

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7423262号
(P7423262)

(45)発行日 令和6年1月29日(2024.1.29)

(24)登録日 令和6年1月19日(2024.1.19)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 9 J 123/08 (2006.01) C 0 9 J 123/08
 C 0 9 J 11/08 (2006.01) C 0 9 J 11/08
 C 0 9 J 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06

請求項の数 3 (全11頁)

(21)出願番号	特願2019-200087(P2019-200087)	(73)特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都中央区八重洲二丁目2番1号
(22)出願日	令和1年11月1日(2019.11.1)	(74)代理人	110001070 弁理士法人エスエス国際特許事務所
(65)公開番号	特開2021-70793(P2021-70793A)	(72)発明者	池永 成伸 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式 会社内
(43)公開日	令和3年5月6日(2021.5.6)	(72)発明者	保谷 裕 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式 会社内
審査請求日	令和4年8月25日(2022.8.25)	(72)発明者	神谷 希美 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式 会社内
		(72)発明者	板倉 学

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の要件(a1)~(a3)を満たすエチレン系三元共重合体(A)を30質量%以上含有し、粘着付与樹脂および/またはワックスを含むことを特徴とする接着剤。

(a1)エチレン由来の構成単位と、プロピレンまたは1-ブテン由来の構成単位、および炭素数5~20の - オレフィン由来の構成単位を含有し、エチレンに由来する構成単位(i)を74~92モル%、プロピレンまたは1-ブテンに由来する構造単位(ii)を5~16モル%、かつ、1-オクテンに由来する構造単位(iii)を3~10モル%含む(ただし、構成単位(i)、(ii)および(iii)の合計を100モル%とする)

(a2)ASTM D1238に準拠して、190、2.16kg荷重で測定したMFRが20~70g/10分の範囲にある。

(a3)密度が850~900kg/m³の範囲にある。

【請求項2】

エチレン系三元共重合体(A)の密度が850~890kg/m³の範囲にある、請求項1に記載の接着剤。

【請求項3】

接着剤が、ホットメルト接着剤である請求項1または2に記載の接着剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン系三元共重合体を含んで成る接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

接着剤は、包装、製本、合板、木工などの分野で広く使用されている。例えば接着剤の一種であるホットメルト接着剤は、塗布後、冷却固化することで初期接着が短時間で得られ、作業性が非常に良いこと、無溶剤であることから、年々使用量が増加している。

【0003】

ホットメルト接着剤のベースポリマーとしては、従来、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）が用いられてきた。近年では、コストダウン等を目的として、より低密度のポリマー、例えばエチレン・ α -オレフィン共重合体も用いられている（例えば、特許文献1～2参照）。

10

【0004】

接着剤の塗布にあたっては十分なオープンタイムを確保するため、ベースポリマーである重合体の結晶性を低下させ、固化速度を遅く（または固化温度を低く）必要がある。また、応力緩和を促進し、接着力を担保する観点でもベースポリマーである重合体の結晶性を低下させ柔軟化する必要がある。しかし、従来技術では結晶分量の低下に伴ってベースポリマーの材料強度が低下し、結果として接着剤の接着力が低下するという問題があった。また、接着剤としてのハンドリング、塗布性を改良するためには、流動性を改善するためにベースポリマーを低分子量化する必要があるが、これによってもベースポリマーの材料強度が低下して、結果として接着剤の接着力が低下するという問題があった。

20

特許文献1には、エチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた接着剤について記載されているが、低結晶性と高材料強度のバランスの改良については記載がない。

【0005】

また、特許文献3には、ポリマー中の二重結合が少なく、機械物性に優れ、成形加工性および成形加工時の熱安定性に優れ、かつ耐熱老化性に優れたエチレン・ α -オレフィン共重合体について記載されている。例としては、防水シート、畳表、カーペットのパッキング剤、建築、土木用パイプ、医療、日用品、プロテクトフィルムなどの産業用用途に用いると記載されているが、接着剤の材料として用いられることができるかについては何らの記載がない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特表2000-507283号公報

【文献】特表2000-515190号公報

【文献】国際公開第02/08305号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、接着剤あるいは接着剤のベースポリマーとして、柔軟性があり、引張強度が強く、固化温度が低い重合体を開発し、柔軟性、接着性、オープンタイムに優れた接着剤を得ることにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、下記の要件(a1)～(a3)を満たすエチレン系三元共重合体(A)を含む接着剤に係る。

(a1) エチレン由来の構成単位と、プロピレンまたは1-ブテン由来の構成単位、および炭素数5～20の α -オレフィン由来の構成単位を含有し、エチレンに由来する構成単位(i)を74～92モル%、プロピレンまたは1-ブテンに由来する構成単位(ii)を5～16モル%、かつ、炭素数5～20の α -オレフィンに由来する構成単位(iii)を3～10モル%含む（ただし、構成単位(i)、(ii)および(iii)の合計を100モル

50

%とする)

(a2) ASTM D1238に準拠して、190、2.16kg荷重で測定したMFRが0.1~500g/10分の範囲にある。

(a3)密度が850~900kg/m³の範囲にある。

【発明の効果】

【0009】

本発明の接着剤は、柔軟性があり、引張強度が強く、固化温度が低く、柔軟性、引張強度、固化温度のバランスに優れホットメルト接着剤などの接着剤として使用し得るが、接着剤のベースポリマーとしても有用である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<エチレンと、プロピレンまたは1-ブテン、及び炭素数5~20の α -オレフィンとのエチレン系三元共重合体(A)>

本発明の接着剤を形成するエチレン・プロピレンまたは1-ブテン・ α -オレフィン三元共重合体(A)〔以下、「三元共重合体(A)」と略称する場合がある。〕は、エチレン、プロピレンまたは1-ブテン、および炭素数5以上20以下の α -オレフィンとの共重合体であり、下記要件(a1)~(a3)を満たす共重合体である。

(a1)エチレン由来の構成単位、プロピレンまたは1-ブテン由来の構成単位、および炭素数5~20の α -オレフィン由来の構成単位を含有し、

(i)エチレンに由来する構成単位を74~92モル%、好ましくは76~90モル%の範囲、

(ii)プロピレンまたは1-ブテンに由来する構成単位を5~16モル%、好ましくは7~16モル%、より好ましくは7~15モル%、さらに好ましくは7~14モル%、および

(iii)炭素数5~20の α -オレフィンに由来する構成単位を3~10モル%、好ましくは3~8モル%、より好ましくは4~8モル%、さらに好ましくは5~8モル%の範囲〔ただし、構成単位(i)、(ii)および(iii)の合計を100モル%とする。〕で含む。

【0011】

本発明に係る三元共重合体(A)は、エチレンに由来する構成単位、プロピレンまたは1-ブテンに由来する構成単位および炭素数5以上20以下の α -オレフィンに由来する構成単位を上記範囲で含むことにより、柔軟性、強度と固化温度のバランスに優れるため、柔軟性と接着強度、オープンタイムのバランスに優れる接着剤とすることができる。

【0012】

本発明に係る共重合体(A)を構成する炭素数5以上20以下の α -オレフィンとしては、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中でも1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンおよび1-オクテンが好ましく、特に1-オクテンが好ましい。

【0013】

1-オクテンを少量含有させることで効果的に結晶性を低下させ、強度を保ったまま柔軟性を改善することができる。炭素数5以上20以下の α -オレフィンとして1-オクテンを含むことにより、柔軟性、強度と固化温度のバランスに優れるため、柔軟性と接着強度、オープンタイムのバランスに優れる接着剤とすることができる。

【0014】

本発明に係る三元共重合体(A)を構成する α -オレフィンの種類は、三元共重合体(A)を製造する際の α -オレフィンの種類により明確である。 α -オレフィンの含有量は、実施例に記載の方法を用いて定量できる。

【0015】

(a2)MFR〔ASTM D1238に準拠して、190、2.16kg荷重で測定〕が0.1~500g/10分、好ましくは0.1~100g/10分、より好ましくは

10

20

30

40

50

20 ~ 70 g / 10分、さらに好ましくは20 ~ 50 g / 10分の範囲にある。

MFRが上記範囲を超えると、材料強度が低下して接着剤の接着力が低下する。MFRが上記範囲を下回ると、流動性が低下し、接着剤としてのハンドリング、塗布性が低下する。

【0016】

(a3)密度が850 ~ 900 kg / m³、好ましくは855 ~ 895 kg / m³、より好ましくは865 ~ 875 kg / m³での範囲にある。三元共重合体(A)の密度は、ASTM D1505により23で測定される値である。密度の値は、共重合体(A)中のモノマーの種類や含有率を選択することにより、調整することが可能である。

【0017】

密度が前記範囲を超えると、結晶性が上がり柔軟性が低下して結晶化速度が速くなり、オープンタイムが短くなる。また、応力緩和が起こりにくくなり、十分な接着力を維持できない。密度が上記範囲を下回ると、機械強度が低くなり接着力の低下につながる。

【0018】

<三元共重合体(A)の製造方法>

本発明に係わる上記三元共重合体(A)は、例えば特開平10-273563に記載されているようにメタロセン系触媒の存在下にエチレンと、プロピレン又は1-ブテンのいずれかと、炭素数5 ~ 20の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。

【0019】

このようなメタロセン系触媒は、メタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および/またはメタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(c)とから形成されていてもよく、さらに(a)、(b)および/または(c)とともに有機アルミニウム化合物(d)とから形成されていてもよい。

【0020】

本発明では、上記のようなメタロセン化合物(a)と、有機アルミニウムオキシ化合物(b)および/またはイオン化イオン性化合物(c)と、必要に応じて有機アルミニウム化合物(d)とから形成される触媒の存在下に、エチレンと、プロピレンは又は1-ブテンのいずれかと、炭素数5 ~ 20の直鎖状または分岐状の α -オレフィンとを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、 α -オレフィンを溶媒として用いてもよい。

【0021】

この共重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。共重合をバッチ法で実施するに際しては、前記触媒成分は以下のような濃度で用いられる。

【0022】

メタロセン化合物(a)と有機アルミニウムオキシ化合物(b)またはイオン化イオン性化合物(c)とからなるメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物(a)の濃度は、通常0.00005 ~ 0.1ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは0.0001 ~ 0.05ミリモル/リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物(b)は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比(Al / 遷移金属)で、1 ~ 10000、好ましくは10 ~ 5000の量で供給される。

【0023】

イオン化イオン性化合物(c)の場合は、重合系内のメタロセン化合物(a)に対するイオン化イオン性化合物(c)のモル比(イオン化イオン性化合物(c) / メタロセン化合物(a))で、0.5 ~ 20、好ましくは1 ~ 10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物を用いる場合には、通常約0 ~ 5ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは約0 ~ 2ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。

【0024】

10

20

30

40

50

共重合反応は、通常、反応温度が $-20 \sim +150$ 、好ましくは $0 \sim 120$ 、さらに好ましくは $0 \sim 100$ で、圧力が 0 を超えて 7.8 MPa (80 kgf/cm^2 、ゲージ圧)以下、好ましくは 0 を超えて 4.9 MPa (50 kgf/cm^2 、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

【0025】

エチレン、プロピレン又は1-ブテンのいずれか、および炭素原子数 $5 \sim 20$ の直鎖状または分岐状の α -オレフィン、上記特定組成の三元共重合体(A)が得られるような量で重合系に供給される。共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0026】

上記のようにしてエチレンと、プロピレン又は1-ブテンのいずれかと炭素原子数 $5 \sim 20$ の直鎖状または分岐状の高級 α -オレフィンとを共重合させると、通常、三元共重合体(A)を含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、三元共重合体(A)が得られる。

【0027】

《接着剤》

本発明の接着剤は上記三元共重合体(A)を含む接着剤であるが、本発明の接着剤は、必要に応じて粘着付与剤、ワックスなどの添加剤を含み得る。

【0028】

粘着付与剤

本発明の接着剤に配合し得る粘着付与剤としては、例えば、天然ロジン、変性ロジン、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂、低分子量スチレン系樹脂、およびイソプレン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を挙げることができる。これらの中でも、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂が好ましく、さらに脂肪族および/または脂環式構造を有するものがより好ましい。

【0029】

ここで脂肪族および/または脂環式構造を有する石油樹脂類として特に好ましいものとして、ロジン系樹脂では部分および完全水添ロジンとそれらの誘導体、ポリテルペン系樹脂では環状テルペンの単独重合体あるいは共重合体、合成石油樹脂では脂肪族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、脂肪族-脂環式共重合樹脂、ナフサ分解油と各種テルペンとの共重合体の水添物が挙げられる。

【0030】

粘着付与剤としては、軟化点が $25 \sim 160$ の範囲のものが好ましい。軟化点が 25 以上であると表面へのブリードを防ぐことができ、軟化点が 160 以下であると熔融時の粘度が高くなりすぎず加工性が良好である。具体的には、商品名「アルコンP-70」、「アルコンP-90」、「アルコンP-100」、「アルコンP-115」、「アルコンP-125」、「アルコンP-140」(以上、いずれも荒川化学工業(株)製)が好適に使用される。

粘着付与剤は1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0031】

ワックス

本発明の接着剤に配合し得るワックスとしては、例えば、フィッシャー・トロプシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、アタクチックポリプロピレン等の合成ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックス、木ロウ、カルナバロウ、ミツロウ等の天然ワックスが挙げられる。

【0032】

ワックスは、B型粘度計(140 、 6.0 rpm)により測定された熔融粘度が、好ましくは $10 \sim 8000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $100 \sim 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。熔融粘度が前記範囲にあると、凝集力および混練加工性の点で好ましい。

10

20

30

40

50

【0033】

ワックスは、DSCで測定される融点が、好ましくは80～150、より好ましくは90～140である。融点が前記範囲にあると、接着剤を使用する際、柔軟性および混練加工性の点で好ましい。

ワックスの市販品としては、例えば、商品名「三井ハイワックス420P」、商品名「三井ハイワックスNL100」（以上、いずれも三井化学（株）製）が挙げられる。

ワックスは1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0034】

その他添加剤

本発明の接着剤には、必要に応じて、従来公知の流動性改質剤、造核剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、染料、抗菌剤、防黴剤、帯電防止剤、発泡剤、発泡助剤およびフィラーから選ばれる少なくとも1種の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

10

【0035】

接着剤の調製・用途

本発明の接着剤は、三元共重合体（A）を含む成分をバンバリーミキサー、単軸押出機、多軸押出機等で通常120～230、好ましくは150～200で溶融混練することによって得ることができる。このようにして作製されたペール状あるいはペレット状サンプルを、各種用途に用いることができる。

【0036】

ホットメルト接着剤の場合、当該接着剤の硬化前に被着体を貼り合わせてもよいが、一旦硬化させたホットメルト接着剤を再度加熱して活性化させた後、被着体を貼り合わせることもできる。このような一旦硬化させたホットメルト接着剤自体の形状としては、例えば、シート状、フィルム状、不織布状、小片状、棒状が挙げられる。

20

【0037】

本発明の接着剤において、三元共重合体（A）の含有量は、接着剤全量に対して、通常10～90質量%、好ましくは20～70質量%、より好ましくは30～50質量%である。含有量が前記範囲にあると、接着剤の接着力および塗工性の観点から好ましい。

【0038】

本発明の接着剤において、粘着付与剤を用いる場合のその含有量は、三元共重合体（A）100質量部に対して、好ましくは60～140質量部、より好ましくは70～120質量部である。本発明の接着剤がこのような組成で形成されることによって、柔軟性、機械物性、耐熱性、接着特性などの諸物性をバランスよく得ることができる。

30

【0039】

本発明の接着剤において、ワックスを用いる場合のその含有量は三元共重合体（A）100質量部に対して、好ましくは60～140質量部、より好ましくは70～120質量部である。ワックスの含有量が前記範囲にあると、粘着性および柔軟性の点で好ましい。

【0040】

本発明の接着剤をホットメルト接着剤として用いる場合の調製は、加熱タイプ溶融攪拌槽などの溶融溶解槽に、好ましくは真空下、窒素気流下、攪拌羽根の回転により、各成分を順に溶融混合する方法、ニーダーの双状回転羽根により、加熱下シェアをかけて溶融混合する方法、単軸又は2軸の押出機のスクリュューにより溶融混合する方法などにより行われる。温度は、通常100以上250以下で、好ましくは150以上200以下で調整される。このようにして作製されたペール状あるいはペレット状サンプルを、各種用途に用いることができる。

40

【0041】

また、本発明の接着剤を使用する方法としては、上記製造方法により製造されたサンプル（接着剤単体）をT-ダイ方式、インフレーション方式、カレンダー方式、紡糸方式と称するダイス部分を有したスクリュュー式押出機により溶解し、シート状、フィルム状または不織布状に成形し、直接積層する被着体間に挿入して熱接着する方法、一方の被着体が

50

熱可塑性プラスチックの場合、共押出しにより直接接着するか、直接一方の被着体に塗布し、改めて加熱接着する方法がある。

【0042】

ホットメルト接着剤の場合、当該接着剤の硬化前に被着体を貼り合わせてもよいが、一旦硬化させたホットメルト接着剤を再度加熱して活性化させた後、被着体を貼り合わせることもできる。このような一旦硬化させたホットメルト接着剤自体の形状としては、例えば、シート状、フィルム状、不織布状、小片状、棒状が挙げられる。

【0043】

ホットメルト接着剤を塗布する方法は本発明の目的を達成できれが特に制限されないが、市販のホットメルトアプリケーションが広く利用される。ホットメルトアプリケーションの種類としては、スロットコーター塗布、ロールコーター塗布、螺旋状に塗布できるスパイラル塗布、波状に塗布できるオメガ塗布やコントロールシーム塗布、面状に塗布できるスロットスプレー塗布やカーテンスプレー塗布、点状に塗布できるドット塗布、線状に塗布できるビード塗布等を例示できる。

10

【0044】

本発明の接着剤は、例えば、ポリオレフィン樹脂等からなる基材同士の接着や、前記基材と金属材料（例：金属板、金属箔、金属メッシュ）または他の素材（例：不織布、織布、ダンボール等の紙、ガラス）との接着、前記金属材料または前記他の素材同士の接着に好適に用いることができる。

【0045】

上記基材としては、例えば、ポリオレフィン樹脂（例：ポリエチレン、ポリプロピレン）、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂等の単層または積層体の樹脂シートが挙げられる。

20

【実施例】

【0046】

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例および比較例で用いた重合体等の物性は、以下の方法で測定した。

【0047】

〔プロピレンおよび1-オクテンの含有量等〕

日本電子製JNM GX-400型NMR測定装置を用いた。試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させる。この溶液をガラスフィルター（G2）濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え内径10mmのNMRチューブに装入して、120で¹³C-NMR測定を行う。積算回数は8000回以上とする。得られた¹³C-NMRスペクトルにより、共重合体中のエチレン含量（モル%）、プロピレン含量（モル%）および1-オレフィン含量（モル%）を定量した。

30

【0048】

〔密度〕

密度は、ASTM D1505に従い、23にて測定した。

40

【0049】

〔MFR〕

MFRは、ASTM D1238に従い、190、2.16kg荷重にて測定した。

実施例および比較例で得られたエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体の物性は、以下の方法で測定した。

【0050】

<固化温度>

TA・インスツルメント・ジャパン社製のARESを用い、8mm幅の平行プレートに1mm厚の試験用プレスシートを挟み、100で0.8mmまで圧縮し、周波数1Hzで、100より3/分の速度の降温条件下でずり粘弾性の測定を行い、流動が抑

50

制されると推定される貯蔵弾性率 G' が $1 \text{ E} + 0 5 \text{ P a}$ となる温度を共重合体の固化温度と想定し、評価を行った。

【 0 0 5 1 】

< 引張試験 >

2 mm 厚の試験用プレスシートを用いて、J I S - K 6 2 5 1 3 号ダンベルにて、引張試験速度 5 0 mm / 分で、引張強度、引張伸びを評価した。

【 0 0 5 2 】

< 初期引張弾性率 >

1 mm 厚の試験用プレスシートを用いて、1 0 mm 幅の短冊片を調整し、引張試験速度 1 mm / 分の速度で引張り、歪み 0 ~ 2 % での応力の接線の傾きより算出した。

10

【 0 0 5 3 】

〔 実施例 1 〕

攪拌羽根を備えた内容積 1 0 0 L の連続重合器の一つの供給口に、共触媒としてメチルアルミノキサンのトルエン溶液を 3 . 1 mmol / hr、主触媒としてビス(1 , 3 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドのヘキサンスラリーを 0 . 0 3 mmol / hr、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液を 1 6 mmol / hr の割合で供給し、触媒溶液と重合溶媒として用いる脱水精製したノルマルヘキサンの合計が 5 0 L / hr となるように脱水精製したノルマルヘキサンを連続的に供給した。同時に重合器の別の供給口に、エチレンを 3 . 5 kg / hr、プロピレンを 2 . 2 g / hr、1 - オクテンを 6 . 2 kg / hr、水素を 9 . 2 NL / hr の割合で連続供給し、重合温度 1 0 0 、全圧 1 . 7 MP a G、滞留時間 1 . 0 時間の条件下で連続溶液重合を行った。重合器で生成したエチレン・プロピレン・1 - オクテン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液は、重合器の底部に設けられた排出口を介して連続的に排出させ、エチレン・プロピレン・1 - オクテン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液が 1 5 0 ~ 1 9 0 となるように、ジャケット部が 3 ~ 2 5 kg / cm² スチームで加熱された連結パイプに導いた。なお、連結パイプに至る直前には、触媒失活剤であるメタノールが注入される供給口が付設されており、約 0 . 7 5 L / hr の速度でメタノールを注入してエチレン・プロピレン・1 - オクテン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液に合流させた。スチームジャケット付き連結パイプ内で約 1 9 0 に保温されたエチレン・プロピレン・1 - オクテン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液は、約 4 . 3 MP a G を維持するように、連結パイプ終端部に設けられた圧力制御バルブの開度の調整によって連続的にフラッシュ槽に送液された。なお、フラッシュ槽内への移送においては、フラッシュ槽内の圧力が約 0 . 1 MP a G、フラッシュ槽内の蒸気部の温度が約 1 8 0 を維持するように溶液温度と圧力調整バルブ開度設定が行われた。その後、ダイス温度を 1 8 0 に設定した単軸押出機を通し、水槽にてストランドを冷却し、ペレットカッターにてストランドを切断し、ペレットとしてエチレン・プロピレン・1 - オクテン共重合体((A - 1)) を得た。収量は 1 6 kg / hr であった。得られたエチレン・プロピレン・1 - オクテン共重合体を、プレス温度 = 1 9 0 で、加熱時間 = 5 分、7 . 5 MP a ゲージ圧での加圧時間 = 2 分、2 0 の冷却プレスで 7 . 5 MP a ゲージ圧での加圧冷却時間 = 4 分の条件でプレス成形し、1 mm 厚み、2 mm 厚みの試験用のシートを得た。三元共重合体(A - 1) の物性およびシートの評価結果を表 1 に示す。

20

30

40

【 0 0 5 4 】

〔 実施例 2 〕

攪拌羽根を備えた内容積 2 L のステンレス製重合器(攪拌回転数 = 7 0 0 rpm) を用いて、重合温度 1 0 0 、重合圧力 3 . 3 MP a G で、連続的にエチレン、プロピレンおよび 1 - オクテンとの共重合を行った。重合器下部より、エチレンを 8 4 NL / h、プロピレンを 4 2 0 ml / h、1 - オクテンを 9 7 0 ml / h の速度で、また水素を 0 . 0 1 NL / h、重合器上部より、脱水精製したヘキサンを 1 . 7 L / h、ビス(1 , 3 - ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドを 0 . 0 0 7 mmol / h、メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 2 . 1 mmol / h、トリイソブチルアルミニウ

50

ムを 1.6 mmol/h の速度で連続的に供給し、共重合反応を行った。生成したエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体のヘキサン溶液を、重合器上部のヘキサン供給口と逆側に設けられた排出口を介して、重合圧力を維持するように排出口の開度を調節しながら連続的に排出した。得られたエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体のヘキサン溶液を 2 L をメタノールを 6 L に添加し、ポリマー成分を析出、回収し、100 の減圧乾燥機にて乾燥し、エチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体 (A-2) を得た。収量は 151 g/hr であった。得られたエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体を、プレス温度 = 190 で、加熱時間 = 5 分、7.5 MPa ゲージ圧での加圧時間 = 2 分、20 の冷却プレスで 7.5 MPa ゲージ圧での加圧冷却時間 = 4 分の条件でプレス成形し、1 mm 厚み、2 mm 厚みの試験用のシートを得た。三元共重合体 (A-2) の物性およびシートの評価結果を表 1 に示す。

10

【0055】

〔実施例 3〕

攪拌羽根を備えた内容積 2 L のステンレス製重合器 (攪拌回転数 = 700 rpm) を用いて、重合温度 100、重合圧力 3.3 MPa G で、連続的にエチレン、プロピレンおよび 1-オクテンとの共重合を行った。重合器下部より、エチレンを 85 NL/h、プロピレンを 420 ml/h、1-オクテンを 1000 ml/h の速度で、また水素を 0.05 NL/h、重合器上部より、脱水精製したヘキサンを 1.6 L/h、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを 0.007 mmol/h、メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で 1.5 mmol/h、トリイソブチルアルミニウムを 0.5 mmol/h の速度で連続的に供給し、共重合反応を行った。生成したエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体のヘキサン溶液を、重合器上部のヘキサン供給口と逆側に設けられた排出口を介して、重合圧力を維持するように排出口の開度を調節しながら連続的に排出した。得られたエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体のヘキサン溶液を 2 L をメタノールを 6 L に添加し、ポリマー成分を析出、回収し、100 の減圧乾燥機にて乾燥し、エチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体を得た。収量は 160 g/hr であった。得られたエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体を、プレス温度 = 190 で、加熱時間 = 5 分、7.5 MPa ゲージ圧での加圧時間 = 2 分、20 の冷却プレスで 7.5 MPa ゲージ圧での加圧冷却時間 = 4 分の条件でプレス成形し、1 mm 厚み、2 mm 厚みの試験用のシートを得た。三元共重合体 (A-3) の物性およびシートの評価結果を表 1 に示す。

20

30

【0056】

〔比較例 1〕

実施例 1 で用いた三元共重合体 (A-1) に替えて、密度 870 kg/m³、MFR (ASTM D 1238 温度 190、2.16 kg 荷重) 30 g/10 分のエチレン・1-オクテン共重合体 (EOR1) を用い、実施例 1 と同様に、試験用シートを作製した。シートの評価結果を表 1 に示す。

【0057】

〔比較例 2〕

実施例 1 で用いた三元共重合体 (A-1) に替えて、密度 862 kg/m³、MFR (ASTM D 1238 温度 190、2.16 kg 荷重) 30 g/10 分のエチレン・1-オクテン共重合体 (EOR2) を用い、実施例 1 と同様に、試験用シートを作製した。シートの評価結果を表 1 に示す。

40

【0058】

50

【表 1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
共重合体		A-1	A-2	A-3	EOR1	EOR2
MFR	g/10min	32.8	26.6	35	30	30
密度	kg/m ³	872	868	860	870	862
エチレン含量	mol%	85.3	84.4	80.2	—	—
プロピレン含量	mol%	8.9	6.7	11.9	—	—
1-オクテン	mol%	5.8	8.9	7.9	—	—
シート物性						
固化温度	°C	55	50	46	60	53
引張強度	MPa	6.3	4.4	4.3	2.8	3.6
引張伸び	%	740	942	997	259	940
引張初期弾性率	MPa	9.7	5.1	3.9	7.2	4.8

【0059】

表1に記載したように、本発明のエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体は、エチレン・1-オクテン共重合体に対し、柔軟性と引張強度、固化速度のバランスに優れており、本発明のエチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体、あるいは粘着付与剤等を配合した組成物は、柔軟性、接着強度、オープンタイムのバランスに優れることが想定されるので、エチレン・プロピレン・1-オクテン共重合体を単独で接着剤となり得、また、接着剤のベースポリマーとして、有効である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内

審査官 藤田 雅也

- (56)参考文献 国際公開第2018/180483(WO, A1)
特開2017-098409(JP, A)
特開2011-040735(JP, A)
国際公開第2011/162324(WO, A1)
特開2019-011422(JP, A)
特開2008-13673(JP, A)
特開2012-211321(JP, A)
特開2015-174883(JP, A)
特開2008-24859(JP, A)
特表2017-528562(JP, A)
特表2017-530217(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08J 19/00 - 19/44
C08F 6/00 - 246/00
C08F301/00
C09J 1/00 - 5/10
C09J 7/00 - 7/50
C09J 9/00 - 201/10