

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4817493号

(P4817493)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日(2011.9.9)

(51) Int.Cl. F I
C O 9 J 123/08 (2006.01) C O 9 J 123/08
B 3 2 B 7/12 (2006.01) B 3 2 B 7/12
C O 9 J 151/06 (2006.01) C O 9 J 151/06

請求項の数 9 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2000-528639 (P2000-528639)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成11年1月27日(1999.1.27)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2002-501108 (P2002-501108A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成14年1月15日(2002.1.15)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/001638		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W01999/037730		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成11年7月29日(1999.7.29)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成18年1月27日(2006.1.27)		7
(31) 優先権主張番号	60/072, 734	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成10年1月27日(1998.1.27)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
(31) 優先権主張番号	09/234, 735		弁理士 阿部 和夫
(32) 優先日	平成11年1月21日(1999.1.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフト化されたメタロセンで触媒されたエチレン、および極性エチレン共重合体のブレンドをベースとする接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 a) 及び成分 b) を含み、かつ任意に成分 c) を含んでもよい接着剤組成物であって、

前記成分 a) は、エチレンと、式 $O - (CO)C_1 \sim C_6$ アルキルまたは $-(CO) - OC_1 \sim C_6$ アルキルの極性部分を有するエチレン性不飽和極性モノマーとを含む、グラフト化されていないエチレン共重合体であり、

前記成分 b) は、

(i) 6 . 5 3 未満のフローレート比 I_{10} / I_2 と、このフローレート比 (Flow Rate Ratio) から 4 . 6 3 を減じた値を超える M_w / M_n 比を有するメタロセンポリエチレン、および

(i i) 5 . 6 3 以上のフローレート比と、このフローレート比から 4 . 6 3 を減じた値に等しいかまたはこれよりも小さい M_w / M_n 比を有するメタロセンポリエチレン、より成る群から選択されたグラフト化されていないメタロセンポリエチレンを、グラフト化剤によりグラフト化して得ることのできるグラフト化したメタロセンポリエチレンであり、

前記成分 c) は、炭化水素エラストマーであり、

前記成分 b) は、前記成分 c) が存在しない場合には成分 a) と成分 b) の合計重量を基準にして、前記成分 c) が存在する場合には成分 a) 、成分 b) 及び成分 c) の合計重量を基準にして、2 ~ 3 5 重量 % 含まれ、

10

20

前記成分 c) は、前記成分 c) が存在する場合、成分 a)、成分 b) 及び成分 c) の合計重量を基準にして、30 重量%まで含まれ、

前記 I_{10} は、ASTM - D 1238 に従って負荷 10 kg、温度 190 で測定されたメルトフローレートを表し、前記 I_2 は、ASTM - D 1238 に従って負荷 2.16 kg、温度 190 で測定されたメルトフローレートを表し、

前記グラフト化剤が不飽和カルボン酸またはその誘導体であり、該グラフト化剤の量が、前記成分 c) が存在しない場合には成分 a) と成分 b) の合計重量を基準にして、前記成分 c) が存在する場合には成分 a)、成分 b) 及び成分 c) の合計重量を基準にして、0.01 から 3 重量パーセントであることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

10

前記成分 b) は、(i) 6.53 未満のフローレート比 I_{10} / I_2 と、このフローレート比から 4.63 を減じた値を超える M_w / M_n 比を有するメタロセンポリエチレンを、グラフト化剤によりグラフト化して得ることのできる、グラフト化したメタロセンポリエチレンであることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記成分 b) が、エチレンと C3 ~ C8 アルファ - オレフィンモノマーとの、グラフト化されたメタロセン線状低密度ポリエチレン共重合体から選択されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記成分 b) が、前記成分 c) が存在しない場合には成分 a) と成分 b) の合計重量を基準にして、前記成分 c) が存在する場合には成分 a)、成分 b) 及び成分 c) の合計重量を基準にして、2 重量%以上、30 重量パーセント未満であり、前記グラフト化剤の量が前記成分 c) が存在しない場合には成分 a) と成分 b) の合計重量を基準にして、前記成分 c) が存在する場合には成分 a)、成分 b) 及び成分 c) の合計重量を基準にして、0.05 から 0.25 重量パーセントであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記成分 b) が、前記成分 c) が存在しない場合には成分 a) と成分 b) の合計重量を基準にして、前記成分 c) が存在する場合には成分 a)、成分 b) 及び成分 c) の合計重量を基準にして、2 重量%以上、20 重量パーセント未満であり、前記グラフト化剤の量が前記成分 c) が存在しない場合には成分 a) と成分 b) の合計重量を基準にして、前記成分 c) が存在する場合には成分 a)、成分 b) 及び成分 c) の合計重量を基準にして、0.02 から 0.5 重量パーセントであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 6】

多層複合構造体であって、少なくとも 2 つの構造層を備えており、その少なくとも 2 層のうちの少なくとも 2 つの構造層が、請求項 1 ~ 5 のいずれかの組成物を有する接着剤層と共に接着されることを特徴とする構造体。

【請求項 7】

少なくとも 1 層が、酸素、水、またはその両者に対する障壁層であることを特徴とする請求項 6 に記載の多層構造体。

40

【請求項 8】

請求項 7 に記載の多層構造体であって、これが多層フィルムであり、構造層と接着剤層が共押し出しされることを特徴とする多層構造体。

【請求項 9】

前記構造層の少なくとも 1 層が、ポリエチレンまたはポリアミドから選択されることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の多層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、1998 年 1 月 27 日提出の米国仮出願第 60 / 072,734 号の利益を請

50

求する。

【 0 0 0 2 】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は接着剤組成物、特に、障壁層および構造層を有する構造体のような複合構造体に適合する共押し出し可能な接着剤に関する。これらの接着剤組成物は、酸でグラフト化されメタロセンで触媒されたポリエチレンと、エチレンと酢酸ビニルまたはアルキルアクリレートまたは他のエチレン性不飽和エステル、またはそれらの誘導体の共重合体とのブレンドである。

【 0 0 0 3 】

(関連技術の議論)

極性層への接着を助けるために酸でグラフト化されたポリオレフィンも含有する、種々のポリエチレンのブレンドをベースとする共押し出し可能な接着剤は周知である。

【 0 0 0 4 】

米国特許第 3 , 8 6 8 , 4 3 3 号 (B a r t z 等) は、ホットメルト接着剤として使用するための、一般に酸でグラフト化して修飾されたポリオレフィン、およびエラストマーをも含有できるポリオレフィンを開示している。

【 0 0 0 5 】

米国特許第 4 , 6 8 4 , 5 7 6 号 (T a b o r 等) は、酸でグラフト化された高密度ポリエチレンと、密度 0 . 8 8 から 0 . 9 3 5 の線状低密度ポリエチレンをベースとする接着剤ブレンドを開示している。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 4 , 4 5 2 , 9 4 2 号は、無水マレイン酸でグラフト化された線状低密度ポリエチレンと、EVA、EEA、またはEMAのブレンドを教示している。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 4 , 2 3 0 , 8 3 0 号は、EVA、EMA、またはE / IBA中のグラフト化されたHDPEまたはEPDMのブレンドを開示している。

【 0 0 0 8 】

米国特許出願第 0 8 / 5 9 1 , 3 3 0 号は、グラフト化されたメタロセン樹脂および従来型ポリエチレンを含む接着剤ブレンドに関する。

【 0 0 0 9 】

種々のポリエチレンおよび酸でグラフト化されたポリエチレンを含有する公知の接着剤は、高密度ポリエチレンホモポリマー (従来型HDPE) 、および線状低密度ポリエチレン共重合体 (従来型LLDPE) 、ならびに低密度ポリエチレン (高圧、フリーラジカル、またはLDPE) のような従来型の線状ポリエチレンであるポリエチレンを使用している。

【 0 0 1 0 】

近年「シングルサイト」触媒または「メタロセン」触媒を用いて製造されたポリエチレンが開発されている。これらのポリエチレンは種々の組成に関連した点において飛躍的に、より均一化している。大量の長鎖分枝を含有するフリーラジカル型LDPEと異なり、それらは本質的に線状であり、長鎖分枝を全く含有しないか、または僅かな量しか含有しないという点で、従来型HDPEおよび従来型LLDPEと対照的である。さらに、使用される触媒以外、これらは従来型HDPEおよび従来型LLDPEと同様の方法で調製することができる。それらは従来型LLDPEにおけると同様に短鎖分枝を提供するアルファ - オレフィンモノマーを含有しうる。

【 0 0 1 1 】

触媒は種々な方法で均一性を提供する。分子量分布は、従来型HDPEおよび従来型LLDPEの分子量分布と比較して狭くなっている。さらに、アルファ - オレフィン共重合体では、任意に与えられた鎖に沿って、および、鎖から鎖までの両方で、遥かに均一な方式でモノマーが導入され、その結果いわゆる短鎖分枝の分布が狭くなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

ポリエチレンを含めて全てのポリマー内の長鎖分枝は、これらの溶融レオロジの挙動を変化させ、典型的にはこれらの流動を、広い範囲のせん断にわたってより非ニュートンのにする。分子量分布 (MWD) がより広いと、分枝鎖がなくとも非ニュートンの挙動が増加する。LDPEでは、長鎖分枝と広いMWDが組合わさり、かなりの非ニュートンの挙動をもたらす。しかし、ここでは長鎖分枝それ自体が、重合の性質に加えて、MWDを広くし、その結果、長鎖分枝、広いMWD、および非ニュートンのレオロジが区別できないほどに絡み合う。あるメタロセンポリエチレンでは、少量の長鎖分枝を有し、この長鎖分枝が、ポリマー鎖に沿って、および、鎖から鎖まで均一に配置されているために、MWDを狭いまま残しながら、しかしそれでもかなりの非ニュートンの挙動をもたらすことが可能であることが判明している。狭いMWDは、一般に優れた特性をもたらす、非ニュートンの挙動は一般に優れた加工性をもたらす。しかし、このような長鎖分枝は必ずしもメタロセンポリエチレンには存在せず、そのようなメタロセンポリエチレンでは一般に、これらのレオロジ的挙動がよりニュートンのである。

10

【 0 0 1 3 】

米国特許第 5, 272, 236 号 (Lai 等) およびその一部継続出願である第 5, 278, 272 号 (同じく Lai 等) では、少量の制御された長鎖分枝であって、それにより有利なレオロジをもたらすが、MWDを広くすることがない長鎖分枝を有するメタロセンポリエチレンホモポリマーおよび共重合体を開示している。分枝の量は、1000の鎖炭素原子当たり 0.1 から 3 個の長鎖分枝 (lcb) である。この十分に考慮された少量の長鎖分枝を有するポリエチレンは、理論上の「離れ枝」として、「実質的に線状」と称される。(これら 2 件の特許のうち、第 1 の特許では、実質的に線状という定義の範囲内にある「無置換の」非分枝ポリマーに対して許可されている。すなわち、これは 1000の鎖炭素原子当たり 0 から 0.1 個の lcb を含んでもいる。) これら 2 件の特許において、長鎖分枝は、「少なくとも炭素原子 6 個」の炭素側鎖によるものとして記述されている。長鎖分枝は、なんらかの添加された重合可能な種の追加ではなく、ある重合条件によって生成される。

20

【 0 0 1 4 】

短鎖分枝 (これも鎖に沿って均一に配置されている) は、C3 ~ C20 のアルファ - オレフィンならびにある種のアセチレン性不飽和モノマーおよびジオレフィンモノマーによって導入することができる。実際にメタロセンポリマー中のモノマーは、典型的には、ExxonのEXACT (商標) 樹脂のようなブテンまたはヘキセン、およびDowのAFFINITY (商標) およびENGAGE (商標) 樹脂のようなオクテンである。また、メタロセンポリオレフィンベースの樹脂の、よりエラストマー的なバージョンでは、プロピレンおよびノルボルナジエンも用いられる。モノマーの量は少なくとも 30 モルパーセントまであればよく、これらのレベルは、従来型HDPEから従来型LLDPEまでの密度の変化に比較しうる方法で、モノマー含量の高いいわゆる超低密度 (very low density) ポリエチレン (従来型VLDP) に、そして最終的には、通常非常に高いモノマー含量を有するエラストマーへ、ポリエチレンの密度を変化させる。

30

【 0 0 1 5 】

上記の 2 特許において、典型的にはオクテンがモノマーである。オクテンは炭素原子 6 個の側鎖を生成し、少なくとも 5 パーセントのモルパーセントレベルで導入されるが、これらの長鎖分枝の定義にもかかわらず、これは明らかに長鎖分枝として数えられていない。長鎖分枝は、重合で生成された分枝だけを対象とし、モノマーで導入される分枝鎖は対象としないと思われる。

40

【 0 0 1 6 】

上記 2 特許におけるような、無水マレイン酸のような酸モノマーでグラフト化された、これらのいわゆる「実質的に線状」のメタロセンポリエチレンは、米国特許第 5, 346, 963 号 (Hughes 等) の主題である。上記特許によれば、不十分なレオロジの原因となる従来型のポリエチレンのグラフト化と異なって、グラフト化後の有利なMWD

50

および非ニュートンのレオロジと、グラフト化前のメタロセン樹脂の良好なメルトフローはそのまま残っていると開示されている。グラフト化された樹脂は、オレフィンおよび非オレフィンポリマーを含む種々のサーモプラスチックと相溶化されるという点で、ならびに、粒状物を充填した樹脂の充填剤およびマトリックスと相溶化されるという点において有利であると開示されている。(グラフト化されていない)従来型ポリエチレンおよびLDPEを用いたブレンド、グラフト化されていない実質的に線状のポリエチレン、ならびにEVOH、EVAのような多くのエチレン共重合体および多くの非エチレンポリマーを含む広範囲のものを含有するブレンドが、成形品として押し出し可能であると開示されている。グラフト化された実質的に線状のポリエチレンは、「100%までのグラフトポリマーを含む」フィルムとして製造される場合に有用であると開示されている。これらのフィルムは所望の接着特性を示し、例えばポリエチレンをEVOHに結合させる場合の結合層として有用である。記述され、テストされたフィルムは、実質的に線状のグラフト化された樹脂100%から調製される。記述された熱封止試験では、このようなフィルムはポリプロピレン、ポリアミド、およびポリカーボネートを良好に封止するが、EVOHに対してはグラフト化した従来型線状ポリエチレンとほぼ同等の良好さで封止することを示している。

10

【0017】

従来技術の従来型エチレン共重合体をベースとする接着剤または接着剤ブレンドに優る特性を有する接着剤に対する必要性が引き続いて存在する。

【0018】

20

(発明の概要)

本発明は、少量 - すなわち2パーセント程度の少量、一般には僅かに35パーセント - の酸でグラフト化されたメタロセンポリエチレンは、エチレン酢酸ビニル(「EVA」)またはエチレンメタアクリレート(「EMA」)または他のエチレン性不飽和エステルまたはそれらの誘導体から選択されるエチレン共重合体と組み合わせた場合、同様の接着剤組成物であるが、同等レベルの、酸でグラフト化された従来型線状ポリエチレンおよび/または酸でグラフト化されたLDPEを含有する組成物と比較して、著しく優れた接着剤を生成することができるという発見による。本発明のブレンドは、驚くべきことに、時間を経ても低下しない接着特性を有する。

【0019】

30

本発明の他の側面は、改善された接着剤組成物中の、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂が、組成物中に酸でグラフト化された従来型線状ポリエチレンおよび/酸でグラフト化されたLDPEを用いるものよりも優れた特性を発現するためには、いわゆる「実質的に線状」なポリエチレン、すなわち低レベルの長鎖分枝によってレオロジ的に修飾されたものをベースとする必要がないという、さらなる発見による。グラフト化したメタロセン樹脂を、グラフト化されていない実質的に線状のメタロセンで製造されたポリエチレンとブレンドする代わりに、EVAまたはEMAまたは類似のエチレン共重合体を、これらのグラフト化されたメタロセン樹脂とブレンドするとき、従来のグラフト化された非メタロセン樹脂/EVAまたはEMAブレンドに比較した場合に優れた接着剤組成物が生成され、そして、グラフト化されたメタロセン樹脂に伴うグラフト化した非メタロセン樹脂共重合体を越える何れかの物理的利点に専ら帰される改善以上の著しい利点が提供されることを本発明者は見出した。EVAまたはEMAとグラフト化されたメタロセンの両方を含有する本明細書に引用した個々の組成物は、EVAまたはEMAの極性部分とメタロセンのグラフト上の極性な酸基との間のイオン性相互作用に帰することができる予期しない接着特性を有することを、理論に結びつけられないが、本発明者らは予期せずに見出している。

40

【0020】

具体的には、

a) エチレンと、式 - O(CO)C₁ ~ C₆ のアルキルまたは - C(O) - OC₁ ~ C₆ のアルキルの極性部分を有する、エチレン性不飽和極性モノマーとを含むエチレン共重合体と

50

b) c) が存在する場合、重量 a) + b) + c) に対して 2 から 35 重量%の、酸でグラフト化されたメタロセンポリエチレンであって、前記メタロセンポリエチレンがメタロセン触媒から製造されるものと、

c) 任意選択で、30 重量%までのポリオレフィンエラストマーとのブレンドを含み、酸グラフト化剤が不飽和カルボン酸またはその誘導体であり、グラフト化のレベルが、グラフト化剤の合計量が全組成物 a) + b) + c) を基準にして 0.01 から 3 重量パーセントとなるようなレベルである接着剤組成物を提供する。

【0021】

本発明は、より具体的には、

a) エチレンのコモノマーと、エチレン性不飽和アルキルエステルから選択されるコモノマーとを有するエチレン共重合体と、

b) a) プラス b) プラス c) のブレンド全量を基準にして 3 から 35 重量%の酸でグラフト化されたメタロセンポリエチレンであって、グラフト化前のメタロセンポリエチレンが (i) 6.53 未満の フローレート 比と、この フローレート 比から 4.63 を引いた値を超える Mw / Mn 比とを有するもの、および (ii) 5.63 に等しいかまたはそれを越える フローレート 比と、この フローレート 比から 4.63 を引いた値に等しいかまたはそれ未満の Mw / Mn 比を有するものよりなる群から選択されたメタロセンポリエチレンと、

c) 任意選択で、30 パーセントまでのポリオレフィンエラストマーとのブレンドを含むか、または、本質的にこのブレンドからなり、

酸グラフト化剤が不飽和カルボン酸またはその誘導体であり、グラフト化のレベルが、グラフト化剤の全量が組成物の合計 a) プラス b) プラス c) を基準にして 0.01 から 3 重量パーセントとなるようなレベルである接着剤組成物を提供する。

【0022】

本発明のさらなる側面は、シート、ピン、金属複合体、特に、少なくとも 2 層を有する多層フィルムであって、その少なくとも 2 層のうちの少なくとも 2 つが、上記組成を有する接着剤組成物と共に接着される多層フィルムの形態の複合構造体である。層は共押出または積層される。

【0023】

(発明の詳細な説明)

本発明のエチレン共重合体は、EVA、EMA、および、エチレンおよびエチレン性不飽和アルキルエステルの他の共重合体から選択される。EVA は E. I. Du Pont de Nemours and Company から、ELVAX (登録商標) の商標で商業的に利用可能である。好ましい EVA は、約 9 パーセントの酢酸ビニル含有量を有するが、3 ~ 42 % の範囲も適切である。EMA は Exxon Chemical から商業的に利用可能であり、好ましいアクリル酸メチルのパーセンテージは 6 % であるが、MA 3 ~ 32 % も適切である。他のアルキルアクリレートエステルも商業的に入手できるか、またはエチレンと適切なエチレン性不飽和アルキルエステル (C₂ ~ C₆ のアルキルエステル) を用いて公知の方法により製造できる。

【0024】

本発明の酸でグラフト化されたメタロセン樹脂の主成分を形成するメタロセン樹脂は、メタロセン触媒を用いて形成されるポリオレフィンから選択される。さらに、これらは 2 つの性質の異なるグループから選択することができる。2 つのグループは、2 つの容易に測定できるパラメータ、即ち フローレート 比および Mw / Mn 比に基づく。第 1 のグループは、長鎖の分枝を全く含有しないか、または非常に少ない (少量とは明確に区別される。) 長鎖の分枝を含有するメタロセン樹脂であり、したがってより本来的に線状なメタロセン樹脂である。グラフト化前のメタロセン樹脂の第 2 のグループは、少量の長鎖分枝を含有すると考えられるものである。このグループは、上記の米国特許第 5,278,272 号と同様の用語を用いれば「実質的に線状」と称されるものに、厳密ではないがほぼ該当する。さきに示唆されたように、この使い方は、樹脂の本質的な性質、すなわちこれら

10

20

30

40

50

が少量の長鎖分枝を含有するという点と差があるように思われる。以下に議論するように、この用語についてある種の両義性があるように思われるので、本発明のメタロセン樹脂に関しては、「実質的に線状」という用語を使用しないことにする。本発明の目的では、長鎖分枝の量に基づくのではなく、2つの測定可能なパラメータ：フローレート比 $I - 10 / I - 2$ 、および分布率 (moments of the distribution) の比 Mw / Mn で測定される分子量分布の特定の値を組み合わせ使用して、明確な性質の区別を行う。

【0025】

上述の '272 号特許に開示される「実質的に線状」なメタロセン樹脂は、1000個の鎖炭素原子当たり 0.01 から 3 個の長鎖分枝 ('l c b s') を有し、長鎖分枝が「少なくとも炭素原子約 6 個」の分枝であると述べられているものである。このレベルを下回る 1000 個の鎖原子当たり 0 から 0.01 個の l c b s を有するメタロセン樹脂は、'236 号特許中の用語「実質的に線状」には含まれるが、'272 号特許には含まれない。本発明のグラフト化前のメタロセン樹脂に関してこの用語を使用しないのは、この両義性のゆえである。これらが関連すると述べられている分枝のレベルは、ここでは、何らかの見通しのみを提供するために注目する。本発明の目的では、酸でグラフト化されたメタロセンポリエチレンの2つのグループの間の区別は、フローレート比および Mw / Mn 比に専ら基づいており（これはこれらが容易に測定できるパラメータであるためである。）、本発明の2つのグループを区別するパラメータが、言及された長鎖分枝の2つのレベルにほぼ対応すると考えられるとしても、長鎖分枝のレベルには基づいていない。0.01 のような低レベルの長鎖分枝は、測定がより困難であり、したがって厳密には確認し得ないパラメータを表している。さらに、側鎖長 6 単位を有するオクテンがコモノマーである場合、どの程度までこれが長鎖分枝の測定に干渉するか明らかでない。さらに、長さの異なる長鎖分枝はレオロジについて異なった影響を有しており、非常に長い鎖分枝はおそらくより大きな影響を有する。したがって、分枝長の分布に関係なく単に l c b s の数値だけで区別することは、数値の限界がある。それとは対照的に、明確に測定できるパラメータである フローレート 比および Mw / Mn 比は厳密であり、これらが対応する基本的な分子構造によらない。

【0026】

本発明の目的では、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂の2つのグループは、(i) 6.53 未満の $I - 10 / I - 2$ 比と共に $(I - 10 / I - 2) - 4.63$ よりも大きい Mw / Mn を有するグラフト化されていないメタロセン樹脂に基づくもの、および (ii) 5.63 に等しいかまたはこれより大きい $I - 10 / I - 2$ 比と $(I - 10 / I - 2) - 4.63$ に等しいかまたはこれより小さい Mw / Mn 比とを有するグラフト化されていないメタロセン樹脂に基づくものである。後者のグループでは 1.0 未満の Mw / Mn も見込まれるが、一般に Mw / Mn はこれよりも大きい。これらのグラフト化されていない樹脂は、本発明の「グラフト化する前」のメタロセン樹脂である。後者の比はまた、米国第 5,287,272 号の樹脂を特許請求の目的で定義するため用いられている1つのパラメータである。2つのグラフト化されていないメタロセン樹脂は、互いに相容れない。6.23 の $I - 10 / I - 2$ を有する樹脂は、 Mw / Mn が 1.6 を超える場合は、前者の範疇に入り、 Mw / Mn が 1.6 以下の場合は、後者の範疇に入る。無水物でグラフト化されたメタロセンポリエチレンは、0.97 g / cc より小さいか、またはそれに等しい密度を有するものから選択される。

【0027】

したがって、本発明の酸でグラフト化された樹脂の主成分樹脂を形成するグラフト化されていないメタロセン樹脂の第1のグループは、'272 号特許の範囲外になり、第2のグループは範囲内に入る。これらは、本発明の好ましい樹脂である。これらの好ましい、グラフト化する前の主成分樹脂は少なくとも 0.90 g / cc の密度を有する。ただし、適切なグラフト化する前の密度範囲は、メタロセン樹脂について 0.85 から 0.97 g / cc である。従来型線状ポリエチレンは、それらの $I - 10 / I - 2$ 値および Mw / Mn 値に基づき、これらのグループのいずれにも一般には属さない $I - 10 / I - 2$ 値および

Mw / Mn 値を有する。

【 0 0 2 8 】

グラフト化した後、Mw / Mn 比の数値は低いままであるが、グラフト化する前に樹脂を定義する比は必ずしも維持されず、その比は、幾分変化すると予想できる。米国第 5 , 3 4 6 , 9 6 3 号 (H u g h e s) の、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂は、' 2 7 2 号特許で定義されるグラフト化されていないメタロセン樹脂をベースとする。したがって、本発明の接着剤組成物の最高 3 5 % までを形成する、酸でグラフト化された樹脂は、H u g h e s の特許の酸でグラフト化された樹脂を含む。しかし、本発明による組成物の主要部分はメタロセン樹脂ではなく、その代わり、E V A のような極性エチレン共重合体である。好ましい E V A は、より高いパーセンテージも適切であるが、6 ~ 1 2 % のような低い酢酸ビニルのパーセンテージを有する。

10

【 0 0 2 9 】

メタロセン樹脂は、連続重合のための従来技術において周知の条件を用いて製造できる。すなわち、0 から 2 5 0 の温度、および大気圧から 1 0 0 0 気圧 (1 0 0 M P a) の圧力である。所望であれば、懸濁、溶液、スラリー、気相、または他のプロセス条件を用いてもよい。支持体を使用できるが、好ましくは均一 (すなわち、可溶性) 様式で触媒が用いられる。実質的に線状なメタロセン樹脂を製造できる適切な条件および触媒は、参照により本明細書に全体的に組み込まれる米国第 5 , 2 7 8 , 2 7 2 号に記載される。この参考文献は、異なる負荷、したがって、せん断力条件下の流動性値である周知のレオロジーパラメータ I - 1 0 および I - 2 の測定について十分に記載している。これは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) により決定される周知の Mw / Mn 比決定の測定法の詳細も示している。本発明のグラフト化された樹脂の主成分を形成できる、グラフト化されていないメタロセン樹脂はまた、参照により本明細書にこれも全体的に組み込まれる米国特許第 5 , 1 9 8 , 4 0 1 号および第 5 , 4 0 5 , 9 2 2 号に記載されている。

20

【 0 0 3 0 】

驚くべきことに、メタロセン樹脂および酸でグラフト化されたメタロセン樹脂の優れた特性は狭い分子量分布に依存し、共重合体では、鎖に沿った短鎖分岐、および鎖から鎖までの短鎖分岐の両方の均一性に依存するが、酢酸ビニルまたはアクリル酸メチル、または他の極性のエチレン性不飽和アルキルエステルモノマー、またはその誘導体のような極性のモノマーを有する従来型エチレン共重合体、および任意選択でエラストマーで、これらの樹脂を主に希釈できることが判明している。本発明の接着剤組成物は、僅か 2 から 3 5 重量パーセント、好ましくは 3 0 重量パーセント未満、最も好ましくは約 5 重量パーセント未満の、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂を有することが必要である。このことは、組成物の 6 5 から 9 8 重量パーセントは、想像される魅力的なメタロセン樹脂の特性をなんら有しないが、それにもかかわらず組成物全体が、酸でグラフト化された非メタロセン樹脂を含有する組成物と比較して、接着性の大きな改善を示すことを意味する。グラフト化されていない樹脂である 6 5 パーセントは、グラフト化されていない部分の 3 0 重量パーセントまでが炭化水素エラストマーでありうることを除いて、従来型エチレン酢酸ビニルまたはエチレンメタアクリレート若しくはアクリル酸エチルまたは他の極性モノマーである。

30

40

【 0 0 3 1 】

グラフト化されていない部分の樹脂、すなわちエチレン酢酸ビニルまたは他の極性のエチレン共重合体および任意選択でエラストマーは、一般に広い分子量分布を有しており、そしてこれがブレンド中の主体であり、そのためブレンド組成物も広い分子量分布を有することになる。従来型線状共重合体では、モノマーの短鎖分枝が均一でなく、化学種、特にモノマーの平均レベルをかなり上回る低分子量の化学種が存在する。ブレンドにおいて、組成物の (非メタロセンの) グラフト化されていない主要部分の「劣った」品質が、支配的になると予想されるかも知れない。しかし、本発明の接着剤組成物では、僅か 2 重量パーセントの、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂の存在が、接着剤品質の改善をもたらす。2 から 1 9 パーセントのレベルの、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂が、非

50

常に著しい改善をもたらすことが明らかに示されている。

【0032】

さらに驚くべきことに、上記範疇 (i i) の酸でグラフト化されたメタロセンポリエチレン (これは一般に H u g h e s 特許の、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂に含まれる) についての利点が予想されるにもかかわらず、上記範疇 (i) の酸でグラフト化されたメタロセン樹脂 ((I - 10 / I - 2) - 4 . 63 よりも大きい M w / M n および 6 . 53 未満の I - 10 / I - 2 を有するグラフト化されていないメタロセン樹脂に基づくもの) は、本発明のブレンド組成物において、添加する材料の重量パーセントに応じて、H u g h e s の発明の酸でグラフト化されたメタロセン樹脂と同等またはそれ以上の利点を一般的に有することが発見されている。これらの低レベルの (酸でグラフト化された) メタロセン樹脂を、そうでない非メタロセン樹脂によるエチレン極性共重合体ベースの接着剤組成物中に使用することは、現在これらの樹脂が比較的高価であるため、100パーセントのメタロセン樹脂使用以上の、さらなるコスト上の利点を有する。

10

【0033】

メタロセンポリエチレンの全部または一部は、不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト修飾される。適切な酸グラフト化剤には、アクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、ナディン酸 (nadic acid)、シトラコン酸、イタコン酸、および上記酸の無水物、金属塩、エステルアミドまたはイミドなどが含まれるが、これらに限定されない。好ましいグラフト化剤はマレイン酸および無水マレイン酸、特に後者である。メタロセンポリエチレン上にグラフト化する方法は、当技術分野において周知の任意の方法でありうる。例えば、グラフト化は、欧州特許出願第 0 , 2 6 6 , 9 9 4 号に開示されるように溶媒を用いない溶融物として、または、溶液もしくは懸濁液で、または流動床で行われうる。溶融によるグラフト化は、加熱された押し出し機、B r a b e n d e r (登録商標) または B a n b u r y (登録商標) ミキサ、または他の内部式ミキサまたは混練機、ロールミルなどで行なわれうる。適切な有機過酸化物、有機パーエステル、または有機ヒドロペルオキシドなどのラジカル開始剤の存在下または不在下でグラフト化を行うことができる。グラフト化されたポリマーは、形成されたグラフトポリマーを分離または利用する何れかの方法で回収される。すなわち、グラフトポリマーは、沈殿されたフラフ、ペレット、粉末などの形態で回収することができる。

20

【0034】

メタロセン樹脂にグラフト化する場合、全てのメタロセン分子が1つまたは複数の酸グラフトを有していてもよく、または少なくとも若干の遊離のメタロセンポリエチレン分子が残留するという意味で、グラフト化が一部分だけであってもよい。この種のグラフト化では、実質的に、全ポリマー分子が少なくとも1つのグラフト化された酸部分を有するか否かに関して、特に低濃度レベルのグラフト化においては常に若干の不確実性がある。全分子が酸でグラフト化されていない場合、これは、全ての分子がグラフト化されているメタロセン樹脂と、全ての分子がグラフト化されていないメタロセン樹脂とを有するグラフト化されたメタロセンの混合物に等しい。しかし、均一にグラフト化する技術は周知であり、酸でグラフト化される樹脂は、できる限り均一にグラフト化されるべきである。接着剤組成物における限界は、グラフト化されるメタロセン樹脂の全量が、完全にグラフト化されるか否かにかかわらず、35重量パーセントに等しいか、またはそれより少ないことである。「5 ~ 35重量パーセントの酸でグラフト化されたメタロセン樹脂」という文言の使用は、このような関係において理解されるべきである。メタロセン樹脂上のグラフト化の量は、接着剤の組成物全体が0 . 005から5重量パーセント、好ましくは0 . 01から3重量パーセント、より好ましくは0 . 02から0 . 5重量パーセント、最も好ましくは0 . 025から0 . 1重量パーセントを含有するようになることである。組成物全体の中のグラフト化量は非常に重要である。全グラフト化量の任意の所要レベルに対して、グラフト化の十分な均一性を達成することは、当分野の技術者の技術の範囲内にある。

30

40

【0035】

グラフト化されるべきメタロセン樹脂の密度は、0 . 85から0 . 97 g / c cでありう

50

る。これはホモポリマーまたは共重合体でよい。これらの密度は、従来型線状ポリエチレンと同様の密度をもたらすコモノマーと類似であるが、同一ではないコモノマーのレベルに対応する。従来型線状樹脂においては、これらの密度は、ホモポリマーH D P EからV L D P Eに対応するが、本発明の組成物中に取り込まれるメタロセン樹脂は、従来型樹脂およびメタロセン樹脂における個々の特性のタイプの間で境界線が正確に同じではないため、これらの用語では言及されない。メタロセンエラストマーオレフィン共重合体もまた適切であろう。より低い密度は、30重量パーセントを超えるコモノマーに対応するが、コモノマーに依存し、これらの限界にはエラストマーが含まれる。コモノマーは炭素を3から20個、好ましくは3から12個、最も好ましくは3から8個含有するアルファ・オレフィンでありうる。例として、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、および1-デセンが含まれる。プロピレン、1-ヘキセン、1-ブテン、および1-オクテンが好ましい。数種の適切な共重合体の密度およびそれらの共重合体が含有するコモノマー量を、表1に示す。

10

【0036】

A S T M D - 1 2 3 8に従って測定される、負荷2.16kgを用いる190 (I-2の測定条件)での、グラフト化されたメタロセン共重合体のメルトインデックス(MI)は、約0.1から約50、好ましくは約0.3から約40でありうる。酸でグラフト化されたメタロセンポリエチレンは、異なるMIおよび/またはグラフト化のレベルを有する1よりも多いポリエチレンのタイプと、1よりも多いメタロセン樹脂出発物(すなわち、グラフト化されていないもの)からのものの混合物でありうるということが理解されるべきである。

20

【0037】

接着剤組成物の残部は、0.2から40のMIおよび3から32%以上のコモノマーパーセンテージを有しうる、グラフト化されていないエチレン酢酸ビニルまたはエチレンアクリル酸メチル、またはエチレンとエチレン性不飽和アルキルエステルとの、他の極性共重合体、またはこれらの混合物、および、任意選択で約30重量パーセントまでの炭化水素エラストマーである。グラフト化樹脂が酸でグラフト化された従来型線状ホモポリマーまたは共重合体ポリエチレン、または酸でグラフト化されたL D P Eである、多くの比較しうる接着剤組成物が当技術分野で周知である。

【0038】

30

示されているように、グラフト化されたメタロセン樹脂を作るためのメタロセン樹脂、または残りのグラフト化されていないポリエチレン部分のいずれかの成分密度は、0.85から0.97g/ccのどの範囲であってもよいが、最終接着剤ブレンド組成物の密度は、約0.88から0.96g/ccでありうる。グラフト化されたメタロセンは、0.97g/ccより小さいかまたはこれに等しい密度を有する。

【0039】

(グラフト化されていない)炭化水素エラストマーは、任意選択で接着剤の成分である。このようなエラストマーは、非メタロセン樹脂を含有するポリエチレンベースの接着剤において任意成分として周知である。エラストマーは、特に最終組成物が容易に溶融押出しされなければならない場合には、硬化されないことが好ましい。

40

【0040】

したがって、エラストマー成分については、(硬化されない)エチレン/アルファ・オレフィン共重合体エラストマーにおいて、いわゆるV L D P Eから高度にエラストマー的な共重合体までの様々な連続体が存在しうる。本発明の目的のために、炭化水素エラストマーは、約30ジュール/グラム未満の融解熱を持つような十分に低い結晶性を有するものとして定義される。ほとんどのエラストマーについては、融解熱は10ジュール/グラム未満であり、多くのものは測定可能な融解熱を全く有しない。

【0041】

炭化水素エラストマーは、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、1,4-ブタジエンおよび1,4-ヘ

50

キサジエンからなる群から選択される 1 以上のアルファ - オレフィンとの共重合体でありうる。このようなエラストマーの例は、エチレンプロピレングム、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、およびエチレンプロピレンノルボルナジエンゴムである。エラストマーはスチレン - ブタジエン熱可塑性ゴム、スチレン - イソプレン熱可塑性ゴム、ブチルゴム、またはポリイソブチレンでありうる。エラストマーは、一般に、従来の触媒を用い、当技術分野において周知の方法を用いて製造される。しかし、メタロセン触媒を用いて製造されるエラストマーは除外されない。

【0042】

接着剤組成物は、オレフィンポリマー、ならびにポリアミドおよびポリアミドブレンドに、時間経過による接着特性の変化を意味する「経時劣化 (age-down)」の兆候のない卓越した接着性を提供する。いくつかの例では、低いパーセンテージ (2.5%) のグラフト化されたメタロセンで経時劣化が発生するが、より高い使用量では経時劣化は発生しないか、またはより少なく発生する。特に接着剤組成物または層は、ナイロン 6、アモルファスナイロン、またはアモルファスナイロン / ナイロン 6 ブレンド (これらの物質に限定されない。) への卓越した接着性を提供する。本発明の接着剤組成物の好ましい使用は、酸素障壁特性ならびに形成性が要求される肉および / またはチーズの包装のような多層構造体においてである。構造層、接着剤組成物の結合層、および障壁層を備える多層フィルムを、インフレーションフィルムまたはキャストフィルム法のいずれか、または当技術分野において周知の他の方法を用いて接着剤組成物により製造することができる。この方法で生成された支持層および結合層、または障壁層および結合層を備える共押し出しフィルムは、さらに、積層されるか、または紙、箔またはオレフィン性もしくは非オレフィン性フィルム、または他の多層構造体上に使用することができる。

【0043】

同等の無水物レベルでの相対的接着特性および接着強度は、特にナイロンまたはナイロンブレンドに接着する場合、好ましい例では経時劣化がほとんどないか、または全く見られない状態で、例えば、EVA / 無水マレイン酸でグラフト化された EP ゴムブレンド、EVA / 無水マレイン酸でグラフト化された EVA ブレンド、または EVA / 無水マレイン酸でグラフト化された LLDPE の接着強度よりも 2 から 3 倍大きくなる。接着の点から見たナイロンブレンドに対する好ましい配合物は、3 ~ 12% の VA を有する EVA (85 ~ 98%) をブレンドした無水マレイン酸でグラフト化された LLDPE (2 ~ 15%)、またはブレンド中に 2.0 ~ 10% のグラフト化されたメタロセン LLDPE を含む EVA (3 ~ 12% の VA を含む 85 ~ 98%) であった。特に実施例は、EVA および mLLDPE のような酸または無水物で修飾されたメタロセンポリオレフィンをベースとする接着剤配合物の接着性能は、接着のレベルおよび経時劣化効果 (または、それがないこと) の点から見て、EVA およびグラフト化された従来型 LLDPE に基づく接着剤配合物よりも、より良好 (重量パーセンテージにより) であることを示している。接着特性および強度は、一般に 2 から 15 重量パーセントの、接着剤ブレンド中のグラフト化されたポリマーを範囲とする、接着剤樹脂中のグラフト化されたポリマーのレベルに幾分比例する。

【0044】

以下の実施例中で試験されたフィルム構造体は、一般に、高密度ポリエチレンから選択された第 1 層、グラフト化されたメタロセンポリマー / 極性エチレン共重合体ブレンドから選択された第 2 の接着剤層、およびポリアミドまたはポリアミドブレンドから選択された第 3 層を備える多層構造体のような、少なくとも 2 つの層を備える多層構造体であった。各層の相対的な厚さは、所望の最終用途に依存するが、例えばそれぞれ 1.5 ミル / 0.5 ミル / および 0.8 ミルとすることができる。驚くべきことに、従来型グラフト中の無水マレイン酸官能基 (functionality) の全量が、メタロセングラフト中の無水マレイン酸レベルよりも多いにもかかわらず、EVA 中の、無水マレイン酸でグラフト化された従来型 LLDPE をベースとした接着剤配合物は、特許請求される配合物よりも、例えばナイロンに対して実質的に低い接着性を示すことを、発明者らは見出した。

【0045】

(実施例)

以下の実施例で接着剤ブレンド組成物を、ポリエチレン袋中で成分と一緒に乾式ブレンドし、引き続き30mm・Werner Pfleiderer(商標)二軸スクリュウ押し出し機により溶融ブレンドして調製した。溶融温度は典型的には225から250とした。

【0046】

接着剤ブレンド組成物は、MI 0.45 g / 10分の従来型HDPE層、およびナイロンブレンド層(Allied Signalから入手したナイロン6 60%、およびデラウェア州ウilmington E. I. DuPont du Nemours and Companyから利用可能なアモルファスナイロンSELAR(登録商標)PA3426 40%)の間に共押し出した。接着剤ブレンドは、56rpmで作動する25mm一軸スクリュウ押し出し機中、214で溶融させた。ナイロンブレンドは、21rpmで作動する25mm一軸スクリュウ押し出し機中、231で溶融させた。3つの溶融物の流れ全てを、38ミクロン(1.5ミル)のHDPE、14ミクロン(0.5ミル)の接着剤層、22ミクロン(0.8ミル)のナイロンブレンド層を有する3層フィルムを形成するようにBrampton(商標)共押し出しインフレーションフィルムダイを通して供給した。ダイ温度は230とした。フィルムバブルの折り径をダイ開口部の直径で除したものと定義される、インフレーションフィルムのブローアップ比は3.25であった。(ブローアップ比は、しばしば折り径よりもむしろ最終バブル直径について定義される。その定義によれば、この比は2.1となる。)フィルムは、巻き取りロールにより4.3から4.6m / 分で走らせた。

【0047】

このように調製された多層構造体は、各試料の複製物を、条件として指定された10個ではなく3個だけ試験に用いた点を除いて、ASTM D-1876-72を用いてこれらの剥離強度を測定することにより評価された。試験速度は、12インチ / 分(0.305m / 分)である。

【0048】

本発明の接着剤組成物は共押し出し可能な接着剤としての使用に最も適する。しかし、他の接着形態を排除せず、例えば粉末噴霧型被膜接着剤を含む。接着剤組成物は、多層包装フィルムでの使用に特に有用であり、その場合、1つ以上の層が酸素または水のいずれか、またはその両方に対する障壁となる。このような層には、EVOH、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン、イオノマーなどが含まれる。接着剤は、銅、アルミニウム、銅のような金属への接着にも有用であり、さらに、パイプの被膜塗装に使用できる(この場合、接着剤は、エポキシ樹脂層上にポリオレフィン層をコーティングするために使用される。)。

【0049】

表1および表2は、実施例および比較例、およびこれらに関するデータを示す。本発明には、特定の密度、MI、フローレート比、または分子量分布、例えば、主成分樹脂について示される0.895~0.917 g / cc、MI 1.6~3.4、ブレンド中のグラフト化PE 2.5~15重量%などに加えて、各実施例の間で示される範囲も含まれる。

【0050】

【表1-1】

実施例	グラフト化された P E					グラフト化されていない樹脂			
	主成分樹脂			グラフト		密度	M I	コモノマー	略号
	M I	密度	略号	M I	%M AN				
	g/10 分	g/cc		g/10 分		g/cc	g/10 分	重量%	
実施例 1	3.4	0.917	BR1	2.5	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
実施例 2	3.4	0.917	BR1	2.5	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
実施例 3	3.4	0.917	BR1	2.3	1.00	0.940	2.5	18	EVA2
実施例 4	3.4	0.917	BR1	2.3	1.00	0.950	3.0	10	EVA3
実施例 5	3.4	0.917	BR1	2.3	1.00	0.942	6.0	21.5	EMA1
実施例 6	3.4	0.917	BR1	2.3	1.00	0.928	6.0	6.5	EMA2
実施例 7	2.2	0.887	BR2	2.5	1.39	0.930	2.0	9	EVA1
実施例 8	2.2	0.887	BR2	2.5	1.39	0.930	2.0	9	EVA1
実施例 9	1.6	0.895	BR3	2.3	1.02	0.930	2.0	9	EVA2
実施例 10	1.6	0.895	BR3	2.3	1.02	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 1	1.4	0.920	BR4	1.3	1.30	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 2	1.4	0.920	BR4	1.3	1.30	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 3	5.0	0.950	BR5	2.0	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 4	5.0	0.950	BR5	2.0	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 5	1.0	0.905	BR6	2.5	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 6	1.0	0.906	BR6	2.5	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 7	1.4	0.920	BR4	1.3	1.30	0.940	2.5	18	EVA2
比較例 8	1.4	0.920	BR4	1.3	1.30	0.950	3.0	28	EVA3
比較例 9	1.4	0.920	BR4	1.3	1.30	0.942	6.0	21.5	EMA1
比較例 10	1.4	0.920	BR4	1.3	1.30	0.928	6.0	6.5	EMA2

10

20

【 0 0 5 1 】

【 表 1 - 2 】

接着剤ブレンド				
実施例	グラフト化された	グラフト化されていない	剥離強度	
	P E	樹脂	g / インチ	
	wt%	wt%	新鮮時	1 週間後
E X 1	2.5	97.5	1530+/-29	1345+/-737
E X 2	5	95	2036+/-237	2127+/-96
E X 3	10	90	1865+/-76	1725+/-100
E X 4	10	90	1302+/-36	1366+/-51
E X 5	5	95	1622+/-34	1706+/-33
E X 6	2.5	97.5	2100	2001
E X 7	2.5	97.5	1592+/-87	595
E X 8	5	95	1514+/-121	1297+/-500
E X 9	2.5	7.5	1452+/-24	301+/-59
E X 10	5	95	1524+/-170	447
C 1	2.5	97.5	1360+/-133	687+/-208
C 2	5	95	1037+/-127	698+/-208
C 3	2.5	95	629+/-157	130+/-26
C 4	5	95	759+/-311	228+/-104
C 5	2.5	97.5	1079+/-92	131+/-22
C 6	5	95	1582+/-198	281+/-85
C 7	10	90	1452+/-80	1436+/-109
C 8	10	90	1083+/-45	1068+/-49
C 9	5	95	1379+/-41	1611+/-56
C 10	2.50	97.5	601+/-590	256+/-91

10

20

【0052】

構造体：HDPE（1.5ミル）／接着剤ブレンド（0.5ミル）／ナイロンブレンド（0.8ミル）。

30

【0053】

略号：

EVA1はチーグラナッタ触媒を用いたE/V Aエチレン／酢酸ビニル共重合体、MI値2および9重量%V A。

EVA2はチーグラナッタ触媒を用いたE/V A共重合体、MI値2.5および18重量%V A。

EVA3はチーグラナッタ触媒を用いたE/V A共重合体、MI値3および28重量%V A。

EMA1はチーグラナッタ触媒を用いたE/M A共重合体、MI値6および21.5重量%M A。

40

EMA2はチーグラナッタ触媒を用いたE/M A酸共重合体、MI値6および6.5重量%M A。

BR1はメタロセン - LLDPE、8.3重量%ヘキセンモノマー、 $I_{10}/I_2 = 5.84$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、(i)。

BR2は19.5重量%のブテンモノマーを含むメタロセン - VLDPE、 $I_{10}/I_2 = 5.64$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ 、(i)。

BR3は16重量%のオクテンモノマーを含むメタロセン - VLDPE、 $I_{10}/I_2 = 9.89$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ 、(ii)。

BR4は7重量%のブテンモノマーを含む従来型LLDPE、 $I_{10}/I_2 = 11.29$ 、

50

$M_w / M_n = 4.22$ 。

BR5は従来型ホモポリマーHDPE、 $I_{10} / I_2 = 9.6$ 、 $M_w / M_n = 3.91$ 。

BR6は12重量%のブテンコモノマーを含む従来型VLDPE、 $I_{10} / I_2 = 7.85$ 、 $M_w / M_n = 3.5$ 。

【0054】

実施例中に挙げたナイロンブレンドは、Allied Signalから商業的に利用可能なCapron 8209Fであるナイロン6 60%、およびDuPontから商業的に利用可能なSellar（登録商標）PA3426 40%からなる。ブレンドを、2.5"HPM一軸スクリュウ押し出し機により溶融温度華氏480度で調製した。

【0055】

表1に示す実施例1および実施例2を、比較例1および比較例2と比較することができる。全ての実施例および比較例は、エチレンおよび酢酸ビニル9%、即ちE/9VAをベースとする。実施例は無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンLLDPEを含有する。一方、比較例は無水マレイン酸でグラフト化された従来型LLDPEを含有する。総グラフト化レベルが比較例に対して低い（0.025~0.05%対0.03~0.065%）にもかかわらず、実施例1および実施例2は、2つの比較例よりもナイロンブレンドへの接着性が高い。特に、実施例2に対して、実施例2は、室温条件下での貯蔵について、僅か1週間後に十分な量の経時劣化を示す比較例2と比較して、接着性に関して経時劣化する徴候を示さない。

【0056】

実施例1および実施例2を、比較例3および比較例4と比較することができる。全てのブレンドはE/9VAをベースとする。無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンLLDPEを含有する実施例1および実施例2は、無水マレイン酸でグラフト化された従来型HDPEを含有する比較例3および比較例4と比較して、ナイロンブレンドへの接着性が非常に高い。実施例2ではほとんど全く経時劣化がないのに対し、比較例4では室温条件下における貯蔵に関して僅か1週間後に接着性について十分な量の経時劣化が観察された。

【0057】

実施例1および実施例2はまた、比較例5および比較例6と比較されうる。実施例1、実施例2、比較例5および比較例6はE/9VAをベースとする。実施例1と比較例5、および実施例2と比較例6において類似のグラフト化レベルが見出される。無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンLLDPEを含有する接着剤ブレンドは、無水マレイン酸でグラフト化された従来型VLDPEを含有する比較ブレンドと比較して、ナイロンブレンドへの接着性が非常に高い。さらにまた、実施例2ではほとんど全く経時劣化がないのに対し、比較例5および比較例6では、十分な量の経時劣化が観察された。

【0058】

実施例3および実施例4は、比較例7および比較例8との比較を提供する。実施例3と比較例7はE/18VAをベースとし、実施例4と比較例8はE/28VAをベースとする。無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンLLDPEを含有する接着剤ブレンドは、無水マレイン酸でグラフト化された従来型LLDPEを含有する接着剤ブレンドよりもナイロンブレンドへの接着性が高い。しかし、全実施例で経時劣化現象が全く観察されなかった。酢酸ビニルコモノマーが高レベルであることが、接着性の経時劣化を防止する助けになっていると思われる。

【0059】

実施例5は、比較例9との比較を提供する。両接着剤ブレンドはE/22MAをベースとする。無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセンLLDPEを含有する接着剤ブレンドは、無水マレイン酸でグラフト化された従来型LLDPEを含有する接着剤ブレンドよりもナイロンブレンドへの接着性が高い。高いVA EVAおよびグラフト化されたLLDPEをベースとする接着剤ブレンドで見られるものと同様、経時劣化現象が全く観察されなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

実施例 6 は、比較例 1 0 との比較を提供する。両接着剤ブレンドは E / 6 M A をベースとする。無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセン L L D P E を含有する接着剤ブレンドは、無水マレイン酸でグラフト化された従来型 L L D P E を含有する接着剤ブレンドよりもナイロンブレンドへの接着性が非常に高い。低い V A E V A およびグラフト化された L L D P E をベースとする接着剤ブレンドで見られるものと同様、グラフト化された従来型 L L D P E および低い M A E M A を含有する接着剤ブレンドで、十分な量の経時劣化が観察された。

【 0 0 6 1 】

実施例 7、実施例 8、実施例 9、および実施例 1 0 は、E / 9 V A、およびブテンまたは
10 オクテンモノマーを有するメタロセン V L D P E で構成される。剥離強度試験は、接着剤ブレンドがナイロンブレンドへの優れた新鮮時接着性を提供することを示している。しかし、特にグラフト化ポリマーを 2 . 5 % しか含有しないブレンド（実施例 7 および実施例 9）については、時間が経つと剥離強度が低下する。グラフト化ポリマーを 5 % 含有するブレンド（実施例 8 および実施例 1 0）については、ナイロンブレンドへの接着性の低下は、E / 9 V A および 5 % のグラフト化された従来型 V L D P E を含有する接着剤ブレンドである、比較例 6 の場合ほど激しくない。

【 0 0 6 2 】

表 1 および表 2 のデータは、(i) グラフト化された樹脂の密度、(i i) 組成物の正味
20 グラフトレベル、(i i i) 組成物の正味の密度、(i v) グラフト樹脂の M I、またはグラフト化前の主成分樹脂の M I、(v) グラフト化されていない 1 または複数の成分の M I、(v i) E V A または E M A 中のモノマーのパーセンテージ、および (v i i) 前記ブレンド中の比較できる非メタロセン成分に対する、グラフト化された成分の相対的なパーセンテージのような種々の点で変化する組成物について、非常に控え目なレベルで、グラフト化されたメタロセンでグラフト化されたポリエチレンを使用することにより、優れた剥離強度または他の有利な特性（経時劣化およびそれがないこと）を有する接着剤組成物が提供されることを示している。

【 0 0 6 3 】

これらの組成物における好ましい酸でグラフト化された樹脂は、グラフト化されたメタロ
30 セン樹脂である。ここで、それらを生じるグラフト化前のメタロセン樹脂は、エチレン／ブテン共重合体であり、その全てが米国第 5 , 2 7 8 , 2 7 2 号の実質的に線状の範疇の外側にある（例えばグループ (i) の中にあり、グループ (i i) の中にはない）。したがって、好ましい酸でグラフト化された樹脂は、米国第 5 , 3 4 6 , 9 6 3 号の酸でグラフト化された樹脂の範囲外でもある。しかし、それらはグラフト化された従来型線状樹脂の使用よりも優れた接着性のレベルを提供する。さらに、酸でグラフト化されたメタロセン樹脂の好ましいレベルは、組成物全体の中の 2 . 0 から 1 0 重量パーセントに過ぎない。このことは、組成物の少なくとも 6 5 %、好ましくは 9 0 % を超えるものが、分子量分布およびモノマー分布に関して、従来型の樹脂に帰せられる全ての「望ましくない」品質を有することを意味する。これらの個々の組成物について、大部分が従来型の樹脂であ
40 っても、優れた剥離強度を提供するには、たった 2 ~ 1 0 パーセントのグラフト化されたメタロセン樹脂で十分であると思われる。

【 0 0 6 4 】

実施例 1 1 ~ 1 2 および比較例 1 1 の接着剤ブレンド組成物を、5 0 ポンドミキサで成分を乾式ブレンドし、引き続いて、2 . 5 インチの H P M 一軸スクリーにより溶融温度を典型的には 2 0 0 から 2 2 0 の間で溶融ブレンドして調製した。

【 0 0 6 5 】

接着剤ブレンド組成物は、密度 0 . 9 1 8 g / c c および M I 7 g / 1 0 分の従来型 L D P E の外側 2 層、および A l l i e d S i g n a l からのナイロン 6 グレードである C a p r o n B 7 3 W P のコア層を有する 5 層キャストフィルムに共押し出しした。接着剤ブレンドは 2 . 5 インチの一軸スクリー押し出し機中、2 3 8 で溶融された。従
50

来型LDPEは4.5インチ軸スクリュウ押し出し機中、288で熔融され、ナイロンは2.5インチ押し出し機中、271で熔融した。この3つの熔融物の流れを、255に設定したEganダイを通して供給し、Mylar（登録商標）ポリエステルフィルム基板上に注型した。エアギャップを15cm（6インチ）に設定し、冷却ロールは10に保持した。フィルムは2つの異なるライン速度で注型した：122メートル/分（400フィート/分）および213メートル/分（700フィート/分）。フィルムは、LDPE層に対して60%および20%、2つの結合層の各々に対して5%、および中央のナイロン層に対して10%の容積分布を有し、合計のフィルム標準寸法は76.2ミクロン（3ミル）であった。

【0066】

10

フィルムは、より薄い方のLDPE側を132（270F）で5秒間27.6メガパスカル（40ポンド/平方インチ）で、合わせて封止した。次いで、封止したフィルムを、10個の代わりに3個の複製物を試験に用いる点を除きASTM D-1876-72を用いて、これらの剥離強度を測定することにより評価した。試験幅は、1.27cmの幅、試験速度は6インチ/分（0.153m/分）であった。

【0067】

【表2】

実施例	グラフト化された P E					グラフト化されていない樹脂			
	主成分樹脂			グラフト		密度	M I	コモノマー	略号
	M I	密度	略号	M I	%MAN				
	g/10 分	g/cc		g/10 分		g/cc	g/10 分		
実施例 11	3.4	0.917	BR1	2.5	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
実施例 12	3.4	0.917	BR1	2.5	1.00	0.930	2.0	9	EVA1
比較例 11	5.0	0.950	BR5	2.5	1.00	0.930	2.0	9	EVA1

10

	接着剤ブレンド			
実施例	グラフト化された P E	グラフト化されてい ない樹脂	フィルムのラ イン速度	一週間後の剥 離強度
	重量%	重量%	メートル/分	Gm/25mm
実施例 11	5	95	122	1510±826
			213	336±80
実施例 12	15	85	122	2032±64
			213	2050±204
比較例 11	15	85	122	387±50
			213	288±178

20

30

【 0 0 6 8 】

表 2 に示す実施例 1 1 および実施例 1 2 は、比較例 1 1 と比較されうる。全ての実施例および比較例は、エチレンおよび酢酸ビニル 9 % である E / 9 V A をベースとする。実施例は無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセン L L D P E を含有する。一方、比較例は無水マレイン酸でグラフト化された従来型 H D P E を含有する。ここでの実施例は、表 1 に例示したインフレーションフィルム方法の代わりに高いライン速度で走るキャストフィルム方法を用いた。ここでもまた、1 つの場合として、実施例の 1 つである実施例 1 1 と比較して比較例 1 1 中の無水物レベルがより高いにもかかわらず、無水マレイン酸でグラフト化されたメタロセン L L D P E を含む実施例は、グラフト化された従来型 H D P E を含む比較例よりも、ナイロンへの接着性が非常に高い。他の場合として、接着剤ブレンド中の無水物レベルが同じであるが、実施例 1 2 は比較例 1 1 よりもかなりよい性能を有する。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ジャン デイビッド ダウエイ
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン モーニングサイド ロード 33
23
- (72)発明者 リー アイ - フワ
アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン チャニン ドライブ 2509
- (72)発明者 タニー スティーブン ロバート
アメリカ合衆国 19711 デラウェア州 ニューアーク ホースシュー ロード 111

審査官 江間 正起

- (56)参考文献 特開平09 - 176391 (JP, A)
特開平03 - 106979 (JP, A)
特開昭58 - 203041 (JP, A)
特開平04 - 096959 (JP, A)
特開平04 - 258651 (JP, A)
特開平05 - 154967 (JP, A)
国際公開第97/027259 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 123/08
B32B 7/12-7/14
C09J 151/06