



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **168484**

(13) **B**

(51) Int Cl⁵ C 08 F 255/02, B 32 B 27/32

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	864433	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer
(22) Inng. dag	06.11.86	
(24) Løpedag	06.11.86	(85) Videreføringsdag
(41) Alm. tilgj.	22.05.87	(30) Prioritet
(44) Utlegningsdag	18.11.91	21.11.85, FI, 854607
(62)		

(71/73) Søker/Innehaver Neste OY, Keilaniemi, Espoo, FI
(72) Oppfinner(e) Christer Bergström, Helsinki, FI
Barbro Björkvall, Helsinki, FI
Bengt Stenlund, Turku, FI
Carl-Johan Johansson, Porvoo, FI
(74) Fullmektig Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Kjemisk modifisert etylen kopolymer, og komposittprodukt som inneholder kopolymeren.**

(56) Anførte publikasjoner **Britisk (GB) patent nr. 1230310. Chemical Abstracts, vol. 92, 1980, utdrag 77556t og utdrag 199279a, og vol. 99, 1983, utdrag 140987w.**

(57) Sammendrag

Kjemisk modifisert etylenkopolymer som har god adhesjon til metaller og andre polare stoffer er beskrevet. Etylenkopolymeren består av etylen/alkyl-(met)akrylatkopolymer hvortil det er podet en umettet syre eller et anydrid.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en kjemisk modifisert etylenkopolymer som har god adhesjon til metaller og til andre polare stoffer og et kompostittprodukt som inneholder kopolymeren.

5

Polyetylen og polyolefiner generelt er kjennetegnet ved dårlig adhesjon til metaller og til materialer som inneholder polare grupper. Noe bedre adhesjon oppnås i noen tilfeller ved kopolymerisasjon av umettede estere, såsom vinylacetat eller alkyl-(met)akrylat, (metylakrylat, etylakrylat, butylakrylat, osv.), men også disse kopolymerene viser utilstrekkelig adhesjon til de fleste flerlagsstrukturene. Mange fremgangsmåter for å forbedre denne adhesjonen har vært forsøkt. F.eks. har umettede syrer eller syreanhydrider vært benyttet som komonomer, spesielt ved polymeriseringen av kopolymerer eller terpolymerer. Eksempler på kommersielle anvendelser er: etylen/akrylsyrekopolymer inneholdende 9% akrylsyre, og etylen/metakrylsyrekopolymer inneholdende 9% metakrylsyre. En kjent kommersiell terpolymer inneholder 4% akrylsyre og 7% butylakrylat. Kommersielt tilgjengelig er også et produkt hvori metakrylsyren er delvis nøytralisert til et salt, slik at det er oppnådd en såkalt ionomer. Et eksempel på anvendelsen av maleinsyreanhydrid for bedre adhesjon utgjøres av en anvendelse hvori maleinsyreanhydridet er podet til LDPE, HDPE eller EVA. Et annet eksempel er terpolymeren av etylen, butylakrylat og maleinsyreanhydrid.

15

20

25

30

35

Direkte kopolymerisering av etylen med en umettet syre er ufordelaktig av flere grunner. Syrene er korrosive og begrenser levetiden for apparaturen, både i syntesetrinnet og i bearbeidelsestrinnet. Videre er disse etylen/syrekopolymerene eller terpolymerene termisk ustabile og man er derfor tvunget til å anvende lave arbeidstemperaturer, hvilket medfører restriksjoner når det gjelder produksjonshastighet og produktkvalitet. Store syremengder er nødvendige for å oppnå tilfredsstillende adhesjon fordi disse kopolymeriserte syrene er immobile og det er derfor vanskelig for dem å

168484

2

presses ut fra polymermatriksen og å nå de polare gruppene som er tilstede i det andre grenselaget. Store syremengder er også påkrevet for å redusere krystalliniteten, dette er nødvendig dersom adhesjon skal oppnås. Dette kan naturligvis også oppnås ved å anvende en tredje monomer, som f.eks. butylakrylat eller vinylacetat. Imidlertid er terpolymerer uøkonomiske når det gjelder utbyttet av kopolymerene ved syntesen og som et resultat begrenses innholdet av komonomeren som er aktiv vedrørende adhesjonen. Det samlede innholdet av komonomeren er også begrenset på bakgrunn av kompatibilitet med næringsmidler, avhengig av lovgivningen i forskjellige land. Høye vinylacetatmengder medfører også korrosjonsproblemer. Krystalliniteten kan videre nedsettes ved å tilsette en termoplastisk elastomer, som f.eks. polyisobutylene (PIB). Ved f.eks. poding av maleinsyreanhydrid har man forsøkt å forbedre dens mobilitet ved å anvende avstandsgivergrupper mellom maleinsyreanhydrid og polymer (Diels-Alder reaksjon mellom dien og maleinsyreanhydrid og poding derav med polymeren).

Formålet med oppfinnelsen er å oppnå en forbedring av de idag kjente modifiserte etylenkopolymerene.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en kjemisk modifisert etylenkopolymer som har god adhesjon til metaller og andre polare stoffer, som er kjennetegnet ved at den består av etylen/butylakrylat (EBA) hvortil det er podet en umettet syre valgt fra akrylsyre, metakrylsyre, fumarsyre, maleinsyre og deres anhydrider, og at den umettede syren er påpodet i en mengde på 0,1-1% av vekten av etylenkopolymeren.

Når EBA (etylen/butylakrylat) eller andre etylen/alkyl-(met)akrylat-kopolymerer podes med umettede syrer som angitt ved oppfinnelsen er situasjonen betydelig mer fordelaktig enn i eksemplene angitt ovenfor. EBA er betydelig mindre korrosiv enn EVA. I tillegg foregår podingen hovedsakelig til butylakrylatgruppene, ikke til etylengruppene, og på denne måten

oppnås det grupper med stort volum som er aktive i forbindelse med adhesjonen og som lett kan tvinges ut fra polymermatriksen til den andre grenseoverflaten. Ved å anvende kopolymerisert butylakrylat som en avstandsgivergruppe på denne måten oppnår man en morfologi som er så fordelaktig at tilfredsstillende adhesjon bevirkes med syreinnhold som er betydelig lavere enn 1%. Dette lave syreinnholdet er meget fordelaktig når det gjelder kostnadene forbundet med råmaterialet, apparatur (minimal korrosjon) og produksjonsteknikk (konsentratet kan fortynnes med umodifisert kopolymer). Termisk stabilitet under ekstrudering vil også være bedre, og det blir mulig å benytte lavere samlet komonomerinnhold og, følgelig, å oppfylle de forskjellige kravene som stilles til næringsmiddelkompatibilitet i forbindelse med forskjellige anvendelser. Når, som ved foreliggende oppfinnelse, EBA (etylen/butylakrylat) eller andre etylen/alkyl(met)akrylat-kopolymerer, f.eks. etylen/etylakrylat (EEA) eller etylen/metylakrylat (EMA) podes med en umettet syre, tar man utgangspunkt i den ovenfor nevnte kopolymeren, med 0,1-20% av umettet syre og med 0,01-0,5% radikaldanner, og disse blandes ved en temperatur hvorved blandingen befinner seg i smeltet tilstand og radikaldanneren er dekomponert og gir de radikalerne som bevirker podingen. Blanding kan finne sted som en porsjonsvis prosess eller kontinuerlig, og komponentene kan tilsettes alle på en gang eller separat, eller parvis. Det er mest fordelaktig dersom blandingen først smelte-homogeniseres ved en lavere temperatur og temperaturen deretter heves til et nivå hvorved radikaldanneren danner radikaler. Poding kan også oppnås på en annen måte enn beskrevet ovenfor.

Det er mulig å anvende en hvilken som helst umettet syre som umettet syre ved podeprosessen: disyrer, anhydrider eller derivater derav, men det er mest fordelaktig dersom syrene er så sure som mulig og så mobile som mulig. Slike syrer kan f.eks. være akrylsyre, metakrylsyre, maleinsyre, fumarsyre, maleinsyreanhydrid, osv. Som radikaldannere kan det benyttes

168484

4

organiske peroksyder, perestere, perkarbonater eller radikal-
dannere av annen type. Vanligvis anvendes følgende: dikumyl-
peroksyd, kumyltert.butylperoksyd, eller di-tert.butylper-
oksyd. Sammensetningen kan videre inneholde kjedeforskyv-
ningsmidler, antioksydanter eller andre additiver som typisk
5 benyttes med polyolefiner.

EBA (etylen/butylakrylat) eller andre etylen/alkyl-(met)-
akrylat-kopolymerer podet med umettede syrer som beskrevet
10 kan benyttes som såkalte adhesjonspolymerer ved fremstil-
lingen av flerlagsprodukter som inneholder ett eller flere
polyolefinlag og ett eller flere lag av polar plast (såsom
polyamid, EVOH, osv.) eller av metall (såsom aluminium, stål,
kobber, osv.). Slike flerlagsprodukter kan fremstilles ved
15 koekstrudering ved (ko)ekstruderingsbelegging eller ved
(ko)ekstruderingslaminerings, og gjenstandene kan være filmer,
lagformede produkter, rør, kabler, flasker osv. Det er også
mulig å anvende slik adhesjonsplast som adhesjonslag ved
pulverbelegging av stålrør. I såkalte plastlegeringer, som
20 består av ublandbare (f.eks. polare og ikke-polare) plast-
typer kan disse adhesjonsplastene anvendes som såkalte
emulgeringspolymerer for å oppnå adhesjon mellom de to fasene
og derved bedre teknologiske egenskaper. Adhesjonen til
andre polare materialer (f.eks. glass, mineraler, tre) kan
25 også forbedres på denne måten.

Oppfinnelsen omfatter videre et komposittprodukt, så som en
film, et lag, et rør, en kabel, eller en flaske, som er
kjennetegnet ved at det innbefatter minst ett lag av den
30 ovenfor omtalte etylenkopolymeren, minst ett lag av metall,
polar plast eller annet polart materiale, og eventuelt minst
ett lag av en umodifisert polyolefin.

Oppfinnelsen skal beskrives nærmere ved hjelp av de eksem-
35 plene som følger nedenfor.

Eksempel 1

I en "Brabender" ekstruder ($\theta = 19$ mm, $L = 20$ D, og kompresjonsforhold 3:1) ble det ekstrudert blandinger av LDPE (MI = 4, $\rho = 0,922$) og EBA (MI = 4, BA 17%), i forskjellige forhold, sammen med 0,05% ditertiærbutylperoksyd og 1% umettet syre (akrylsyre, AA; maleinsyreanhydrid). Temperaturen i ekstruderingspressen var 105°C, 200°C og 250°C og i dysen 250°C. Dysen var av koekstrudererstypen, og som annet lag ble det ekstrudert PA-6 (BASF "Ultramid B4"), ved 250°C. Rotasjonshastigheten for skruen var 41 min.⁻¹. På denne måten ble det ekstrudert to-lagsbånd (syre-podet polymer og PA-6) som ble undersøkt vedrørende adhesjon etter 24 timer og etter 2 uker. Forsøket ble utført med "Instron" strekkmåler ("Peel Test"), strekkhastigheten var 50 mm/min. Kraften var målt etter at likevekt var nådd, og den ble uttrykt i enheten N/cm.

Tabell I viser hvordan innholdet av butylakrylat (BA) påvirker adhesjonen.

Tabell I

Polymer % BA	Adhesjon (N/cm)			
	1% AA 1 dag	1% AA 2 uker	1% MAN 1 dag	1% MAN 2 uker
0	5,8	5,6	3,5	5,6
5	6,4	7,0	6,6	11,7
10	12,8	12,1	9,7	16,1
13	23,0	23,4	19,8	55,5
17	37,3	38,0	40,2	60,0

Det fremgår fra disse resultatene at en betydelig forbedring i adhesjonen til PA-6 finner sted når butylakrylatinnholdet i den syre-podede polymeren økes. Dette gjelder både akrylsyre og maleinsyreanhydrid. Det kan videre registreres at adhesjonen forbedres betydelig som funksjon av tiden når maleinsyreanhydrid benyttes. Det kan som sammenligning

168484

6

nevnes at adhesjonen av ikke-podet 17% EBA er 0,5 N/cm, og 0,2 N/cm oppnås når det benyttes ikke-podet polyetylen.

Eksempel 2

5 Forsøket ble i dette tilfellet utført som i eksempel 1, bortsett fra at bare EBA (MI = 4, BA = 17%) ble benyttet som grunnleggende polymer når syreinnholdet ble variert. Tabell II viser innvirkningen av syreinnhold (AA, MA) på adhesjonen.

10 Tabell II

Syreinnhold, %	Adhesjon (N/cm)			
	AA 1 dag	AA 2 uker	MA 1 dag	MA 2 uker
0,3	9,6	9,2	35,0	37,6
15 0,5	46,3	47,1	35,0	38,2
0,7	36,0	36,2	40,0	43,4
1,0	37,3	38,0	40,2	60,0
1,5	44,1	45,2	41,6	63,0

20 Det fremgår fra disse resultatene at dersom butylakrylatinnholdet er så høyt som 17% er det tilstrekkelig med svært lave syrekonsentrasjoner (<1%).

25 Eksempel 3

I dette tilfellet ble undersøkelsen utført som i eksemplene 1 og 2, bortsett fra at med en sammensetning (MI = 4, BA = 17%; 0,7% AA; 0,05% ditertiærbutylperoksyd) ble sammenligninger utført vedrørende adhesjon til forskjellige materialer (polyamid-6, BASF "Ultramid B4"; etylen/vinylalkohol, EVAL-F; aluminium; stål). For metallbelegging ble det konstruert en dyse hvor igjennom metallbåndet (20 mm x 1,0 mm) kunne skyves.

35 Tabell III viser hvordan akrylsyre-podet EBA og ikke-syre-podet EBA kleber til forskjellige materialer.

Tabell III

Polymer	Adhesjon (N/cm)			
	PA-6	EVOH	Al	Fe
IA-podet EBA	45,0	6,2	52,0	83,0
EBA	0,5	3,0	10,5	9,8

Det fremgår av disse resultatene at 17% EBA har relativt god adhesjon til aluminium og stål, men adhesjonen forbedres betydelig når EBA podes med en liten mengde akrylsyre. Også i tilfellet EVOH oppnås en viss adhesjon, som øker betydelig ved poding med akrylsyre.

Eksempel 4

I dette tilfellet ble forsøket utført som i eksempel 3, bortsett fra at det ble foretatt sammenligninger med kommersielle adhesjonspolymerer.

Tabell IV viser hvordan akrylsyre-podet EBA kleber til forskjellige materialer, sammenlignet med kommersielle adhesjonspolymerer.

Tabell IV

Polymer	Adhesjon (N/cm)			
	PA-6	EVOH	Al	Fe
AA-podet EBA 0,7% AA	45,0	6,2	52,0	83,0
"Primacor 1420" 9% AA	55,0	2,6	10,3	8,3
"Nucrel 0903" 9% MAA	23,3	1,3	7,0	3,4
"Surlyn 1650"				
12% MAA + Zn	71,3	0	5,5	8,1
"CXA 3095"	7,0	3,4	7,1	9,5
"Lupolen A2910M"				
4% AA + 7% BA	35,6	3,4	6,4	7,5

168484

8

Det fremgår fra disse resultatene at 17% EBA hvortil det er podet 0,7% akrylsyre viser overlagen adhesjon til metaller, såsom aluminium og stål. Adhesjonen til polyamid-6 og til EVOH er også tilfredsstillende.

5

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Kjemisk modifisert etylenkopolymer som har god adhesjon til
metaller og andre polare stoffer, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den består av etylen/butylakrylat (EBA) hvortil det
er podet en umettet syre valgt fra akrylsyre, metakrylsyre,
fumarsyre, maleinsyre og deres anhydrider, og at den umettede
10 syren er påpodet i en mengde på 0,1-1% av vekten av etylenko-
polymeren.

2.

15 Komposittprodukt, så som en film, et lag, et rør, en kabel,
eller en flaske, k a r a k t e r i s e r t v e d at det
innbefatter minst ett lag av en etylenkopolymer ifølge krav
1, minst ett lag av metall, polar plast eller annet polart
materiale, og eventuelt minst ett lag av en umodifisert
polyolefin.

3.

20 Komposittprodukt ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det finnes minst ett metallag av stål, aluminium
eller kobber og minst ett polart plastlag av polyamid, poly-
ester eller EVOH.

25

30

35