
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8204436**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Kleefsamenstelling, samengestelde structuur en werkwijze voor het vervaardigen van een samengestelde structuur.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C09J 3/14, C08L 23/04, C08L 23/18, C08L 51/06.
- ⑦1 Aanvrager: Chemplex Company te Rolling Meadows, Illinois, Ver.St.v.Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8204436.
- ②2 Ingediend 16 november 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 18 januari 1982.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 339984 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 augustus 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Kleefsamenstelling, samengestelde structuur en werkwijze voor het vervaardigen van een samengestelde structuur.

5 De uitvinding heeft betrekking op een kleefsamenstelling. Verder heeft de uitvinding betrekking op een samengestelde structuur bestaande uit één of meer substraten voorzien van een dergelijke kleefsamenstelling en op een werkwijze voor het vervaardigen van een dergelijke samengestelde structuur.

10 Kleefsamenstellingen voor polaire substraten en de hiermee verkregen samengestelde structuren worden op steeds grotere schaal in de industrie toegepast. Het is algemeen bekend dat mengsels die kleefsamenstellingen vormen, verkregen uit polyethyleen met een hoge dichtheid (HDPE) of polyethyleen met een lage dichtheid (LDPE) of ethyleenvinylacetaatcopolymeren (EVA) met polyethyleen met een hoge
15 dichtheid, geënt met geschikte onverzadigde carbonzuren of carbonzuuranhydriden of andere zure derivaten hechten aan bepaalde polaire polymeren zoals polyamides. Anderzijds is de hechting aan bepaalde andere polaire polymeren zoals polyesteren en verzepte ethyleen-vinylacetaatcopolymeren (ethyleen-vinylacetaatalcoholcopolymeer [EVOH]) in
20 veel gevallen onvoldoende.

De mengsels volgens de uitvinding geven een hoge bindingssterkte aan de polyester en ethyleenvinylalcoholcopolymeer. De hechting is vergeleken met de tot nu toe bereide mengsels zeer sterk verbeterd.
25 Ook wordt de voortreffelijke bindingssterkte ten aanzien van polyolefinen en andere polaire substraten behouden. Deze polaire substraten omvatten polyvinylalcoholpolymeren, metalen, polyamiden, glas, papier, hout en dergelijke.

De kleefsamenstelling volgens de uitvinding wordt hierdoor gekenmerkt, dat deze bestaat uit:

a) ongeveer 0,1-40 gew.delen van een samenstelling aan entcopolymeer van ongeveer 70-99,999 gew.% polyethyleenketen geënt met ongeveer 30-0,001 gew.% van ten minste een entmonomeer dat ten minste een polymeriseerbaar etheenachtig onverzadigd carbonzuur of carbonzuur-
35 derivaat bevat, tot een totaal van 100% en

b) ongeveer 0,1-99 gew.delen van het mengsel aan LDPE of ethyleen-onverzadigde estercopolymeren of LLDPE of mengsels hiervan en

c) ongeveer 0,1-99 gew.delen van het mengsel aan homopolymeer

of copolymeer of mengsels van een α -olefine met 4-15 koolstofatomen, tot een totaal van 100%.

Volgens de uitvinding zijn hechtende polymeren verkregen met een voortreffelijke kleefsterkte zowel ten aanzien van polyolefinen en diverse substraten door geschikte onverzadigde carbonzuren of zuurderivaten zoals zuuranhydriden, zuurchloriden, zure esters, zouten, amides en imides en dergelijke te enten met een polyolefine zoals polyethyleen met een dichtheid van 0,910 tot 0,970 g/cm³ en het mengen van het verkregen polymeer a) met b) een polyethyleen met een lage dichtheid of een lineair polyethyleen met een lage dichtheid, te weten een dichtheid van ongeveer 0,910 tot 0,945 g/cm³ of een etheenachtige onverzadigde estercopolymeer en c) een poly(α -olefine) gekozen uit homopolymeren en copolymeren van olefinemonomeren met 4-15 koolstofatomen zoals poly(buteen-1), ook bekend als polybutyleen, poly(hexeen-1), poly(4-methylpenteen-1) en dergelijke.

De te hechten substraten omvatten polymeren zoals Nylon en andere polyamides, ethyleen-vinylalcoholcopolymeren, polyvinylalcohol en de copolymeren hiervan, polyesterpolymeren, polyurethanen en andere carbonyl houdende polymeren, metalen, glas, papier, hout en dergelijke. De verkregen samengestelde structuren kunnen de vorm hebben van films, houders, flessen, buizen, lagen en dergelijke. Ze kunnen worden vervaardigd volgens een op zich bekende wijze. Voorbeelden van dergelijke werkwijzen zijn co-extrusie, vormen in een mal (molding), lamineren, aanbrengen van een deklaag of een combinatie van deze werkwijzen of een andere methode voor het op elkaar brengen van ongelijke materialen, welke werkwijze voor een deskundige bekend zullen zijn. Poly(α -olefine) geeft een verbetering bij de hechting aan het polaire substraat, omdat zonder de aanwezigheid hiervan een slechtere hechting wordt verkregen ten aanzien van polaire substraten, met inbegrip van polaire polymeren en met name ethyleen-vinylalcoholcopolymeren en esters.

De uitdrukking polyethyleen zoals toegepast voor het enten van ketens omvatten ethyleenpolymeren, copolymeren en terpolymeren van etheen met een of meer alkenen zoals propene, buteen-1, hexeen-1, 4-methylpenteen-1, octeen-1 en dergelijke onverzadigde alifatische koolwaterstoffen. Lineaire polyethyleensoorten, zoals polyethyleensoorten met een hoge, middelmatige of lage dichtheid, verdienen de voorkeur. Ook verdient het soms de voorkeur om de mengsels van twee of meer van de bovengenoemde homopolymeren en copolymeren te enten.

8204436

De aanduiding "lage dichtheid of lineaire lage dichtheid voor polyethyleen of een etheenachtig onverzadigde estercopolymeer" zoals vermeld ten aanzien van de mengcomponent b) omvat lineaire polyethyleen met een lage dichtheid, die in het algemeen wordt bereid met behulp van katalysatoren op basis van een overgangsmetaal, zoals verbindingen van titaan, vanadium, aluminium, chroom en dergelijke of vertakte polyethyleen met een lage dichtheid, bereid onder hoge druk of copolymeren van etheen en onverzadigde esters zoals vinylacetaat, ethylacrylaat, methylacrylaat, ethylmethacrylaat en dergelijke. Het traject voor de dichtheid kan variëren van 0,91 tot 0,97 g/cm³ en de MI (smeltindex) van 0,1 tot 100 g/10 minuten. Het verdient de voorkeur om polyethyleen te gebruiken met een dichtheid van 0,91 tot 0,93 g/cm³, met een smeltindex van 0,5 tot 20 g/10 minuten.

De aanduiding "poly(α -olefine)" zoals gebruikt in verband met component c) omvat poly(buteen-1), poly(hexeen-1), poly(octeen-1) en andere homopolymeren en copolymeren die meer dan 50 gew.% α -olefine (met 4-15 koolstofatomen) bevatten. Het verdient de voorkeur om poly(buteen-1) te gebruiken met een smeltindex van 0,5 tot 50 g/10 minuten, zoals bepaald volgens de ASTM Test Procedure D1238 en met een dichtheid van 0,88 tot 0,93 g/cm³ volgens de uitvinding.

De keten van de entcopolymeren omvat homopolymeren van etheen en copolymeren van etheen met tot 40 gew.% van dergelijke hogere olefinen zoals propeen, buteen-1 en hexeen-1 en kan di- of triolefinen bevatten die in de handel worden toegepast bij etheen-propeenterpolymeren, zoals ethylideen-norborneen, methyleennorborneen, hexadieen-1,4 en vinylnorborneen. Ook verdient het de voorkeur om soms mengsels van twee of meer van de bovenvermelde homopolymeren, copolymeren en terpolymeren te enten. Hoewel de bovenvermelde polymeren de bij voorkeur toe te passen uitvoeringsvormen volgens de uitvinding weergeven, moeten deze toch niet als een beperking worden opgevat.

De onverzadigde carbonzuren of zuuranhydriden die worden toegepast als entmonomeren omvatten verbindingen zoals acrylzuur, methacrylzuur, fumaarzuur, maleïnezuur, maleïnezuuranhydride, 4-methylcyclohex-4-ene-1,2-dicarbonzuuranhydride, bicyclo(2,2,2)oct-5-ene-2,3-dicarbonzuuranhydride, 1,2,3,4,5,8,9,10-octahydronaftal-ene-2,3-dicarbonzuuranhydride, 2-oxa-1,3-diketospiro(4,4)non-7-ene, bicyclo(2,2,1)hept-5-ene-2,3-dicarbonzuuranhydride, maleopimaarzuur, tetrahydroftaalzuuranhydride, x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-ene-2,3-dicarbonzuuranhydride, x-methylnorborn-5-

8204436

een-2,3-dicarbonzuuranhydride, norborn-5-een-2,3-dicarbonzuuranhydride, Nadicanhydride, methyl-Nadicanhydride, Himicanhydride, methyl-Himicanhydride en andere monomeren met een samengevoegde ring zoals beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.873.643 en 3.882.194.

5 Het co-enten van monomeren zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.882.194 is ook geschikt voor het bereiden van ent-copolymeren volgens de uitvinding.

 Van de geconjugeerde onverzadigde esters die geschikt zijn voor het coënten kunnen worden genoemd dialkylmaleaten, dialkyfumaraten, 10 dialkylitaconaten, dialkylmesaconaten, dialkylcitraconaten, alkylacrylaten, alkylcrotonaten, alkyltiglaten en alkylmethacrylaten, waarbij alkyl alifatische, arylalifatische en cycloalifatische groepen voorstelt met 1-12 koolstofatomen. Esters die met name geschikt zijn bij coëntcopolymeren volgens de uitvinding zijn dibutylmaleaat, diëthyl- 15 fumaraat en dimethylitaconaat. Van de zuren en zuuranhydriden die met name geschikt zijn bij het coënten van copolymeren volgens de uitvinding kunnen worden genoemd malefnezuuranhydride, fumaarzuur, x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-een-2,3-dicarbonzuuranhydride en bicyclo(2,2,1)-hept-5-een-2,3-dicarbonzuuranhydride.

20 Het is vaak gewenst om meer dan één monomeer te gebruiken in een van de klassen of in beide klassen van de monomeren ten einde de fysische eigenschappen van het eindprodukt te regelen. De toe te passen werkwijze bestaat in het algemeen uit het verwarmen van een mengsel van het polymeer of polymeren en het monomeer of de monomeren al of niet 25 met een oplosmiddel. Het mengsel kan worden verwarmd tot boven het smeltpunt van het polyolefine al of niet met een katalysator. Zodoende kan het enten worden uitgevoerd in aanwezigheid van lucht, hydroperoxiden, andere vrije radikaalkatalysatoren of bij voorkeur in een nagenoeg volledige afwezigheid van deze stoffen, waarbij het mengsel wordt ge- 30 houden op een verhoogde temperatuur en (indien geen oplosmiddel wordt gebruikt) bij voorkeur onder een hoge schuifspanning.

 Een geschikte werkwijze voor het uitvoeren van de reactie is het voormengen van de stoffen en het vervolgens extruderen van de samen- stelling door een verwarmde extruder. Andere mengmethoden zijn het toe- 35 passen van een Brabender-menger, een Banbury-menger, rolmolen en dergelijke die kunnen worden toegepast bij de onderhavige werkwijze. Ten einde een onnodige verhoging van het molekuulgewicht te bewerkstelligen met de mogelijkheid van een verknoping bij verhoogde temperatuur

is het gewenst om de reactie uit te voeren in een afgesloten vat. Een conventionele enkelvoudige of meervoudige schroefextruder kan dit resultaat geven zonder het gebruik van hulpapparatuur en daarom is dit een met name geschikt reactievat.

5 De ent- en coëntcopolymeren worden gewonnen volgens een methode of systeem waarbij het entcopolymeer dat is bereid wordt afgescheiden of toegepast. Zodoende omvat de term "gewonnen" ten aanzien van het copolymeer het verkrijgen hiervan in de vorm van een neergeslagen
10 dons, korrels, poeders en dergelijke zoals verder chemisch verkregen of als gemengde korrels, poeders of dergelijke of in de vorm van gevormde voorwerpen die direkt worden verkregen uit het verkregen copolymeer.

De verkregen copolymeren blijken ongeveer 70-99,95 gew.% polyetheen te bevatten en ongeveer 0,05-30 gew.% onverzadigd zuur of zuuranhydriden of mengsels.

15 De coëntcopolymeren bestaan ongeveer uit 50-99,9 gew.% polyolefine, ongeveer 0,05-25 gew.% onverzadigd zuur of zuuranhydride of mengsels hiervan en ongeveer 0,05-25 gew.% onverzadigde ester en mengsels hiervan. De verkregen entcopolymeren kunnen worden gemengd of in reactie
20 gebracht met een groot aantal andere stoffen om het copolymeer verder te modificeren.

De samenstellingen volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt voor het doen hechten van samenstelsels die polaire substraten bevatten zoals Nylon, ethyleenvinylalcoholcopolymeren, (EVOH), polyvinylalcohol (PVA), polyester, polyurethaan, metalen en dergelijke. Deze samenstellin-
25 gen kunnen bestaan uit twee lagen of uit drie of meer lagen met materialen die hechten aan elke laag die wordt toegevoegd aan de structuur. Zo kan bijvoorbeeld polyolefine zoals polyethyleen (PE), ethyleen-vinylacetaat-copolymeer (EVA) of ethyleencopolymeren met andere monomeren en polypropyleen (PP) in deze lagen worden toegepast. Het zal duidelijk zijn dat
30 een groot aantal combinaties kan worden gemaakt door een deskundige op dit gebied, uitgaande van de werkwijze volgens de uitvinding.

De werkwijzen voor het samenbrengen van de elementen in de samenstelling kunnen zijn laminering, coëxtrusie, extrusie-laminering, coëxtrusie-coating of andere bewerkingen voor het samenbrengen van onge-
35 lijke materialen ter vorming van een samengestelde structuur.

Enkele voorbeelden van dergelijke samenstelsels zijn:

hechtmiddel volgens de uitvinding/Nylon, hechtmiddel/polyethyleen, hechtmiddel/polyester, hechtmiddel/ethyleenvinylacetaatcopolymeer, hecht-

middel/ethyleenvinylalcoholcopolymeer, hechtmiddel/aluminium, hechtmiddel/
staal, hechtmiddel/glas, hechtmiddel/hout, hechtmiddel/leder, polyole-
fine/hechtmiddel/Nylon, polyolefine/hechtmiddel/EVOH, hechtmiddel/Nylon/
hechtmiddel/polyolefine, polyolefine/hechtmiddel/EVOH/hechtmiddel/poly-
5 olefine, polyolefine/hechtmiddel/polyester, EVA/hechtmiddel/EVOH, EVA/
hechtmiddel/polyesters, polyolefine/hechtmiddel/polyester/hechtmiddel en
polyolefine/hechtmiddel/polyester/hechtmiddel/polyolefine.

Voorbeelden van andere combinaties zijn aluminium/hechtmiddel/
aluminium of hechtmiddel/aluminium/hechtmiddel of polyolefine/hechtmiddel/
10 aluminium/hechtmiddel/polyolefine. Andere metalen zoals koper, staal,
messing en dergelijke kunnen ook worden toegepast. Samenstelsels
waarbij ongelijke metalen worden toegepast zijn: aluminium/hechtmiddel/
koper, aluminium/hechtmiddel/staal, aluminium/hechtmiddel/messing en
dergelijke. Men kan ook combinaties toepassen waarbij metalen zijn ge-
15 combineerd met een polymeer zoals metaal/hechtmiddel/polair polymeer.
Voorbeelden hiervan zijn aluminium/hechtmiddel/Nylon of aluminium/hecht-
middel/EVOH of staal/hechtmiddel/Nylon/hechtmiddel/staal. Ook hiervoor
geldt dat een deskundige een groot aantal combinaties kan vervaardigen,
onder toepassing van de kleefsamestelling volgens de uitvinding.

20 De uitdrukking "polyester" zoals toegepast als substraat om-
vat samenstellingen die homopolymeren (in hoofdzaak bestaande uit het
reactieprodukt van een dicarbonsuur of een derivaat hiervan met een diol
of een derivaat hiervan) en copolymeren (in hoofdzaak bestaande uit het
reactieprodukt van één of meer dicarbonsuren of de derivaten hiervan
25 met één of meer diolen of de derivaten hiervan). De dicarbonsuren en
de diolen die in deze samenhang zijn bedoeld kunnen alifatische, aroma-
tische of alicyclische stoffen zijn. Voorbeelden van dergelijke carbon-
zuren zijn tereftaalzuur, isoftaalzuur, cyclohexaan-dicarbonsuur en der-
gelijke. Voorbeelden van diolen zijn ethyleenglycol, dihydroxypropeen
30 (propyleenglycol), dihydroxybuteen (butyleenglycol), dihydromethylbenzeen,
dihydromethylcyclohexaan en dergelijke.

De samenstelsels volgens de uitvinding kunnen worden toegepast
voor het vervaardigen van een groot aantal verschillende, geschikte voor-
werpen. Deze kunnen worden gebruikt als verpakkingsfilm, flessen verkregen
35 door spuitgieten, geco-extrudeerde lagen, die thermogevormd kunnen worden
tot een houder, deklagen of glazen flessen of hout of metaal of zelfs
om twee metalen aan elkaar te hechten, welke metalen gelijk of verschil-
lend kunnen zijn, tot een laminering.

8204436

Bij het bereiden van de mengsels zoals vermeld in de volgende voorbeelden uit entcopolymeren, ethyleenhomopolymeren en copolymeren en poly(α -olefines) wordt mengapparatuur of een mengtechniek toegepast. Als voorbeeld kan worden gesteld dat mengsels worden bereid in een elektrisch verwarmde Brabender Plasticorder, met een mengkop onder toepassing van een scroll-type menger onder de volgende omstandigheden: temperatuur: 163 °C, rotatiesnelheid: 120 omwentelingen per minuut en mengtijd: 10 minuten na flux. Alle mengsels bevatten bij voorkeur een antioxidatiemiddel (package). In de meeste voorbeelden worden de mengsels verkregen door compressievormgeving tot films met een dikte van ongeveer 0,12-0,18 mm. De films worden vervolgens onder warmte geseald op het substraat nadat hierbij een geschikte temperatuur is bereikt en gedurende een hiertoe geschikte tijd. De in de beschrijving gebruikte afkortingen hebben de volgende betekenis:

- 15 Al - aluminiumfoelie
- EVA - ethyleenvinylacetaatcopolymeer
- EVOH - ethyleenvinylalcoholcopolymeer
- HDPE - hoge dichtheid polyethyleen
- LDPE - lage dichtheid polyethyleen
- 20 N-6 - Nylon-6 film
- LLDPE - lineair lage dichtheid polyethyleen
- PE - polyethyleen
- PB - poly(buteen-1)
- PETG - polyethyleentereftalaat glycol-gemodificeerd
- 25 PP - polypropyleen
- PVA - polyvinylalcohol
- P4MP - poly(4-methylpenteen-1)
- PET - polyethyleentereftalaat
- 30 XMNA - x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-een-2,3-dicarbonzuuranhydride.

Voorbeeld I

Een elektrisch verwarmde C.W. Brabender menginrichting werd toegepast voor het mengen van 45 gew.% lineair polyethyleen met een lage dichtheid en met een smeltindex van 3,1 g/10 minuten en met een dichtheid van 0,921 g/cc met 45 gew.% poly(buteen-1) met een smeltindex van 1,0 g/10 minuten en een dichtheid van 0,910 g/cc en 10 gew.% polyethyleen met een hoge dichtheid, te weten een dichtheid van 0,96 g/cc, geënt met x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-een-2,3-dicarbonzuuranhydride

8204436

(XMNA), zodat geënt polyethyleen met een hoge dichtheid met een smeltindex van 1,5 g/10 minuten en met een entniveau van 1,5 gew.% werd verkregen. Het mengsel werd getest met betrekking tot de hechting ten aanzien van een film van ethyleenvinylalcoholcopolymeer op een apparaat voor het hechten bij verhoogde temperatuur te weten een temperatuur van 21 °C gedurende 1 seconde. Een niet scheidbare binding werd verkregen en de hechting was hoger dan 1179 g/cm (6,6 lb/in).

Voorbeeld II

Poly(buteen-1) vermeld in voorbeeld I werd veranderd zodat in plaats hiervan een stof werd gebruikt met een smeltindex van 1,8 g/10 minuten en met een dichtheid van 0,915 g/cm³. Het aldus bereide mengsel gaf een niet scheidbare binding met een hechting hoger dan 1232 g/cm wanneer het mengsel onder warmte werd gehecht op een film van ethyleenvinylalcoholcopolymeer bij een temperatuur van 221 °C gedurende 1 seconde.

Voorbeeld III

Poly(buteen-1) vermeld in voorbeeld I werd gewijzigd in poly(buteen-1) met een smeltindex van 2,0 g/10 minuten en een dichtheid van 0,908 g/cm³. Het aldus bereide mengsel gaf met de hieronder vermelde substraten bij een hechting onder warmte bij 221 °C gedurende 1 seconde de volgende resultaten:

<u>substraat</u>	<u>hechting</u>	<u>binding</u>
ethyleenvinylalcoholcopolymeer	>1304 g/cm	niet scheidbaar
polyethyleen met een middelmatige dichtheid (3 Mi, 0,932p)	>1339 g/cm	niet scheidbaar
Nylon 6	696 g/cm	optreden van rek

Voorbeeld IV

Een elektrisch verwarmde C.W. Brabender mengeenheid werd gebruikt voor het mengen van 45 gew.% polyethyleen met een middelmatige dichtheid en een smeltindex van 3 g/10 minuten en met een dichtheid van 0,932 g/cm³ met 45 gew.% poly(buteen-1) met een smeltindex van 2,0 g/10 minuten en met een dichtheid van 0,908 g/cm³ en 10 gew.% polyethyleen met een hoge dichtheid geënt met x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-eeen-2,3-dicarbonzuuranhydride, vergelijkbaar met de stof toegepast in voorbeeld I. Dit mengsel werd vervolgens onder warmte hechtend aangebracht op

8204436

Nylon 6 en op ethyleenvinylalcoholpolymer bij 221 °C gedurende 1 seconde. De hechting op Nylon 6 bedroeg 464 g/cm en bedroeg bij ethyleenvinylalcoholcopolymer 536 g/cm.

Voorbeeld V

5 Het lineaire polymer met een lage dichtheid toegepast in voorbeeld III werd vervangen door een polymer met een smeltindex van 2,5 g/10 minuten en met een dichtheid van 0,918 g/cm³. Het aldus bereide mengsel werd onder warmte hechtend aangebracht op een film van Nylon 6 en op ethyleenvinylalcoholcopolymer bij 221 °C gedurende 1 seconde. De
10 hechting was hoger dan 964 g/cm, respectievelijk 1268 g/cm. Zodoende werden niet scheidbare bindingen verkregen.

Voorbeelden VI-XXII

Een elektrisch verwarmde C.W. Brabender mengeenheid werd toegepast voor het mengen van lineaire polyethyleen met een lage dichtheid
15 (LLDPE) met een smeltindex van 2,0 g/10 minuten en een dichtheid van 0,920 g/cm³ met een poly(buteen-1) met een smeltindex van 2,0 g/10 minuten en een dichtheid van 0,908 g/cm³ en met polyethyleen met een hoge dichtheid, geënt met x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-ene-2,3-dicarbonzuuranhydride (XMNA) gelijk aan de stof toegepast in voorbeeld I, zodat
20 samenstellingen werden verkregen met verhoudingen zoals vermeld in tabel A. Deze mengsels werden vervolgens onder verwarmen afsluitend aangebracht op ethyleenvinylalcoholcopolymer bij een temperatuur van 221 °C gedurende 1 seconde. De hierbij verkregen hechtingen zijn vermeld in tabel A.

-TABEL A-

TABEL A

	voorbeeld	LLDPE	poly(buteen-1)	entcopolymeer	hechting (g/cm)
	VI	90	0	10	411
5	VII	80	10	10	>1571 ^{*1)}
	VIII	70	20	10	>1518 ^{*1)}
	IX	60	30	10	>1768 ^{*1)}
	X	50	40	10	>1268
	XI	45	45	10	>1357
10	XII	30	60	10	1179
	XIII	80	0	20	1071
	XIV	70	10	20	>1786 ^{*1)}
	XV	60	20	20	>1786 ^{*1)}
	XVI	20	60	20	679
15	XVII	85	5	10	>964
	XVIII	75	5	20	>911
	XIX	88	2	10	518
	XX	89	1	10	696
	XXI	86,5	3,5	10	875
20	XXII	89,5	0,5	10	661

Opmerking: *1) er is geen afscheuring mogelijk.

Voorbeelden XXIII-XXV

Een elektrisch verwarmde C.W. Brabender mengeenheid werd toe-
 gepast voor het mengen van lineair polyethyleen met een lage dichtheid
 25 (LLDPE) met een smeltindex van 1 g/10 minuten en een dichtheid van 0,924
 g/cm³ met poly(buteen-1) (PB) met een smeltindex van 2,0 g/10 minuten en
 een dichtheid van 0,908 g/cm³ samen met polyethyleen met een hoge dicht-
 heid geënt met x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-een-2,3-dicarbonzuuranhydride
 (XMNA) in verhoudingen zoals vermeld in tabel B. De hechtungen werden
 30 uitgevoerd gedurende 1 minuut in apparatuur waarbij onder warmte een
 afsluitende hechting werd uitgevoerd bij een temperatuur van 221 °C. De
 waarden voor de hechting zijn vermeld in g/cm ten aanzien van aluminium
 film (Al), een film van ethyleenvinylalcoholcopolymeer (EVOH) en Nylon 6
 (N-6) waarvan de gegevens zijn vermeld in tabel B.

TABEL B

voor- beeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat		
	LLDPE	PB	ent-co- polymeer	Al	EVOH	N-6
XXIII	80	10	10	857	>1054	>893 ^{*1)}
XXIV	90	0	10	661	143	643
XXV	70	20	10	>1786 ^{*1)}	>1241	>768 ^{*1)}

Opmerking: *1) er is geen afscheuring mogelijk.

Voorbeelden XXVI-XXVII

In plaats van lineair polyethyleen met een lage dichtheid zoals toegepast in de voorbeelden XXIII en XXV werd polyethyleen met een lage dichtheid (LDPE) gebruikt met een smeltindex van 1,8 g/10 minuten en een dichtheid van 0,922 g/cm³ waartoe mengsels werden bereid vermeld in tabel C als respectieve voorbeelden XXVI en XXVII. De waarden voor de verkregen hechting na een afsluitende bewerking onder verwarmen ten aanzien van EVOH en Nylon 6 zijn vermeld in tabel C.

TABEL C

voorbeeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat	
	LDPE	PB	ent-copo- lymeer	EVOH	Nylon 6
XXVI	80	10	10	>1161	697
XXVII	70	20	10	>1018	>750

Voorbeelden XXVIII-XXIX

In plaats van lineaire polyethyleen met een lage dichtheid zoals toegepast in de voorbeelden XXIII en XXIV werd polyethyleen met een lage dichtheid (LDPE) met een smeltindex van 2,5 g/10 minuten en met een dichtheid van 0,919 g/cm³ gebruikt bij het samenstellen van de respectieve mengsels vermeld in tabel D als voorbeelden XXVIII en XXIX. Lineair polyethyleen met een lage dichtheid, geënt met x-methylbicyclo-(2,2,1)hept-5-een-2,3-dicarbonzuuranhydride met een smeltindex van 5,1 g/10 minuten werd gebruikt in plaats van geënt HDPE. De hechtungen verkregen met ethyleen-vinylalcoholcopolymerfilm (EVOH) en ten aanzien van Nylon 6 film zijn vermeld in tabel D en uitgedrukt in g/cm.

8204436

TABEL D

voorbeeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat	
	LDPE	PB	ent-copolymeer	EVOH	Nylon 6
5 XXVIII	90	0	10	393	553
XXIX	80	10	10	>1411 *1)	>714

Opmerking: *1) geen scheiding mogelijk.

10 Voorbeelden XXX-XXXI

Polyethyleen met een lage dichtheid, toegepast in de voorbeelden XXVIII en XXIX werd vervangen door een andere polyethyleensoort met een lage dichtheid met een ruimere verdeling van het molekulgewicht met een smeltindex van 5,5 g/10 minuten en met een dichtheid van 15 0,923 g/cm³. Het entcopolymeer dat hierbij werd toegepast was gelijk aan dat in voorbeeld I. De verkregen hechtingen ten aanzien van ethyleen-vinylalcoholcopolymerfilm (EVOH) en ten aanzien van een copolyesterfilm zijn vermeld in tabel E en uitgedrukt in g/cm.

TABEL E

voorbeeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat	
	LDPE	PB	ent-copolymeer	EVOH	copolyester *1)
20 XXX	90	0	10	696	571
25 XXXI	80	10	10	>1018	>911

Opmerking: *1) De toegepaste apparatuur voor het hechten werd ingesteld op 260 °C en 5 seconden. De copolyester was een gemodificeerd polyethyleentereftalaatglycol. (PETG)

30

Voorbeeld XXXII

Het mengsel als toegepast in voorbeeld XXIX werd getest met betrekking tot de hechting aan dezelfde copolyester zoals onderzocht in voorbeelden XXX en XXXI. De verkregen hechting was hoger dan 1411 35 g/cm.

Voorbeeld XXXIII

Het mengsel toegepast in voorbeeld VII werd onderzocht met betrekking tot de hechting ten aanzien van in de handel verkrijgbare met rubber gemodificeerde acrylonitrile-methacrylaatcopolymeerfilm die onder afsluiting werd aangebracht bij een temperatuur van 177 °C gedurende 1 seconde. De verkregen hechting was hoger dan 1446 g/cm.

Voorbeeld XXXIV

Een mengsel van 80% polyethyleen met een lage dichtheid, toegepast in voorbeeld XXVIII, 10% poly(buteen-1) copolymeer toegepast in Voorbeeld III en 10% polyethyleenentcopolymeer met een hoge dichtheid toegepast in voorbeeld I gaf een hechting die hoger is dan 73.218 g/cm wanneer gehecht werd onder warmte op een polyethyleentereftalaatfilm (PET) met een apparaat waarbij onder warmte een afdichtende werking werd verkregen bij een temperatuur van 260 °C gedurende 5 seconden.

Voorbeeld XXXV

Een mengsel van 80% ethyleen-vinylacetaatcopolymeer met een smeltindex van 12,0 g/10 minuten en 12% vinylacetaat gehalte, 10% poly(buteen-1) toegepast in voorbeeld III en 10% lineaire polyethyleen met een lage dichtheid, als geënt copolymeer toegepast in voorbeeld XXVIII, gaf een hechting hoger dan 821 g/cm wanneer onder warmte een hechting werd bewerkstelligd bij 177 °C gedurende 1 seconde ten aanzien van aluminiumfoelie.

Voorbeelden XXXVI-XXXVII

Mengsels van ethyleenvinylacetaatcopolymeer (EVA) met een smeltindex van 3,0 g/10 minuten en 9% vinylacetaatgehalte met poly(buteen-1) toegepast in voorbeeld III en 10% lineair polyethyleen met lage dichtheid als entcopolymeer, toegepast in voorbeeld XXVIII werden bereid met samenstellingen zoals vermeld in tabel F. Deze mengsels werden getest met betrekking tot de hechting aan aluminiumfoelie (Al) met de Sentinel hechtingsapparatuur onder verwarmen bij 121 °C gedurende 1 seconde. De waarden met betrekking tot de hechting, zijn vermeld in tabel F (g/cm).

TABEL F

voorbeeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat
	EVA	ent	PB	Al
XXXVI	90	10	0	143
XXXVII	80	10	10	536

Voorbeelden XXXVIII-XXXIX

De mengsels uit de voorbeelden XXXVIII en XXXIX werden bereid op basis van de mengsels vergelijkbaar met die uit de respectieve voorbeelden XXXVI en XXXVII, behalve dat ethyleen-vinylacetaatcopolymeer (EVA) werd gewijzigd, waarbij nu het copolymeer werd gebruikt zoals vermeld in voorbeeld XXXV. Deze mengsels werden vervolgens getest ten aanzien van de hechting aan een film van ethyleen-vinylalcoholcopolymeer (EVOH) in een Sentinel verwarmingsorgaan waarin de hechting werd bewerkstelligd bij een temperatuur van 221 °C gedurende 1 seconde. De hierbij verkregen resultaten ten aanzien van de hechting zijn vermeld in tabel G (g/cm).

TABEL G

voorbeeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat
	EVA	PB	ent-copoly-meer	EVOH
XXXVIII	90	0	10	696
XXXIX	80	10	10	>911

Voorbeelden XL-XLI

Mengsels werden bereid op basis van samenstellingen die lineair polyethyleen met een lage dichtheid bevatten zoals vermeld in voorbeeld VI, poly(buteen-1) toegepast in voorbeeld III en polyethyleen met een hoge dichtheid als entcopolymeer, geënt met malëinezuuranhydride. De verkregen hechtingen ten aanzien van ethyleen-vinylalcoholcopolymeer (EVOH), verkregen door een hechting onder hoge temperatuur bij 221 °C gedurende 1 seconde zijn vermeld in tabel H.

TABEL H

voorbeeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat
	LLDPE	ent-copoly-meer	PB	EVOH
XL	90	10	0	553
XLI	80	10	10	>1339

Voorbeelden XLII-XLIII

Mengsels werden bereid met de volgende samenstellingen die lineair polyethyleen bevatten met een lage dichtheid zoals toegepast in voorbeeld VI, het entcopolymeer met een hoge dichtheid zoals toegepast in voorbeeld I en poly(4-methylpenteen-1) (P4MP). Deze mengsels werden getest met betrekking tot de hechting op aluminiumfoelie, Nylon 6-film en ethyleen-vinylalcoholcopolymeer (EVOH)-film onder toepassing van apparatuur voor het onder warmte hechten bij een temperatuur van 221 °C en 1 seconde. De verkregen waarden voor de hechting (g/cm) zijn vermeld in tabel J.

TABEL J

voor- beeld	hoeveelheid (%) in mengsel			hechting aan substraat		
	LLDPE	ent-co- polymeer	P4MP	Nylon	Al	EVOH
VI	90	10	0	518	536	411
XLII	80	10	10	411	>536	411
XLIII	65	10	25	>964	>1321	>714

Voorbeelden XLIV-XLV

De mengsels toegepast in de voorbeelden XXXI en XXIX werden onder gieten gecoëxtrudeerd met ethyl-vinylalcoholcopolymeer (EVOH). De gecoëxtrudeerde gegoten films die aldus waren verkregen hadden een totale dikte van ongeveer 0,075 mm (3 mil). De kleeflaag volgens de uitvinding had een dikte van 0,04 mm. De verkregen hechtingen waren hoger dan 321 g/cm bij mengsel uit voorbeeld XXXI en 357 g/cm bij het mengsel uit voorbeeld XXIX. De film gaf een verlenging tijdens de T-afscheurtest.

Samengevat kan worden gesteld dat de uitvinding betrekking heeft op samenstellingen met een hoge klevende werking ten aanzien van verschillende substraten met name ten aanzien van polaire substraten. Deze samenstellingen omvatten a) een entcopolymeer van een polyethyleenketen geënt met ten minste een entmonomeer bestaande uit één of meer polymeriseerbare etheenachtige onverzadigde carbonzuren of zuurderivaten zoals zuuranhydriden, zure esters, zouten, amides, imides en dergelijke, b) een LDPE, een lineaire polyethyleen met een lage dichtheid of ethyleenachtig onverzadigd ester-copolymeer en c) een poly(α -olefine). Verder heeft de uitvinding betrekking op samengestelde structuren die één of meer

substraten bevatten en een kleefsamenstelling zoals boven vermeld, die in contact wordt gebracht met het substraat of de substraten. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het vervaardigen van dergelijke samengestelde structuren.

CONCLUSIES

1. Kleefsamenstelling, met het kenmerk, dat deze bestaat uit
- 5 a) ongeveer 0,1-40 gew.delen van een samenstelling aan ent-
copolymeer van ongeveer 70-99,999 gew.% polyethyleenketen geënt met
ongeveer 30-0,001 gew.% van ten minste een entmonomeer dat ten minste
een polymeriseerbaar etheenachtig onverzadigd carbonzuurzuur of carbon-
zuuranhydride bevat tot een totaal van 100%,
- b) ongeveer 0,1-99 gew.delen van het mengsel van LDPE of
- 10 ethyleen-onverzadigde estercopolymeren of LLDPE of mengsels hiervan en
- c) ongeveer 0,1-99 gew.delen van het mengsel aan homopolymeer
of copolymeer of mengsels van een α -olefine met 4-15 koolstofatomen,
tot een totaal van 100%.
2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
- 15 de etheen-onverzadigde estercopolymeren vermeld onder b) een copolymeer
omvatten van etheen en vinylacetaat of ethylmethacrylaat of ethyl-
acrylaat of methylacrylaat of methylmethacrylaat.
3. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
- LLDPE vermeld onder b) een copolymeer omvat van etheen en een onver-
20 zadigde koolwaterstof.
4. Samenstelling volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat
- de koolwaterstof omvat propaan, buteen-1, 4-methylpenteen-1, hexeen-1
of octeen-1.
5. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
- 25 het α -olefine als component genoemd onder c) omvat buteen-1, 4-methyl-
penteen-1, hexeen-1, octeen-1 of penteen-1 of mengsels hiervan.
6. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat
- het entmonomeer ten minste een van de componenten bevat gekozen uit acryl-
30 zuur, methacrylzuur, maleïnezuur, fumaarzuur, itaconzuur, citracon-
zuur, mesaconzuur, maleïnezuuranhydride, 4-methylcyclohex-4-eeen-1,2-
dicarbonzuuranhydride, bicyclo(2,2,2)oct-5-eeen-2,3-dicarbonzuuranhydride,
1,2,3,4,5,8,9,10-octahydronaftaleen-2,3-dicarbonzuuranhydride, 2-oxa-
1,3-diketospiro(4,4)non-7-eeen, bicyclo(2,2,1)hept-5-eeen-2,3-dicarbonzuur-
anhydride, maleopimaarzuur, tetrahydroftaalzuuranhydride, norborn-5-eeen-
35 2,3-dicarbonzuuranhydride, Nadic-anhydride, methylNadic-anhydride, Himic-
anhydride, methylHimic-anhydride en x-methylbicyclo(2,2,1)hept-5-eeen-2,3-
dicarbonzuuranhydride.

8204436

7. Samengestelde structuur, bestaande uit a) een substraat met hieraan gehecht b) een kleefmiddelsamenstelling, met het kenmerk, dat de kleefmiddelsamenstelling b) een samenstelling is zoals vermeld in conclusies 1-6.

5 8. Structuur volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het substraat bestaat uit polyolefinen, polaire polymeren, vaste metalen, glas, papier, hout, leer of cellofaan.

9. Samengestelde structuur volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het substraat Nylon omvat.

10 10. Samengestelde structuur volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het substraat aluminium omvat.

11. Samengestelde structuur volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het substraat ethyleen-vinylalcoholcopolymeer omvat.

15 12. Samengestelde structuur volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het substraat polyesters omvat.

13. Samengestelde structuur volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het substraat ethyleenhomopolymeren en copolymeren omvat.

20 14. Samengestelde structuur volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het substraat een met rubber gemodificeerde acrylonitrile-methacrylaatcopolymeer omvat.

15. Samengestelde structuur, met het kenmerk, dat deze omvat a) twee of meer substraten, waarvan twee naast elkaar gelegen paren aan elkaar zijn gehecht door b) een tussengelegen laag van een samenstelling zoals vermeld in conclusies 1-6.

25 16. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat a) bestaat uit een polaire substraat en Nylon.

17. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat a) bestaat uit een polair substraat en ethyleen-vinylalcoholcopolymeer.

30 18. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat a) bestaat uit een polair substraat en aluminium.

19. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat a) bestaat uit een polair substraat en een polyester of copolyester.

20. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat a) bestaat uit polaire substraten.

35 21. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat a) bestaat uit ethyleenhomopolymeren en copolymeren en een polair substraat.

22. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk,

8204436

dat de structuur bestaat uit PP/hechtmiddel/Nylon, waarbij het hecht-
middel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

23. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/Nylon, waarbij het
5 kleefmiddel een samenstelling is zoals vermeld in conclusies 1-6.

24. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit EVA/hechtmiddel/Nylon, waarbij het
kleefmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

25. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
10 kenmerk, dat de structuur bestaat uit polyolefinen/hechtmiddel/vinyl-
alcoholpolymeren, waarbij het hechtmiddel een samenstelling is zoals
vermeld in conclusies 1-6.

26. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit EVA/hechtmiddel/EVOH, waarbij het
15 kleefmiddel een samenstelling is zoals vermeld in conclusies 1-6.

27. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/polyester, waarbij
het kleefmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

28. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
20 kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/aluminium, waarbij
het hechtmiddel een samenstelling is zoals vermeld in conclusies 1-6.

29. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit EVA/hechtmiddel/aluminium, waarbij
het hechtmiddel een samenstelling is zoals vermeld in conclusies 1-6.

30. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
25 kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/staal, waarbij
het hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

31. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/koper, waarbij
30 het hechtmiddel bestaat uit een samenstelling volgens conclusies 1-6.

32. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit EVA/hechtmiddel/glas, waarbij
het hechtmiddel is samengesteld volgens conclusies 1-6.

33. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
35 kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/hout, waarbij het
hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

34. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/polyurethaan,

8204436

waarbij het hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

35. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de structuur bestaat uit PP/hechtmiddel/polyester, waarbij het hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

5 36. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de structuur bestaat uit PP/hechtmiddel/Nylon/hechtmiddel/EVA, waarbij het hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

37. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/EVOH/hechtmiddel/PE,
10 waarbij het hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

38. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/Nylon/hechtmiddel/EVA, waarbij het hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

39. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het
15 kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/aluminium/hecht-
middel/EVA, waarbij het hechtmiddel een samenstelling is volgens con-
clusies 1-6.

40. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de structuur bestaat uit PE/hechtmiddel/EVOH, waarbij het
20 hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

41. Samengestelde structuur volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de structuur bestaat uit PP/hechtmiddel/EVOH, waarbij het hechtmiddel een samenstelling is volgens conclusies 1-6.

42. Werkwijze voor het vervaardigen van een samengestelde
25 structuur volgens conclusie 7 of 15, met het kenmerk, dat de componenten
aan elkaar worden gehecht door het toepassen van een blaasfilmcoëxtrusie,
gietfilmcoëxtrusie, blaas-matrijscoëxtrusie, laminering, extrusie of co-
extrusie onder toepassing van het aanbrengen van een deklaag, poeder-
coating, rotovormgeving, profielcoëxtrusie of draadcoatingextrusie of
30 coëxtrusie.

Eindhoven, november 1982

8204436