

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290340

(P2005-290340A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷**C09J 123/28****B29C 65/40****B32B 15/08****B32B 27/32**// **C08F 8/22**

F I

C09J 123/28

B29C 65/40

B32B 15/08

B32B 27/32

C08F 8/22

103Z

E

テーマコード (参考)

4F100

4F211

4J040

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-136857 (P2004-136857)

(22) 出願日 平成16年4月3日(2004. 4. 3)

(71) 出願人 000222554

東洋化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 西岡 哲二

兵庫県高砂市曾根町 2900 番地 東洋化

成工業株式会社化成成品研究所内

(72) 発明者 柏原 健二

兵庫県高砂市曾根町 2900 番地 東洋化

成工業株式会社化成成品研究所内

(72) 発明者 松岡 英生

兵庫県高砂市曾根町 2900 番地 東洋化

成工業株式会社化成成品研究所内

Fターム(参考) 4F100 AB01B AB10B AK03A AK03B AK03C

AK07A AK64A AK66A AL03A AL06A

BA03 JL12A

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒートシール剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィンに対して、優れた低温ヒートシール性を有し、ヒートシール作業や加工における生産性の向上も可能となるヒートシール剤を提供する。

【解決手段】 メタロセン触媒を用いて製造されたポリオレフィンを塩素化して得た、塩素含有率が 10～40 重量%の塩素化ポリオレフィンを 10～50 重量%の固形分濃度に溶解させることにより得られる、樹脂組成物は低温ヒートシール性を有し、且つヒートシール強度も優れており、高速加工ができるため工業的に非常に有用である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタロセン触媒を用いて製造されたポリオレフィンが塩素含有率が 10～40 重量%になるように塩素化した塩素化ポリオレフィンを有機溶剤に溶解させて得られる、固形分濃度が 5～50 重量%からなるヒートシール剤。

【請求項 2】

ポリオレフィンがポリプロピレンであることを特徴とする請求項 1 記載のヒートシール剤。

【請求項 3】

ポリオレフィンがアイソタクチックポリプロピレンであることを特徴とする請求項 1 記載のヒートシール剤。 10

【請求項 4】

ポリオレフィンがプロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のヒートシール剤。

【請求項 5】

ポリオレフィンがプロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体であり、 α -オレフィンがエチレン、1-ブテンであることを特徴とする請求項 1 または 4 記載のヒートシール剤。

【請求項 6】

メタロセン触媒を用いて製造された請求項 1～5 のいずれかに記載のポリオレフィンが、分子量分布 (M_w/M_n) が 3 以下、示差走査型熱量計により測定した融点 (T_m) が 110～140℃ の範囲にあることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のヒートシール剤。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリオレフィンのフィルムどうしの接着やポリオレフィンのフィルムとアルミ箔等の金属箔との接着に用いられるヒートシール剤に関する。更に詳しくはポリプロピレンのシートやフィルムなどに対し、低温ヒートシール性を有し、且つヒートシール強度も優れたヒートシール剤に関する。 30

【背景技術】

【0002】

一般に、ポリオレフィン系樹脂は、比較的安価で優れた性能、例えば、耐薬品性、耐水性、耐熱性等を有し、自動車部品、電気部品、建築資材、食品包装用等の材料として広い分野で使用されている。しかし、このような特徴を有しながらポリオレフィン系樹脂は結晶性、且つ非極性であるが故に塗装や接着を施すことが困難である。

【0003】

このような難接着性なポリオレフィン系樹脂の塗装や接着には、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する低塩素化ポリオレフィンが従来よりバインダー樹脂として使用されている。例えば、20～40 重量%まで塩素化した塩素化アイソタクチックポリプロピレンがポリプロピレンフィルムの印刷インキ用バインダー樹脂として提案されている (特許文献 1 参照)。また、20～40 重量%まで塩素化した塩素化プロピレン-エチレン共重合体が、ポリオレフィンに対する印刷インキや接着剤用のバインダー樹脂として提案されている (特許文献 2、特許文献 3 参照)。 40

【0004】

さらに、カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物を含有する塩素含有率が 5～50 重量%の低塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体が、ポリオレフィン系成形品の塗装用プライマーやコーティング用のバインダー樹脂として提案されている (特許文献 4、特許文献 5 参照)。

【0005】

一般に、上記の塩素化ポリオレフィン類は、塩素含有率が高くなるほどポリオレフィンに対する付着性や耐溶剤性が悪くなる傾向にあるため、塩素含有率はできるだけ低く設定するのが望ましい。しかしながら、塩素含有率が低すぎると結晶化度が大きくなるため、ポリオレフィンに対する濡れ性および造膜性が悪くなり、接着現象が発現しなくなる。また、低塩素化ポリオレフィンの塩素含有率を、濡れ性および造膜性が悪くならない範囲に設定したとしても、塗工あるいは塗装の焼き付け条件が低温の場合、濡れ性および造膜性が十分でないため、本来の接着強度が発現しなくなる。例えば、ヒートシール温度が110℃および90℃の条件で実用強度が得られる旨の報告があるが（特許文献3参照）、90℃未満の条件における報告は見当たらない。

【0006】

10

また、現在、ホットスタンピングフォイル向けのヒートシール剤として、高コストの無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンが使用されている。

【特許文献1】 特公昭46-27489号公報

【特許文献2】 特公昭50-35445号公報

【特許文献3】 特公昭50-37688号公報

【特許文献4】 特公昭63-50381号公報

【特許文献5】 特公昭63-36624号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

20

従来のヒートシール剤では、低温ヒートシール性が得られず、シールに時間がかかる。そのため、加工速度も制限されてしまう。従って、本発明の目的は、効率よく生産でき、低温ヒートシール性を有し、且つヒートシール強度も優れたヒートシール剤を提供することにある。また、ホットスタンピングフォイル向けのヒートシール剤として、ヒートシール強度を維持しつつ、低コストのヒートシール剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、国際公開WO03/002659号公報において、メタロセン触媒を用いて製造されたポリオレフィンを塩素化して得られる塩素含有率が10～40重量%の塩素化ポリオレフィンを有機溶剤により10～50重量%の固形分濃度に溶解させることで得られるバインダー樹脂溶液が、良好な低温流動性及び作業性を示し、且つポリオレフィンに対して優れた付着性と耐溶剤性を有することを見出し、さらには低温ヒートシール性を有し、且つヒートシール強度も優れていることを見出した。

30

【0009】

また、ホットスタンピングフォイル向けのヒートシール剤として用いても、本発明のヒートシール剤は、無水マレイン酸変性工程がないため低コストであり、しかもヒートシール強度は同等である。

【0010】

40

即ち、本発明は、以下の示すヒートシール剤を提供するものである。

項1. メタロセン触媒を用いて製造されたポリオレフィンを塩素含有率が10～40重量%になるように塩素化した塩素化ポリオレフィンを有機溶剤に溶解させて得られる、固形分濃度が5～50重量%からなるヒートシール剤。

項2. ポリオレフィンがポリプロピレンであることを特徴とする項1記載のヒートシール剤。

項3. ポリオレフィンがアイソタクチックポリプロピレンであることを特徴とする項1記載のヒートシール剤。

項4. ポリオレフィンがプロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体であることを特徴とする項1記載のヒートシール剤。

項5. ポリオレフィンがプロピレン・ α -オレフィンアイソタクチックランダム共重合体

50

であり、 α -オレフィンがエチレン、1-ブテンであることを特徴とする項1または4記載のヒートシール剤。

項6. メタロセン触媒を用いて製造された項1~5のいずれかに記載のポリオレフィンが分子量分布 (M_w/M_n) が3以下、示差走査型熱量計により測定した融点 (T_m) が110~140℃の範囲にあることを特徴とする項1~5のいずれかに記載のヒートシール剤。

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明に使用の塩素化反応溶剤としては、ハロゲン化溶剤、例えばハロゲン化炭化水素、テトラクロロエチレンが使用されるが、特にクロロホルムが好適である。 10

【0013】

本発明のヒートシール剤を製造する場合、上記した塩素化ポリオレフィン類を乾固した後、溶剤に溶解しても良いが、塩素化反応溶媒を留去し、溶剤と置換しても良い。

【0014】

該バインダー樹脂溶液の固形分濃度は10~50重量%が好ましい。10重量%未満では、輸送コストが高くなる等の問題が生ずる。50重量%を超えると低温流動性が悪くなり、冬期の低温時における取り扱い作業に大きな制限が加わるため好ましくない。

【0015】

本発明に係るヒートシール剤に用いられる有機溶剤は、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤が最も好ましい。 20

【発明の効果】

【0016】

本発明のヒートシール剤は、低温ヒートシール性を有し、ヒートシールを短時間で行えるため、効率よく生産できて、且つヒートシール強度も実用に値するものであることから、ポリオレフィンフィルムどうしのヒートシール剤として最適である。また、ホットスタンピングフォイル向けのヒートシール剤として用いても、本発明のヒートシール剤は無水マレイン酸変性工程がないため低コストであり、しかもヒートシール強度は同等である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されない。 30

【実施例1】

【0018】

プロピレン・エチレンランダム共重合体の製造

充分に窒素置換した2リットル容量のオートクレーブに、ヘキサンを900ml仕込み、トリイソブチルアルミニウムを1ミリ重量加え、70℃に昇温した後、プロピレンとエチレンとを供給して全圧0.71MPaにし、メチルアルミノキサン0.30ミリ重量、 r a c - ジメチルシリレンービス { 1 - (2 - メチルー 4 - フェニルインデニル) } ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.001ミリ重量加え、プロピレンとエチレンを連続的に供給して全圧を0.71MPaに保ちながら30分間重合を行った。重合後、脱気して大量のメタノール中でプロピレン・エチレンランダム共重合体を回収し、110℃で12時間減圧乾燥した。このようにして、メルトフローレート (ASTM1238 / 230℃ / 2.16kg荷重) = 10g / 10分、エチレン含量4.0モル% (2.7重量%)、 M_w/M_n = 2.6で、 T_m = 131℃のプロピレン・エチレンランダム共重合体 (以下PE-1という) を得た。 40

【0019】

上記PE-1の280g及びクロロホルム2520gを、攪拌器を取り付けたオートクレーブ中に加え、窒素置換を約5分間行った後、110℃に加熱し樹脂を充分に溶解させた。次いでtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.4gを加え、塩素 50

ガスを吹き込み、塩素含有率が異なる4種類の反応液を抜き取った。反応溶媒であるクロロホルムを減圧下で留去し、次いでトルエンを加えて溶解させることで、固形分が6重量%であり、塩素含有率が15重量%、20重量%、25重量%、30重量%の塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

【0020】

(比較例1)

チタン系触媒を用いて製造されたポリプロピレン(以下PP-1)を実施例1の方法に準じ塩素化反応を行い、塩素含有率が15重量%、20重量%、25重量%、30重量%であり、固形分が6重量%の塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液を得た。

【0021】

(比較例2)

チタン系触媒を用いて製造された結晶性プロピレン-エチレン-ランダムコポリマー(エチレン含量=4.0モル%(2.7重量%))以下、PE-2)を実施例1の方法に準じ塩素化反応を行い、塩素含有率が15重量%、20重量%、25重量%、30重量%であり、固形分が6重量%の塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

【0022】

(比較例3)

チタン系触媒を用いて製造された結晶性プロピレン-エチレン-ブテン-ランダムコポリマー(エチレン含量=3.4モル%(2.3重量%))、ブテン含量=2.7モル%(3.6重量%)以下PEB-1)を実施例1の方法に準じ塩素化反応を行い、塩素含有率が15重量%、20重量%、25重量%、30重量%であり、固形分が6重量%の塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

【0023】

(比較例4)

PP-1を280g、無水マレイン酸16.8g、ジ-tert-ブチルパーオキシド5.6g及びトルエン420gを、攪拌器を取り付けたオートクレーブ中に加え、窒素置換を約5分行った後、加熱攪拌しながら140℃で5時間反応を行った。反応終了後、反応液を大量のメチルエチルケトン中に投入し樹脂を析出させた。この樹脂を更にメチルエチルケトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した。減圧乾燥後、得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレンを実施例1の方法に準じ塩素化反応を行い、塩素含有率が20重量%であり、固形分が6重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリプロピレンのトルエン溶液を得た。

【0024】

(比較例5)

PE-2を比較例4の方法に準じ反応を行い、塩素含有率が20重量%であり、固形分が6重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

【0025】

(比較例6)

PEB-1を比較例4の方法に準じ反応を行い、塩素含有率が20重量%であり、固形分が6重量%の無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンのトルエン溶液を得た。

【0026】

接着強度測定1:

実施例1、比較例1から比較例3で得た塩素化ポリオレフィン溶液を東洋紡績(株)製二軸延伸ポリプロピレンフィルム(東洋紡パイレンフィルム)P2761(厚み60μm)の未処理面に、乾燥後の厚みで3μmになるように塗布し、25℃で24時間風乾燥した。

得られたコートフィルムのコート面どうしを合わせて、60℃、80℃、100℃および120℃で0.1MPaの加圧下で1秒間熱圧着した。圧着したフィルムを10mm幅にカットし、ヒートシール強度を測定温度20℃、引っ張り速度50mm/minで、T型剥離により測定した。結果を表1に示す。測定値は5サンプルの平均をとった。結果を

10

20

30

40

50

表 1 に示した。

【0027】

【表 1】

各塩素化ポリオレフィンのヒートシール強度測定結果

(ポリプロピレンフィルム／ポリプロピレンフィルム)

	塩素含量 (wt%)	ヒートシール強度			
		60℃	80℃	100℃	120℃
実施例 1	15	70	136	152	165
	20	86	127	140	151
	25	138	138	140	144
	30	48	49	52	55
比較例 1	15	×	×	65	74
	20	×	37	70	76
	25	×	43	81	86
	30	×	51	60	63
比較例 2	15	×	×	126	138
	20	×	47	137	150
	25	×	87	125	133
	30	26	45	65	70
比較例 3	15	×	37	128	155
	20	×	52	137	147
	25	17	76	125	133

判定：現状の使用状況より、60gf/cm以上を良好と判断した。

また、全く接着していないものを表 1 中では×と表記した。

【0028】

表 1 の結果より、実施例 1 から得られたサンプルは明らかに低温ヒートシール性を有し、ヒートシール強度も優れていることが判る。

【0029】

接着強度測定 2：

実施例 1、比較例 4 から 6 で得た塩素化ポリオレフィン溶液、無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィン溶液を東洋紡績（株）製二軸延伸ポリプロピレンフィルム（東洋紡パイレンフィルム）P2761（厚み 60 μm）の未処理面および東洋アルミホイルプロダクツ（株）製アルミ箔（クッキングホイル、厚み 12 μm）に、乾燥後の厚みで 3 μm になるように塗布し、25℃で 24 時間風乾燥した。

得られたコートフィルムおよびコートアルミ箔のコート面どうしを合わせて、60℃、80℃、100℃および 120℃で 0.1MPa の加圧下で 1 秒間熱圧着した。圧着したフィルムを 10mm 幅にカットし、ヒートシール強度を測定温度 20℃、引っ張り速度 50mm/min で、T 型剥離により測定した。結果を表 2 に示す。測定値は 5 サンプルの平均をとった。

【0030】

【表 2】

各塩素化ポリオレフィンのヒートシール強度測定結果

(ポリプロピレンフィルム／アルミ箔)

	塩素含量 (wt%)	ヒートシール強度			
		60℃	80℃	100℃	120℃
実施例 1	20	210	218	220	223
	25	125	130	135	150
比較例 4	20	×	85	106	110
比較例 5	20	158	199	213	222
比較例 6	20	141	185	233	250

判定：現状の使用状況より、100 g f / c m 以上を良好と判断した。

また、全く接着していないものを表 2 中では×と表記した。

【0031】

表 2 の結果より、実施例 1 から得られたサンプルは明らかに低温ヒートシール性を有し、ヒートシール強度も高コストな無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンと同等であることがわかる。

フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

B 2 9 K 23:00

F I

B 2 9 K 23:00

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4F211 AA03 AA04H AA11H AA12H AD03 TA01 TH02 TH06 TN48
4J040 DA10 DA13 DA181 HB03 HB04 KA23 LA01 LA02 MA10
4J100 AA02Q AA03P CA01 CA03 CA04 CA11 CA31 DA04 DA24 FA10
HA21 HB04 JA58