

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 407 875 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1745/96
(22) Anmeldetag: 02.10.1996
(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.2000
(45) Ausgabetag: 25.07.2001

(51) Int. Cl.⁷: **C08F 255/00**
C09D 151/00, C09J 151/00,
B32B 27/00

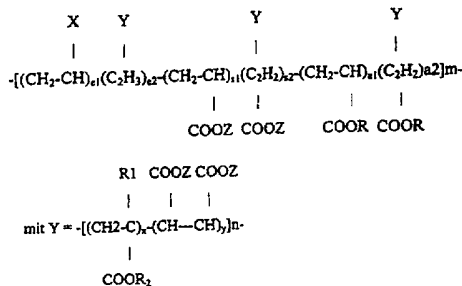
(56) Entgegenhaltungen:
AT 391476B (VIANOVA KUNSTHARZ
AKTIENGESELLSCHAFT) 1990-10-10
DE 2023154B (MITSUI POLYCHEMICALS CO.
LTD.) 1972-08-24
DE 2606389A1 (BASF AG) 1977-09-01
DD 275160A3 (VEB CHEMISCHE WERKE BUNA)
1990-01-17
EP 225067A1 (NESTE OY) 1987-06-10
EP 247877A2 (NESTE OY) 1987-12-02
US 5300580A (WILD ET AL.) 1994-04-05
WO 9415981A1 (NESTE OY) 1994-07-21

(73) Patentinhaber:
TEICH AKTIENGESELLSCHAFT
A-3200 OBERGRAFENDORF,
NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) WASSERDISPERGIERBARES BESCHICHTUNGSSYSTEM AUF BASIS VON PFROPF-COPOLYMEREN SOWIE DESSEN VERWENDUNG, INSBESONDERE ALS HAFTVERMITTLER FÜR POLYOLEFINE

AT 407 875 B

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Beschichtungssystem auf Basis eines Pfropfcopolymeren der allgemeinen Formel:



und X = H oder CH₃

wobei m den Polymerisationsgrad der Basiskette bedeutet, welcher zwischen 300 und 10.000 liegt und wobei n den Polymerisationsgrad der angepfropften Ketten Y bedeutet, welcher zwischen 1 und 1.000 liegt, wobei das Verhältnis von (Meth)Acryl zu Maleinsäure bzw. Fumarsäure in Y zwischen y:x = 5:1 bis 1:5 liegt und worin R und R₂ gleich

oder verschieden sind und C₁ bis C₈ Alkylreste, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, oder n- oder Isobutyl bedeuten, worin R₁ = Methyl oder H, vorzugsweise H und Z = H⁺ und/oder Metallionen, insbesondere Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder Zn²⁺ sind und worin a den Anteil an Acrylestereinheiten angibt und im Bereich a=0,05 bis 0,5 liegt, s den Anteil an Acrylsäure-/Salz Einheiten angibt und im Bereich s=0,1 bis 0,3 liegt und e für den Anteil an Ethylen- und/oder Propylen-Einheiten im Basispolymer steht und sich aus a und s ergibt zu e=0,2 bis 0,85 und wobei das Verhältnis zwischen der Anzahl der mittleren Monomereinheiten in der Basiskette an welchen Seitenketten Y angepfropft sind zur Gesamtzahl der mittleren Monomereinheiten im Basispolymer zwischen 0,01 und 0,3 liegt und dem Pfropfungsgrad angibt, welcher ausgedrückt in Mol-% den 100-fachen Wert dieses Verhältnisses darstellt.

Die Erfindung betrifft ein wasserdispergierbares Beschichtungssystem auf Basis von Ppropfopolymeren, dessen Verwendung, insbesondere als Haftvermittler für Polyolefine, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Es ist bekannt, daß Polyolefindispersionen, wie Polypropylenpartikelchen dispergiert in aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gut geeignet sind, als Haftgrundlagen für Polyolefine zu wirken. So werden beispielsweise bei der Verpackungsmittelherstellung auf Aluminiumbändern Polyolefindispersionen aufgetragen, welche als Haftvermittler zwischen dem Aluminium einerseits und einem durch Extrusionsbeschichtung aufgebrachtten Polypropylenfilm andererseits dienen.

Es ist ferner bekannt, daß derartige Polyolefindispersionen in Form von "Lackbeschichtungen" geeignet sind, als Gegenschicht für Heißsiegelssysteme zu wirken, wobei die Heißsiegelschicht wiederum an eine Polypropylen- oder Polyäthylenschicht anschließt. Werden nun diesen Heißsiegelssystemen Zusätze in Form von Peelmitteln wie EVA-Polymere zugegeben, so erhält man dichte, auch Sterilisierungs-beständige, peelfähige Verschlüsse, beispielsweise für Joghurt-Deckel. Derartige Polyolefindispersionen sind handelsüblich und beispielsweise unter der Bezeichnung MORPRIME (Firma Morton International B.V., in NL-3800 Amersfoort) bekannt.

Sollen Beschichtungen hergestellt werden, die gegen Polypropylen oder Polyäthylen haften oder siegeln, so müssen diese Beschichtungen selbst wieder affin zu diesen hydrophoben Kunststoffen sein und mit diesen beispielsweise in der Schmelze mischbar sein, wobei auch nach dem Abkühlen der Schmelze keine Entmischung auftreten soll, sodaß eine gute Haftung gewährleistet ist. Es ist bekannt, daß als Stoffe mit derartigen Eigenschaften selbst wiederum Beschichtungen infrage kommen, die durch Aufbringen von Dispersionen bestehend aus Polyolefinen hergestellt werden. Da Polyolefine, wie Polypropylen oder Polyäthylen aber extrem hydrophobe Kunststoffe sind, so benötigen die diese Kunststoffe enthaltenden Dispersionen auch zu ihrer Herstellung hydrophobe Lösungsmittel wie Benzin oder Toluol.

Diese hydrophoben Lösungsmittel werden jedoch aus den Beschichtungssystemen beim Trocknungsdurchgang entfernt, was zu erheblichen ökologischen Problemen führt, da die Lösungsmittel in aufwendigen Anlagen beispielsweise durch thermische Nachverbrennung zumindestens zum Teil entsorgt werden müssen. Um das Problem der Lösungsmittelentsorgung zu umgehen, wurden daher heißkaschierbare Mehrschichtfolien als Haftvermittler vorgeschlagen, welche aus einer Kunststoff-Basissschicht, beschichtet mit heißklebefähigen Stoffen, wie Polypropylen (PP), Polyäthylen (PE), Äthylvinylacetatcopolymeren (EVA), sogenannten Ionomeren oder deren Copolymeren bestehen. Derartige Mehrschichtfolien sind beispielsweise aus der JP-A-60-109834, der JP-A-53-4082, der US-A-4,629,657 sowie der EP-A-263 882 bekannt. Allerdings werden diese Mehrschichtfolien ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften ihrer Komponenten hergestellt. Die Anpassung der Affinitätseigenschaften kann daher nur mit relativ großem maschinellen Aufwand, beispielsweise im Rahmen eines Mehrschichtextrusionsverfahrens erfolgen. Dennoch neigen die derart hergestellten Mehrschichtfolien zu mangelnder Verbundhaftung aufgrund von Affinitätsunterschieden sowie zum Einrollen aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Ausgangskomponenten. Ferner haben diese Mehrschichtfolien unzufriedenstellende optische Eigenschaften aufgrund von Haftungs- und Brechungsindexunterschieden ihrer Ausgangskomponenten. Ebenso kommt es zu Problemen bei deren Weiterverarbeitung, insbesondere wenn ein Prägeschritt dem Herstellungsverfahren nachgeschaltet ist.

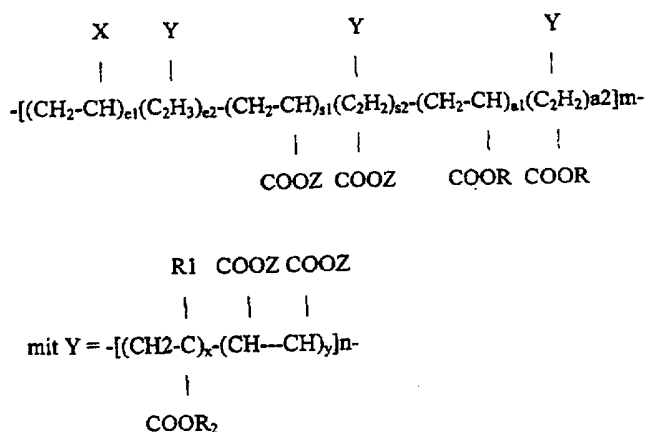
Um bei diesen Problemen Abhilfe zu schaffen, wurde gemäß der EP-A-351 620 eine heißkaschierbare Mehrschichtfolie vorgeschlagen, die eine Basissschicht (A), welche im wesentlichen aus Polypropylen besteht, und eine Deckschicht bestehend aus einer Kombination von B1) einem Äthylen-Acrylsäure-Copolymer (EAA) mit B2) einem Äthylen-Äthylacrylat-Copolymer (EEA) enthält. Dabei werden einerseits die verbesserte Haftung, welche durch die Carboxylgruppen des Acrylsäure-hältigen Copolymers bewirkt wird, und andererseits die Polyolefin-Affinität der Äthylen-Comonomerenblöcke in beiden Copolymeren, dem EAA und vor allem dem EEA ausgenutzt. Trotzdem ist auch dieses Verfahren bzw. System auf die aufwendige Methode der Mehrschichtextrusionstechnik beschränkt. Diese kann man jedoch nicht an herkömmlichen Lackiermaschinen, an welchen Platinen für Joghurtbecher mit einer Siegellackschicht versehen werden, durchführen.

Wünschenswert ist somit ein System, das ganz analog den herkömmlichen Systemen an her-

kömmlichen Anlagen verarbeitet werden kann, aber geeignet ist, siegelfähige Deckel für den Verschluss von Polypropylen- oder Polyäthylen-Bechern zu liefern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Beschichtungssystem anzugeben, das an herkömmlichen Anlagen in einfacher und umweltfreundlicher Weise angewendet werden kann und das gleichzeitig durch Auftragen auf ein geeignetes Substrat, beispielsweise auf ein Aluminiumband, zu Platinen für Kunststoffbecher, insbesondere aus Polypropylen oder Polyäthylen, mit zufriedenstellender Siegelfähigkeit führt.

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungssystem auf Basis eines Pfcopolymeren der allgemeinen Formel:



und X = H oder CH₃

wobei m den Polymerisationsgrad der Basiskette bedeutet, welcher zwischen 300 und 10.000 liegt und wobei n den Polymerisationsgrad der angepfropften Ketten Y bedeutet, welcher zwischen 1 und 1.000 liegt, wobei das Verhältnis von (Meth)Acryl zu Maleinsäure bzw. Fumarsäure in Y zwischen y:x = 5:1 bis 1:5 liegt und worin R und R₂ gleich oder verschieden sind und C₁ bis C₈ Alkylreste, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, oder n- oder Isobutyl bedeuten, worin R₁ = Methyl oder H, vorzugsweise H und Z = H⁺ und/oder Metallionen, insbesondere Na⁺, K⁺, NH₄⁺ oder Zn⁺⁺ sind und worin a den Anteil an Acrylestereinheiten angibt und im Bereich a=0,05 bis 0,5 liegt, s den Anteil an Acrylsäure-/Salz Einheiten angibt und im Bereich s=0,1 bis 0,3 liegt und e für den Anteil an Ethylen- und/oder Propylen-Einheiten im Basispolymer steht und sich aus a und s ergibt zu e=0,2 bis 0,85 und wobei das Verhältnis zwischen der Anzahl der mittleren Monomereinheiten in der Basiskette an welchen Seitenketten Y angepfropft sind zur Gesamtzahl der mittleren Monomereinheiten im Basispolymer zwischen 0,01 und 0,3 liegen, welcher ausgedrückt in Mol.-% dem 100-fachen Wert dieses Verhältnisses darstellt.

Besonders bevorzugt ist ein Beschichtungssystem, bei welchem die Alkali- und NH₄⁺-Ionen in stöchiometrischen Verhältnissen von Alkaliionen oder NH₄⁺:Zn⁺⁺/2 = 80:20 bis 99,9 0,1 Mol-% vorliegen (gleichbedeutend mit Alkaliionen oder NH₄⁺:Zn⁺⁺ = 90:10 bis 99,95:0,05 Mol-%), insbesondere in stöchiometrischen Verhältnissen von Alkaliion oder NH₄⁺:Zn⁺⁺/2 = 95:5 bis 99:1 Mol-% (gleichbedeutend mit Alkaliion oder NH₄⁺:Zn⁺⁺ = 97,5:2,5 bis 99,5:0,5 Mol-%).

Besonders bevorzugt ist ein Pfcopfungsgrad (= 100 mal Quotient aus e₂+s₂+a₂ zu 1) zwischen 5 und 10 Mol-%.

Vorzugsweise liegen NH₄⁺-Ionen neben den Zn⁺⁺-Ionen vor, wobei die stöchiometrischen Verhältnisse von Alkaliion- und NH₄⁺ zu Zn⁺⁺ zwischen 80:20 Mol% und 99,9:0,1 Mol% liegen, insbesondere zwischen 95 Mol% Alkali- plus NH₄⁺-Ionen zu % Mol% Zn⁺⁺-Ionen bis 99: 1 Mol%.

Zur Herstellung der Zn-Salze ist es vorteilhaft, von einer Vorlage einer Polymerdispersion, vorzugsweise in teilweise neutralisierter, also H⁺/Alkaliion+-Form auszugehen; besonders bevorzugt ist es, von mit Ammoniak teilneutralisierter, also einer H⁺/NH₄⁺-Form, auszugehen und in diese langsam eine Zinksalz-Lösung einzuführen.

Eine weitere Ausführungsform stellt die Herstellung einer Dispersion von pulverförmigem ZnO in einer wäßrigen Polymerdispersion dar, wobei durch Erhitzen des Gemisches auf Temperaturen über 100°, vorzugsweise über 150° unter Rühren und gegebenenfalls unter Druck der zumindestens teilweise Lösevorgang des Zn-Oxids erreicht werden soll, sodaß eine bei Raumtemperatur ohne Rühren stabile, homogene, kolloidale Lösung bis Dispersion entsteht.

Es wird ferner ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems angegeben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß das Basispolymer aus Äthylen-Acrylsäure-Copolymer (EAA), aus Äthylen-Acrylsäure-Acrylat-Terpolymer oder aus einem Äthylen-Acrylat-Polymer, wie EEA, oder Gemischen daraus gemäß Spezifikation der vorgenannten allgemeinen Formel hergestellt wird und daß dieses Basispolymer anschließend entweder in wäßriger Suspension mit einer entsprechenden Mischung der aufzupropfenden Monomeren ((Meth)acrylat und Maleinsäure(anhydrid) bzw. Fumarsäure) gemischt wird und daß nach Zugabe üblicher Mengen geeigneter Radikalinitiatoren unter Temperaturerhöhung die Ppropfreaktion startet oder daß die Ppropfreaktion im weitgehend wasserfreien Medium in der Schmelze in einem Extruder oder in einem Knetter ausgeführt wird. Bei der Herstellungsvariante der Ppropfreaktion in der Schmelze ist es ganz besonders bevorzugt, Maleinsäure-Anhydrid als Schmelz-Vermittler zu verwenden.

Infolge des nunmehr erhöhten Anteils an Carboxylgruppen in der aufgepropften Seitenkette Y steigt nunmehr insgesamt die Wasserdispergierbarkeit des entstehenden Ppropfcopolymers mit fortschreitender Reaktion.

Zur besseren Überwindung der Hetero-Reaktionsbedingungen insbesondere zu Beginn der Ppropfreaktion kann in Gegenwart geeigneter Dispergatoren wie beispielsweise anionischer und/oder nichtionischer Tenside gearbeitet werden.

Eine weitere Maßnahme zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen ist insbesondere bei Ausführung der Ppropfreaktion in wäßriger Suspension die Zugabe von etwas Ammoniak, um die carboxylischen Comonomeranteile des Basispolymeren gleichzeitig als Dispergierhilfsmittel zu verwenden.

Als Radikalinitiatoren zum Start der Ppropfreaktion kommen die üblichen, auch für radikalische Polymerisationsreaktionen bekannten Radikalbildner wie Peroxide, beispielsweise Di-Benzoylperoxid oder Azoverbindungen wie Bis-Alpha-azoisobutyronitril infrage. Die Auswahl der Radikalinitiatoren erfolgt in an sich bekannter Weise in Abhängigkeit vom gewählten Temperaturverlauf für die Ppropfreaktion nach der Anspringtemperatur der Initiatoren. Vorteilhaft ist auch die Verwendung von Initiatorngemischen unterschiedlicher Anspringtemperatur, um bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und -temperaturen jeweils optimale Katalyseverhältnisse zu haben. Besonders bevorzugt ist es, bei niedriger Temperatur mit einem Initiator niedrigerer Anspringtemperatur die Ppropfreaktion zu starten, beispielsweise mit Dicyclohexylperoxy-dicarbonensäure oder Lauroylperoxid, und dann im weiteren Reaktionsverlauf mehrmals frischen Initiator zuzusetzen, wobei gegen Ende der Reaktion erst die bei höherer Temperatur anspringenden Initiatoren zugegeben werden.

Das Verfahren zur Anwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems besteht darin, daß man eine stabile, wäßrige Dispersion herstellt, bei deren Verwendung eine aufwendige Entsorgung der anfallenden Lösungsmittelreste entfallen kann.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems in Schmelze, also im Extruder oder im Knetter, und es wird daraus ein Strang extrudiert und anschließend granuliert. Das so erhaltene Granulat kann dann je nach Bedarf, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Dispergierhilfsmittel sowie eines Co-Lösers, wie Äthylalkohol und/oder n- oder iso-Propylalkohl in eine wäßrige, für die weitere Beschichtung geeignete Dispersion übergeführt werden.

Am besten geht man dabei so vor, daß man das Granulat zuerst in etwas Wasser anquellen läßt und anschließend durch weitere Verdünnung in die geeignete Anwendungsform bringt.

Erfolgte die Herstellung des Propfcopolymeren in wäßriger Dispersion, so kann diese selbst als Beschichtungssystem verwendet werden.

Für die Auftragung (Applikation) des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems wird dieses vorteilhafterweise als wäßrige Dispersion angewandt, in welcher der Anteil an Ppropfcopolymeren zwischen 3 und 60 Gew.%, vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gew.%, insbesondere zwischen 20 und 30 Gew.% liegt.

Diese Dispersion kann ferner erfindungsgemäß zum Beschichten von flächigen Substraten verwendet werden.

Den Dispersionen können zur besseren Benetzung der zu beschichtenden Substratoberfläche auch noch Netzmittel, Dispergierhilfsmittel und Co-Löser zugegeben werden.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems als Haftvermittler zwischen einem Substrat und einer Polyolefinschicht, welche in der Folge, beispielsweise durch Extrusion, auf das erfindungsgemäße Beschichtungssystem aufgebracht wird, liegt die Dicke des Beschichtungssystems zwischen 0,1 und 10 μm , vorzugsweise zwischen 0,5 und 2 μm (Dickenangaben nach Trocknung). Unmittelbar nach dem Aufbringen auf das Substrat wird bei Temperaturen (Lufttemperaturen) zwischen 80 und 300°C, vorzugsweise zwischen 110 und 230°C, getrocknet. Besonders bevorzugt werden in Abhängigkeit von den Trocknungszeiten, solche Trocknungstemperaturen eingestellt, die eher niedrigere Produkt-Temperaturen bewirken, und zwar solche, die nicht höher als 150°C, vorzugsweise nicht höher als 120°C, liegen.

Bei der Trocknung kann durchaus ein gewisses Verfließen durch Anschmelzen des Ppropfcopolymeren eintreten.

Auf das so vorbehandelte Substrat kann in einem weiteren Arbeitsgang die Polyolefinschicht aufextrudiert werden.

Im Falle der Verwendung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems als Heißsiegelack werden dickere Schichten auf das Substrat aufgebracht. Die Schichtdicke liegt zwischen 1,5 und 50 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 10 μm (Schichtdickenangaben nach erfolgter Trocknung).

Als Substrate kommen infrage: Aluminium, diverse Aluminium-Legierungen, Weißblech, Papier, Karton, aber auch Kunststoffe wie Polyester, Polystyrol, ABS, Polyäthylen, Polypropylen. Bevorzugt sind Aluminiumlegierungen.

Bei Anwendung als Heißsiegelack kann das Substrat vor der Beschichtung auch noch mit einem weiteren Haftvermittler grundiert werden. Das erfindungsgemäße Beschichtungssystem muß jedoch als Gegenmaterial zur Siegelung gegenüber dem Gegensubstrat Polyolefin-frei bleiben.

Die Erfindung wird durch nachstehendes Beispiel näher erläutert: Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Beschichtungssystems wird vorerst das Ppropfcopolymer beispielsweise wie folgt hergestellt:

Das Basispolymer wird aus einem mit KOH teilneutralisiertem Terpolymerisat bestehend aus Äthylen (70 Mol-% Low-Density-Polymerisat; $e=0,7$), Acrylsäure (20 Mol-%; $s=0,2$) und Butylacrylat (10 Mol-%; $a=0,1$) hergestellt. Das mittlere Molekulargewicht pro Monomereinheit (M_{Mon}) beträgt 52,2; das Polymer-Molekulargewicht (Gewichtsmittel M_w) beträgt 90.000 (d.h. $m = \text{rd. } 1.710$).

100 kg dieses Basispolymers (d.s. $100 / 52,2 = 1,92$ kmol mittlere Monomereinheiten und repräsentierend $1,92 \times 0,2 = 0,38$ kmol COOH- bzw. COO⁻-Gruppen) werden mit 20 kg (d.s. 0,2 kmol) Maleinsäureanhydrid gemischt (ergebend mit den im Basispolymer enthaltenen COOH/COO⁻-Gruppen aus der Acrylsäure insgesamt $0,38 + 2 \times 0,2 = 0,78$ kmol COOH/COO⁻-Gruppen) und mit einem weiteren Gemisch aus 20 kg (d.s. 0,2 kmol) Äthylacrylat und 10 kg (d.s. 0,1 kmol) Methyl-methacrylat, in welchem 50 g (d.s. 0,1 Gew-% auf Gesamt-Ppropfmonomere) Bis(4-tert. Butyl-Cyclohexyl)-Peroxydicarbonsäure gelöst sind, versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wird in einen Knetter übergeführt und dort aufgeschmolzen. Nach 20 Minuten Knetzeit und sobald eine Temperatur von 70°C erreicht ist, wird eine alkoholische Lösung/Suspension von weiteren 50 g Radikalinitiator, beispielsweise Di-Lauroylperoxid zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten Knetzeit und bei Erreichen einer Temperatur von 90°C werden weitere 50 g Radikalinitiator zugegeben, nämlich tert. Butylperoxyisopropylcarbonat.

Nach weiteren 10 Minuten Knetzeit bei 110-120°C wird das Produkt durch eine Zahnradschnecke als Strang ausgetragen, wobei gleichzeitig unter Druck vor Strangaustritt 1,7 kg einer 15 Gew-%igen (bezogen auf den Zn-Gehalt; d.s. $1,7 \times 0,15 = 0,26$ kg Zn, entsprechend $260 / 65,38 = 4$ Mol Zn = 8 Äquivalente Zn⁺⁺) alkalischen Zinksalzlösung zugegeben werden. Die Zn-Dotierung von 8 Äquivalenten Zn auf 0,78 kmol COOH-Gruppen entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von H⁺/Alkaliion:Zn⁺⁺/2-Verhältnis von 780-8:8 d.i.: 99:1. Sofort nach Strangaustritt und Abkühlen an der Luft wird granuliert.

Die aufgepfropften Seitenketten haben einen mittleren Polymerisationsgrad von 5; - in guter Übereinstimmung damit ist der ¹³C-NMR-analytisch feststellbare Ppropfungsgrad 4,5 Mol% (d.s. $0,045 \text{ mal } 1,92 \text{ kmol} = 0,09 \text{ kmol}$ Seitenketten, bestehend aus insgesamt $0,2 + 0,2 + 0,1 = 0,5 \text{ kmol}$ Seitenketten-Monomeren, d.h. durchschnittlich $0,5 / 0,09 = 5,5$ Mole Monomere pro Seitenkette).

Zur Herstellung einer wäßrigen Dispersion werden 100 kg Ppropfcopolymer in Granulatform in eine Mischung bestehend aus 50 l Wasser und weitere 35 kg 25 Gew-%-ige, wäßrige Ammoniaklösung eingerührt und unter weiterem Rühren anquellen gelassen. Dann wird nach Zugabe von 0,02 Gew-% (bezogen auf die Gesamtmenge) eines nichtionischen Tensides als Dispergierhilfsmittel, beispielsweise eines Fettalkohol-10-Äthoxylat, mit einem Gemisch aus 80 Gew-% Wasser neben 20 Gew-% Äthylalkohol auf eine Gesamtfeststoff-Konzentration von 25 Gew-% verdünnt.

Diese Dispersion wird zur Beschichtung eines Substrates nunmehr wie folgt verwendet:

Auf ein Aluminiumband (weich, unter N₂ vorgeglüht, Außenseite lackiert und bedruckt) einer Dicke von 40 µm wird auf der Innenseite ein haftvermittelnder Grundlack in einer Schichtdicke von 3 µm aufgebracht. Darauf wird das erfindungsgemäße Beschichtungssystem in Form einer wäßrigen, 25 Gew-% Ppropfcopolymer enthaltenden Dispersion in einer Lackiermaschine mit anschließender Schwebetrocknerstrecke (eingestellt auf 220°C Umlufttemperatur) aufgetragen, sodaß eine Naß-Schicht von 25 µm entsteht. Aus dem so beschichteten Substrat werden Joghurtdeckel gestanzt. Diese werden im üblichen Heißsiegelverfahren auf Polypropylenbecher bei einer Siegelwerkzeugtemperatur von 250°C und einer Siegelzeit von 0,5 Sekunden bei einem Siegeldruck von 500 kN/m² aufgesiegelt.

Sie zeigen eine Siegelnahtfestigkeit von 10 N/15 mm und gute Peelfähigkeit.

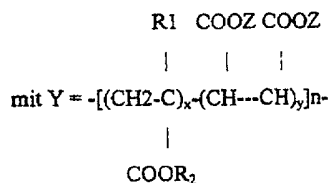
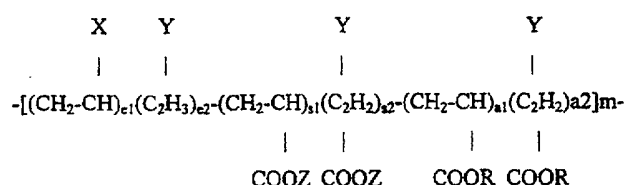
Beispiel 1a:

Zur Verbesserung der Peelfähigkeit werden in das gemäß Beispiel 1 in Form einer Dispersion hergestellte Beschichtungssystem noch 5 Gew-% (bezogen auf Ppropfcopolymergehalt) eines handelsüblichen EVA (75% Ethylen- 25% Vinylacetat-Copolymers mit Schmelzpunkt 74°C (BYNEL 1123 der Firma DuPONT) zugegeben.

Die Peelfähigkeit wird damit wesentlich verbessert, sodaß der Aluminium-Deckel auch bei raschem Öffnen des Joghurtbechers nicht einreißt. Die Siegelnahtfestigkeit geht - bei gleichen Siegelbedingungen - auf 6 N/15 mm zurück.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Beschichtungssystem auf Basis eines Ppropfcopolymeren der allgemeinen Formel:



und X = H oder CH₃,

wobei m den Polymerisationsgrad der Basiskette bedeutet, welcher zwischen 300 und 10.000 liegt und wobei n den Polymerisationsgrad der angepfropften Ketten Y bedeutet, welcher zwischen 1 und 1.000 liegt, wobei das Verhältnis von (Meth)Acryl zu Maleinsäure bzw. Fumarsäure in Y zwischen y:x = 5:1 bis 1:5 liegt und worin R und R₂ gleich oder verschieden sind und C₁ bis C₈ Alkylreste, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n- oder Isopropyl, oder n- oder Isobutyl bedeuten, worin R₁ = Methyl oder H, vorzugsweise H und Z = H⁺ und/oder

- Metallionen, insbesondere Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder Zn^{++} sind und worin a den Anteil an Acryl-
 estereinheiten angibt und im Bereich $a=0,05$ bis $0,5$ liegt, s den Anteil an Acrylsäure-/Salz
 Einheiten angibt und im Bereich $s=0,1$ bis $0,3$ liegt und e für den Anteil an Äthylen-
 und/oder Propylen-Einheiten im Basispolymer steht und sich aus a und s ergibt zu $e=0,2$
 5 bis $0,85$ und wobei das Verhältnis zwischen der Anzahl der mittleren Monomereinheiten
 in der Basiskette an welchen Seitenketten Y angepfropft sind zur Gesamtzahl der mittleren
 Monomereinheiten im Basispolymer zwischen $0,01$ und $0,3$ liegt und dem Pfropfungsgrad
 angibt, welcher ausgedrückt in Mol-% den 100-fachen Wert dieses Verhältnisses darstellt.
2. Beschichtungssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkali- und
 10 NH_4^+ -Ionen neben den Zn^{++} -Ionen in stöchiometrischen Verhältnissen von Alkaliionen oder
 $\text{NH}_4^+:\text{Zn}^{++}/2 = 80:20$ bis $99,9:0,1$ Mol-% vorliegen (gleichbedeutend mit Alkaliionen oder
 $\text{NH}_4^+:\text{Zn}^{++} = 90:10$ bis $99,95:0,05$ Mol-%), insbesondere in stöchiometrischen Verhältnissen
 von Alkaliion oder $\text{NH}_4^+:\text{Zn}^{++}/2 = 95:5$ bis $99:1$ Mol-% (gleichbedeutend mit Alkaliion
 oder $\text{NH}_4^+:\text{Zn}^{++} = 97,5:2,5$ bis $99,5:0,5$ Mol-%).
 3. Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
 15 als wäßrige Dispersion vorliegt, in welcher der Anteil an Pfpfocopolymeren zwischen 3
 und 60 Gew-%, vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gew-%, insbesondere zwischen 20 und
 30 Gew-%, liegt.
 4. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungssystems nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
 20 dadurch gekennzeichnet, daß das Basispolymer aus Äthylen-Acrylsäure-Copolymer
 (EAA), aus Äthylen-Acrylsäure-Acrylat-Terpolymer oder aus einem Äthylen-Acrylat-Poly-
 mer, wie EEA oder Gemischen daraus gemäß Spezifikation der allgemeinen Formel aus
 Anspruch 1 hergestellt wird und daß dieses Basispolymer anschließend entweder in wäßri-
 ger Suspension mit einer entsprechenden Mischung der aufzupfropfenden Monomeren wie
 25 (Meth)acrylat, Maleinsäure(anhydrid) und/oder Fumarsäure gemischt wird und daß nach
 Zugabe eines Radikalinitiators unter Temperaturerhöhung die Pfpfreaktion startet oder
 daß die Pfpfreaktion im weitgehend wasserfreien Medium in der Schmelze in einem
 Extruder oder in einem Knetter ausgeführt wird.
 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei Druchführung der Pfpf-
 30 reaktion in der Schmelze Maleinsäure-Anhydrid als Schmelzvermittler eingesetzt wird.
 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Radikalinitiator Ge-
 mische aus Radikalinitiatoren mit unterschiedlicher Anspringtemperatur eingesetzt werden.
 7. Verwendung eines Beschichtungssystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form von
 35 wäßrigen Dispersionen mit einem Anteil an Pfpfocopolymeren zwischen 3 und 60 Gew-%,
 vorzugsweise zwischen 20 und 40 Gew-%, insbesondere zwischen 20 und 30 Gew-%,
 zum Beschichten von flächigen Substraten.
 8. Verwendung nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungssystem
 als Haftvermittler zwischen dem Substrat und einer Polyolefinschicht verwendet wird.
 9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke des als
 40 Haftvermittler dienenden Beschichtungssystem nach erfolgter Trocknung zwischen $0,1$
 und $10 \mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen $0,5$ bis $2 \mu\text{m}$, liegt.
 10. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungssystem
 als Heißsiegellack zur Ausbildung peelfähiger Verbindungen zwischen einem Substrat und
 einem Polyolefin-hältigen Gegensubstrat verwendet wird.
 - 45 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Alumini-
 um-Platine und daß das Gegensubstrat ein Behälter, insbesondere ein Joghurtbecher, ist.
 12. Verwendung nach Anspruch 10 der 11, dadurch gekennzeichnet, daß das als Heißsiegel-
 lack verwendete Beschichtungssystem auf das Substrat in einer Dicke zwischen $1,5$ und
 50 $50 \mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen 3 und $10 \mu\text{m}$ (Schichtdickenangaben nach erfolgter Trock-
 nung), aufgebracht wird.

KEINE ZEICHNUNG