



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 16 646 T2** 2004.06.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 028 843 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 16 646.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/23581**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 959 382.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/024242**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.11.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.05.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.06.2004**

(51) Int Cl.7: **B29D 9/00**

C08L 51/06, C08L 23/08, C08L 25/10,

B32B 7/12

(30) Unionspriorität:

64482 P **06.11.1997** **US**

161369 **28.09.1998** **US**

(73) Patentinhaber:

AlliedSignal Inc., Morristown, N.J., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IE, IT, LI, NL, PT,
SE

(72) Erfinder:

TSAI, Lawrence, Mingliang, Holmdel, US

(54) Bezeichnung: **MEHRKOMPONENTEN STRUKTUR MIT VERBESSERTER HAFTUNG**

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

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Mehrkomponentenstrukturen und insbesondere Mehrkomponentenstrukturen mit verbesserter Haftung.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Im Stand der Technik ist es bekannt, Mehrkomponentenstrukturen herzustellen, um die unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Komponenten der Struktur nutzen zu können. Typisch für Mehrkomponentenstrukturen sind Mehrschichtfolien, in denen unterschiedliche Schichten spezifische Merkmale aufweisen.

[0003] Bei Verpackungsanwendungen ist beispielsweise die Verwendung von Fluorpolymeren wünschenswert, die für ihre Reaktionsträgheit gegenüber den meisten Chemikalien und ihre Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen und ihre niedrigen Reibungszahlen bekannt sind. Homopolymere und Copolymere von Polychlorotrifluorethylen ("PCTFE") sowie alternierende Copolymere von Ethylenchlorotrifluorethylen ("ECTFE") sind aufgrund ihrer hervorragenden Barriereigenschaften besonders vorteilhaft. Der Einsatz derartiger Fluorpolymere ist jedoch aufgrund ihrer verhältnismäßig hohen Kosten auf Spezialverpackungsanwendungen beschränkt.

[0004] Ein geeignetes Mittel zur Verringerung der Kosten eines aus einem teuren Polymer hergestellten Verpackungsmaterials ist die Ausbildung von Mehrkomponentenstrukturen, in denen die Polymerschicht entweder mit anderen, weniger teuren Polymerschichten coextrudiert oder mit diesen laminiert wird. Dieser Ansatz ist für Fluorpolymer-Verpackungsanwendungen besonders wünschenswert, da eine dünne Schicht des Fluorpolymers häufig zur Nutzung der wünschenswerten Eigenschaften des Fluorpolymers vollauf genügt, wobei die Kosten minimiert werden. Fluorpolymere haften jedoch nicht gut auf den meisten anderen Polymeren; tatsächlich sind die meisten Fluorpolymere für ihre antiadhäsiven Eigenschaften bekannt.

[0005] GB 1536233 offenbart ein Verfahren zum Binden von Polyvinylidenfluorid mit Hilfe eines polymerisierbaren Mastixmaterials an ein starres Substrat, wobei nach der Polymerisation die Shore-A-Härte zwischen 20 und 90, die Zugfestigkeit zwischen 4 und 70 kg/cm² und die Bruchdehnung bei 1 bis 1000% liegt.

[0006] FR 2757444 offenbart eine mehrschichtige Struktur zur Herstellung von Schläuchen für den Transport von Flüssigkeiten. Die Struktur umfasst eine Polyamidschicht, die über einen Polyacrylatklebstoff an eine Polyfluorvinylidenschicht gebunden ist.

[0007] US-A-4567088 beschreibt ein Verbundmaterial mit einer ersten Schicht aus einer polymeren Substanz mit einer Shore-A-Härte zwischen 85 und 100, einer zweiten Schicht aus Gummi mit einer Shore-A-Härte zwischen 50 und 70 und einer dritten Schicht aus Gummi mit einer Shore-A-Härte zwischen 20 und 50, wobei die Weichheit der Schichten beginnend mit der ersten Schicht bis hin zur dritten Schicht zunimmt.

[0008] EP-A-0637509 offenbart einen Schlauch für den Transport von Brennstoff mit Schichten aus einem Fluorharz, einem Polyalkylennaphthalatharz und einem thermoplastischen Elastomer, wobei das Fluorharz über einen Klebstoff, der ein modifiziertes Polyolefin sein kann, an das Polyalkylennaphthalatharz gebunden ist.

[0009] EP-A-0132583 beschreibt eine coextrudierte Mehrschichtfolie mit einer Fluorpolymerschicht, die über einen Klebstoff mit einem modifizierten Polyolefin an eine thermoplastische Polymerschicht gebunden ist.

[0010] US-A-4097548 offenbart einen Heißschmelzklebstoff zum Binden eines Polyvinylfluoridmaterials an Polyester. Der Heißschmelzklebstoff umfasst ein Alkylacrylat-Copolymer, ein Copolyester-Terephthalat und ein Terpolyester.

[0011] Die Verwendung von funktionalisierten Polyolefinen als Haftschrift von Mehrkomponentenstrukturen ist bekannt, siehe beispielsweise US-Patente Nr. 4,677,017 und 5,139,878. Diese Mehrschichtstrukturen zeigen zwar hervorragende Feuchtigkeits- und Barriereigenschaften, in vielen Fllen fehlt ihnen jedoch eine für eine wesentliche Nutzung ausreichende Haftfähigkeit. Folglich gibt es noch keine im Handel erhältlichen coextrudierten Halogenpolymerfolien. Zur Bereitstellung besserer Mehrkomponentenstrukturen, die für eine breite Vielfalt von Anwendungen geeignet sind, ist es deshalb wünschenswert, ein verbessertes Klebstoffharz bereitzustellen.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0012] Erfindungsgemäß wird eine wie in den Ansprüchen definierte Mehrkomponentenstruktur bereitgestellt. Der Klebstoff ist außerdem vorzugsweise hochgradig mit einer funktionellen Gruppe modifiziert. Bei der Ausübung der Erfindung sind Klebstoffe, die mit Maleinsäureanhydrid modifiziert sind, besonders vorteilhaft.

[0013] Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass durch Verwendung weicher Polymere mit einem

hohen Modifikationsgrad als Haftschrift in Mehrkomponentenstrukturen mit Halogenpolymer eine hohe Haftung zwischen dem Halogenpolymer und dem weichen, modifizierten Polymer erreicht wird.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0014] Die erfindungsgemäße Haftschrift wird mit einem Grundpolymer mit einer funktionellen Gruppe ausgebildet und hat eine Shore-Härte nach ASTM D-2240 von weniger als etwa 25 auf der D-Skala und von weniger als etwa 75 auf der A-Skala, wobei das Polymer mit einer ungesättigten Säure oder einem ungesättigten Anhydrid in einer Menge zwischen etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers modifiziert wurde. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Shore-Härte weniger als 20 auf der D-Skala und weniger als 72 auf der A-Skala. Die Shore-Härte wird mittels des US-amerikanischen Normprüfverfahrens ASTM D-2240, das dem Fachmann bekannt ist, ermittelt. Die hier verwendete Shore-Härte wird durch den Shore-Härtetest bestimmt und beruht auf der Eindringtiefe eines bestimmten Typs von Eindringkörper, der unter bestimmten Bedingungen in bestimmte Werkstoffe gedrückt wird. Die Shore-Härte ist die Umkehrfunktion der Eindringkörperausdehnung, die wiederum von dem Elastizitätsmodul und dem viskoelastischen Verhalten des Werkstoffs abhängig ist. Mit anderen Worten, je weicher der Werkstoff, desto geringer die Shore-Härte. Für Shore-Härte-Prüfungen werden verschiedene Arten von Härtemessgeräten verwendet, die in der Regel Typ A und Typ D anzeigen. Der Unterschied zwischen diesen beiden Typen beruht auf der Form des Eindringkörpers und der angelegten Kraft. Bei einem Eindringkörper für ein Härtemessgerät für Typ-D-Messungen läuft die Spitze spitzer zu (das heißt $0,100 \pm 0,012$ mm R) als bei dem für ein Härtemessgerät für Typ-A-Messungen (das heißt $0,79 \pm 0,03$ mm R).

[0015] Die funktionelle Gruppe der Haftschrift umfasst 0,2 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers. In dieser Erfindung kann jede ungesättigte Säure bzw. jedes ungesättigte Anhydrid als funktionelle Gruppe verwendet werden. Geeignete Säuren umfassen ungesättigte Carbonsäuren, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Citraconsäure und Itaconsäure. Geeignete Anhydride schließen Anhydride jeder der vorhergehend genannten ein. Am meisten bevorzugt ist Maleinsäureanhydrid. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die Haftschrift etwa 1 bis 5% Maleinsäureanhydrid.

[0016] Grundpolymere, die für die Herstellung der Haftschrift von Nutzen sind, umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Homopolymere, Copolymere und deren Mischungen von Poly(α -olefin) und thermoplastische Elastomere, einschließlich Styrol-Block-Copolymere, olefinischer Elastomere, elastomerer Legierungen, thermoplastischer Polyurethane, elastomerer Polyester und elastomerer Polyamide.

[0017] Homopolymere von Poly(α -olefin) können aus α -Olefinen mit etwa 2 bis etwa 10 und vorzugsweise etwa 2 bis etwa 6 Kohlenstoffatomen hergestellt werden und umfassen Polyethylen (einschließlich sehr niedriger Dichte, niedriger Dichte, linearer niedriger Dichte, mittlerer Dichte, hoher Dichte und sehr hoher Dichte), Polypropylen, Polybutylen, Polybuten-1, Polypenten-1, Poly-3-methylbutan-1, Poly-4-methylpenten-1 und Polyhexen. Copolymere aus zwei oder mehr der vorhergehend genannten α -Olefine oder α -Olefin und anderen Monomeren, wie Alkylestern von α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, sind bei der Ausübung der Erfindung ebenfalls von Nutzen, siehe beispielsweise US-Patent Nr. 5,139,878.

[0018] Styrol-Block-Copolymere können geradkettig oder verzweigtkettig sein und umfassen Styrol und Butadien (SBS), Styrol und Isopren, Styrol und Ethylenbutylen (SEBS) und Styrol und Ethylenpropylen.

[0019] Zu geeigneten olefinischen thermoplastischen Elastomeren gehören Ethylenpropylen (EPDM) und Ethylenpropylen-Gummi.

[0020] Geeignete elastomere Legierungen umfassen in der Schmelze verarbeitbare Gummis, thermoplastische Vulkanisate, wie Ethylenpropylen-Gummi oder Nitril-Gummi, und Polyolefin, in dem vulkanisiertes Gummi innig in der Polyolefin-Matrix dispergiert ist, und Ethylen-Interpolymere, wie mit Polypropylen legiertes Polyethylen oder Polyethylen, in dem das Polyethylen vernetzt ist.

[0021] Geeignete elastomere Polyester umfassen Copolymere von Polyester und Polyether. Zu geeigneten Polyestern gehören Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT) und PET/PBT-Copolyester. Geeignete Polyether sind solche mit etwa 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen.

[0022] Zu geeigneten thermoplastischen Polyurethanen gehören Polyurethane auf Polyesterbasis oder Polyetherbasis. Spezifische Beispiele umfassen Estane 58113 (auf Polyesterbasis), Estane 58013 (auf Polyetherbasis) und Estane 58880 (auf Polyetherbasis), die alle von B. F. Goodrich erhältlich sind, und Pellethane 2103-70A (auf Polyetherbasis) Elastomer erhältlich von Dow Chemical Company.

[0023] Zu geeigneten elastomeren Polyamiden gehören Copolymere eines Polyamids und eines Polyethers. Geeignete Polyamide umfassen Nylon 6, Nylon 11, Nylon 12, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,9, Nylon 6,10, Nylon 6,12 und Nylon 6,6T. Geeignete Ether sind solche mit etwa 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen.

[0024] Bevorzugte Grundpolymere schließen olefinische thermoplastische Elastomere und Homopolymere, Copolymere und deren Mischungen von Poly(α -olefin) ein.

[0025] Diese Grundpolymere können in jeder Position durch eine der folgenden Verbindungen substituiert

sein: Halogen (einschließlich Chlor, Fluor und Brom), Sauerstoff und Stickstoff.

[0026] Eine besonders wirksame Zusammensetzung ist ein Ethylen-Propylen-Elastomer (EP-Gummi), das mit 2 bis 4% Maleinsäureanhydrid modifiziert ist und ungefähr 80% Ethylen-Komponente und 20% Propylen-Komponente in der Gesamtzusammensetzung aufweist. Das Ethylen-Propylen-Elastomer kann entweder ein Copolymer oder eine Mischung unterschiedlicher E/P-Zusammensetzungen und/oder E/P-Folgen sein, bei denen wenigstens eine der Komponenten der Mischung mit ungesättigten Carbonsäuren oder Anhydriden modifiziert ist. Ein Beispiel dafür ist eine Mischung aus zwei Komponenten, in der eine Komponente ein statistisches im wesentlichen EP-Copolymer oder Ethylen- α -olefin-Copolymer ohne Modifizierung ist und die andere ein EP-Block-Copolymer oder kristallines Polyethylen ist, welches hochgradig mit Maleinsäureanhydrid modifiziert ist. Letztere Komponente kann auch ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und Maleinsäureanhydrid sein.

[0027] Die erfindungsgemäßen weichen, modifizierten Polymere lassen sich durch herkömmliche Verfahren, die im Fachgebiet bekannt sind, herstellen, einschließlich, aber nicht beschränkt auf, Copolymerisations- und Pfropfverfahren. Vgl. beispielsweise US-Patente Nr. 3,481,910; 3,480,580; 4,612,155 und 4,751,270.

[0028] Die Halogenpolymere, mit denen die weichen, modifizierten Polymere verwendet werden können, sind auf dem Fachgebiet bekannt und alle im Handel erhältlich und ausgewählt aus Homopolymeren und Copolymeren von PCTFE und ECTFE-Copolymeren.

[0029] Die weichen, modifizierten Polymere lassen sich mit Halogenpolymeren zur Herstellung von Mehrkomponentenstrukturen verwenden, einschließlich coextrudierter Gegenstände, wie Folien und Schläuche, Verbundstoffe, wie Folien und Bögen, und durch Spritzgießen oder Blasformen hergestellter Gegenstände.

[0030] Die weichen, modifizierten Polymere, die nach der vorliegenden Lehre hergestellt werden, eignen sich zur Herstellung von Mehrkomponentenstrukturen und insbesondere Mehrschichtfolien. Die Mehrschichtfolien lassen sich nach auf dem Fachgebiet bekannten Verfahren herstellen (vgl. beispielsweise US-Patent Nr. 4,677,017) und können uniaxial oder biaxial orientiert oder nicht orientiert sein (vgl. US-Patent Nr. 4,362,585). Die Mehrschichtfolien umfassen wenigstens eine Halogenpolymer-Schicht und wenigstens eine an die Halogenpolymer-Schicht angrenzende Haftschrift. Geeignete Folienstrukturen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein: A/B/C, A/B/C/B/A und C/B/A/B/C, wobei A ein Halogenpolymer, B eine Haftschrift und C ein thermoplastisches Polymer ist. Die Folienstruktur weist mindestens drei Schichten auf: eine Halogenpolymer-Schicht, eine an die Halogenpolymer-Schicht angrenzende Haftschrift und eine Schicht mit einem thermoplastischen Polymer, die an das weiche, modifizierte Polymer angrenzt. PCTFE ist ein bevorzugtes Halogenpolymer für diese dreischichtigen Folien. Eine solche Folie ist besonders beim Verpacken von pharmazeutischen und anderen Materialien von Nutzen, wie solchen Materialien, die eine Blister-Packung verlangen.

[0031] Thermoplastische Polymere, die zur Struktur aus Halogenpolymer und Verbindungsschicht hinzugefügt werden können, umfassen Polyamide, wie kristallines und amorphes Nylon, beispielsweise Nylon 6 und MXD6 (erhältlich von Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.); Polyester, wie Polyethylenterephthalat, durch 1,4-Cyclohexandimethanol modifiziertes Polyethylenterephthalat, Poly(1,4-cyclohexandimethylenterephthalat), Polybutylenterephthalat, Polyethylennaphthalat und Polybutylennaphthalat; Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen und Polybuten sowie die anderen, vorhergehend in Verbindung mit den Grundpolymeren genannten Polyolefine; Polyacrylnitril, Polystyrol, Polyacrylate, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Ethylvinylacetat, Polyurethane und Copolymere oder Mischungen davon.

[0032] Selbstverständlich können auch andere Zusätze, die üblicherweise in solchen Mehrkomponentenstrukturen enthalten sind, in den erfindungsgemäßen Strukturen eingeschlossen sein. Dazu gehören UV-Absorptionsmittel und -Stabilisatoren, Füllstoffe, Gleitmittel, Antioxidanzien und Wärmestabilisatoren.

[0033] Wie oben erwähnt, kann das erfindungsgemäße Material zur Herstellung von anderen Mehrkomponentenstrukturen als Folien verwendet werden. Diese Strukturen können durch Coextrusion, Laminieren, Spritzgießen und Blasformen hergestellt werden. Alle diese Verfahren sind auf dem Fachgebiet bekannt, vgl. beispielsweise US-Patente Nr. 5,139,878; 4,677,017 und 4,510,301. Die erfindungsgemäßen Mehrkomponentenstrukturen können beispielsweise zur Herstellung von entweder symmetrischen oder asymmetrischen Mehrkomponentenschläuchen verwendet werden, die wenigstens eine Halogenpolymer-Schicht und wenigstens eine an die Halogenpolymer-Schicht angrenzende Haftschrift umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Schlauch wenigstens eine Halogenpolymer-Schicht und wenigstens eine an die Halogenpolymer-Schicht angrenzende Haftschrift und wenigstens eine an die Haftschrift angrenzende Schicht aus thermoplastischem Polymer. Geeignete Schlauchstrukturen umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein: A/B/C, A/B/C/B/A und C/B/A/B/C, wobei A ein Halogenpolymer, B eine Haftschrift und C eine Schicht aus thermoplastischem Polymer ist.

[0034] In einer anderen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Verbesserung der Haftung des vorhergehend genannten Halogenpolymers auf thermoplastischen Polymeren in Mehrkomponentenstrukturen wie in Anspruch 10 definiert.

[0035] Es hat sich überraschenderweise herausgestellt, dass die Mehrkomponentenstrukturen, die nach der vorliegenden Lehre hergestellt werden, eine bessere Haftung zwischen den Schichten zeigen als Mehrkompo-

nentenstrukturen, die bekannte Klebstoffharze nutzen.

[0036] Die folgenden Beispiele werden zum besseren Verständnis der Erfindung bereitgestellt.

Beispiel 1

[0037] Aus einem Homopolymer von Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) (Dichte: 2,11 g/cc, Schmelzpunkt: 211°C, Aclar® HP von AlliedSignal Inc.), einem linearen Polyethylen niedriger Dichte ("LLDPE") (Dichte: 0,920 g/cc, Schmelzindex: 1,0 g/10 min bei 190°C nach ASTM D-1238, hergestellt von Dow Chemical Company) und einer Haftschiicht wurde eine dreischichtige Folie coextrudiert. Die Haftschiicht umfasste entweder (1) ein funktionalisiertes Polyolefin (Dichte: 0,89 g/cc, Schmelzindex: 1,0 g/10 min bei 190°C, Shore-Härte auf der D-Skala von 21 und Shore-Härte auf der A-Skala von 76, mit, bezogen auf das Gewicht 68% Ethylen, 25% Propylen, 7% Vinylacetat und weniger als 1% Maleinsäureanhydrid, von Mitsui Chemicals America, Inc.) (Admer SF 700A) als Vergleichsbeispiel; (2) eine Mischung aus 75% funktionalisiertem Polyolefin (1), 15% eines anderen funktionalisierten Polyolefins mit einem niedrigen Schmelzindex (Admer AT 1276) (Dichte: 0,888 g/cc, Schmelzindex: 0,4 g/10 min, Shore-Härte auf der D-Skala von 25, selbe Zusammensetzung wie (1), ebenfalls von Mitsui Chemicals America, Inc.) und 10% eines linearen Block-Copolymers von Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol (Dichte: 0,92 g/cc, Shore-Härte auf der A-Skala von 65, von Shell Chemical Company) (Kraton G 1657) (die Shore-Härte dieser Mischung ist in Tabelle 1 angegeben), ebenfalls als Vergleichsbeispiel; oder (3) ein hochgradig funktionalisiertes Polyolefinelastomer (Dichte: 0,884 g/cc, Schmelzindex: 0,4 g/10 min, Shore-Härte auf der D-Skala von 20 und Shore-Härte auf der A-Skala von 72, mit 78% Ethylen, 19% Propylen und etwa 2–4% Maleinsäureanhydrid, von Mitsui Chemicals America, Inc.) (Admer AT 1293).

[0038] Die Halogenpolymer-Schicht wurde durch vierstündiges Trocknen von PCTFE bei 121°C und Extrudieren durch einen Einschnellen-Extruder Killion (L/D = 24/1) mit einem Durchmesser von 3,2 cm (1,26 Zoll) und drei Heizzonen und zwei Übergangszonen hergestellt. Das Temperaturprofil des Extruders war auf 277°C, 282°C bzw. 288°C für die Zonen 1–3 eingestellt. Die Übergangszonen wurden auf einer Temperatur von 288°C gehalten. Die Schmelztemperatur betrug 286°C.

[0039] Die LLDPE-Schicht mit einem Copolymer von Ethylen und Octen-1 mit einer Dichte von 0,920 und einem Schmelzindex (ASTM D-1238) von 1,0 g/10 min bei 190°C, wurde durch Extrusion von Polyethylen durch einen Einschnellen-Extruder Killion (L/D = 24/1) mit einem Durchmesser von 3,8 cm (1½ Zoll) und drei Heizzonen und zwei Übergangszonen hergestellt. Die Heizzonen 1–3 wurden auf einer Temperatur von 238°C, 249°C bzw. 260°C gehalten. Die Übergangszonen wurden auf einer Temperatur von 260°C gehalten. Die Schmelztemperatur betrug 256°C.

[0040] Das Verbindungsharz wurde durch einen Einschnellen-Extruder Killion mit einem Durchmesser von 3,2 cm (1,26 Zoll) und vier Heizzonen und zwei Übergangszonen extrudiert. Die Heizzonen 1–4 wurden auf einer Temperatur von 238°C, 249°C, 260°C bzw. 266°C gehalten. Die Übergangszonen wurden auf einer Temperatur von 266°C gehalten. Die erhaltene Schmelztemperatur betrug 263°C.

[0041] Die Mehrschichtstruktur wurde als LLDPE/Haftschiicht/Halogenpolymer-Struktur coextrudiert und auf eine Gießwalze von 62°F (17°C) mit anschließender Kühlwalze von etwa 80°F (27°C) gegossen.

[0042] Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1

				Haftfestigkeit	
				g/Zoll (g/cm)	
<u>Klebstoff</u>	<u>Shore-Härte, D-Skala</u>	<u>Shore-Härte, A-Skala</u>	<u>% mit Maleinsäureanhydrid modifiziert</u>	<u>Klebeband nur auf PCTFE-Seite</u>	<u>Klebeband auf beiden Seiten</u>
Vergleich 1	21	76	<1%	81 (32)	238 (94)
Vergleich 2	21	75	<1%	182 (72)	486 (191)
3	20	72	2–4%	321 (126)	561 (221)

[0043] Diese Daten zeigen, dass die Haftung zwischen den Schichten mit der "Weichheit" (Shore-Härte auf der D-Skala und der A-Skala) und dem Ausmaß der Modifizierung der Haftschiicht mit Maleinsäureanhydrid korreliert. Bei weichen Materialien wird die Shore-Härte eher in der A-Skala als der D-Skala angegeben, da die

A-Skala eine bessere Unterscheidung ermöglicht. In diesem Fall zeigten Folien, die mit Haftschichten einer Shore-Härte auf der A-Skala von weniger als 75 (und einer Shore-Härte auf der D-Skala von weniger als 25) hergestellt wurden, im Vergleich zu Folien die mit "harten" Klebstoffen mit einem geringen Ausmaß (das heißt <1%) Anhydridmodifikation hergestellt wurden, eine deutliche Verbesserung der Haftung zwischen den Schichten.

Beispiel 2

[0044] Die in Beispiel 1 beschriebenen Mehrkomponentenfolien wurden mit ECTFE (einem alternierenden Copolymer, das heißt 50% Ethylen und 50% Chlortrifluorethylen, Dichte: 1,68 g/cc, Schmelzpunkt: 240°C, von Ausimont USA, Inc.) als dem Halogenpolymer und Vergleichsklebstoff (2) und Vergleichsklebstoff (3), wie in Beispiel 1 beschrieben, als Haftschicht hergestellt. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2

<u>Klebstoff</u>	<u>Shore-Härte, D-Skala</u>	<u>Shore-Härte, A-Skala</u>	<u>% mit Maleinsäureanhydrid modifiziert</u>	<u>Haftfestigkeit g/Zoll (g/cm)</u>	
				<u>Klebeband nur auf ECTFE-Seite</u>	<u>Klebeband auf beiden Seiten</u>
Vergleich 2	21	75	<1%	350 (138)	550 (217)
3	20	72	2-4%	400 (157)	>650 (>256)

[0045] Diese Daten zeigen ebenfalls, dass die Haftung zwischen Schichten von Halogenpolymeren mit der "Weichheit" (Shore-Härte auf sowohl der D-Skala als auch der A-Skala) und dem Ausmaß der Maleinsäureanhydridmodifikation des weichen, modifizierten Polymerklebstoffs korrelieren kann. Mit anderen Worten zeigen modifizierte Klebstoffe ungeachtet des in der Mehrkomponentenstruktur verwendeten Halogenpolymers bessere Haftungsmerkmale. Somit ist die Haftung zwischen den Schichten nicht vom Halogenpolymer abhängig, sondern korreliert vielmehr mit der Art des Klebstoffs.

Beispiel 3

[0046] Zur Darstellung der Korrelation zwischen Haftfähigkeit und Weichheit wurden die in Beispiel 1 beschriebenen Mehrkomponentenfolien mit verschiedenen Vergleichsklebstoffen verarbeitet, die alle eine Shore-Härte von mehr als 25 auf der D-Skala hatten. Die mit einem Polyethylen sehr niedriger Dichte ("ULDPE") als Haftschicht (Flexomer DEFA 1373, erhältlich von Union Carbide, Dichte: 0,903, Vicat-Erweichungstemperatur: 53°C (ASTM D-1525), 0,3-0,6% mit Maleinsäureanhydrid modifiziert) hergestellte Folie mit einer Shore-Härte von 40 auf der D-Skala zeigte eine Haftfestigkeit von 190 g/Zoll (75 g/cm) mit Klebeband auf beiden Seiten und 75 g/Zoll (30 g/cm) mit Klebeband nur auf der PCTFE-Seite. Die mit einem linearen Polyethylen niedriger Dichte ("LLDPE") als Haftschicht (Admer NF500A erhältlich von Mitsui Chemicals America, Inc, Dichte: 0,92 g/zoll, Vicat-Erweichungstemperatur: 86°C (ASTM D-1525), weniger als 1% mit Maleinsäureanhydrid modifiziert) hergestellte Folie mit einer Shore-Härte von 46 auf der D-Skala zeigte eine Haftfestigkeit von 150 g/Zoll (59 g/cm) mit Klebeband auf beiden Seiten und 50 g/Zoll (20 g/cm) mit Klebeband nur auf der PCTFE-Seite. Die mit einem Polypropylen ("PP") als Haftschicht (Admer QF500A erhältlich von Mitsui Chemicals America, Inc, Dichte: 0,90 g/cc, Vicat-Erweichungstemperatur: 143°C (ASTM D-1525), weniger als 1% mit Maleinsäureanhydrid modifiziert) hergestellte Folie mit einer Shore-Härte von 67 auf der D-Skala zeigte eine Haftfestigkeit von 100 g/Zoll (39 g/cm) mit Klebeband auf beiden Seiten und 45 g/Zoll (18 g/cm) mit Klebeband nur auf der PCTFE-Seite. Die Folie mit einem Mischharz ("Blend"), beschrieben in US-Patent Nr. 5,139,878 und umfassend 60% des Vergleichsverbindungscharzes 1 aus Beispiel 1 und 40% eines Ethylmethylacrylat-Copolymeren (EMAC 2202, erhältlich von Chevron Chemical Company, Dichte: 0,943, Methylacrylat-Gehalt: 21 Gew.-%, Vicat-Erweichungstemperatur: 60°C (ASTM D-1525), keine Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid, Shore-Härte auf der D-Skala von 38) als Haftschicht mit einer Shore-Härte von 28 auf der D-Skala zeigte eine Haftfestigkeit von 220 g/Zoll (87 g/cm) mit Klebeband auf beiden Seiten der Folie und 75 g/Zoll (30 g/cm) mit

Klebeband nur auf der PCTFE-Seite. Die Folie mit einer Haftschiicht aus Ethylvinylacetat (einem mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Vinylacetat, wie in US-Patent Nr. 4,677,017 beschrieben) ("EVA") (Bynel 3101, erhältlich von E.I. du Pont de Nemours and Company, mit einem Gehalt an Vinylacetat von etwa 18%, Dichte: 0,943 g/cc, Vicat-Erweichungstemperatur: 650°C (ASTM D-1525), weniger als 1% mit Maleinsäureanhydrid modifiziert) mit einer Shore-Härte von 90 auf der A-Skala und etwa 33 auf der D-Skala zeigte eine Haftfestigkeit von 190 g/Zoll (75 g/cm) mit Klebeband auf beiden Seiten der Folie und 70 g/Zoll (28 g/cm) mit Klebeband nur auf der PCTFE-Seite. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

<u>Haft-</u> <u>schicht</u>	<u>Shore-Härte,</u> <u>A- oder D-</u> <u>Skala</u>	<u>Vicat-</u> <u>Erweichungs-</u> <u>temperatur</u> (ASTM D-1525)	<u>% mit Malein-</u> <u>säureanhydrid</u> <u>modifiziert</u>	Haftfestigkeit g/Zoll (g/cm)	
				<u>Klebeband</u> <u>nur auf</u> <u>PCTFE-</u> <u>Seite</u>	<u>Klebeband</u> <u>auf</u> <u>beiden</u> <u>Seiten</u>
ULDPE	40 auf D-Skala	53	<1 %	75 (30)	190 (75)
LLDPE	46 auf D-Skala	86	<1 %	50 (20)	150 (59)
PP	67 auf D-Skala	143	<1 %	45 (18)	100 (39)
Blend	28 auf D-Skala	-	<1 %	75 (30)	220 (87)
EVA	90 auf A-Skala	65	<1 %	70 (28)	190 (75)
	33 auf D-Skala				

[0047] Wie in den Beispielen 1 und 2 zeigen die Daten, dass die Haftung zwischen den Schichten mit der "Weichheit" (Shore-Härte) und dem Ausmaß der Anhydridmodifizierung der modifizierten Haftschiicht korreliert. Genauer gesagt zeigen modifizierte Klebstoffe mit einer Shore-Härte auf der D-Skala von mehr als 25 und einer geringen Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid (das heißt <1%) eine geringe Haftfähigkeit, das heißt weniger als 220 g/Zoll (87 g/cm) mit Klebeband auf beiden Seiten, was für praktische Anwendungen oft unzureichend ist. Im Gegensatz dazu zeigte Klebstoff (3) aus den Beispielen 1 und 2 mit einer Shore-Härte von weniger als 25 auf der D-Skala und 75 auf der A-Skala und mit einer Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid von mehr als 1% hervorragende Haftfestigkeit. Somit zeigen die weichen, modifizierten Klebstoffe eine deutlich bessere Haftung zwischen den Schichten als ihre "härteren" Gegenstücke.

[0048] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den elektronegativen Halogeniden auf der Oberfläche des Halogenpolymers und die saure Natur des hydrolysierten Anhydrids diese weichen, modifizierten Polymere zu guten Haftmitteln macht.

Patentansprüche

1. Mehrkomponentenstruktur, umfassend:

- 1) wenigstens eine Halogenpolymer-Schiicht, wobei das Halogenpolymer aus der Gruppe bestehend aus den Homopolymeren und Copolymeren von Polychlortrifluorethylen (PCTFE) und den Copolymeren von Ethylenchlortrifluorethylen (ECTFE) ausgewählt ist;
- 2) wenigstens eine Haftschiicht, wobei die Haftschiicht ein Grundpolymer mit wenigstens einer funktionellen Gruppe, die aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Säuren oder deren Anhydriden ausgewählt ist, aufweist und wobei die Haftschiicht eine Shore-Härte nach ASTM D-2240 von weniger als 25 auf der D-Skala und von weniger als 75 auf der A-Skala aufweist; und
- 3) wenigstens eine thermoplastische Schicht.

2. Mehrkomponentenstruktur nach Anspruch 1, wobei die Mehrkomponentenstruktur eine Struktur mit drei Schichten ist.

3. Mehrkomponentenstruktur nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die funktionelle Gruppe in einer Menge zwischen 1 und 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Haftschiicht vorhanden ist.

4. Mehrkomponentenstruktur nach Anspruch 3, wobei die funktionelle Gruppe der Haftschrift Maleinsäureanhydrid ist.
5. Mehrkomponentenstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Grundpolymer der Haftschrift aus der Gruppe bestehend aus Homopolymeren, Copolymeren und deren Mischungen von Poly(α -olefin) und thermoplastischen Elastomeren ausgewählt ist.
6. Mehrkomponentenstruktur nach Anspruch 5, wobei das Grundpolymer ein olefinisches, thermoplastisches Elastomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenpropylen- und Ethylenpropylen-Gummi ist.
7. Mehrkomponentenstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Haftschrift ein Ethylenpropylen-Elastomer mit ungefähr 80 Gew.-% Ethylen und ungefähr 20 Gew.-% Propylen umfasst und mit 2 bis 4 Gew.-% Maleinsäureanhydrid modifiziert ist.
8. Mehrkomponentenstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Halogenpolymer ein PCTFE-Homopolymer oder -Copolymer ist.
9. Mehrkomponentenstruktur nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die thermoplastische Schicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyamid, Polyester, Polyolefin, Polyacrylnitril, Polystyrol, Polyacrylat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Ethylenvinylacetat, Polyurethan sowie aus Copolymeren oder Mischungen aus zwei oder mehr der vorhergehend genannten Verbindungen.
10. Mehrkomponentenstruktur nach Anspruch 9, wobei die thermoplastische Schicht ein Polyolefin ist.
11. Verfahren zur Verbesserung der Haftung eines Halogenpolymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Homopolymeren und Copolymeren von Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) und den Copolymeren von Ethylenchlorotrifluorethylen (ECTFE) auf einem thermoplastischen Polymer in einer Mehrkomponentenstruktur, das die Verwendung einer Haftschrift zwischen dem Halogenpolymer und dem thermoplastischen Polymer umfasst, wobei die Haftschrift ein Grundpolymer mit wenigstens einer funktionellen Gruppe, die aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Säuren oder deren Anhydriden ausgewählt ist, aufweist und wobei die Haftschrift eine Shore-Härte nach ASTM D-2240 von weniger als 25 auf der D-Skala und von weniger als 75 auf der A-Skala aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen