

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0609141-5 A2**



(22) Data de Depósito: 13/03/2006
(43) Data da Publicação: 17/02/2010
(RPI 2041)

(51) *Int.Cl.:*
C09J 151/06 (2010.01)
B32B 27/00 (2010.01)
C09J 123/00 (2010.01)
C09J 157/02 (2010.01)

(54) Título: **ADESIVO E LAMINADO USANDO O MESMO**

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2005 JP 2005-076399

(73) Titular(es): MITSUI CHEMICALS, INC.

(72) Inventor(es): Syuichi Murakami

(74) Procurador(es): Orlando de Souza

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006304936 de 13/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/098290 de 21/09/2006

(57) Resumo: ADESIVO E LAMINADO USANDO O MESMO. É provido um adesivo à base de poliolefina de alta densidade, modificada com carbodiimida com diminuição mínima da capacidade de adesão mesmo em um ambiente de alta temperatura, e um laminado tendo excelente capacidade de adesão entre camadas, em temperaturas elevadas, preparado mediante uso do adesivo. É provido um adesivo obtido mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada (C), tendo uma razão de uma intensidade de pico em 2.130 cm^{-1} a 2.140 cm^{-1} para uma intensidade de pico em 1.470 cm^{-1} de 50% ou menos (mas não incluindo 0%).

ADESIVO E LAMINADO USANDO O MESMO

Campo Técnico

A presente invenção se refere a um adesivo inovador e a um laminado utilizando o mesmo.

5 Concretamente, a presente invenção se refere a um adesivo (D) que é obtido mediante reação de uma poliolefina de alta densidade (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada
10 (C), e sua aplicação a um laminado com uma resina polar (F) e/ou poliolefina (G).

Técnica Antecedente

Já se sabe que uma composição de copolímeros aleatórios de etileno e α -olefina modificada mediante
15 enxerto de um ácido carboxílico insaturado ou seus derivados foi usada como uma composição de adesivo para tal resina polar como tereftalato de polietileno semelhante a poliéster ou policarbonato que tem adesão insuficiente à poliolefina (consultar os Documentos de Patente 1 e 2).
20 Embora esse tipo de composição de resina modificada à base de etileno tenha excelente propriedade de adesão em uma temperatura ambiente, ela tem um problema de desprendimento em elevadas temperaturas devido à diminuição substancial do poder de adesão sob tal condição em que um laminado com
25 tereftalato de polietileno é usado em uma água quente em alta temperatura.

Para melhorar o poder de adesão em altas temperaturas, uma composição de resina adesiva compreendendo composições de resina de poliolefina modificada já é conhecida
30 (consultar Documento de Patente 3). Contudo, ela não é

satisfatória como um adesivo resistente ao calor de alta temperatura devido à reatividade insuficiente do grupo funcional usado para a modificação.

[Documento de Patente 1] Publicação de Patente
5 Japonesa Aberta ao Público Nº S61-270.155

[Documento de Patente 2] Publicação de Patente
Japonesa Aberta ao Público Nº S62-158.043

[Documento de Patente 3] Publicação de Patente
Japonesa Aberta ao Público Nº 2002-273.838

10 Revelação da Invenção

Problemas a serem Resolvidos pela Invenção

Um objetivo da presente invenção é o de prover um adesivo à base de poliolefina de alta densidade, modificado com carbodiimida com diminuição mínima do poder de adesão
15 mesmo em um ambiente de alta temperatura, e um laminado tendo excelente poder de adesão entre camadas em elevadas temperaturas preparado a partir do adesivo.

Meios para Resolver os Problemas

Os inventores da presente invenção realizaram estudos
20 intensos e descobriram que um adesivo (D), tendo uma fração de carbodiimida e uma fração de poliolefina, na mesma estrutura principal, pode ser eficientemente produzido mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B)
25 contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada (C) sob uma condição específica de modo que se torna possível melhorar o poder de adesão e adicionalmente, suprimir efetivamente a diminuição do poder de adesão do adesivo (D) em altas temperaturas no caso em
30 que a poliolefina (A) é uma resina de alta densidade.

Isto é, a presente invenção se refere a um adesivo obtido por intermédio da reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimina e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada (C), e tendo uma razão de intensidade de pico em 2.130 cm^{-1} a 2.140 cm^{-1} para intensidade de pico em 1.470 cm^{-1} , em 50%, ou menos (não incluindo 0%); determinada mediante espectroscopia de absorção infravermelha. É preferido ajustar a temperatura de reação na faixa de 230°C a 280°C para a reação da poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e o composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença da poliolefina não modificada (C).

Também é preferido que no adesivo uma matéria prima da poliolefina (A) tendo um grupo reativo com o grupo carbodiimida, seja uma poliolefina tendo uma densidade na faixa de $0,925\text{ g/cm}^3$ a $0,980\text{ g/cm}^3$.

É preferido que a poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, seja um polímero que satisfaça a seguinte equação (1):

$$0,3 < \text{Mn}/(100*f/\text{M}) < 3.0 \quad (1)$$

(em que f denota um peso da fórmula (g/mol) de um composto tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, M denota um conteúdo (% em peso) do resíduo do composto tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, e Mn denota um peso molecular de índice médio de poliolefina (A)).

Além disso, a presente invenção é um laminado contendo pelo menos uma camada do adesivo à base de poliolefina, modificado com carbodiimida (D) descrito acima,

especialmente um laminado o qual tem a camada de adesivo (D) colocada entre uma camada de resina polar (F) e uma camada de poliolefina (G) ou outra camada de resina polar (F') que é diferente da resina polar (F).

5 Efeitos da Invenção

O adesivo à base de poliolefina modificado com carbodiimida (D) da presente invenção é uma composição tendo elevado poder de adesão em altas temperaturas. Um laminado tendo excelente poder de adesão entre camadas em
10 altas temperaturas pode ser obtido mediante uso do adesivo à base de poliolefina modificado com carbodiimida (D) da presente invenção.

Melhor Modo para Realização da Invenção

A presente invenção é descrita em mais detalhe abaixo.

15 O adesivo à base de poliolefina modificado com carbodiimida (D) da presente invenção pode ser obtido mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma
20 poliolefina não modificada (C) e tem uma razão de intensidade de pico em 2.130 cm^{-1} a 2.140 cm^{-1} para intensidade de pico em 1.470 cm^{-1} em 50% ou menos (não incluindo 0%); determinado por espectroscopia de absorção infravermelha.

25 Cada componente é explicado abaixo.

Poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida.

Uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida da presente invenção pode ser obtida
30 mediante incorporação de um composto (A) tendo um grupo

reativo com um grupo carbodiimida, em uma poliolefina.

O composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida é um composto tendo um grupo contendo hidrogênio ativo, reativo com um grupo carbodiimida, e
5 inclui especificamente um composto tendo um grupo derivado de um ácido carboxílico, uma amina, um álcool, um tiol ou semelhante. Entre eles, um composto tendo um grupo derivado de um ácido carboxílico é preferível; especialmente um ácido carboxílico insaturado e/ou seus derivados são mais
10 preferíveis. Em adição a tal composto tendo um grupo contendo hidrogênio ativo, um composto tendo um grupo que pode ser facilmente convertido em um grupo contendo hidrogênio ativo na presença de água também pode ser preferivelmente usado, e inclui especificamente um composto
15 tendo um grupo epóxi ou grupo glicidil. Um tipo ou dois ou mais tipos dos compostos (A) tem um grupo reativo com o grupo carbodiimida pode ser usado na presente invenção.

No caso onde um ácido carboxílico insaturado e/ou seus derivados são usados como um componente (A) tendo um grupo
20 reativo com um grupo carbodiimida na presente invenção, um composto insaturado tendo um ou mais grupos carboxil, um composto insaturado tendo um ou mais grupos de anidrido carboxílico, ou seus derivados, pode ser usado, em que o grupo insaturado inclui um vinil, vinileno, grupo de
25 hidrocarboneto cíclico insaturado ou semelhante. Exemplos específicos incluem ácidos carboxílicos insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido tetraidroftálico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, ácido isocrotônico,
30 ácido norborneno dicarboxílico, ácido biciclo[2.2.1]hept-2-

eno-5,6-dicarboxílico, seus anidridos e seus derivados (por exemplo, haletos de acila, amidas, imidas, ésteres, e assim por diante). Exemplos específicos incluem malenil cloreto, malenil imida, anidrido maléico, anidrido itacônico, anidrido citracônico, anidrido tetraidroftálico, anidrido biciclo[2.2.1]hept-2-eno-5,6-dicarboxílico, maleato de dimetila, maleato de monometila, maleato de dietila, fumarato de dietila, itaconato de dimetila, citraconato de dietila, tetraidroftalato de dimetila, dimetil biciclo[2.2.1]hept-2-eno-5,6-dicarboxilato, hidroxietil (meth)acrilato, hidroxipropil (meth)acrilato, glicidil (meth)acrilato, aminoetil metacrilato, aminopropil metacrilato, e semelhantes.

Como o composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, os ácidos carboxílicos insaturados e/ou seus derivados podem ser usados individualmente ou em uma combinação de dois ou mais. Entre eles, anidrido maléico, ácido (met)acrilato, anidrido itacônico, anidrido citracônico, anidrido tetraidroftálico, anidrido biciclo[2.2.1]hept-2-eno-5,6-dicarboxílico, hidroxietil (met)acrilato, glicidil metacrilato e aminopropil metacrilato, são preferíveis. Além disso, anidridos dicarboxílicos tais como anidrido maléico, anidrido itacônico, anidrido citracônico, anidrido tetraidroftálico, anidrido biciclo[2.2.1]hept-2-eno-5,6-dicarboxílico, e semelhantes, são particularmente preferíveis.

Um método convencional pode ser aplicado para incorporar um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, em uma poliolefina; por exemplo, copolimerização de enxerto de um composto (A) tendo um

grupo reativo com um grupo carbodiimida, em uma cadeia principal de poliolefina, ou copolimerização radical de uma olefina com um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, pode ser exemplificada.

5 A copolimerização de enxerto e a copolimerização de radical são explicadas separadamente em mais detalhe abaixo.

Copolimerização de Enxerto

A poliolefina (A) tendo um grupo reativo com o grupo carbodiimida da presente invenção pode ser obtida mediante enxerto de um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida em uma cadeia principal de poliolefina.

Poliolefina como Cadeia Principal

Uma poliolefina usada como uma cadeia principal é um polímero composto de uma α -olefina alifática tendo de 2 a 20 átomos de carbono, uma olefina cíclica, e um dieno não-conjugado como componentes principais, preferivelmente um polímero composto de uma α -olefina tendo de 2 a 10 átomos de carbono, e mais preferivelmente uma α -olefina tendo de 2 a 8 átomos de carbono como um componente principal. Essas olefinas podem ser usadas individualmente ou em uma combinação de dois ou mais tipos, e um teor da olefina usada como um comonômero é normalmente de 50 mols % ou menos, preferivelmente 40 mols % ou menos, e mais preferivelmente 30 mols % ou menos. Um homopolímero ou um copolímero de etileno, propileno, 1-butenos, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-butenos, 1-hexeno, 1-octeno, tetraciclododeceno, ou norborneno, é usado preferivelmente na presente invenção. A estrutura seja isotática ou sindiotática dessas poliolefinas pode ser usada e

adicionalmente, a estereoregularidade do polímero não é necessariamente especificada.

Uma densidade de uma poliolefina usada para a reação de enxerto, isto é, a densidade de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida está normalmente na faixa de $0,8 \text{ g/cm}^3$ a $1,2 \text{ g/cm}^3$, preferivelmente de $0,90 \text{ g/cm}^3$ a $1,1 \text{ g/cm}^3$, e mais preferivelmente a partir de $0,925 \text{ g/cm}^3$ a $1,0 \text{ g/cm}^3$.

Uma taxa de fluxo de material fundido (MFR) da poliolefina a 190°C , com uma carga de 2,16 kg, de acordo com a ASTM D1238, está normalmente na faixa de 0,01 a 500 g/10 min., preferivelmente de 0,05 a 200 g/10 min., e mais preferivelmente de 0,1 a 100 g/10 min. Desde que a densidade e a MFR da poliolefina se enquadrem nas faixas descritas acima, especialmente, a densidade e a MFR da copoliolefina modificada mediante enxerto também se enquadrem nas mesmas faixas, e seja fácil manipular o polímero resultante.

A cristalinidade de uma poliolefina usada para o enxerto é normalmente de 2% ou mais, preferivelmente 5% ou mais, e mais preferivelmente 10% ou mais. Se a cristalinidade de uma poliolefina se enquadra nessa faixa, ela é fácil de se manipular tal como um copolímero modificado após o enxerto.

Um peso molecular de índice médio (Mn), determinado por cromatografia de permeação de gel (GPC), de uma poliolefina usada para o enxerto está preferivelmente na faixa de 5.000 a 500.000, e mais preferivelmente de 10.000 a 100.000. É fácil manipular tal polímero se o peso molecular médio (Mn) se enquadrar nessa faixa. Se o teor de

comonômero de uma poliolefina a base de etileno usada for de 10% mols ou menos, o peso molecular médio (Mn) pode ser determinado em termos do polietileno. Se o teor de comonômero for de 10% mols ou mais, o Mn pode ser
5 determinado em termos de etileno-propileno (com base em um teor de etileno de 70 mols %).

A poliolefina mencionada acima pode ser produzida mediante um método convencional, por exemplo, utilizando um catalisador à base de titânio, um catalisador à base de
10 vanádio, um catalisador à base de metaloceno, ou semelhante. Uma resina ou tipo de elastômero da poliolefina pode ser usado para o enxerto. Além disso, estrutura isotática ou sindiotática da poliolefina pode ser usada. Também não há restrição em relação à estereoregularidade do
15 polímero. Em outras palavras, qualquer poliolefina comercialmente disponível pode ser usada no estado em que se encontra.

Polimerização de Enxerto

Quando uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com
20 um grupo carbodiimida da presente invenção é obtida mediante polimerização de enxerto, uma poliolefina usada como uma cadeia principal pode ser copolimerizada mediante enxerto com um composto tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, opcionalmente, na presença de outro
25 monômero(s) etilênico, insaturado, e um iniciador de radical.

Qualquer abordagem sintética ao enxerto de um composto tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida para uma cadeia principal de poliolefina pode ser empregada sem
30 restrição; por exemplo, método de solução, método de

amassamento de material fundido, ou outros métodos conhecidos.

Copolimerização Radical

Uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um
5 grupo carbodiimida da presente invenção também pode ser
obtida mediante copolimerização radical de olefina(s) e um
composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo
carbodiimida, em que a olefina(s) pode ser idêntica à
olefina(s) usada para a síntese de poliolefina mencionada
10 acima utilizada para enxerto como uma cadeia principal, e o
composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo
carbodiimida pode ser idêntico ao mencionado acima.

Qualquer abordagem sintética conhecida para a
copolimerização radical de olefina(s) e um composto tendo
15 um grupo reativo com um grupo carboimida, pode ser
empregada sem restrição.

(Composição de poliolefina (A) tendo um grupo reativo
com um grupo carbodiimida)

Um teor de um composto (A) tendo um grupo reativo com
20 um grupo carbodiimida em uma poliolefina (A) tendo um grupo
reativo com um grupo carbodiimida da presente invenção está
normalmente na faixa de 0,1% a 10% em peso, preferivelmente
0,1% a 3,0% em peso, e mais preferivelmente de 0,1% a 2,0%
em peso. Se o conteúdo do componente (A) tendo um grupo
25 reativo com um grupo carbodiimida exceder a faixa descrita
acima, o composto (A) pode reagir com um composto (B)
contendo um grupo carbodiimida para formar uma reticulação,
de modo que é difícil produzir um adesivo (D).

Por outro lado, se o teor do composto (A) tendo um
30 grupo reativo com um grupo carbodiimida em uma poliolefina

(A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida da presente invenção for muito baixo, embora a produção de um adesivo (D) ainda seja possível, uma extensão da ligação entre um composto (B) contendo um grupo carbodiimida usado
5 como uma estrutura principal do adesivo (D), e a poliolefina (A), se torna muito pequena, de modo que o poder de adesão do adesivo resultante (D) tende a ser muito pequeno.

Para evitar a reticulação, é preferido definir um peso
10 molecular de índice médio de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida tão baixo quanto possível, e uma razão molar de um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida para um copolímero de poliolefina (A) tão baixo quanto possível. Em outras
15 palavras, se o índice de um composto (A), tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida na cadeia molecular de uma poliolefina (A), tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, for de aproximadamente um e não um número múltiplo, um composto (B) contendo um grupo carbodiimida
20 pode ser submetido à reação no grupo carbodiimida ($N=C=N$) com um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, resultando em ligação sem reticulação e congelamento.

Na presente invenção, mediante controle do peso
25 molecular de índice médio (M_n) de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e o teor de um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, a reticulação ocorre na produção de um adesivo (D) sem diminuição da estabilidade de produção.
30 Além disso, é possível obter poder de adesão suficiente de

um laminado preparado mediante uso do adesivo (D). Isto é, a poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida na presente invenção satisfaz preferivelmente a seguinte equação (1):

$$0,1 < Mn / (100 * f / M) < 6 \quad (1)$$

(em que f denota um peso de fórmula (g/mol) de um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, M denota um teor (% em peso) de um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, e Mn denota um peso molecular de índice médio de poliolefina (A)).

Além disso, do ponto de vista da estabilidade de produção, isto é, para prevenir a reticulação, é mais preferível satisfazer a seguinte equação (2), e mais preferivelmente, a equação (3).

$$0,3 < Mn / (100 * f / M) < 3 \quad (2)$$

$$0,5 < Mn / (100 * f / M) < 2.8 \quad (3)$$

É possível produzir de forma estável o adesivo (D) sem reticulação, se for satisfeita a relação descrita acima do peso molecular de índice médio da poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e o composto (A) tendo um grupo reativo com o grupo carbodiimida.

No caso onde a poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida da presente invenção é obtida mediante polimerização de enxerto, tal resina rica em etileno como um polietileno de baixa densidade linear usado como uma poliolefina para ser a cadeia principal para enxerto tende a ser mais facilmente reticulada em comparação com tal resina rica em α -olefina como copolímero de etileno-butenos. Portanto, no caso onde tal

resina rica em etileno é usada como a cadeia principal para enxerto, quanto mais próximo for o índice de um composto tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida presente na cadeia molecular da poliolefina (A) da unidade, isto é, 5 quanto menor for o parâmetro da equação descrita acima, mais fácil é a prevenção da reticulação.

Um peso molecular de índice médio pode ser determinado por intermédio de um método comum de medição do peso molecular de um polímero, por exemplo, GPC, dispersão de 10 luz, fotometria de dispersão de luz de baixo ângulo, osmose de pressão de vapor, osmose de membrana, e assim por diante.

Uma taxa de fluxo de material fundido (MFR) de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo 15 carbodiimida da presente invenção com uma carga de 2,16 kg a 190°C, de acordo com ASTM D1238, está normalmente na faixa de 0,01 a 500 g/10 min., e preferivelmente 0,05 a 100 g/10 min. O poder de adesão de um adesivo resultante (D) é excelente, desde que a MFR esteja enquadrada nessa faixa.

20 No caso onde o poder de adesão é medido por um método de desprendimento utilizando uma amostra preparada por intermédio de moldagem de prensa quente, com dois materiais básicos encaixando entre eles uma camada de adesivo de 100 micrômetros de espessura, quanto menor for a MFR de uma 25 poliolefina usada e quanto mais longa for a cadeia de polímero, mais forte será o poder de adesão de um adesivo (D). No caso onde uma amostra é preparada mediante fundição para fazer uma película de 30 a 50 micrômetros de espessura, a tendência inversa é obtida. Isto é, quando o 30 poder de adesão é medido pelo método de desprendimento

utilizando uma película fundida, quanto maior for a MRF de uma poliolefina, mais forte será o poder de adesão, provavelmente devido à melhor fluidez de uma cadeia de polímero mais curta na interface.

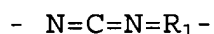
5 A densidade de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, está normalmente na faixa de 0,8 g/cm³ a 1,2 g/cm³, preferivelmente de 0,90 g/cm³ a 1,1 g/cm³, e mais preferivelmente de 0,925 g/cm³ a 1,0 g/cm³.

10 Entre as poliolefinas (A) tendo a faixa de densidade mencionada acima, são preferidas as poliolefinas cristalinas tais como polietileno, polipropileno, polibuteno-1, poli-4-metil penteno-1, e seus copolímeros com α -olefina(s) que são enxertadas com anidridos maléicos
 15 e, além disso, um polietileno enxertado com anidrido maléico é mais preferido, em que a densidade do polímero usado é preferivelmente de 0,920 g/cm³ ou superior, e mais preferivelmente está enquadrada na faixa de 0,925 g/cm³ a 0,980 g/cm³. Se a poliolefina (A) tendo um grupo reativo
 20 com um grupo carbodiimida tem uma baixa densidade e baixa cristalinidade, o poder de adesão determinado pelo teste de desprendimento em temperaturas elevadas tende a ser diminuído. A densidade de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida é preferivelmente
 25 superior.

Composto (B) contendo um grupo carbodiimida

Um composto (B) contendo um grupo carbodiimida da presente invenção é um policarbodiimida o qual tem uma unidade de repetição definida pela seguinte equação (4):

30



(4)

(em que R_1 denota um grupo orgânico bivalente).

Não existe um método sintético específico da polycarbodiimida, e a polycarbodiimida pode ser, por exemplo, sintetizada mediante reação com um poliisocianato orgânico na presença de um catalisador promovendo a reação da carbodiimidização de um grupo isocianato.

Um peso molecular de índice médio (M_n) de um composto (B) contendo um grupo carbodiimida da presente invenção, determinado por cromatografia de permeação de gel (GPC) em termos de poliestireno, está normalmente na faixa de 400 a 500.000, preferivelmente de 1.000 a 10.000, e mais preferivelmente de 2.000 a 4.000. O poder de adesão de um adesivo (D) é excelente desde que o peso molecular de índice médio (M_n) se enquadre nessa faixa.

Uma polycarbodiimida usada como o composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presente invenção pode incluir, por exemplo, uma mono-carbodiimida, e pode ser individualmente ou também como uma mistura de vários compostos.

Um composto comercialmente disponível contendo um grupo carbodiimida pode ser usado no estado em que se encontra. Um exemplo de tal composto comercialmente disponível é o Carbodilite HMV-8CA ou LA1, produzido pela NISSHINBO INDUSTRIES, INC.

O teor de um composto (B) contendo um grupo carbodiimida e um teor de um grupo carbodiimida introduzido em um adesivo (D) pode ser determinado mediante uso do método de C-NMR, de IR, ou de titulação, e pode ser referido como um equivalente de carbodiimida. Um pico de detecção para a medição pode ser observado em 130 ppm a 142

ppm com C-NMR e, em 2.130 cm^{-1} a 2140 cm^{-1} com IR.

Poliiolefina não modificada (C)

Exemplos da poliolefina não modificada (C) da presente invenção são idênticos à cadeia principal de poliolefina mencionada acima (A). Os preferíveis podem ser selecionados dependendo da aplicação e do substrato de adesão, e incluem, por exemplo, polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade linear, polipropileno, copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/ α -olefina, copolímero de etileno/propileno, copolímero de etileno/buteno, copolímero de etileno/hexeno, copolímero de etileno/octeno, polibuteno-1, poli-4-metil-1-penteno, poli-3-metil-buteno, copolímero de etileno/tetraciclododeceno e poliolefinas cíclicas relacionadas. Os compostos a seguir são adicionados preferivelmente como um terceiro composto, por exemplo, 5-etilidenonorboreneno, 5-metilnorboreneno, 5-vinilnorboreneno, dicitlopentadieno, borrachas tais como copolímero de etileno/propileno/dieno não conjugado (EPDM) utilizando um dieno não conjugado tal como 1,4-pentadieno, e semelhantes, ou terpolímero de etileno/propileno/buteno. Esses podem ser usados individualmente ou em combinação.

Quando um adesivo é usado em altas temperaturas, próximas a 100°C , e/ou em contato com tal material como gasolina ou óleo que expande uma poliolefina, uma poliolefina tendo um alto ponto de fusão ou elevada cristalinidade tal como polipropileno, polietileno de alta densidade ou polietileno de baixa densidade linear é preferivelmente usada.

As poliolefinas mencionadas acima podem ser produzidas

por intermédio de um método convencionalmente conhecido, por exemplo, utilizando um catalisador de titânio, um catalisador de vanádio, um catalisador de metaloceno ou semelhante.

5 Uma resina ou um tipo de elastômero de uma poliolefina podem ser usados. Estrutura isotática ou sindiotática de uma poliolefina pode ser usada. Além disso, não há restrição em relação à estereoregularidade do polímero usado. Uma poliolefina comercialmente disponível pode ser
10 usada de qualquer forma.

Adesivo (D)

O adesivo (D) da presente invenção pode ser obtido por intermédio de reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida com um composto (B)
15 contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada (C), preferivelmente em uma temperatura de 230°C ou superior. Especificamente, ela pode ser obtida mediante um método de amassamento de material fundido acompanhando reações tais como modificação de
20 material fundido, mas não limitadas a esses.

Alguns casos do método de amassamento de material fundido são mostrados abaixo. A reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de
25 uma poliolefina não modificada (C) é realizada em uma temperatura de 230°C ou superior sem quaisquer outras condições específicas, mas, por exemplo, mediante colocação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, um composto (B) contendo um grupo
30 carbodiimida e uma poliolefina não modificada (C)

simultaneamente ou sucessivamente em um recipiente tal como um misturador Henschel, um misturador do tipo V, um misturador de tombamento, ou misturador de fita ou semelhante, seguido de amassamento de material fundido com
5 uma extrusadora uniaxial, extrusadora multiaxial, uma amassadeira, um misturador Banbury, ou semelhantes. Especialmente, o uso de uma máquina que tenha uma capacidade de amassamento elevada, tal como a extrusadora multiaxial, uma amassadeira, um misturador Banbury, ou
10 semelhante, é preferível, porque é possível obter uma composição de polímero tendo todos os componentes dispersos e reagidos mais uniformemente.

Para alimentar uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, um composto (B) contendo
15 um grupo carbodiimida e uma poliolefina não modificada (C) em uma extrusadora, quaisquer dos métodos a seguir podem ser empregados: um método de fornecer todos os componentes através de uma tremonha após pré-misturação, ou um método de fornecer parte dos componentes através de uma tremonha e
20 o restante dos componentes através de uma entrada disposta em um local entre as proximidades da tremonha e a ponta da extrusadora.

A temperatura para amassamento de material fundido dos componentes descritos acima é regulada em um valor superior
25 ao do ponto de fusão de um componente que tem o ponto de fusão mais elevado entre todos os componentes usados. Concretamente, o mesmo normalmente está na faixa de 180°C a 300°C, preferivelmente de 230°C a 280°C, e mais preferivelmente de 250°C a 270°C.

30 O adesivo (D) da presente invenção tem excelente

fluidez a 190°C. A taxa de fluxo de material fundido (MFR) do adesivo (D) da presente invenção, a 190°C, com uma carga de 2,16 kg, está normalmente na faixa de 0,01 a 100 g/10 min., preferivelmente de 0,1 a 50 g/10 min., e mais
5 preferivelmente de 1 a 20 g/10 min. O poder de adesão e a capacidade de formação do adesivo (D) são excelentes desde que a MFR esteja enquadrada nessa faixa.

Como o teor do composto (B) contendo um grupo carbodiimida na produção do adesivo (D) da presente
10 invenção, o teor de um grupo carbodiimida por 100 g do adesivo (D) obtido mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, um composto (B) contendo um grupo carbodiimida e uma poliolefina não modificada (C) é normalmente definido na
15 faixa de 0,5 a 50 mmols, preferivelmente de 1 a 20 mmols, e mais preferivelmente de 2 a 10 mmols. Se o teor de carbodiimida for muito baixo, o poder de adesão se torna muito baixo, porque o índice dos locais de reação por área unitária, na interface entre o adesivo e a resina polar que
20 deve apresentar propriedade de adesão, é muito pequeno. Ao contrário, se ele for muito alto, a propriedade de formação se torna muito pobre e o poder de adesão também é diminuído.

Além disso, é importante no adesivo (D) da presente
25 invenção controlar a reação entre um grupo (A) reativo com um grupo carbodiimida da poliolefina (A) e um grupo carbodiimida do composto (B) contendo um grupo carbodiimida. Uma extensão da reação entre o grupo (A) reativo com o grupo carbodiimida da poliolefina (A) tendo
30 um grupo reativo com um grupo carbodiimida e o grupo

carbodiimida do composto (B) contendo um grupo carbodiimida pode ser medido, por exemplo, por intermédio do seguinte método.

Espectros infravermelhos de cada uma das folhas
5 prensadas a calor, da poliolefina (A), tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, e o adesivo (D) da presente invenção obtido mediante reação da poliolefina (A) tendo um grupo reativo com o grupo carbodiimida e o composto (B) contendo um grupo carbodiimida são registrados
10 separadamente mediante uso de um espectrômetro de absorção infravermelha. A partir dos gráficos IR desse modo obtidos, a extensão da reação pode ser determinada mediante cálculo da mudança da absorbância, isto é, a intensidade de pico antes e após a reação com o composto (B), contendo um grupo
15 carbodiimida na faixa de absorção característica de um grupo reativo com um grupo carboimida da poliolefina (A), e aquela do adesivo (D) da presente invenção (por exemplo, 1790 cm^{-1} no caso de anidrido maléico) utilizando a seguinte equação.

20
$$\text{Extensão da reação (\%)} = (X / Y) * 100$$

em que:

X = uma diferença em intensidade de pico da banda característica do grupo reativo com um grupo carbodiimida antes e após a reação (Antes da reação (A) - Após a reação
25 (D))

Y = a intensidade de pico do grupo reativo com um grupo carbodiimida antes da reação (A).

A extensão da reação do adesivo (D) da presente invenção está normalmente na faixa a partir de 40% a 100%,
30 preferivelmente de 60% a 100%, e mais preferivelmente de

70% a 100%.

Adicionalmente, o adesivo (D) da presente invenção pode ser obtido mediante reação de um grupo carbodiimida (NCN) da polycarbodiimida mencionada acima com um composto (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, de modo que algumas quantidades do grupo carbodiimida são consumidas durante a reação e o grupo carbodiimida restante ligado como a mesma cadeia molecular do grupo poliolefina contribui para a propriedade de adesão para uma resina polar (F). O resíduo de carbodiimida se deve à vibração de estiramento do grupo $N=C=N$ observado em 2.130 cm^{-1} a 2.140 cm^{-1} na medição IR, e a magnitude do pico pode ser considerada como uma quantidade do resíduo de carbodiimida. A razão (percentagem) da intensidade de pico para uma intensidade de pico de um padrão interno definido em 1470 cm^{-1} característico de vibração de corte da fração CH_2 de uma poliolefina é preferivelmente de 50% ou menos, e mais preferivelmente de 40% ou menos. Se essa razão exceder a faixa descrita acima, a performance de adesão ou propriedade de formação é diminuída devido a uma quantidade em excesso de um grupo carbodiimida livre com relação à poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida. Se essa razão é 0, todo o grupo carbodiimida, da carbodiimida misturada, é totalmente consumido na reação com anidrido maléico, significando que não há grupo carbodiimida residual contribuindo para a adesão resultante, e assim tal caso não é relevante na presente invenção. Um valor de limite inferior da razão de uma intensidade de pico é preferivelmente de 10%, ou mais, e mais preferivelmente de 20%, ou mais, do ponto de vista do

poder de adesão.

Dois ou mais tipos de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimina, e uma poliolefina não modificada (C) são usados no adesivo (D) da presente invenção. Essas poliolefinas podem ser idênticas, ou diferentes, em termos de composição e densidade. Tipo completamente diferente de poliolefina também pode ser usado. Por exemplo, as combinações a seguir podem ser exemplificadas: um polietileno de alta densidade modificado (A) - um polietileno de alta densidade (C), um polietileno de baixa densidade linear modificado (A) - um polietileno de baixa densidade linear (C), um polietileno de alta densidade modificado (A) - um polietileno de baixa densidade linear (C), um polietileno de alta densidade modificado (A) - um elastômero etilênico tal como um copolímero de etileno/buteno ou um copolímero de etileno/propileno (C), um homopolipropileno isotático modificado (A) - um polipropileno aleatório isotático (C), um polipropileno aleatório isotático modificado (A) - um polipropileno aleatório isotático (C), um homopolipropileno isotático modificado (A), um elastômero propilênico tal como um copolímero de propileno/etileno (C), um polipropileno aleatório isotático modificado (A) - um elastômero etilênico tal como um copolímero de etileno/buteno ou um copolímero de etileno-propileno (C), um polipropileno aleatório isotático modificado (A) - um homopolipropileno sindiotático (C), e outros.

Especificamente, a densidade do adesivo (D) é preferivelmente de $0,925 \text{ g/cm}^3$ ou mais, e mais preferivelmente de $0,930 \text{ g/cm}^3$ ou mais. É possível prover

um adesivo excelente, de tal modo que não apresente degradação do poder de adesão, particularmente em temperaturas superiores, desde que a densidade se enquadre nessa faixa.

5 Uma combinação preferida das poliolefinas, (A) e (C) constituindo tal adesivo inclui combinações de, por exemplo, um polietileno de alta densidade modificado (A) tendo uma densidade de $0,940 \text{ g/cm}^3$ ou mais - um polietileno de baixa densidade linear (C), um polietileno de baixa
10 densidade linear modificado (A) tendo uma densidade de $0,930 \text{ g/cm}^3$ ou mais - uma mistura (C) de um polietileno de baixa densidade linear tendo uma densidade de $0,930 \text{ g/cm}^3$ ou mais e um elastômero etilênico, e outros.

Também é possível adicionar qualquer aditivo conhecido
15 tal como um estabilizador de processo, um estabilizador resistente ao calor, um agente antienvelhecimento térmico, um material de enchimento ou semelhante, ao adesivo (D) da presente invenção, desde que ele não prejudique o propósito da presente invenção.

20 O adesivo (D) da presente invenção é útil como um adesivo de uma resina polar contendo hidrogênio ativo (F) e uma poliolefina (G), uma vez que grupos carbodiimida do adesivo formam estruturas enxertadas na cadeia principal de um polímero baseado em poliolefina, enquanto mantendo a
25 reatividade dos mesmos, com um hidrogênio ativo contido em um ácido carboxílico, amina, álcool, tiol ou semelhante.

Melhoramento da Adesão (E)

É preferível adicionar um assim chamado aperfeiçoador de adesão, especialmente para reforçar o poder de adesão na
30 presente invenção. Exemplos de tal aperfeiçoador de adesão

são derivados de resina, resinas terpênicas, resinas de petróleo, e seus derivados hidrogenados. Dentre eles, resinas terpênicas hidrogenadas e resinas de petróleo hidrogenadas são preferíveis. É preferível adicionar tal
5 aperfeiçoar de adesão ao adesivo (D) na faixa de 0 a 30% em peso.

Além disso, também é eficaz adicionar uma resina modificada tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, por exemplo, uma resina modificada com ácido
10 maléico e uma resina modificada com imina. Dentre eles, exemplos preferíveis incluem copolímero de etileno/buteno modificado com ácido maléico, copolímero de etileno/propileno modificado com ácido maléico, copolímero de etileno/octeno modificado com ácido maléico, copolímero
15 de estireno/buteno/buteno/estireno modificado com ácido maléico, copolímero de estireno/etileno/buteno/estireno modificado com ácido maléico, copolímero de estireno/buteno/buteno/estireno modificado com imina, e copolímero de estireno/etileno/buteno/estireno modificado
20 com imina.

Um laminado relacionado à presente invenção é um artigo contendo o adesivo acima e é obtido mediante aderência de resinas conhecidas com o adesivo da presente invenção. Especificamente, o desempenho de adesão às
25 resinas polares seguintes é especialmente excelente.

Resina polar (F e F')

Uma resina polar (F e F') usada na presente invenção é um polímero o qual tem um hidrogênio ativo que é reativo com um grupo carbodiimida do adesivo (D), e é derivado de
30 ácido carboxílico, amina, álcool, tiol ou semelhante.

Especificamente, o polímero polar inclui: poliéster; poliamida; ácido poliacético; policarbonato; resina acrílica; polifenilenoóxido; polietersulfona (PES); copolímero de acrilonitrila/butadieno/estireno (ABS); um
5 poliéter tal como copolímero de etileno/álcool vinílico ou poliacetal; e uma poliolefina contendo um hidrogênio ativo tal como poliolefina modificada, copolímero de etileno/etil acrilato, copolímero de etileno/ácido metacrílico, copolímero de etileno/vinil acetato ou semelhante. A resina
10 polar (F) usada na presente invenção pode ser usada individualmente ou em uma combinação de dois ou mais.

Exemplos do poliéster são tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno usado para reciclagem, naftalato de polietileno, tereftalato de politrimetileno, tereftalato
15 de polibutileno, um poliéster não cristalino tal como tereftalato de polietileno modificado com glicol ou tereftalato de polietileno modificado com ácido, um poliéster aromático contendo um poliéster biodegradável tal como adipato de tereftalato de polibutileno ou succinato de
20 tereftalato de polietileno, uma resina baseada em ácido láctico, tal como policaprolactona, polihidroxibutirato, ácido poliglicólico, ácido poliláctico ou semelhante, e outras resinas de poliéster biodegradáveis. Além disso, um poliéster cristalino líquido, composto de um poliéster
25 completamente aromático ou parcialmente aromático e poliarilato, também podem ser usados. Entre eles, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, ácido poliláctico e um poliéster cristalino líquido são preferíveis.

30 Exemplos da poliamida são uma poliamida alifática tal

como náilon-6, náilon-66, náilon-10, náilon-46 e semelhantes, uma poliamida aromática produzida a partir de um ácido dicarboxílico aromático e uma diamina alifática, tal como náilon-6T, náilon-9T, e semelhantes.

5 Exemplos de policarbonato são: um policarbonato baseado em bisfenol aromático tal como policarbonato-bisfenol A ou policarbonato-bisfenol F e um policarbonato alifático tal como carbonato de polietileno, carbonato de politrimetileno ou semelhante.

10 Exemplos do poliacetal são poliformaldeído (polioximetileno), poliacetaldeído, polipropionaldeído, polibutilaldeído, e semelhantes. Entre eles, poliformaldeído é particularmente preferível.

15 O copolímero de etileno/álcool vinílico contém preferivelmente 20 a 50% mols, mais preferivelmente 25 a 48% mols, de unidades de polímero originadas em etileno. Elas podem ser preparadas mediante saponificação dos copolímeros de etileno/acetato vinílico correspondentes de acordo com um método comum.

20 O adesivo (D) relacionado à presente invenção também pode ser adequado como um adesivo devido ao elevado poder de adesão a uma poliolefina.

Poliolefina (G)

25 A poliolefina (G) usada para um laminado na presente invenção é idêntica à descrita acima para a poliolefina não modificada (C) e não tem limitação específica.

Laminado de Múltiplas Camadas

30 O laminado da presente invenção compreende uma estrutura de um laminado de múltiplas camadas formado mediante aderência de uma resina polar (F) e uma

poliolefina (G) ou dois ou mais tipos de resinas polares (F e F') por intermédio do adesivo (D). Qualquer combinação dessas camadas pode ser usada, desde que a estrutura descrita acima seja mantida.

5 Além disso, qualquer método de preparação pode ser empregado para a produção do laminado da presente invenção. Por exemplo, o laminado pode ser preparado mediante tal método comum, como moldagem a sopro, moldagem por injeção ou moldagem por extrusão, onde uma resina polar (F) e/ou
10 uma poliolefina (G) para cada camada é/são fundida(s) e laminada(s) em um estado derretido por intermédio do adesivo derretido (D). Além disso, o laminado de múltiplas camadas pode ser preparado mediante laminação por extrusão, onde folhas processadas em molde de uma resina polar (F)
15 e/ou uma poliolefina (G) são contatadas e prensadas em conjunto por intermédio do adesivo derretido (D) que é espalhado sobre as folhas ou películas da resina polar (F) e/ou a poliolefina (G).

O adesivo pode ser usado como uma película moldada ou
20 como dissolvida em um solvente.

Exemplos de uma estrutura em camadas do laminado da presente invenção são: uma estrutura de três camadas tal como polietileno tereftalato/adesivo/poliolefina; ácido poliláctico/adesivo/poliolefina; policarbonato/adesivo/
25 poliolefina; tereftalato de polietileno/adesivo/náilon-6, e semelhantes; uma estrutura de cinco camadas tal como policarbonato/adesivo/copolímero de etileno/álcool vinílico/adesivo/poliolefina; ácido poliláctico/adesivo/copolímero de etileno/álcool vinílico/adesivo/poliolefina;
30 poliolefina/adesivo/tereftalato de polietileno/adesivo/

poliolefina, poliolefina/adesivo/poliéster cristalino líquido/adesivo/poliolefina; e semelhantes.

Exemplos

A presente invenção é explicada mais concretamente por intermédio dos exemplos a seguir e exemplos comparativos, mas não é limitada pelos mesmos, na medida em que correspondam ao escopo da presente invenção.

Métodos de Medição

Os métodos a seguir foram empregados nos exemplos e exemplos comparativos da presente invenção.

Taxa de Fluxo de Material Fundido (MFR)

De acordo com ASTM D1238, a medição foi realizada a 190°C com uma carga de 2,16 kg.

Poder de adesão entre camadas da película

Um teste de desprendimento foi realizado em um ângulo de 180 graus a 23°C e 100°C utilizando um laminado de três camadas de tereftalato de polietileno (PET)/resina adesiva/um polietileno de alta densidade.

Razão de intensidade de pico IR (razão de pico de carbodiimida/CH₂) do adesivo

A razão de uma intensidade de pico (percentagem) de uma faixa em 2.130 cm⁻¹ a 2.140 cm⁻¹, devido à vibração de estiramento do grupo N=C=N, a uma faixa em 1.470 cm⁻¹ devido à vibração de corte do grupo CH₂, da poliolefina como um padrão interno, foi determinada.

Densidade

A densidade foi medida mediante uso de um tubo de gradiente de densidade e uma peça de teste de folha que foi preparada mediante recozimento a 120°C por 1 hora e, então, esfriando lentamente até temperatura ambiente.

Poliiolefina Usada

Exemplos da poliolefina usada nos exemplos a seguir e exemplos comparativos são mostrados abaixo. Esses polímeros foram sintetizados de acordo com um método comum a menos
5 que de outro modo especificado.

PE-1: Polietileno de baixa densidade linear (LLDPE)

(Taxa de Fluxo de Material Fundido: 2,9; Densidade: 0,926 g/cm³)

PE-2: LLDPE

10 (Taxa de Fluxo de Material Fundido: 2,0; Densidade: 0,920 g/cm³)

PE-3: LLDPE

(Taxa de Fluxo de Material Fundido: 3,0; Densidade: 0,943 g/cm³)

15 PE-4: LLDPE

(Taxa de Fluxo de Material Fundido: 3,0; Densidade: 0,963 g/cm³)

Exemplo 1

20 Produção de poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo de carbodiimida

Uma solução de acetona dissolvendo 100 partes em peso de PE-1 (LLDPE fabricado pela Mitsui Chemicals, Inc.), 1 parte em peso de anidrido maléico (fabricado pela Wako Pure Chemical Industries, Ltd., em seguida abreviado como MAH),
25 e 0,06 parte em peso de 2,5-dimetil-2,5-bis(t-butilperóxi)hexano (nome comercial: PERHEXA 25B, fabricado pela NOF CORPORATION), foi misturada a seco. Um polietileno modificado com anidrido maléico (em seguida abreviado como MAH-PE) foi obtido mediante extrusão utilizando uma
30 extrusadora biaxial (TEX-30, fabricada pela The Japan Steel

Works, LTD.) em uma temperatura da resina de 250°C, uma velocidade de rotação de parafuso de 200 RPM e uma taxa de descarga de 100 g/min. O MAH-PE assim dissolvido em xileno foi outra vez precipitado em acetona para purificação. O
5 conteúdo do anidrido maléico enxertado foi determinado como sendo de 0.96% em peso.

Produção de adesivo

Os adesivos 1 a 5 foram produzidos mediante amassamento de material fundido de 10 partes em peso do
10 MAH-PE preparado acima, 90 partes em peso de PE-2 (LLDPE, fabricado pela Mitsui Chemicals, Inc.), e uma parte predeterminada (parte em peso) descrita na Tabela 1 de polycarbodiimida (nome comercial: Carbodilite HMV-8CA, fabricado pela NISSHINBO INDUSTRIES, INC.), utilizando um
15 LABO PLASTOMILL (fabricado pela Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) a 230°C e 100 RPM por 2 minutos.

Todas as amostras tinham uma espessura de 100 micrômetros.

A camada de resina de poliéster era tereftalato de
20 polietileno (nome comercial: Lumirror S10, fabricado pela Toray Industries Inc.; em seguida abreviado como PET-S10) com uma espessura de película de 300 micrômetros.

A camada de resina de poliolefina era um polietileno de alta densidade tendo uma taxa de fluxo de material
25 fundido de 12,0 e uma densidade de 0,961 g/cm³ (HDPE, fabricado pela Mitsui Chemicals, Inc.; em seguida abreviado como HDPE) com 3 camadas de película, cada uma tendo uma espessura de 100 micrômetros.

A camada de adesivo foi preparada mediante amassamento
30 de um adesivo através do uso de LABO PLASTOMILL e, então,

moldando-se o adesivo amassado por intermédio de prensagem a frio a 30°C com 50 kg/cm² por 5 minutos para formar uma película de 100 micrômetros de espessura.

Produção do laminado

5 Um laminado foi preparado mediante sobreposição de três folhas de uma película de 100 micrômetros de HDPE para formar uma camada de resina de poliolefina de 300 micrômetros de espessura. Uma película de adesivo de 100 micrômetros de espessura foi sobreposta à camada de resina,
10 e adicionalmente PET-S10 sobre a mesma, seguido de adesão por prensagem. Isto é, as películas ou folhas de HDPE, o adesivo, e PET-S10 foram sucessivamente sobrepostos e prensados para adesão de material fundido a partir do lado de PET-S10 com uma chapa quente (largura de 60 cm) a 240°C
15 sob uma pressão de 50 kg/cm² por 2 minutos para formar o laminado.

Avaliação do poder de adesão do laminado

O poder de adesão (unidade: N/15 mm) na interface entre a camada de poliéster e uma camada de adesivo do
20 laminado preparado, cortado em uma largura de 15 mm, foi medido por intermédio do uso de um medidor de tensão em um ângulo de desprendimento de 180 graus, a 23°C ou 100°C.

Um teste visual da aparência foi realizado para verificar se "olhos de peixe" foram observados ou não na
25 amostra. Na Tabela 1, "AA" significa boa aparência sem "olho de peixe" observado e "BB" significa "olho(s) de peixe" observado.

Tabela 1

Formulação	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo Comparativo 1	Exemplo Comparativo 2	Exemplo Comparativo 3
PE-1 tratado com maleimida (Densidade: 0,924 g/cm ³) (Parte)	10	10	10			10	10	100
Polycarbodiimida (Parte)	3	3	3	3,3	3,5	3		10
PE-2 (Densidade: 0,920 g/cm ³) (Parte)	90	90	90			90	90	
PE-3 tratado com maleimida (Densidade: 0,941 g/cm ³) (Parte)				10				
PE-3 (Densidade: 0,943 g/cm ³) (Parte)				90	90			
PE-4 tratado com maleimida (Densidade: 0,961 g/cm ³) (Parte)					10			
Partes Totais	103	103	103	103	104	103	100	110
Temperatura de amassamento com PLASTOMILL (°C)	230	250	270	250	250	200	250	250
Densidade do adesivo	920	920	920	945	947	920	920	-
Análise IR do adesivo (razão de intensidade de pico)								
Razão de vibração de CH ₂ /carbodiimida (%)	39	39	33	38	37	56	0	-
Resistência ao desprendimento a 23°C (N/15 mm)	14	18	18	20	21	11	0	-
Resistência ao desprendimento a 100°C (N/15 mm)	24	25	28	33	37	19	0	-
Olhos de peixe	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB

No Exemplo 1, o poder de adesão foi de 14 N/15 mm a 23°C e 24 N/15 mm a 100°C. O poder de adesão não diminuiu, mas aumentou mediante aumento da temperatura. A medição IR do adesivo forneceu 39% da razão de uma intensidade de pico, de pico de NCN para pico de CH₂, enquanto que o valor do mesmo parâmetro do Exemplo Comparativo 1 foi de 56% após a reação a 200°C. Isto é, descobriu-se que a intensidade de pico de NCN diminuiu à medida que a reação prosseguiu.

Exemplos 2 a 3

Um adesivo (D) e um laminado foram preparados de acordo com o mesmo procedimento conforme descrito no Exemplo 1 exceto que a temperatura de amassamento de material fundido de MAH-PE, LLDPE-1 e uma polycarbodiimida utilizando um LABO PLASTOMILL fabricado pela Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. foi mudada como mostrado na Tabela 1.

A Tabela 1 mostra propriedades dos adesivos resultantes (D) e resultados de teste dos laminados assim formados. Descobriu-se que o pico de carbodiimida diminuiu à medida que a reação prosseguiu no caso do amassamento do material fundido em temperaturas superiores. A adesão foi excelente nesse caso.

Exemplos 4 a 5

Um adesivo (D) e um laminado foram preparados de acordo com o mesmo procedimento como descrito no Exemplo 1 exceto que a densidade de PE usada para os componentes de MAH-PE e PE usados no Exemplo 1 foi mudada.

A Tabela 1 mostra as propriedades dos adesivos resultantes (D) e resultados de teste dos laminados assim formados.

A adesão de um adesivo obtido mediante uso de um PE de

alta densidade foi excelente.

Exemplo Comparativo 1

Um adesivo (D) e um laminado foram preparados de acordo com o mesmo procedimento como descrito no Exemplo 1 exceto que a temperatura de reação foi mudada para 200°C no Exemplo 1.

O pico de carbodiimida do adesivo resultante (D) permaneceu de tal modo que a reação não prosseguiu eficientemente. A adesão do adesivo resultante (D) foi inferior àquela do Exemplo 1.

Exemplo Comparativo 2

Um adesivo (D) e um laminado foram preparados de acordo com o mesmo procedimento como descrito no Exemplo 1 exceto que uma polycarbodiimida não foi adicionada no Exemplo 1.

O adesivo resultante (D) não tinha o poder de adesão.

Exemplo Comparativo 3

Um adesivo (D) e um laminado foram preparados de acordo com o mesmo procedimento como descrito no Exemplo 1 exceto que uma composição do adesivo foi mudada no Exemplo 1.

A reticulação ocorreu durante a produção de um adesivo (D) nesse caso, de modo que o adesivo resultante não tinha poder de adesão.

Além disso, um defeito assim chamado "olhos de peixe" foi observado, e a amostra resultante apresentou aparência insatisfatória.

Aplicabilidade Industrial

De acordo com a presente invenção, é possível fabricar eficientemente tal adesivo (D) tendo um excelente poder de

adesão que tem uma cadeia de carbodiimida e uma cadeia de poliolefina alinhadas na mesma cadeia, mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada (C) sob uma condição específica.

Além disso, o uso de uma poliolefina de alta densidade (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida leva à manutenção de um excelente poder de adesão do adesivo resultante (D) mesmo em altas temperaturas.

Desse modo é possível produzir um laminado tendo um excelente poder de adesão entre camadas, em altas temperaturas, mediante uso do adesivo da presente invenção.

Não há limite na aplicação do laminado da presente invenção, e é possível utilizar o mesmo para uma aplicação exigindo uma excelente adesão em altas temperaturas tal como uma película de embalagem de alimento útil para esterilização em alta temperatura, um material de embalagem tal como uma bolsa de retorta e um copo de embalagem de alimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Adesivo caracterizado por ser obtido mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada (C) tendo uma razão de intensidade de pico em 2.130 cm^{-1} a 2.140 cm^{-1} para uma intensidade de pico em 1.470 cm^{-1} de 50% ou menos (mas não incluindo 0%).

2. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser obtido mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não-modificada (C) a 230°C a 280°C .

3. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser obtido mediante uso de uma poliolefina tendo uma densidade de $0,925\text{ g/cm}^3$ a $0,980\text{ g/cm}^3$ utilizada como uma matéria-prima de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida.

4. Adesivo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida satisfaz a seguinte equação (1):

$$0,3 < \text{Mn} / (100 * f / M) < 3,0 \quad (1)$$

em que f denota um peso de fórmula (g/mol) de um composto tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, M denota um teor (% em peso) de resíduo de um composto tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida, e Mn denota um peso molecular médio-índice da poliolefina (A).

5. Laminado caracterizado por conter pelo menos

uma camada do adesivo de qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3 ou 4.

6. Laminado, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por ter uma camada de um adesivo (D) encaixada entre uma camada de resina polar (F) e uma camada de uma poliolefina (G) ou outra resina polar (F') diferente da resina polar (F).

ADESIVO E LAMINADO USANDO O MESMO

É provido um adesivo à base de poliolefina de alta densidade, modificada com carbodiimida com diminuição mínima da capacidade de adesão mesmo em um ambiente de alta temperatura, e um laminado tendo excelente capacidade de adesão entre camadas, em temperaturas elevadas, preparado mediante uso do adesivo.

É provido um adesivo obtido mediante reação de uma poliolefina (A) tendo um grupo reativo com um grupo carbodiimida e um composto (B) contendo um grupo carbodiimida na presença de uma poliolefina não modificada (C), tendo uma razão de uma intensidade de pico em 2.130 cm^{-1} a 2.140 cm^{-1} para uma intensidade de pico em 1.470 cm^{-1} de 50% ou menos (mas não incluindo 0%).