



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 21 857 T2** 2005.12.15

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 144 531 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 21 857.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/13868**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 930 436.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/066002**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **23.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.12.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09J 123/08**

**C09J 151/06, B32B 27/32, B32B 27/12**

(30) Unionspriorität:

**89855 P**      **19.06.1998**      **US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**LEE, I-Hwa, Wilmington, US**

(54) Bezeichnung: **KLEBSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN BASIEREND AUF MISCHUNGEN VON GEPFROPFTEN POLYETHYLENEN UND NICHTGEPFROPFTEN POLYETHYLENEN UND STYROLHALTIGEM KAUSCHUK**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Patentanmeldung beansprucht den Nutzen aus der vorläufigen Patentanmeldung mit Aktenzeichen Nr. 60/089855, angemeldet am 19. Juni, 1998.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft Klebstoffzusammensetzungen und speziell coextrudierbare Klebstoffe, die für komplexe Verbundstrukturen geeignet sind, wie beispielsweise solche mit mehrschichtigen Sperr- und Strukturschichten, die typischerweise untereinander inkompatibel sind. Die Klebstoffzusammensetzungen sind Blends von säuregepfropftem Polyethylen und unmodifiziertem Polyethylen- und Styrol-Butadien-Kautschuk.

**DISKUSSION DES VERWANDTEN GEBIETES**

**[0003]** Coextrudierbare Klebstoffe auf Basis von Blends verschiedener Polyethylene, die außerdem ein säuregepfropftes Polyolefin zur Förderung der Haftung an polaren Schichten enthalten, sind gut bekannt.

**[0004]** Die US-P-3868433 offenbart Polyolefine, die allgemein mit Säuren ppropfmodifiziert sind und die außerdem Elastomere enthalten können, zur Verwendung als Schmelzklebstoffe.

**[0005]** Die US-P-4684576 offenbart Klebstoffblends auf der Basis von säuregepfropftem Polyethylen hoher Dichte und Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur einer Dichte von 0,88 bis 0,935.

**[0006]** Die US-P-4058647 offenbart Blends von modifizierten und unmodifizierten Polyolefinen mit einer Kautschukkomponente, die eine Mooney-Viskosität von 50 ML 1+4 bei 100°C haben. Es gibt keine Lehre über elastomere Komponenten mit unmessbaren Mooney-Viskositäten unter diesen Bedingungen des Compoundierens mit Polyolefinen, auch gibt es kein spezielles Beispiel, welches die Verwendung eines Elastomers auf Styrolbasis zeigt oder beschreibt.

**[0007]** Die US-P-4198327 offenbart Zusammensetzungen von ppropfmodifizierten kristallinen Polyolefinen (wahlweise gemischt mit ungepfropften kristallinen Polyolefinen) und einem Kohlenwasserstoff-Elastomer, das über eine verbesserte Haftung an polaren festen Materialien verfügt. Obgleich dort generisch ein Styrol-Butadien-Kautschuk offenbart ist, gibt es in diesen Beispielen keine spezielle Lehre für die Verwendung eines Elastomers auf Styrolbasis.

**[0008]** Die EP-0412503A2 offenbart eine Vielzahl von Klebstoffharzzusammensetzungen und mehrschichtigen Strukturen, die diese Klebstoffe enthalten. Eine Klebstoffzusammensetzung einer zweiten Ausführungsform, die darin offenbart wird, bezieht sich auf eine Zusammensetzung, die 100 Gewichtsteile eines weichen Polymers und 1 bis 30 Gewichtsteile von teilweise oder vollständig gepfropft modifiziertem Polyethylen aufweist, worin die Pfropfmenge einer ungesättigten Carbonsäure oder eines Derivats davon 0,05% bis 15 Gew.% beträgt und das weiche Polymer aufweist: (a) 20% bis 100 Gew.% eines Styrol-Elastomers und (b) 80% bis 0 Gew.% eines Ethylen/alpha-Olefin-Copolymers mit einem Gehalt an Ethylen von 45% bis 95 Mol.%. Beispiel 5 in dieser Veröffentlichung beschreibt die Verwendung von 100 Gewichtsteilen ("pbw") eines Elastomers auf Styrolbasis und 10 pbw mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes Polyethylen, worin dieser Klebstoff sich schichtweise zwischen Polycarbonat/EVOH/PP befindet. Beispiel 6 dieser Veröffentlichung beschreibt die Verwendung von 75 pbw eines Styrol-Elastomers, 25 pbw eines Ethylen/Propylen/Randomcopolymers und 10 pbw eines mit Maleinsäureanhydrid gepfropften PE sowie eine mehrschichtige Struktur ähnliche der vorgenannten oder einer solchen, die PET/EVOH/PP mit Klebstoff zwischen jeder inneren Schicht aufweist, d.h. worin die / ist. Diese Patentschrift zeigt eindeutig, dass ein großer Prozentanteil von Styrol-Elastomer in dem Klebstoff trotz der allgemeinen Lehre erforderlich ist, was anderes nahelegen könnte. Darüber hinaus muss die Dichte des unmodifizierten Ethylen/alpha-Olefins, das in dem Blend mit dem Styrol-Elastomer zur Erzeugung der Zusammensetzung des weichen Polymers genutzt wird, 0,850 bis 0,900 g/cm<sup>3</sup> betragen. Siehe hierzu auch die US-P-5225482 und 5250349.

**[0009]** Die US-P-5591792 offenbart Klebstoffzusammensetzungen, die Styrol-Butadien-Elastomere enthalten, worin die Zusammensetzung einen Klebrigmacher als einen entscheidenden Träger erfordert.

**[0010]** Die US-P-5643999 offenbart Mischungen von Polyethylenen und bestimmten Elastomeren, worin das Blend modifiziert oder unmodifiziert sein kann und worin die Klebstoffe zum Verkleben von Ionomerstruktur-

schichten mit Sperrschichten verwendet werden. Nach dieser Patentschrift ist die Verwendung von mindestens zwei verschiedenen Polyethylenen mit zwei unterschiedlichen (nicht überlappenden) Dichtebereichen erforderlich. Keine speziellen Beispiele beschreiben die Verwendung eines Elastomers auf Styrolbasis, obgleich sie (unter anderen Kohlenwasserstoff-Elastomeren mit bestimmten Schmelzenthalpien) allgemein 5 bis 30% der Zusammensetzung ausmachend offenbart wurden. Demgegenüber erfordert die vorliegende Erfindung, dass Elastomer auf Styrolbasis unmodifiziert ist. Darüber hinaus lehrt die '999-Patentschrift, dass in der Zusammensetzung keine Polyethylene mit einer Dichte größer als 0,935 vorhanden sein dürfen.

**[0011]** Die US-P-4298712 offenbart Klebstoffblends mit Elastomeren, gepfropftem Polyethylen hoher Dichte und Polyethylenharz(en). Das zum Pfropfen des Polyethylens hoher Dichte ausgewählte Reaktionsmittel wird ausgewählt aus ungesättigten Carbonsäureanhydriden mit kondensiertem Ring. Die Verbindungen müssen einen oder mehrere carbocyclische oder andere Ring-Teile enthalten, worin der Anhydrid-Ring nicht einbezogen ist.

**[0012]** Es ist außerdem bekannt, dass Polyolefine, wie beispielsweise Polyethylen und Polypropylen, breite Anwendung als Verpackungsmaterialien finden, was auf ihre gute mechanische Festigkeit, Wasserbeständigkeit und auf ihre organoleptischen Eigenschaften zurückzuführen ist. Aufgrund ihrer hohen Durchlässigkeit für Gase, wie beispielsweise Sauerstoff und Kohlendioxid, usw., werden derartige Polyolefine häufig mit polaren Polymeren mit hervorragenden Sperreigenschaften kombiniert, wie beispielsweise Ethylen/Vinylalkohol-Polymeren und Polyamiden, um eine Verbundstruktur mit wünschenswerten Eigenschaften zu erzeugen.

**[0013]** Derartige Verbundstrukturen werden mit Hilfe von extrudierbaren, mit Säure modifizierten Klebstoffen zusammengehalten. Die Auswahl derartiger Klebstoffe ist eine verhältnismäßig einfache Angelegenheit, wenn die Verbundstruktur sehr ähnliche Schichten enthält. Eine Struktur, die aus Polypropylen und EVOH oder Polypropylen und Nylon besteht, lässt sich mühelos miteinander mit einem säuremodifizierten Polypropylen-Klebstoff verkleben. In ähnlicher Weise lässt sich eine Struktur aus Polyethylen und EVOH miteinander mit Hilfe eines säuremodifizierten Polyethylen-Klebstoffes verkleben. Komplizierter wird es, wenn die Verbundstruktur unterschiedliche Schichten enthält. Beispielsweise könnte man bei einer Verbundfolie aus Polyethylen/Nylon/Polypropylen einen säuremodifizierten Polyethylen-Klebstoff verwenden, um die Polyethylen-Schicht mit der Nylonschicht zu verkleben, und könnte einen säuremodifizierten Polypropylen-Klebstoff verwenden, um die Polypropylen-Schicht mit der Nylonschicht zu verkleben. Dieses könnte für den Verarbeiter in hohem Maße unbequem werden, da die Verwendung von zwei separaten Klebstoffextrudern anstelle von nur einem einzigen Klebstoffextruder erforderlich wäre. Alternativ könnte der Hersteller einen säuremodifizierten Ethylen/Vinylacetat- oder Ethylen/Methylacrylat-Klebstoff zum Verkleben sowohl der Polypropylen- als auch der Polyethylen-Schichten mit den Nylon-Schichten verwenden. Allerdings ist von den Klebstoffen gut bekannt, dass sie den abgepackten Lebensmitteln Geruch und Geschmack vermitteln, so dass die hervorragenden organoleptischen Eigenschaften der Verbundstruktur in Frage gestellt sind.

**[0014]** Ein anderes Beispiel einer Verbundstruktur aus Polypropylen, EVOH und Ethylen-Ionomer kann nicht ohne weiteres mit Hilfe eines einzigen säuremodifizierten Polyethylen- oder Polypropylen-Klebstoffes verklebt werden, so dass der Verarbeiter wiederum zurückgreifen muss entweder auf die Verwendung beider Klebstoffe oder auf einen säuremodifizierten Ethylen/Vinylacetat- oder Ethylen/Methylacrylat-Klebstoff.

**[0015]** Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Klebstoffzusammensetzung auf Polyolefin-Basis zu schaffen, die zum Verkleben von Polypropylen als Teil einer mindestens dreischichtigen Mehrschichtstruktur mit Ethylenpolymeren verwendet werden kann, wie beispielsweise Polyethylen, Ethylen/Säure-Copolymeren und Ethylen/Säure-Ionomeren, ohne dass zwei verschiedene Klebstoffe erforderlich sind, während man außerdem in der Lage ist, ähnliche Substrate durch eine dazwischen geschaltete Sperrschicht zu verkleben, wie beispielsweise Polypropylen/Nylon/Polypropylen. Darüber hinaus erfordern die Zusammensetzungen der Erfindung keinen separaten Klebrigmacher als wesentlichen Bestandteil und es können in einigen Ausführungsformen als Zusammensetzungen und in bestimmten mehrschichtigen Strukturen, die über diese Zusammensetzungen verfügen, Ethylen/alpha-Oleine mit einer Dichte von weniger als oder gleich 0,900 g/cm<sup>3</sup> ausgeschlossen werden. Die Erfinder haben festgestellt, dass unmodifizierte Polymere mittlerer oder hoher Dichte in Verbindung mit einer Kombination von modifizierten Polymeren und Elastomeren auf Styrol-Basis in bestimmten relativen Gewichtsanteilen einen erheblichen Zuwachs an Haftungseigenschaften vermitteln. Überraschenderweise haben die Erfinder außerdem festgestellt, dass die bestimmte Wahl von Elastomer in dem Klebstoffblend einen entscheidenden Einfluss auf die Hafteigenschaften hat.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0016]** Die vorliegende Erfindung gewährt daher eine verbesserte Klebstoffzusammensetzung, die im Wesentlichen aus A) plus B) besteht und worin sind:

A) 55% bis 85 Gew.% Polyethylen-Polymerblend aus

i) bis zu 99% eines unmodifizierten Polyethylens einer Dichte von 0,86 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup> und

ii) 1% oder mehr eines Polyethylens einer Dichte von 0,86 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, modifiziert mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Derivat davon; wobei die Menge der ungesättigten Carbonsäure oder ihres Derivats 0,01% bis 3 Gew.% von A) plus B) ausmacht, und

B) 15% bis 45 Gew.% eines unmodifizierten Elastomers auf Styrolbasis mit einer nicht messbaren Mooney-Viskosität nach Standard ASTM-D 15 oder ASTM-D 1646 bei ML 1+4 100°C, worin das Styrol-Elastomer ein Monovinyl-aromatisches Kohlenwasserstoff/Olefin-Blockcopolymer-Elastomer mit einer linearen oder verzweigten Blockstruktur ist.

**[0017]** Diese Zusammensetzung bindet inkompatible Struktur- oder Sperrschichten in einem mehrschichtigen Strukturelement, das über mindestens drei Struktur-/Sperrschichten verfügt. Alternativ sollten die unmodifizierten Polyethylene, sofern sie aus Ethylen/alpha-Olefinen ausgewählt sind, eine Dichte von 0,91 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup> haben.

**[0018]** Der prozentuale Gewichtsanteil der Komponenten A (i) und (ii) beträgt bis zu 99 Gew.% (i) und 1 Gew.% oder mehr der Komponente (ii) unter der Voraussetzung, dass die Menge an ungesättigter Säure oder ihrem Derivat 0,03% bis 2 Gew.% der gesamten Klebharzzusammensetzung von A plus B ausmacht. Der bevorzugte prozentuale Gewichtsanteil der Komponente B) beträgt 15% bis 40 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht von A plus B.

**[0019]** Die vorliegende Erfindung umfasst außerdem ein mehrschichtiges Element, das mindestens eine Substratschicht aufweist und die vorgenannten Klebstoffzusammensetzungen. Darüber hinaus umfasst die Erfindung mehrschichtige Verbundstrukturen in Form von Flächengebilden, Flaschen, Metallcomposites und Folien. Die Schichten können coextrudiert sein oder laminiert sein. Die Erfindung umfasst mehrschichtige Strukturen, die in der Reihenfolge mindestens eine Schicht eines Polypropylens aufweisen, mindestens eine Struktur- oder Sperrschicht und mindestens eine Schicht eines Polymers auf Ethylenbasis, das ausgewählt ist aus einem Polyethylen- oder Ethylen-Copolymer oder -Ionomer, wobei die Klebstoffzusammensetzung sich zwischen den Schichten befindet, um diese Schichten miteinander zu verkleben. Beispielsweise können in diese Strukturen, wie bereits diskutiert wurde, Polypropylen/Nylon/Polyethylen- oder Polypropylen/EVOH/Ethylen-Copolymer-Ionomer einbezogen sein. Selbstverständlich sind die Klebstoffzusammensetzungen auch in PP/Sperr/PP- oder PP/PE-Strukturen geeignet.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0020]** Das unmodifizierte Polyethylenpolymer, auf das in der vorliegenden Erfindung Bezug genommen wird, bedeutet Ethylen-Homopolymere und Ethylen-Copolymere von alpha-Olefinen, wie beispielsweise 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen. Diese sind allgemein als Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen niedriger Dichte mit linearer Struktur (LLDPE) und in einigen mehrschichtigen, hierin zitierten Strukturen als Polyethylen sehr niedriger Dichte (VLDPE) und als Polyethylen mit ultraniedriger Dichte (ULDPE) bekannt. Die Polyethylene der Erfindung lassen sich in der hierin beschriebenen Klebstoffzusammensetzung nutzen oder können als eine Komponente einer Strukturschicht Nutzenanwendung finden.

**[0021]** Die Abkürzungen für die Dichteunterscheidung HDPE, LLDPE, VLDPE und ULDPE werden im Sinne von "linear" zur Unterscheidung gegenüber stark verzweigtem LDPE (mit kurzer und langer Kette) verwendet, das mit Hilfe der radikalischen Polymerisation erzeugt wird. Ursprünglich bezogen sich vor dem Aufkommen von Metallocen-Katalysatoren die Begriffe auf Kunstharze, die unter Verwendung von Katalysatoren vom Ziegler-Natta-Typ hergestellt wurden. Die Begriffe werden jedoch heutzutage oftmals auch für Kunstharze verwendet, die ebenfalls mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden.

**[0022]** In der vorliegenden Offenbarung werden, wo es notwendig ist, eine Unterscheidung vorzunehmen, Kunstharze, die mit Hilfe der Katalyse vom Ziegler-Natta-Typ hergestellt werden, als konventionelles HDPE, konventionelles LLDPE, konventionelles VLDPE und konventionelles VLDPE bezeichnet. Kunstharze, die bezeichnet werden mit HDPE, LLDPE, VLDPE und ULDPE, werden ansonsten so verstanden, dass sie Kunstharze einschließen, die sowohl durch Ziegler-Natta- als auch Metallocen-Katalyse hergestellt werden.

**[0023]** Die Dichtebereiche differieren in der Literatur. Im Allgemeinen liegt die Dichte in Bereichen von: HDPE größer als  $0,935 \text{ g/cm}^3$ , LLDPE größer als  $0,91$  bis  $0,935 \text{ g/cm}^3$  und VLDPE und ULDPE von  $0,85$  bis  $0,91 \text{ g/cm}^3$ . VLDPE ist gelegentlich als eine Untergruppe in die Kategorie von LLDPE mit einbezogen, wobei der Dichtebereich des Letzteren herab geht bis zu  $0,85$ . Um eine Verwechslung zu vermeiden, werden Kunstharze bei oder unterhalb von  $0,91 \text{ g/cm}^3$  stets als VLDPE bezeichnet. LDPE ist in der vorliegenden Offenbarung ein radikalisch polymerisiertes Polyethylen mit einer Dichte von  $0,91$  bis  $0,935 \text{ g/cm}^3$ .

**[0024]** Die hierin offenbarten LLDPE, VLDPE und ULDPE werden durch Copolymerisieren von Ethylen mit alpha-Olefin hergestellt, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Buten-1, Penten-1, Hexen-1, 4-Methylpenten-1, Hepten-1, Octen-1. Die Dichte wird zum großen Teil von der Menge und von dem Typ der als Comonomer verwendeten alpha-Olefine abhängen. Somit kann HDPE auch geringe Mengen an alpha-Olefinen als das Comonomer enthalten. In der hierin angegebenen Klebstoffformulierung liegt die Dichte jedes Ethylen/alpha-Olefin, das als ein unmodifiziertes Polyethylen genutzt wird, im Bereich von  $0,86$  bis  $0,97 \text{ g/cm}^3$  oder von  $0,91$  bis  $0,97 \text{ g/cm}^3$ . Wie vorstehend ausgeführt wurde, kann, wenn die Erfindung eine mehrschichtige Struktur mit einer Polypropylen-Schicht umfasst, einer Klebstoffschicht und einer Ethylen/Säure- oder Ionomer-Schicht oder eine andere mehrschichtige Struktur, wie sie hierin genannt ist, die Dichte jedes hierin als das unmodifizierte Polyethylen einbezogenen Ethylen- $\alpha$ -Polyolefins im Bereich von  $0,86$  bis  $0,97 \text{ g/cm}^3$  unter der Voraussetzung liegen, dass die anderen Einschränkungen der Formulierung für die Klebstoffzusammensetzung eingehalten sind.

**[0025]** Metallocen-Polyethylene sind hinsichtlich verschiedener zusammensetzungsbedingter Aspekte gleichförmiger als Ziegler-Natta-Polyethylene. Die Molmassenverteilung ist im Vergleich zu der von konventionellem HDPE, konventionellem LLDPE und konventionellem VLDPE schmal. Darüber hinaus wird das  $\alpha$ -Olefin-Comonomer in einer weitaus gleichförmigeren Form sowohl entlang einer vorgegebenen Kette als auch von Kette zu Kette eingeführt, so dass die Verteilung der kurzkettingen Verzweigung schmal ist. In bestimmten Metallocen-Polyethylenen ist festgestellt worden, dass es möglich ist, dass man eine geringe Menge langkettiger Verzweigung hat, die aufgrund ihrer gleichförmigen Anordnung entlang der Polymerketten und von Kette zu Kette eine schmale Molmassenverteilung möglich macht und dennoch das rheologische Verhalten der Schmelze verändert, indem ihr Fließen über einen großen Scherungsbereich mehr das einer nichtnewtonsche Flüssigkeit wird. Auf diese Weise lassen sich Metallocenharze unterteilt in zwei Gruppen denken. Die erste Gruppe sind solche Metallocenharze, die entweder keine oder sehr geringe (zum Unterschied von einer kleinen Menge an) langkettige Verzweigung enthält. Die zweite Gruppe sind solche, von denen man annimmt, dass sie eine geringe Menge an langkettiger Verzweigung enthalten. Diese letztere Gruppe entspricht ungefähr, jedoch nicht exakt, denjenigen, bei denen die gleiche Terminologie wie in der US-P-5278272 verwendet wird. Diese Gruppen lassen sich voneinander durch zwei leicht messbare Parameter unterscheiden: den Schmelzflussindex und das Mw/Mn-Verhältnis. Die erste Gruppe sind solche, die ein I-10/I-2-Verhältnis von weniger als  $6,53$  zusammen mit einem Mw/Mn größer als  $(I-10/I-2)-4,63$  haben. Die zweite Gruppe sind solche, die ein I-10/I-2-Verhältnis gleich oder größer als  $6,53$  zusammen mit einem Mw/Mn gleich oder kleiner als  $(I-10/I-2)-4,63$  haben. Die Erfindung betrifft daher auch solche Klebstoffzusammensetzungen und mehrschichtigen Strukturen, die modifizierte und unmodifizierte Metallocen-Polyethylene oder Kombinationen von Metallocenharzen und Non-Metallocenharzen (modifiziert oder unmodifiziert) aufweisen.

**[0026]** Die konventionellen Polyethylene lassen sich mit Hilfe gut bekannter Ziegler-Natta-Methoden herstellen (z.B. die US-P-4076698 und 3645992), durch Katalyse in Lösung, Aufschlammung, Gasphase oder auf einem Träger. Metallocenharze können unter Anwendung von Bedingungen hergestellt werden, die auf dem Gebiet der kontinuierlichen Polymerisation, Polymerisationsreaktionen vom Typ Ziegler-Natta oder Kaminsky-Sinn bekannt sind. Nach Erfordernis können Prozessbedingungen zum Einsatz gelangen, wie beispielsweise Suspension, Lösung, Aufschlammung, Gasphase oder andere Prozessbedingungen. Es kann ein Träger eingesetzt werden, jedoch werden die Katalysatoren vorzugsweise homogen verwendet.

**[0027]** LDPE wird durch Polymerisieren von Ethylen bei hohen Drücken und hohen Temperaturen und unter Anwendung eines radikalischen Initiators erzeugt, wie beispielsweise einem Peroxid. Das Polymer enthält wesentliche Mengen einer langkettigen Verzweigung, wo die verzweigten Ketten, die aus Ethyleneinheiten unterschiedlicher Längen bestehen, an den Polymer-Hauptketten oder an anderen Kettenverzweigungen hängen.

**[0028]** Das unmodifizierte Polyethylen kann in Form von Blends von einer oder mehreren der folgenden Gruppen vorliegen: konventionelle Polyethylene, LDPE und Metallocen-Polyethylene, und haben eine Dichte in dem vorstehend angegebenen Bereich.

**[0029]** Das modifizierte Polyethylen ist ein Polyethylenharz, wie es beispielsweise für die vorgenannten un-

modifizierten Polyethylene beschrieben wurde, das ferner mit ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten modifiziert ist. Das Pflropfmonomer wird ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus ethylenisch ungesättigten Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäureanhydriden, einschließlich Derivaten solcher Säuren oder Anhydride. Die Mittel zum Säure-Pfropfen, die geeignet sind, schließen ein: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, "Nadinsäure", Itaconsäure, Crotonsäure, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und Dimethylmaleinsäureanhydrid. Beispiele für geeignete Derivate schließen Salze, Amide, Imide und Ester solcher Säuren oder Anhydride ein. Unter den Säuren oder Anhydriden, die besonders nützlich sind, sind Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid. Die Methode des Aufpfropfens auf die Polyethylene kann jede beliebige der auf dem Fachgebiet gut bekannten Prozesse sein. Beispielsweise kann das Pfropfen in der Schmelze ohne ein Lösemittel entsprechend der Offenbarung in der EP-A-0266994 ausgeführt werden oder in Lösung oder in Dispersion oder in einem Wirbelbett. Das Pfropfen in der Schmelze kann in einem beheizten Extruder, einem Brabender®- oder Banbury®-Mischer oder Innenknetern oder Knetmaschinen und Walzenmühlen ausgeführt werden. Das Pfropfen kann in Gegenwart oder bei Abwesenheit eines radikalischen Initiators ausgeführt werden, wie beispielsweise einem geeigneten organischen Peroxid, einem organischen Perester oder organischem Hydroperoxid. Die gepfropften Polymere werden mit Hilfe jeder beliebigen Methode gewonnen, mit denen das gepfropfte Polymer, das erzeugt wurde, abgetrennt wird oder bei der dieses genutzt wird. Damit lässt sich das Pflropfpolymer in Form von ausgefällten Flocken, Pellets und Pulvern gewinnen.

**[0030]** Die Technik des gleichförmigen Pfropfens ist gut bekannt, und es sollte das säuregepfropfte Harz so gleichförmig wie möglich gepfropft werden. Die Säure- oder Anhydrid-Gruppen machen in der Regel 0,005% bis etwa 5 Gew.%, bevorzugt 0,01% bis 3 Gew.% und am meisten bevorzugt 0,05% bis 3 Gew.% des modifizierten Polyethylenharzes aus.

**[0031]** Der Begriff "unmodifiziert" bedeutet, dass das Polyethylen oder das Elastomer auf Styrol-Basis über kein pfropfendes Reagens verfügen, wie sie beispielsweise vorstehend zum Pfropfen auf das polymere Grundgerüst diskutiert wurden.

**[0032]** Das unmodifizierte und das modifizierte Polyethylen machen zusammen 55% bis 85 Gew.% der Klebstoffzusammensetzung aus und bevorzugt 60% bis 80 Gew.%. Die relativen Gewichtsanteile von unmodifiziertem zu modifiziertem Polyethylen betragen bis zu 99 zu 1 % oder mehr. Es gilt als selbstverständlich, dass das gepfropft-modifizierte Polyethylen die gleichen Harze wie das unmodifizierte Polyethylen haben kann, diese aber nicht haben muss. Es gilt ferner als selbstverständlich, dass das säuremodifizierte Polyethylen selbst aus Blends unterschiedlicher Polyethylenharze besteht, die miteinander während des Prozesses der Pfropfmodifikation gepfropft sind, oder aus Blends unterschiedlicher gepfropft modifizierter Polyethylene.

**[0033]** Das Elastomer auf Styrol-Basis weist 15% bis 45 Gew.% der Klebstoffzusammensetzung auf. Das Styrol-Elastomer ist ein monovinylaromatisches Kohlenwasserstoff/Olefin-Blockcopolymer-Elastomer mit einer linearen oder verzweigten Blockstruktur. Vorzugsweise werden Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol als monovinylaromatische Kohlenwasserstoffe verwendet, wobei Styrol besonders bevorzugt ist. Das Olefin kann ausgewählt sein aus konjugierten Diolefinen, wie beispielsweise Butadien und Isopren, und alpha-Olefinen, wie beispielsweise Ethylen, Propylen und 1-Buten. Der durch Polymerisation eines konjugierten Diolefins erzeugte Polymerblock kann vollständig oder teilweise hydriert sein. Die Menge an monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff-Polymerblöcken beträgt in der Regel 5% bis 55 Gew.% des Elastomers. Die bevorzugten Polymerblöcke haben einen monovinylaromatischen Kohlenwasserstoff, der ausgewählt ist aus Styrol mit einem relativen Anteil in Gew.% in dem Elastomer von 10 bis 50%. Die Elastomere auf Styrol-Basis haben einen Schmelzindex im Bereich von 0,001 bis 100, gemessen nach dem Standard ASTM D1238 Bedingung G. Die in der Zusammensetzung genutzten Elastomere auf Styrol-Basis, wie sie in der vorliegenden Erfindung beansprucht werden, haben Mooney-Viskositäten, die unter den angegebenen Bedingungen, wie beispielsweise in der US-P-4058647, nicht messbar sind. Die darin angegebenen Bedingungen wurden unter ML 1+4 bei 100°C ausgeführt und waren messbar und ergaben Mooney-Viskositäten im Bereich von 40 bis 150. Unter identischen Testbedingungen bei 100°C waren die hierin genutzten Elastomere auf Styrol-Basis nicht messbar. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass die in der US-P-4058647 offenbarten Elastomere auf Styrol-Basis denjenigen, wie sie in der vorliegenden Erfindung genutzt werden, nicht ähnlich sind. Einige der hierin als Teil der erfindungsgemäß beanspruchten Zusammensetzung genannten Elastomere und der mehrschichtigen Strukturen verfügen über messbare Mooney-Viskositäten bei höheren Temperaturen als 100°C, z.B. größer als 110°C (d.h. 121°C) oder größer als 140°C (d.h. 150°C). Ohne daran gebunden sein zu wollen, nimmt man an, dass Elastomere auf Styrol-Basis, die eine Mooney-Viskosität im Bereich von 2 bis 200 bei ML 1+4 150°C haben, den erfindungsgemäß beanspruchten Zusammensetzungen und mehrschichtigen Strukturen geeignet sind. Es wird angenommen, dass diese Klasse von Elastomeren in Kombinationen mit anderen Komponenten der Klebstoffzusammensetzung

zung eine einzigartige und überraschende Ausgewogenheit der Eigenschaften gewähren, mit denen die Klebstoffeigenschaften verbessert werden, wie beispielsweise bei mehrschichtigen Strukturen auf Polypropylen-Basis. Diese nicht gehärteten Elastomere haben auch eine Schmelzenthalpie auf der Grundlage der Differentialscanningkalorimetrie, DSC, unterhalb von 25 J/g.

**[0034]** Diese Elastomere auf Styrol-Basis sind kommerziell verfügbar unter den Warenzeichen KRAYTON® T, D und G von Shell, BUNAT BL® von Bayer und STERON® von Firestone Corp. KRAYTON® G 1652, die eine Mooney-Viskosität von etwa 100 bei ML 1+4 bei 150°C gewährte (nicht messbar bei 100°C oder bei 121°C), sowie STEREON® 840A, das eine Mooney-Viskosität von 47 bei ML 1+4 121°C hatte. Diese Daten stützen die angegebenen Mooney-Werte von 2 bis 200 bei ML 1+4 150°C.

**[0035]** Der Begriff "Klebstoffzusammensetzung" bedeutet, dass die Zusammensetzung erfindungsgemäß als ein Klebstoff für Klebzwecke beansprucht und genutzt wird und hat eine solche Bedeutung, wie sie in der Präambel der angeführten Ansprüche verwendet wird.

**[0036]** Der Begriff "inkompatible Sperr- oder Strukturschicht" bedeutet eine Verbundstruktur oder Struktur, die die Schichten A/B/C aufweist, worin Schichten A, B und C aus verschiedenen olefinischen oder nicht olefinischen Materialien zusammengesetzt sind. Selbstverständlich können die hierin genannten Klebstoffzusammensetzungen auch A/B und B/C binden.

**[0037]** Der Begriff "kompatible Schicht" bedeutet eine Verbundstruktur, wie beispielsweise PP/EVOH/PP oder PP/Nylon/PP, worin der Klebstoff verwendbar ist, um mehrschichtige Strukturen miteinander zu verkleben, welche Strukturen vom A/B/A-Typ haben.

**[0038]** Die Begriffe "polar" und "nicht polar" erhalten ihre ursprüngliche Bedeutung insofern, dass beispielsweise Polyolefine typischerweise Kohlenwasserstoffe sind, die als relativ nicht polar im Vergleich zu den polaren Polymeren beschrieben werden und die Funktionalität haben, wie beispielsweise Carboxyl-Gruppen, oder mit Metallen verglichen werden, wie beispielsweise Aluminium oder Aluminiumfolie. Polyamide, EVOH und Ethylen-Copolymere, wie beispielsweise Ethylen/Methacrylsäure- oder Ethylen/Acrylsäure- oder Ionomere davon, stellen relativ polare Polymere im Vergleich zu Polyethylen oder Polypropylen oder Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymeren dar.

**[0039]** Der Begriff "Strukturschicht" legt allgemein nahe, dass die Schicht dem Endprodukt oder Behälter oder der Verpackung einen gewisse strukturelle Vollständigkeit vermittelt, wobei jedoch die Schicht, die von dem polymeren Material abhängig ist, aus dem sie gefertigt sind, ebenfalls über Sperreigenschaften gegenüber Wasser oder Luft verfügen können.

**[0040]** Der Begriff "Sperrschicht" legt allgemein nahe, dass die Schicht über Sperreigenschaften verfügt (entweder etwas im Inneren zu halten oder etwas zu fern halten) und betrifft allgemein Flüssigkeiten, Lösungen auf wässriger Basis und/oder Gase, wie beispielsweise Sauerstoff. Selbstverständlich kann diese Schicht der gefertigten Struktur einen gewissen strukturellen Zusammenhalt vermitteln.

**[0041]** Der Begriff "Polypropylen" bedeutet Homopolymere oder Copolymere von Propylen. Copolymere von Propylen können in Form von Random-Copolymeren vorliegen, wo geringe Mengen von Ethylen (im typischen Fall 2% bis 8 Gew.%) regellos in das Polypropylen-Grundgerüst eingebaut sind.

**[0042]** Der Begriff "Polyamid" bedeutet Kondensationshomopolymere oder -copolymere von Disäuren und Diaminen oder Lactamen. Die Polyamide können einen aliphatischen oder halbaromatischen Charakter haben. Einige Beispiele von typischen aliphatischen Polyamiden sind Nylon 6, das aus Caprolactam hergestellt ist, Nylon 6/12, das aus Caprolactam und Laprolactam copolymerisiert ist, Nylon 66, das aus Hexamethyldiamin und Adipinsäure homopolymerisiert ist. Polyamide, die zur Erzeugung von Sperrschichten erforderlich sind, sind bei zahlreichen kommerziellen Herstellern verfügbar, einschließlich BASF, Bayer, E. I. du Pont de Nemours und Company sowie EMS unter anderem.

**[0043]** Der Begriff "EVOH" bedeutet Copolymere von Ethylen und Vinylalkohol, wo die typischen Mengen an Ethylen von 27% bis 48 Mol.% schwanken. Die kommerziellen Hersteller von EVOH sind Evalca und Kuraray oder Nippon Gohsei.

**[0044]** Andere hierin genannte Begriffe sind nachfolgend beschrieben.

**[0045]** Die Klebstoffe sind besonders verwendbar zum Adhären der Vielzahl von Schichten in gefertigten Teilen/Strukturen, wie beispielsweise Flaschen, Behälter, bei denen für die vorgesehene Endanwendung ein struktureller Zusammenhalt gefordert ist. Diese Strukturen werden verwendet, um Feuchtigkeit abzuhalten und Sauerstoff und andere Gase abzuhalten und die Inhaltsstoffe der Verpackung oder des Behälters feucht oder gasfrei zu halten.

**[0046]** Die Klebstoffzusammensetzungen werden hergestellt, indem die Inhaltsstoffe miteinander in einem Polyethylenbeutel trocken vermengt und anschließend in einem 30 mm-Werner Pfeleiderer-Doppelschneckenextruder oder einer ähnlichen Anlage einem Schmelzcompoundieren unterworfen werden. Die Schmelztemperatur beträgt typischerweise 225° bis 250°C. Selbstverständlich können andere Verarbeitungsbedingungen angewendet werden, um die Klebstoffzusammensetzungen und mehrschichtigen Strukturen zu erzeugen, die diese Klebstoffzusammensetzungen aufweisen, was von der zur Verfügung stehenden Verarbeitungsanlage abhängt, von den erforderlichen Mengen und den speziellen Trägersubstanzen.

**[0047]** Die Klebstoffzusammensetzungen können zwischen einer Schicht aus beispielsweise Sclair® 19A, einem konventionellen HDPE mit einem MI-Wert von 0,75 g/10 min und einer Schicht aus Fina® 3365, einem Polypropylen-Homopolymer mit MFI-Wert von 3 g/10 min coextrudiert werden. Die Klebstoffe werden sodann bei etwa 200°C in eine 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb von etwa 15 U/min geschmolzen. Dieser Temperaturbereich kann variieren. Das HDPE wird bei etwa 210°C in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb von 63 U/min geschmolzen. Andere Polyethylene können bei einer geeigneten Temperatur mitgeschmolzen werden. Das PP wird bei etwa 206°C in einem 25 mm Einschneckenextruder mit einem Betrieb bei 43 U/min geschmolzen. Dieser Temperaturbereich kann in Abhängigkeit von dem speziellen Polypropylen variieren. Alle drei Schmelzströme werden durch eine Brampton-Coextrusionsblasfoliendüse oder eine ähnliche Vorrichtung eingespeist, um so eine dreischichtige Folie mit dem HDPE bei 51 µm, dem PP bei 46 µm jeweils und der Verankerungsschicht bei 15 µm zu erzeugen. Selbstverständlich können die Dicken der einzelnen Schicht in Abhängigkeit von der angestrebten mehrschichtigen Struktur und ihrer Verwendung variieren. Die Düsentemperatur beträgt etwa 215°C, kann jedoch ebenfalls variieren. Das Aufblasverhältnis der Blasfolie, festgelegt als die Liegebreite der Folienblase dividiert durch den Durchmesser der Düsenöffnung, beträgt etwa 3,25, kann jedoch ebenfalls variieren. Die Folie wird mit etwa 3 m/min durch die Aufnahmewalzen transportiert, wobei diese Geschwindigkeit wiederum ebenfalls in Abhängigkeit von der speziellen angewendeten Anlage und den Herstellungsgestaltungen variieren kann.

**[0048]** Die so hergestellten mehrschichtigen Strukturen werden bewertet, indem deren Schälffestigkeiten unter Anwendung des Standards ASTM D-1876-72 mit der Ausnahme gemessen werden, dass bei dem Test 4 bis 5 Duplikate jeder Probe anstelle der vorgegebenen Zahl von 10 verwendet werden. Die Testgeschwindigkeit beträgt 0,305 m/min (12 inch/min). Selbstverständlich ist es dem Hersteller überlassen, die Strukturen und Schälffestigkeiten mit Hilfe beliebiger geeigneter Mittel zu bewerten.

**[0049]** Mehrschichtige Strukturen im Schutzbereich der Erfindung können mit Hilfe verschiedener Prozesse hergestellt werden, einschließlich der Coextrusion von Gießfolie und Flächengebilden, Coextrusion von Blasfolie, Coextrusion mit Blasformen, Coextrusions- oder Extrusionslaminieren, thermisches Coextrusions- oder Extrusionsbeschichten zur Laminierung, Thermoformen aus fester Phase oder schmelzflüssiger Phase von gegossenem Flächengebilde oder Coextrusionsschlauch. Die Temperatur der Klebharzzusammensetzung während der Coextrusion oder Extrusion kann im Bereich von 110° bis 300°C liegen, liegt vorzugsweise jedoch im Bereich von 130° bis 280°C. Die verschiedenen Strukturharze und Sperrharze sollten bei geeigneten Temperaturen oberhalb ihrer Schmelztemperaturen oder Glasübergangstemperaturen, sofern nicht kristallin, jedoch unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur verarbeitet werden, um eine gute Schmelzfließfähigkeit zu gewährleisten.

**[0050]** Die Dicke der verschiedenen Schichten in den mehrschichtigen Strukturen wird entsprechend ihrer Anwendung und ihres Gebrauchs variieren. Beispielsweise kann in eine Blasfolie oder Gießfolien jede Klebstoffschicht typischerweise zwischen 2% bis 10 Vol.% der Folie betragen. Die Sperrschicht kann typischerweise zwischen 5% und 15 Vol.% der Folie betragen, was von den Sperranforderungen bei der Anwendung abhängt. Wenn die Klebstoff- oder Sperrschicht ebenfalls weitere Funktionen übernimmt, wie beispielsweise das Vermitteln von Zähigkeit oder Thermoformvermögen oder strukturellen Zusammenhalt oder die Funktion einer Quellschicht, so können die Schichtdicke oder -volumen wesentlich größer als in den vorstehend genannten Bereichen sein.

**[0051]** Innerhalb des Schutzbereichs der Erfindung liegen zahlreiche Kombinationen von Schichten von (a) Polypropylen; (b) Klebharz; (c) Sperrschichtharz und (d) Ethylen-Homo- und Copolymere und Ethylenisomere.

Beispiele schließen ein: a/b/c, a/b/d, a/b/c/b/c, a/b/c/c/c, a/b/c/b/d, a/b/c/b/a, a/b/c/b/c/b/a, a/b/c/b/c/b/d, a/b/c/c/c/b/a, a/b/c/c/c/b/d. In die Verbundstrukturen können mehr als nur ein Vertreter der Sperrschicht einbezogen sein, wie vorstehend veranschaulicht wurde. In diese können Altkunststoffschichten einbezogen sein, wo der Altkunststoff aus Abfällen von mehrschichtigen Strukturen vermahlen ist, die ähnlich der Struktur sind, wie sie hergestellt wird, und die in die Struktur als eine separate Schicht zurückgeführt werden.

**[0052]** Klebstoffzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in Verbundstrukturen verwendet werden, die polare Substrate enthalten, wie beispielsweise Nylon-, Ethylen-/Vinylalkohol-Copolymer- (EVOH), Polyvinylalkohol-, Polyester- und Metallfolien. Diese mehrschichtigen Strukturen brauchen nur 2 Schichten zu sein oder sie können aus drei oder mehreren Schichten bestehen. Beispielsweise können in diesen Schichten Polyolefine verwendet werden, wie z.B. Polyethylen-Homo- und Copolymere, Ionomere, Ethylensäuren, Ethylen/Vinylacetate, Ethylenacrylate, Polypropylen-Homo- und Copolymere. Die Klebstoffzusammensetzungen sind besonders verwendbar in Verbundstrukturen, wo sowohl Polyethylene, Ionomere als auch Ethylensäuren mit den Propylenpolymeren zusammen vorhanden sind.

**[0053]** Andere mehrschichtige Strukturen werden durch Coextrudieren zwischen einer Schicht aus Fina® 3365, einem Propylen-Homopolymer mit einem MFI-Wert von 3 g/10 min und einer Schicht aus Surlyn® 1601 hergestellt. Surlyn® 1601 ist ein Ethylen-Ionomer von DuPont mit einem Schmelzindex von 1,7. Dieses Harz ist ein Ethylen-Copolymer mit 10 Gew.% Methacrylsäure, die mit Natrium neutralisiert ist. Andere geeignete Ethylen-Copolymere als mindestens eine der Schichten in einer mehrschichtigen Struktur haben mindestens eine Schicht aus Ethylen-Copolymer, mindestens eine Klebstoffschicht und mindestens eine Schicht aus Polypropylen und schließen solche Harze ein, wie sie kommerziell bei der E. I. du Pont de Nemours and Company verfügbar sind. Diese Ethylen-Copolymere weisen in der Regel Ethylen auf und mindestens ein Copolymer, das ausgewählt ist aus Acryl- oder Methacrylsäure. Es kann ein zusätzliches plastifizierendes Monomer vorhanden sein und wird in der Regel ausgewählt aus einem C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylat oder -Methacrylat. Die säurefunktionelle Gruppe an dem Copolymer kann mit einem Kation neutralisiert werden, das ausgewählt ist aus Natrium, Zink, Magnesium oder Lithium oder Mischungen dieser Metalle. Der relative Anteil in Gewichtsprozent dieser Säuregruppe kann von etwa 8 bis 40% und der relative prozentuale Anteil des Esteranteils, sofern vorhanden, kann von 1 bis etwa 40% variieren, wobei bevorzugte Prozentanteile im Bereich von 10 bis 30% liegen. Der Grad der Säureneutralisation der Säuregruppen kann von Null bis 100% variieren. Sofern es in einer mehrschichtigen Struktur mindestens drei klebstofffreie Schichten gibt, wird bevorzugt, dass die mindestens zwei Klebstoffschichten, die die drei klebstofffreien Schichten miteinander verkleben, aus der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzung ausgewählt sind, z.B. sind in die vorliegende Erfindung vorzugsweise solche mehrschichtigen Strukturen einbezogen, die mindestens fünf (5) Schichten haben, worin die mindestens zwei Klebstoffschichten ausgewählt sind aus der gleichen Klebstoffzusammensetzung. Damit gewährt die vorliegende Erfindung ein verbessertes Verfahren oder Methode zum Adhärenieren inkompatibler Schichten, indem eine einzige Klebstoffzusammensetzung zwischen den inkompatiblen Schichten bereitgestellt wird, wobei der Klebstoff gegenüber einem Klebstoff auf Basis von modifiziertem EVA oder EMA ein Klebstoff auf Basis von Polyethylen ist.

**[0054]** Die Klebstoffe werden bei etwa 210°C in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb bei etwa 13 U/min geschmolzen. Das Ionomer wird bei etwa 198°C in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb bei 43 U/min geschmolzen. Das PP wird bei etwa 218°C in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb von 89 U/min geschmolzen. Selbstverständlich können andere Verarbeitungsbedingungen und Anlagen zum Einsatz gelangen. Alle drei Schmelzströme werden durch eine Brampton-Coextrusions-Blasfoliendüse gespeist, um so eine dreischichtige Folie mit der Ionomerschicht bei etwa 38 µm, dem PP bei etwa 50 µm jeweils und der Verankerungsschicht bei etwa 14 µm zu erzeugen.

**[0055]** Die Düsentemperatur beträgt etwa 220°C. Wie vorstehend ausgeführt, können die Temperaturen und Betriebsbedingungen und Breiten der Schichten in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren variieren.

**[0056]** Selbstverständlich lassen sich mehrschichtige Strukturen, die mindestens drei klebstofffreie Schichten haben, leicht unter Anwendung zusätzlicher Schmelzströme oder mit Hilfe von Methoden des Laminierens erzeugen. Die folgenden Beispiele demonstrieren die Vorteile und die Eigenschaften der angegebenen Klebstoffzusammensetzungen und demonstrieren ferner die Herstellung und Eigenschaften der hierin erfindungsgemäß beanspruchten mehrschichtigen Strukturen.

**[0057]** In den folgenden Beispielen wurden die folgenden genannten Prüfmethode eingesetzt, die nachfolgend beschrieben werden:

Die Schälfestigkeit wurde unter Anwendung des Standards ASTM D 1876-72 gemessen. Vor der Bewertung

der Klebfestigkeiten der Lamine wurden die Lamine für mindestens 24 Stunden bei 25°C und 50% relative Luftfeuchte konditioniert. Die Schälfestigkeit wurde nach der Methode des vorgenannten ASTM Standards bewertet, indem die Folie an der schwächsten Grenzfläche separiert und auf einem Instron-Tester in der (T)-Abösekonfiguration mit 30 cm/min (12 inch/min) Trenngeschwindigkeit getestet wurde. Der mittlere Wert von mindestens 3 Proben, besser 5, wurde als die Schälfestigkeit der Probe aufgezeichnet. Die nachfolgenden Beispiele zeigen im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen relativ gute oder unzureichende Schälfestigkeiten.

**[0058]** Der Schmelzindex wird nach dem Standard ASTM D1238 (190°C/2,16 kg) gemessen, sofern nicht anders angegeben wird. Bei den Styrol-Elastomeren wird der Schmelzindex nach dem ASTM D1238 (200°C/5,0 kg) gemessen, der gelegentlich auch bekannt ist als "Bedingung G". Bei den Metallocen-Ethylenpolymeren werden das Schmelzflussverhältnis I-10/I-2 und die Molmassenverteilung entsprechend der Beschreibung in der US-P-5278272 gemessen.

**[0059]** Die Mooney-Viskositäten wurden nach dem Standard ASTM D1646 gemessen, bei dem es sich um den Standard-Viskositätstest für Styrolkautschuke handelt. Unter den Bedingungen niedriger Temperatur (100°C oder weniger), wie sie in der US-P-4058647 vorgegeben sind, konnten die in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz gelangenden Elastomere nicht gemessen werden. Um zu beginnen, messbare Mooney-Werte für die Elastomere auf Styrol-Basis zu erhalten, die hierin eingesetzt werden, musste die Temperatur bis auf mehr als 110°C erhöht werden, wie vorstehend bereits ausgeführt wurde. Es wird angenommen, dass die in der vorliegenden Erfindung zum Einsatz gelangenden Elastomere eine höhere Molmasse haben als solche Materialien, die in der US-P-4058647 beschrieben wurden. Damit richtet sich die vorliegende Erfindung auf solche Klebstoffzusammensetzungen und mehrschichtigen Strukturen, die über Elastomere auf Styrol-Basis mit einer höheren Molmasse verfügen, was solche Elastomere bedeutet, die bei ML 1+4 100°C oder weniger nicht messbare Mooney-Werte haben.

#### BEISPIELE

**[0060]** Die Klebstoffzusammensetzungen der folgenden Beispiele wurden hergestellt durch Trockenmischen der Inhaltsstoffe in einem Polyethylenbeutel und anschließendem Schmelzcompoundieren in einem 30 mm Werner Pfleiderer-Doppelschneckenextruder. Die Schmelztemperatur betrug 225 bis 250°C.

**[0061]** Die Klebstoffzusammensetzungen wurden zwischen einer Schicht aus Sclair® 19A, einem konventionellen HDPE mit einem MI-Wert von 0,75 g/10 min, und einer Schicht aus Fina® 3365, einem Polypropylen-Homopolymer mit einem MFI-Wert von 3 g/10 min, coextrudiert. Die Klebstoffe wurden in einem 25 ml-Einschneckenextruder bei 200°C mit einem Betrieb bei etwa 15 U/min geschmolzen. Das HDPE wurde in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb bei 63 U/min bei 210°C geschmolzen. Das PP wurde bei 206°C in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb bei 43 U/min geschmolzen. Alle drei Schmelzströme wurden durch eine Brampton-Coextrusions-Blasfoliendüse zugeführt, so dass eine dreischichtige Folie mit dem HDPE bei 51 µm dem PP bei 46 µm jeweils und der Verankerungsschicht bei 15 µm erzeugt wurde. Die Düsentemperatur betrug 215°C. Das Aufblasverhältnis der Blasfolie, festgelegt als die Liegebreite Schicht der Folienblase dividiert durch den Durchmesser der Düsenöffnung, betrug 3,25. Die Folie wurde mit etwa 3 m/min durch die Aufnahmerollen transportiert.

**[0062]** Die in Tabelle 2 gezeigten Daten veranschaulichen die Erfindung. Die ersten 6 Spalten sind die Komponenten der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen. Detaillierte Beschreibungen der Komponenten sind in Tabelle 1 gegeben. Die Beispiele in dieser Tabelle lösten sich alle an oder in der Nähe der Grenzfläche zwischen der Klebstoffschicht und der Polypropylen-Schicht. Vergleichsbeispiel C1 differierte lediglich von Beispiel 10 in den Elastomer-Typ und besaß eindeutig keine so hohe Schälfestigkeit wie Beispiel 10, welches das in der Erfindung beschriebene Elastomer enthielt. Vergleichsbeispiele C2, C3 und C4 zeigen, dass das Schälverhalten der Klebstoffe an Polypropylen bei Einsatz von VLDPE anstelle eines Elastomers, wie beispielsweise EPDM in C1, nicht in dem gleichen Maße verbessert wird wie in den Beispielen 1 bis 10. Beispiel 7 ist identisch mit Beispiel 10 mit der Ausnahme, dass es ein anderes unmodifiziertes PE aufweist und ein hervorragendes Schälverhalten zeigt. Beispiele 1 und 2 zeigen, dass im Vergleich zu C1 eine hohe Schälfestigkeit erhalten wird, wenn andere Mengen an Styrol-Elastomer verwendet werden. Beispiele 3 bis 6, 9 und 10 zeigen den Bereich der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in diesen unterschiedlichen Typen von modifiziertem Polyethylen und die unterschiedlichen Mengen an verwendetem modifiziertem Polyethylen insgesamt mit einer hervorragenden Leistung im Bezug auf die Biegefestigkeit.

**[0063]** Die Klebstoffzusammensetzungen in Tabelle 3 wurden in ähnlicher Weise wie diejenigen in Tabelle 2 hergestellt. Sie wurden zwischen einer Schicht aus Fina® 3365, einem Propylen-Homopolymer mit einem

MFI-Wert von 3 g/10 min, und einer Schicht aus Surlyn® 1601, coextrudiert. Surlyn® 1601 ist ein Ethylen-Ionomer von DuPont mit einem Schmelzflussindex von 1,7. Die Klebstoffe wurden in einem 25 mm-Einschneckenextruder mit einem Betrieb bei etwa 13 U/min bei 210°C geschmolzen. Das Ionomer wurde bei 198°C in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb bei 43 U/min geschmolzen. Das PP wurde bei 218°C in einem 25 mm-Einschneckenextruder bei einem Betrieb bei 89 U/min geschmolzen. Alle drei Schmelzströme wurden durch eine Brampton-Coextrusions-Blasfoliendüse zugeführt, so dass eine dreischichtige Folie mit der Ionomerschicht bei 38 µm, dem PP bei 50 µm jeweils und der Verankerungsschicht bei 14 µm erzeugt wurde. Die Düsentemperatur betrug 220°C. Das Aufblasverhältnis der Blasfolie, festgelegt als die Liegebreite der Schicht der Folienblase dividiert durch den Durchmesser der Düsenöffnung, betrug 3,25. Die Folie wurde mit etwa 3,8 m/min durch die Aufnahmerollen transportiert.

**[0064]** Die in Tabelle 3 gezeigten Daten veranschaulichen die Erfindung. Die ersten 6 Spalten sind die Komponenten der erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen. Detaillierte Beschreibungen der Komponenten sind in Tabelle 1 gegeben. Vergleichsbeispiele 5, 6 und 7 enthalten variierende Mengen an EPDM-Elastomer, obgleich im Vergleich zu den Beispielen 11 bis 30 schlechte Werte der Schälfestigkeit vermittelt werden, die variierende Mengen an säuremodifiziertem Pflöppolymer und variierende Mengen an erfindungsgemäßem Elastomer auf Styrol-Basis enthielten. Vergleichsbeispiele 8 und 9 zeigen, dass das Schälverhalten der Klebstoffe unter Einsatz von VLDPE anstelle eines Elastomers, wie beispielsweise EPDM in C1, nicht in dem gleichen Maße verbessert wird wie in den Beispielen 11 bis 16 – den diesen zwei Vergleichsbeispielen am nächsten kommenden Beispiele. So kann aus Vergleichsbeispiel C10, das überwiegend VLDPE enthielt, entnommen werden, dass die Schälfestigkeiten einer weniger kostspieligen Klebstoffzusammensetzung, die überwiegend LLDPE enthält, wie beispielsweise die Beispiele 11, 22 oder 23, unterlegen ist.

Tabelle 1

Code	Zusammensetzung	Dichte	MI
LL1	konventionelles LLDPE, Buten	0,924	5
LL2	konventionelles LLDPE, Octen	0,919	6
LL3	konventionelles LLDPE, Buten	0,920	1,4
LL4	konventionelles LLDPE, Buten	0,921	12
LD1	LDPE (radikalisch)	0,915	15
VL1	konventionelles VLDPE, Buten	0,884	0,8
VL2	Metallocen-VLDPE, Octen I-10/I-2=6,80Mw/Mn=2	0,870	1
VL3	Metallocen-VLDPE, Buten I-10/I-2=5,89 Mw/Mn=2	0,878	3
VL4	Metallocen-VLDPE, Buten I-10/I-2 <6,53 Mw/Mn=2	0,900	3,5
G1	gepfropftes konventionelles HDPE, 0,9 Gew.% Manh	0,959	2
G2	gepfropftes konventionelles Buten-LLDPE, 0,9 Gew.% Manh	0,920	2
G3	gepfropftes Metallocen-Hexen-LLDPE, 0,9 Gew.% Manh *I-10/I-2 =5,84, Mw/Mn =2,4	0,918	2,7
EL-4	Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol-Blockcopolymer, 29% Styrol	0,91	10**
EL-1	konventionelles Ethylen/Propylen-Dien	~0,87	TH
EL-2	Metallocen-Ethylen/Propylen-Dien	~0,87	TH
EL-3	Styrol/Butadien-Copolymer, 44% Styrol	0,96	11,5**

Bemerkung: die Dichte der gepfropften Kunstharze gibt die Dichte des Ausgangsharzes vor dem Pfropfen wieder.

\* gemessen an dem Ausgangsharz vor der Pfropfmodifikation

\*\* Schmelzflussindex, gemessen bei 200°C/5 kg, Bedingung G nach Standard ASTM D1238

Tabelle 2

Beisp.	unmodifiziertes Polyethylen		gepfropftes Polyethylen		Elastomer		Schälfestigkeit g/25 mm
	Code	Gew.%	Code	Gew.%	Code	Gew.%	
C1	LL1	58	G1	12	EL-1	30	161±33
C2	LL3	24	G2	35	EL-1	18	330±110
	LD1	10					
	VL1	13					
	LL4	44	G1	15			185±40
C3	LL1	14					
	VL3	30					
C4	LL1	58	G1	12			531±232
	VL2	30					
1	LL1	48	G1	12	EL-3	40	1176±264
2	LL1	68	G1	12	EL-3	20	344±51
3	LL1	68	G1/G2	6/6	EL-3	20	1427±334
4	LL1	58	G1/G2	6/6	EL-3	30	636±31
5	LL1	68	G2	12	EL-3	20	402±33
6	LL1	58	G2	12	EL-3	30	790±44
7	LL3	58	G1	12	EL-3	30	1706±234
8	LL3	30	G1	40	EL-3	30	1859±81
9	LL3	30	G3	40	EL-3	30	1685±475
10	LL1	58	G3	12	EL-3	30	1067±428

Tabelle 3

Beisp.	unmodifiziertes Polyethylen		gepfropftes Polyethylen		Elastomer		Schälfestigkeit g/25 mm
	Code	Gew.%	Code	Gew.%	Code	Gew.%	
C5	LL1	58	G1	12	EL-1	30	238±34
C6	LL3	24	G2	35	EL-1	18	210±40
	LD1	10					
	VL1	13					
	LL3	35	G3	15	EL-2	23	154±22
C7	LL2	22					
	LD1	5					
C8	LL1	58	G1	12			802±314
	VL2	30					
C9	LL4	44	G2	15			166±37
	LL1	14					
	VL3	30					
	VL1	40	G2	15			201±37
C10	VL3	25					
	LD1	20					
C11	LL1	78	G3	12	EL-4	10	196(+/-)14
11	LL3	58	G1	12	EL-3	30	949±49
12	LL1	68	G3	12	EL-3	20	316±57
13	LL1	58	G3	12	EL-3	30	1089±158
14	LL3	30	G3	40	EL-3	30	834±44
15	LL1	68	G2	12	EL-3	20	574±183
16	LL1	58	G2	12	EL-3	30	1240±132
17	LL3	30	G2	40	EL-3	30	678±45
18	LL1	68	G1/G2	6/6	EL-3	20	290±29
19	LL1	58	G1/G2	6/6	EL-3	30	1115±101

Beisp.	unmodifiziertes Polyethylen		gepfropftes Polyethylen		Elastomer		Schälfestigkeit g/25 mm
20	LL1	48	G1	12	EL-3	40	970±71
21	LL1	68	G1	12	EL-3	20	403±60
22	LL3	50	G2	15	EL-3	35	1143±155
23	LL3	50	G3	15	EL-3	35	1064±77
24	LL1	46	G3	12	EL-3	32	1242+/-93
	LD1	10					
25	LL1	68	G3	12	EL-4	20	897+/-78
26	LL1	58	G3	12	EL-4	30	1040+/-22
27	VL4	58	G1	12	EL-3	30	1049+/-34
28	VL2	55	G1	15	EL-3	30	1092+/-32
29	VL1	55	G1	15	EL-3	30	639+/-84
30	LL1	56	G3	12	EL-3	32	1001+/-61

**[0065]** Vergleichsbeispiel 11 zeigt, dass die Klebstoffzusammensetzung, wenn das Styrol-Elastomer unterhalb von etwa 15% (10% oder darunter) liegt, keine gute Schälfestigkeit vermittelt wird. Im Gegensatz dazu demonstrieren Beispiele 25 und 26, die in der Zusammensetzung identisch mit Vergleichsbeispiel 11 mit der Ausnahme sind, dass das Styrol-Elastomer oberhalb von etwa 15% liegt, eine gute Schälfestigkeit. Vergleichsbeispiel 10 lässt sich außerdem mit den Beispielen 27 bis 29 insofern vergleichen, dass alle als das unmodifizierte Polyethylen Polyethylene sehr geringer Dichte verschiedener Arten enthielten, wobei dennoch Beispiele 27 bis 29 anders als Vergleichsbeispiel 10 ein überlegenes Verhalten zeigten.

### Patentansprüche

1. Klebstoffzusammensetzung, im Wesentlichen bestehend aus A) plus B), worin sind:  
A) 55% bis 85 Gew.% Polyethylen-Polymerblend aus  
i) bis zu 99% eines unmodifizierten Polyethylens einer Dichte von 0,86 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup> und  
ii) 1% oder mehr eines Polyethylens einer Dichte von 0,86 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, modifiziert mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Derivat davon; wobei die Menge der ungesättigten Carbonsäure oder ihres Derivats 0,01% bis 3 Gew.% von A) plus B) ausmacht, und  
B) 15% bis 45 Gew.% eines unmodifizierten Elastomers auf Styrolbasis mit einer nicht messbaren Mooney-Viskosität nach Standard ASTM-D 15 oder ASTM-D 1646 bei ML 1+4 100°C, worin das Styrol-Elastomer ein Monovinyl-aromatisches Kohlenwasserstoff/Olefin-Blockcopolymer-Elastomer mit einer linearen oder verzweigten Blockstruktur ist.
2. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung inkompatible Struktur- oder Sperrschichten in einem mehrlagigen Strukturelement bindet, das über mindestens 3 Struktur-/Sperrschichten verfügt und worin die Mooney-Viskosität des Elastomers auf Styrolbasis bei ML 1+4 150°C nach Standard ASTM D 1646 2-200 beträgt.
3. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die Menge von ungesättigter Carbonsäure oder dem Derivat davon im Bezug auf das Gesamtgewicht von A) plus B) 0,03% bis 2 Gew.% beträgt.
4. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin das Elastomer auf Styrolbasis 20% bis 40 Gew.% ausmacht.
5. Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin das unmodifizierte Polyethylen oder das zu modifizierende Polyethylen ausgewählt sind aus einem Metallocen-erzeugten Harz.
6. Mehrlagige Verbundstruktur mit mindestens zwei Struktur- und/oder Sperrschichten, worin die Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 die Schichten bindet.
7. Mehrlagige Verbundstruktur nach Anspruch 6, worin mindestens eine der Strukturschichten aus Polypropylen ist.
8. Mehrlagige Verbundstruktur nach Anspruch 7, worin mindestens eine der Sperrschichten ausgewählt ist aus EVOH, Polyamid oder einer Kombination von EVOH und Polyamid.

9. Mehrlagige Verbundstruktur nach Anspruch 7 oder 8, worin eine zusätzliche Schicht ausgewählt ist aus Polyethylen oder einem Ethylen/Säure-Copolymer oder einem Ethylen/Säure-Ionomer oder Polypropylen.

10. Mehrlagige Verbundstruktur nach Anspruch 9, worin das Polyethylen ein Harz auf Metallocen-Basis ist.

11. Mehrlagige Verbundstruktur, aufweisend:

- a) eine Polypropylenschicht;
- b) eine Klebstoffschicht, worin die Zusammensetzung der Schicht im Wesentlichen besteht aus A) plus B), worin sind:
  - A) 55% bis 85 Gew.% eines Polymerblends, im Wesentlichen bestehend aus:
    - i) einem unmodifizierten Polyethylen mit einer Dichte von 0,86 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup> und
    - ii) einem Polyethylen mit einer Dichte von 0,86 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup>, modifiziert mit einer ungesättigten Carbonsäure oder einem Derivat davon, worin die Menge der Carbonsäure oder des Derivats davon 0,01% bis 3 Gew.% im Bezug auf A) plus B) beträgt; und
  - B) 15% bis 45 Gew.% eines Elastomers auf Styrolbasis, das eine nicht messbare Mooney-Viskosität bei ML 1+4 100°C nach Standard ASTM-D 15 oder ASTM-D 1646 hat; sowie
  - C) eine polymere Schicht, worin die Polymerbestandteile der Schicht ausgewählt sind aus Polyethylen oder einem Ethylen/Säure-Copolymer oder einem Ethylen/Säure-Ionomer oder einem Polypropylen.

12. Mehrlagige Verbundstruktur, aufweisend:

- a) eine erste nichtpolare polymere Schicht;
- b) eine Klebstoffschicht mit einer Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2;
- c) eine polare metallische oder nichtmetallische Schicht;
- d) eine Klebstoffschicht mit der gleichen Zusammensetzung wie die Schicht b) und
- e) eine zweite nichtpolare polymere Schicht, wobei die zweite nichtpolare polymere Schicht von der ersten nichtpolaren polymeren Schicht verschieden ist.

13. Mehrlagige Struktur nach Anspruch 12, worin die Schicht a) ausgewählt ist aus Polypropylen; die Schicht c) ausgewählt ist aus Polyamid oder EVOH und die Schicht e) ausgewählt ist aus Polyethylen oder Ethylen/Säure-Copolymer oder -Ionomer.

14. Mehrlagige Verbundstruktur nach Anspruch 6, worin die Klebstoffzusammensetzung ein Metallocen-Polyethylen enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen