBP	3.6 EOR*-2	216	測定不能 (流動しない)	0.22	3.0
16	1.16 実施例 4	5.84 PE-ブレンド	3.0 PER*	219	4.7	0.24	7.8
17	2.5 実施例 4	7.5 LLDPE-4	3.0 EOR*-2	212	4.1	0.27	6.4
18	2.5 実施例 4	4.5 PE-ブレンド	3.0 PER*	210	6.7	0.23	7.9
比較例 18A	－	6.94 PE-ブレンド +0.05 MSA +0.012 DHBP	3.0 PER*	212	測定不能 (流動しない)	0.18	4.1
19	1.16 実施例 5	5.84 HDPE-2	3.0 PER*	224	1.0	0.27	6.2
20	1.4 実施例 6	7.0 LLDPE-4	3.6 PER*	212	5.6	0.23	6.0
21	0.3 実施例 7	6.7 LLDPE-3	3.0 EOR*-1	210	2.5	0.21	4.6
22	0.36 実施例 8	8.04 PE-ブレンド	3.6 EOR*-1	212	1.6	0.23	4.8
比較例 22A	－	6.94 PE-ブレンド +0.05 MSA + 0.01 DHBP	3.0 EOR*-1	212	測定不能 (流動しない)	0.17	3.1
23	0.8 実施例 8	6.7 PE-ブレンド	2.5 EOR*-2	220	2.1	0.61	6.1
24	1.74 実施例 9	8.76 HDPE-2	4.5 PER*	210	1.5	0.37	3.5
25	1.16 実施例 10	5.84 LLDPE-4	3.0 EOR*-1	209	2.8	0.49	6.2
26	2.5 実施例 11	7.5 LLDPE-3	3.0 EOR*-2	207	2.2	0.23	5.4
27	1.16 実施例 12	5.84 PE-ブレンド	3.0 PER*	210	3.6	0.33	3.8

【 0 0 3 6 】

表 2 の説明

第 1 列：実施例の番号

第 2 列：使用した固相グラフト生成物の濃度（p b w / 時（M T / 時））、対応する表 1 の実施例番号とともに示している

第 3 列：使用した L L D P E - H M_w、H D P E - H M_w 若しくは L L D P E / H D P E ブレンド H M_w（P E - H M_w）のタイプ及び濃度（M T / 時）

第 4 列：使用したオレフィンエラストマーのタイプ及び濃度（M T / 時）

第 5 列：Z S K ノズルで測定した平均質量温度（T_M）（ ）

第 6 列：メルトフローレート M F R（190、5 k g）（g / 10 分）

第 7 列：グラフト化カルボン酸含量（C S_{e x}）（重量 %）

第 8 列：接着若しくは剥離強度（N / m m）

【 0 0 3 7 】

グラフト化M S A若しくはA S含量C S_e、すなわちグラフト化度（カルボキシル化度、又はM S Aグラフト化においてはマレエート化度とも呼ばれる）を、以下のように、カルボン酸の成分（M S A若しくはM A）によって中和されないK O Hの逆滴定によって決定する：

沸騰メタノール中で得られた残留物を80で6時間にわたり処理した後、100mLの水飽和キシレン及び20mLの0.1Mメタノール性K O Hの混合液とともに2gのグラフト生成物サンプルに数滴の1%メタノール性フェノールフタレイン溶液を添加し、0.1M H C lで滴定する。

【0038】

メルトフローレートM F R（190 / 5kg荷重）は、I S O 1133に従って決定した。

【0039】

上記の表2は、上述した成分から得られたカルボキシル化エチレン（コ）ポリマー系について得られた熔融グラフトパラメータ、M F R及びC S_e値を列挙している。

【0040】

さらに、表2は、本発明によるカルボキシル化エチレンコポリマーブレンドを評価するための重要な特性としての接着強度（変性剥離強度）についての特性値を列挙している。

【0041】

比較のために、表2では、固相内でグラフト化されたエチレン（コ）ポリマー類の1つを事前配置せずに、熔融物内でのみグラフトカルボキシル化された4つのエチレン（コ）ポリマー（比較例13A、比較例15A、比較例18A及び比較例22A）が記載され、これらの場合は本発明による実施例とは対照的に、第1工程において製造されたグラフト生成物の代わりに、各場合に使用されるP E - H M_wの一部に混合されたM S A及び開始剤D H B Pが注入される。従って、比較例13Aによると、第1はかりを通して1.10MT/時のL L D P E - 3、0.05MT/時のM S A及び0.01MT/時のD H B Pの混合物が注入され、第2はかりを通して5.84MT/時の純粋L L D P E - 3が注入される。他の3つの比較例についてもこの方法が適切に繰り返された。

【0042】

使用した接着強度の特性値は、Z w i c k G m B H社製の材料試験機T C - F R 010TH.A5Vにおいて、100mm/分の引張速度でクランプで挟み付けたアルミニウムシート片/0.3mm接着促進剤シート/アルミニウムシート片複合材（A l / H V / A l）の試験片について決定した剥離強度である。

【0043】

乾燥させた後、U W Gによって得られた顆粒子を厚さ0.3mmのシートに押出成形し、長さ80mm及び幅40mmの片に切断し、同一寸法の2枚のアルミニウム片内に配置する。次にA l / H V / A l複合材を180のホットキャビネット内でアニーリングし、ホットキャビネット内に様々な長さの保管時間にわたって置いた後、追加の重量若しくは圧力を適用せずに測定する。

【0044】

8分間の保管時間後、3片の（13.3×80）mmに切断したA l / H V / A l片上で測定を実施する。表2に列挙した剥離強度は、試験した接着剤について4種のA l / H V / A l複合材（従って12の個別試験片）から各場合について得られた平均値である。

【0045】

グラフト生成物の特性値及び純粋熔融カルボキシル化生成物（比較例13A、15A、18A及び22A）の特性値間の比較が示すように、本発明によって製造されたカルボキシル化エチレンポリマーブレンドは、高い接着強度（剥離強度）と共に、使用に十分に適した1~7g/10分のM F R（190 / 5kg）値に相当する熔融粘度を特徴とする。

【0046】

さらに、これらの新規な接着促進剤の高い剥離強度が長時間のアニーリング後であって

10

20

30

40

50

も変化しないままであることを指摘しておかなければならない。2工程の固相/溶融グラフトカルボキシル化に基づくこの結果は、予想できないものであった。

また、本願は、特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る。

(1) カルボキシル化エチレンポリマーブレンドを製造するための方法であって、

第1工程では、流体混合反応器内において、エチレンホモポリマー類(HDPE-NM_x、LDPE-NM_w)及び/又は80~98重量%のエチレン/2から20重量%のC₃₋₁₂オレフィン単位の組成を有する直鎖状エチレンコポリマー類(LLDPE-NM_w、EOP-NM_w)から選択される、20g/10分のMFR(メルトフローレート)(190/2.16kg荷重)を有する固体-液体粒子状エチレンポリマー100重量部(pbw)へ、0.05~15pbwの、-エチレン系不飽和モノ及び/又はジカルボン酸若しくはその無水物(カルボキシルモノマー)、又は少なくとも1種のカルボキシルモノマーを含有するモノマー混合物及び50~200の1時間半減期温度(T_{HW/1h})を有する0.01~10pbwのフリーラジカル形成開始剤を加え、又は相当する開始剤混合物を加え、30~120の反応温度で5~120分間にわたりグラフト重合させ、続いて、

第2工程では、反応押出機内へ第1固相工程で得られた変性エチレンポリマー100pbwを、エチレンホモポリマー類(HDPE-HM_w、LDPE-HM_w)若しくは組成物85~98重量%のエチレン/2~15重量%のC₃₋₁₂オレフィン単位のエチレンコポリマー類(LLDPE-HM_w)、又はLLDPE及びHDPEからなる化合物若しくは反応器ブレンド(HDPE/LLDPE-ブレンド-HM_w)から選択される、<20g/10分のMFR(190/2.16kg荷重)を有する未変性エチレンポリマー若しくはポリマーブレンド150~4,000pbw、並びに10~100重量%のプロピレン及び0~90重量%の重合エチレン及び/又はC₄₋₁₂-オレフィン及び/又はジエン単位、又は10~80重量%の重合ビニルアセテート(EVA)若しくは(メタ)アクリル酸エステル単位(E(M)AE)を有するエチレンコポリマーをベースとするオレフィン系エラストマー類0~4,000pbwと共に、重量測定式注入装置によって反応押出機内へ連続的に注入し、結果として反応器の終端で0.5~1重量%のカルボキシル化度を有するグラフト変性オレフィンポリマーブレンドが連続的に排出されるように160~260の温度で反応させることを特徴とする方法。

(2) カルボキシルモノマーとしてのマレイン酸無水物(MSA)及び/又はアクリル酸(AS)若しくはそれらの混合物を、ビニル芳香族化合物類、好ましくはスチレン、及び/又はアクリル酸若しくはメタクリル酸のC₁₋₁₂-アルキルエステル類、好ましくはメチルメタクリレート(MMA)、又はメチルアクリレート(MA)若しくはエチルアクリレート(EA)若しくはブチルアクリレート(BA)の群からのモノマーと共に、99~20重量%のカルボキシルモノマー/1~80重量%のモノマーの組成で、好ましくは90~50重量%のMSA及び/又はAS/10~50重量%のスチレンの組成で、固相工程において使用することを特徴とする、上記(1)に記載のカルボキシル化エチレンポリマーブレンドを製造するための方法。

(3) 第1工程では、エチレンホモポリマー(HDPE-NM_w、LDPE-NM_w)及び/又は90~98重量%のエチレン/2から10重量%のC₃₋₈-オレフィン単位の組成を有する直鎖状エチレンコポリマー(LLDPE*-NM_w)から選択される、20~1,000g/10分のMFR(190/2.16kg)を有する粒子状エチレンポリマー100pbwへ、MSA0.2~12pbwを単独で、又はスチレン0.02~6pbwとのモノマー混合物として、50~120及び120~180の異なる1時間半減期温度(T_{HW/1h})を有する少なくとも2種のラジカル形成開始剤からなる混合物0.05~5pbwとともに加えて、50~100の反応温度で、8~80分間の反応時間にわたってグラフト重合し、続いて

第2工程では、押出機内へ、第1固相工程において得られた変性エチレン(コ)ポリマー、特にエチレンホモポリマー類(HDPE-HM_w、LDPE-HM_w)又は組成物>

90～98重量%のエチレン/2から10重量%の C_{3-8} -オレフィン単位のエチレンコポリマー類($LLDPE^* - HM_w$)、若しくはHDPE/LLPDEブレンドから選択される、0.1～20g/10分のMFR(190、2.16kg)を有する180～3,600pbwの未変性エチレンポリマー若しくはポリマーブレンド100pbw、並びに50～75重量%のエチレン及び25～50重量%の C_{3-8} -オレフィン単位(EOR)、又は70～100重量%のプロピレン及び0～30重量%のエチレン単位からなる、少なくとも1種の公知の安定剤及び/又は酸化防止剤を含有する、エラストマー(ELPP、PER)の混合物100～3,000pbwを連続的に注入し、170～250の素地温度で反応させ、0.1～0.6重量%のカルボキシル化度を有するグラフト変性オレフィンポリマーブレンドが押出機ノズルから連続的に取り出すことを特徴とする、上記(1)および(2)に記載の方法。

10

(4)前記オレフィン系エラストマーは、別個の混合工程において加えられる一次酸化防止剤、好ましくは立体障害フェノール類の群からの化合物、又は各場合において少なくとも1種の一次酸化防止剤及び1つの二次酸化防止剤、好ましくは1つの立体障害フェノール化合物及び1つのホスファイト化合物の組み合わせを含む系をオレフィンエラストマー100pbwに対して0.01～5pbwの量で含有することを特徴とする、上記(3)に記載の方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 L 23/14 (2006.01) C 0 8 L 23/14
 C 0 8 L 23/26 (2006.01) C 0 8 L 23/26

(72)発明者 ベッサー, クラウス
 ドイツ連邦共和国 0 6 1 9 3 グーテンベルグ, セネウィツァー シュトラーセ 3シー
 (72)発明者 ゲレッケ, ヨヘン
 ドイツ連邦共和国 0 6 1 2 2 ハレノザーレ, ヒビスクスウェグ 8
 (72)発明者 ハウスラー, ラッツ
 ドイツ連邦共和国 0 6 1 0 8 ハレノザーレ, エミル - アブデルハルデン - シュトラーセ 3 1
 (72)発明者 ライトナー, ビアンカ
 ドイツ連邦共和国 0 6 2 5 8 シュコパウ, ハレシェ シュトラーセ 1 9
 (72)発明者 ラプテル, インノ
 ドイツ連邦共和国 0 6 1 2 0 ハレ, アム ソネンハング 4 5

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開昭50 - 077493 (JP, A)
 特開平03 - 239710 (JP, A)
 特開平04 - 248840 (JP, A)
 特開平06 - 212048 (JP, A)
 特開平08 - 281870 (JP, A)
 特開平09 - 235319 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 8 F 2 5 5 / 0 0
 C 0 8 F 8 / 0 0
 C 0 8 L 2 3 / 0 0
 C 0 8 L 5 1 / 0 0