

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502801

(P2004-502801A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/46	C08F 8/46	4F100
B32B 27/32	B32B 27/32 103	4J002
// C08L 23/26	C08L 23/26	4J100

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2002-507910 (P2002-507910)	(71) 出願人	500585878
(86) (22) 出願日	平成13年6月28日 (2001.6.28)		バーゼル、ポリオレフィン、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月24日 (2002.12.24)		ドイツ国、D-50389、ヴェセリング、ブリューラー、シュトラーセ、60
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/007412	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開番号	W02002/002661		弁理士 江藤 聡明
(87) 国際公開日	平成14年1月10日 (2002.1.10)	(72) 発明者	フォクト, ハイנטツ
(31) 優先権主張番号	100 31 393.0		ドイツ、67061、ルートヴィヒスハーフェン、ブランクシュトラーセ、30
(32) 優先日	平成12年7月3日 (2000.7.3)	(72) 発明者	ドロホナー, クラウス
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ、67373、ドゥーデンハーフェン、ヴァルトシュトラーセ、1
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, PL, RU, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフトコポリマー混合物および該混合物の接着促進剤としての使用方法

(57) 【要約】

本発明は、(a) エチレン - アクリル酸コポリマーおよび/またはエチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマー、(b) エチレン - オレフィンコポリマー、および、(c) エチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物、を含むグラフトコポリマー混合物(但し、(a) 成分の量は混合物全体に対して10~50質量%、(b) 成分の量は混合物全体に対して50~90質量%である。)であって、(c) 成分のエチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物が(a) 成分および(b) 成分上にグラフト化されているグラフトコポリマー混合物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エチレン - アクリル酸コポリマーおよび/またはエチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマー、

(b) エチレン - オレフィンコポリマー、および、

(c) エチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物、を含むグラフトコポリマー混合物(但し、(a)成分の量は混合物全体に対して10~50質量%、

(b)成分の量は混合物全体に対して50~90質量%である。)であって、

(c)成分のエチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物が(a)成分および(b)成分上にグラフト化されているグラフトコポリマー混合物。

10

【請求項 2】

アクリル酸の量が(a)成分および(b)成分の合計量に対して0.1~5質量%であることを特徴とする、請求項1に記載のグラフトコポリマー混合物。

【請求項 3】

エチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物の量が(a)成分および(b)成分の合計量に対して0.01~0.5質量%であることを特徴とする、請求項1または2に記載のグラフトコポリマー混合物。

【請求項 4】

エチレン系の不飽和ジカルボン酸無水物としてマレイン酸無水物が使用されていることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のグラフトコポリマー混合物。

20

【請求項 5】

使用されるエチレン - オレフィンコポリマーが、 $0.920 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ の密度を有しており、かつ $0.1 \sim 1.0 \text{ g/10分}$ のメルトフローインデックス(190/2.16)を有していることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載のグラフトコポリマー混合物。

【請求項 6】

使用されるエチレン - アクリル酸コポリマーおよび/またはエチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマー中のアクリル酸の量がこれらのポリマーに対して1~10質量%であり、および/または、エチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマー中のアクリラートの量が該ターポリマーに対して1~15質量%であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載のグラフトコポリマー混合物。

30

【請求項 7】

エチレン - オレフィンコポリマー中のオレフィンが、1-ブテン、1-ヘキセンおよび/または1-オクテンを含むことを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載のグラフトコポリマー混合物。

【請求項 8】

請求項1~7のいずれかに記載のグラフトコポリマー混合物を製造する方法であって、エチレン - アクリル酸コポリマーおよび/またはエチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマーと、

エチレン - オレフィンコポリマーと、

40

エチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物と、

を含むグラフトコポリマー混合物を1段階法により調製する工程を含む方法。

【請求項 9】

請求項1~7のいずれかに記載のグラフトコポリマー混合物を接着促進剤として使用する方法。

【請求項 10】

少なくとも1層の、請求項1~7のいずれかに記載のグラフトコポリマー混合物の層と、少なくとも1層の、金属、プラスチック、ガラス、セラミックおよびポリマー材料から選択された材料の層と、

を含む多層複合物。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グラフトコポリマー混合物、このグラフトコポリマー混合物を製造する方法、およびこのグラフトコポリマー混合物を例えば多層複合物において接着促進剤として使用する方法に関する。

【0002】

【従来技術】

エチレンのホモポリマーおよび非極性コポリマーを例えば金属表面やポリアミド、EVOHのような極性プラスチックの基材に十分に接着させるのは不可能であることが知られている。十分な接着を確保するために、または接着性を改良するために、一般には基材表面とポリエチレンとの間に接着促進剤の薄層を施している。ポリプロピレン、フルオロポリマーまたはシリコンポリマーのような他の非極性プラスチックもまた接着が困難な場合が多い。

【0003】

公知の一般的なエチレンを基礎とした接着促進剤は、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸またはアクリル酸エステルとの二元コポリマーまたはターポリマーを含んでいる。これらの接着促進剤は極性プラスチックまたは金属表面への接着性を改良するために使用することができる。その上、イオノマーとして公知の化合物、即ちエチレンとカルボキシル基含有モノマーとの熱可塑性コポリマーもまた、上述の目的のための接着促進剤として好適である。また、ジカルボン酸またはその無水物でグラフト化されたポリエチレンもまた、接着促進剤として作用し得る。

【0004】

上述のグラフト化されたポリエチレンの製造方法およびこれを接着促進剤として使用する方法もまた公知である。例えばUS 4762882号公報は、エチレン系の不飽和カルボン酸またはその誘導体によりグラフト化されたエチレンと α -オレフィンとのコポリマーからなる修飾オレフィン樹脂を開示している。このグラフトコポリマーは例えばEVOH用の接着促進剤として好適であり、所望により他の無修飾のあるいはグラフト化されていないポリマーまたはコポリマーと混合して接着剤として使用することができる。しかしながら、US 4762882号公報に開示されている接着促進剤は加工処理するのが困難である。また、上述のグラフトコポリマーは、ポリマー材料が事実上低温で脆く破壊しやすいという問題点も事実上有している。これらの材料の脆さのため、US 4762882号公報のポリマー混合物は剥離試験において望ましい凝集（弾性）破壊パターンを示さない。

【0005】

EP 0247877号公報もまた、接着促進剤としてのグラフトコポリマーを開示している。グラフト化のために使用されているモノマーはフマル酸である。グラフト化するために好適なポリマーは、エチレンとブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートまたはビニルアセタートとのコポリマーである。しかしながら、これらの極性コポリマーを基礎とした接着促進剤は適用する間に接触ロールに貼りつく傾向があり、従って加工処理するのが困難である。またEP 0247877号公報の接着促進剤およびグラフトコポリマーには、基材と接着されるべき材料との間の十分な接着性が限定された温度範囲（60以下）の条件下でしか確保されない、という問題点もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、公知のグラフトコポリマーを基礎とした接着促進剤は多くの深刻な問題点を有していることがわかる。従って、接着促進剤として好適でありかつ先行技術の有する上述の問題点を有していないグラフトコポリマーの提供を強く求められている。

【0007】

その上、グラフトモノマーをほとんど含んでいないグラフトコポリマー混合物を提供する

のが望ましい。これらのモノマーは例えばマレイン酸無水物のように毒性を有することが多く、その結果、職業衛生学の点から定量的な転化率またはグラフト化率が確保されなければならないからである。望ましい特性としてはさらに、 $-40 \sim +80$ の極めて広い温度範囲にわたり良好な接着強度を示すこと、凝集破壊、即ち（剥離試験における）接着促進剤または接着剤自体の破断、に関して良好な強度を示すこと、最少のネックインしか形成されず加工処理が容易であること、応力亀裂形成に対して良好な抵抗性をしめすこと、および加工処理の間に接触ロールに貼りつかないこと、が挙げられる。

【0008】

従って本発明の目的は、上述の公知の問題点を回避することができかつ上述の望ましい特性を有するグラフトコポリマーを基礎とした接着促進剤を提供することである。本発明の別の目的は、本発明を説明する以下の記載から明らかになると思われる。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

発明者らは上記目的は、

(a) エチレン - アクリル酸コポリマーおよび/またはエチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマー、

(b) エチレン - オレフィンコポリマー、および、

(c) エチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物、を含むグラフトコポリマー混合物（但し、(a)成分の量は混合物全体に対して10～50質量%、(b)成分の量は混合物全体に対して50～90質量%である。）であって、

20

(c)成分のエチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物が(a)成分および(b)成分上にグラフト化されているグラフトコポリマー混合物により達成されることを発見した。本発明のグラフトコポリマー混合物の好適な形態は従属請求項に示されている。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のために特に好適であるエチレンと - オレフィンとのコポリマーは、チーグラータ触媒、フィリップス触媒またはメタロセン触媒を使用して公知の方法により製造することができる中密度ポリエチレン(PE-MD)または低密度ポリエチレン(PE-LLD)である。特に好適な一形態において、エチレン - オレフィンコポリマー中に使用される - オレフィンは、1-ブテン、1-ヘキセンおよび/または1-オクテンである。本発明において好適に使用されるエチレン - オレフィンコポリマーは、 $0.920 \sim 0.945 \text{ g/cm}^3$ 、好適には $0.930 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ 、特に好適には 0.935 g/cm^3 の密度を有し、 $0.1 \sim 10 \text{ g/10分}$ 、好ましくは $0.2 \sim 6 \text{ g/10分}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 4 \text{ g/10分}$ のメルトフローインデックスMFI(190/2.16)を有している。上述の本発明のコポリマーの密度の値はISO1183に従って測定され、メルトフローインデックスMFIの値はISO1133に従って測定される。

30

【0011】

好ましい(a)成分は、エチレン - アクリル酸コポリマーまたはエチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマーの他、これらのコポリマーとターポリマーの混合物である。これらのアクリル酸を含むポリエチレンは高压法のラジカル重合により製造することができる。本発明の特に好ましい形態では、グラフトコポリマー混合物におけるアクリル酸の量は、(a)成分と(b)成分の合計量に対して $0.1 \sim 5$ 質量%、特に好ましくは $1 \sim 3$ 質量%である。その上本発明では、使用されるエチレン - アクリル酸コポリマーおよび/またはエチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマー中のアクリル酸の量がこれらのポリマーに対して $1 \sim 10$ 質量%、好ましくは $3 \sim 6$ 質量%、特に好ましくは約4質量%であるのが好ましく、および/または、エチレン - アクリル酸 - アクリラートターポリマー中のアクリラートの量がターポリマーに対して $1 \sim 15$ 質量%、好ましくは $5 \sim 10$ 質量%、特に好ましくは約8質量%であるのが好ましい。

40

50

【0012】

本発明ではまた、エチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物の量が(a)成分および(b)成分の合計量に対して0.01~0.5質量%、好ましくは0.05~0.15質量%、特に好ましくは約0.1質量%であるのが特に好ましい。本発明によりグラフトモノマーを好適に低濃度にするには、毒性の点から職業衛生学的に有利であるばかりでなく経済的にも有利である。一般的には、例えば基礎となるポリマーに対して0.25質量%以下のような低濃度のグラフトモノマーを使用すると、グラフト化率は事実上定量的になると仮定することができる。本発明において特に好適なエチレン系の不飽和ジカルボン酸および無水物には、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物が含まれる。特に好ましい一形態では、(C)成分として、即ちグラフトモノマーとして、マレイン酸無水物(MSA)が使用される。

10

【0013】

本発明はさらに、(a)成分、(b)成分および(c)成分を含むグラフトコポリマー混合物であって、(c)成分のエチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物が(a)成分および(b)成分上にグラフト化されているグラフトコポリマー混合物を製造する方法であって、エチレン-アクリル酸コポリマーおよび/またはエチレン-アクリル酸-アクリラートターポリマーと、エチレン-オレフィンコポリマーと、エチレン系の不飽和ジカルボン酸および/またはジカルボン酸無水物と、を含むグラフトコポリマー混合物を1段階法により調製することを含む方法を提供する。本明細書に関する限り、“1段階法”という語は、(a)成分、(b)成分および(c)成分の混合とグラフト共重合とを単一工程において行うこと(ワンポット型反応)を意味する。

20

【0014】

本発明の製造方法に好適な押し出し器および押し出し法は、例えばUS3862265号公報、US3953655号公報およびUS4001172号公報に記載されている。本発明の製造方法に特に好適であるのは連続型混練装置であり、なかでも2軸スクリュウ押し出し機が好ましい。グラフトコポリマー混合物を製造するための本発明の方法は、210~300の温度範囲および1~500barの圧力範囲の下で行うのが好ましい。グラフトコポリマーはラジカル分解を経験する開始剤の非存在下に製造するのが好ましい。しかしながら、ポリマー混合物に対して0.01~0.1質量%のような少量の有機過酸化物をグラフト化反応の間に共存させることもできる。

30

【0015】

本発明では、不飽和カルボン酸および/またはその無水物のグラフト化を、ポリマーの(a)成分とポリマーの(b)成分とグラフト化されるべきモノマー(c)成分とを溶融し、溶融物を十分に混合し、高温下、好ましくは210~300、より好ましくは220~280、特に好ましくは240~280の温度下で反応させて本発明のグラフトコポリマー混合物を得る。反応器または押し出し器に各成分を添加する順番は問題にならない。

【0016】

グラフトモノマー成分の割合が極めて少ないにもかかわらず、本発明のグラフトコポリマー混合物は意外にも優れた接着強度と剥離強度とを示す。特に高い剥離強度は、エポキシ樹脂と被覆材としての中密度ポリエチレンまたは高密度ポリエチレンとの3層複合物において認められる。高い剥離強度はまた高温(80)でも認めることができ、従って高温での接着強度の顕著な減少が認められない。グラフトモノマー成分の割合が極めて少ないにもかかわらずさまざまな材料との3層複合物において高い接着強度が認められるのは、グラフトモノマーと(a)成分のアクリル酸含有ポリエチレンとの間の相乗効果のためと考えられる。

40

【0017】

その上本発明のグラフトコポリマー混合物は湿分吸収量が少なくかつ加工処理性が良好である点で顕著である。本発明のグラフトコポリマーの加工処理容易性は特にネックインの量が少ないことにより明白である。その上、剥離試験において本発明のグラフトコポリマ

50

—混合物は望ましい凝集（弾性）破壊パターンを示すが、この特性は特に管の被覆との関連で重要視される要求特性である。

【0018】

本発明はさらに、上述のグラフトコポリマー混合物を接着促進剤として、好ましくは金属管被覆用の接着促進剤として、特に好ましくは鋼管被覆用の接着促進剤として使用する方法を提供する。本発明はさらに、少なくとも1層の本発明のグラフトコポリマー混合物の層と、少なくとも1層の金属、プラスチック、特に極性プラスチック材料、ガラス、セラミックおよび他のポリマー材料から選択された材料の層と、を含む多層複合物を提供する。

【0019】

10

【実施例】

以下の実施例1～3により本発明の接着促進剤の利点をさらに説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0020】

実施例1

密度が 0.936 g/cm^3 でありメルトフローインデックスMFI(190/2.16)が 3.0 g/10分 であるエチレンと1-ヘキセンとのコポリマー70質量部を、アクリル酸含有量が4質量%でありn-ブチルアクリレート含有量が8質量%であるエチレン-アクリル酸-n-ブチルアクリレートターポリマー30質量部とともに、220でポリオレフィン混合物上にグラフト化されるマレイン酸無水物0.08質量%を添加して、Werner & Pleiderer社製の二軸スクリュウ押し器ZSK57内で溶融した。押し器内におけるグラフト成分の平均滞留時間は2分であり、ポリマー通過量は 150 rpm で 50 kg/h であった。

20

【0021】

比較例1

密度が 0.936 g/cm^3 でありメルトフローインデックスMFI(190/2.16)が 3.0 g/10分 であるエチレンと1-ヘキセンとのコポリマー70質量部を、n-ブチルアクリレート含有量が15質量%であるエチレン-n-ブチルアクリレートコポリマー30質量部とともに、220でポリオレフィン混合物上にグラフト化されるマレイン酸無水物0.5質量%を添加して、Werner & Pleiderer社製の二軸スクリュウ押し器ZSK57内で溶融した。

30

【0022】

比較例2

密度が 0.936 g/cm^3 でありメルトフローインデックスMFI(190/2.16)が 3.0 g/10分 である実施例1のエチレンと1-ヘキセンとのコポリマー100質量部を、220でポリオレフィン混合物上にグラフト化されるマレイン酸無水物0.08質量%を添加して溶融した。

【0023】

比較例3

アクリル酸含有量が4質量%でありn-ブチルアクリレート含有量が8質量%である実施例1のエチレン-アクリル酸-n-ブチルアクリレートターポリマー100質量部を、220でポリオレフィン混合物上にグラフト化されるマレイン酸無水物0.08質量%を添加して、Werner & Pleiderer社製の二軸スクリュウ押し器ZSK57内で溶融した。

40

【0024】

得られた生成物を2.7mm厚さの鉄/エポキシ樹脂/接着促進剤/ポリエチレン複合板にプレス加工し、DIN30670に従った試験によって剥離強度を測定した。

【0025】

表1は実施例1の接着促進剤を使用した3層複合物における異なる温度での剥離強度を示している。

50

【0026】

【表1】

表1

温度 [°C]	3層複合物*における剥離強度 [N/2 cm]
25	550
50	540
70	520
80	510

10

*) 鋼/ベースボックス/接着促進剤/Lupolen 3652 D sw 00413

【0027】

得られた剥離強度の結果より、本発明の接着促進剤の高い接着強度は温度が上昇しても維持されていることがわかる。60 を超える温度においてさえも、500 N / 2 cm 以上の値が得られている。

【0028】

20

以下の表2は、実施例1と比較例1～3の接着促進剤の特性を調査した際に得られた結果を示している。

【0029】

【表2】

表 2

接着促進剤	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
混合物のアクリル酸含有量 [質量%]	1.2	-	-	4
グラフト混合物のMSA含有量 [質量%]	0.08	0.5	0.08	0.08
30 d/80℃後の湿分吸収量 [質量%]	0.32	0.46	0.28	0.52
3層複合物*における23℃での剥離強度 [N/2cm]	550	450	170	260
3層複合物*における80℃での剥離強度 [N/2cm]	510	100	< 50	接着せず
23℃での凝集破壊	あり	あり	なし	- (接着せず)
加工処理性	良好	良好	不良	良好
ネックイン [%]	14	16	60	12

*) 鋼 / ベースボックス / 接着促進剤 / Lupolen 3652 D sw 00413

表中の剥離強度の値は 5 回の測定の平均値である。

10

20

30

【 0 0 3 0 】

表 2 より、本発明の接着促進剤（実施例 1）は、湿分吸収量が比較的少ない上に、先行技術の接着促進剤と比較して顕著に大きな剥離強度を有しており、特に 80℃において顕著に大きな剥離強度を有していることが明確にわかる。その上、剥離試験において望ましい凝集（弾性）破壊が認められ、優れた加工処理特性が認められている。

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Januar 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/02661 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C08F 255/02, (72) Erfinder; und
B36, C09J 151/06, B32B 27/00 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VOGT, Heinz
[DE/DE]; Franckstrasse 30, 67061 Ludwigshafen (DE);
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/07412 DRÖCHNER, Klaus [DE/DE]; Waldstrasse 1, 67373
Dudenhofen (DE).
- (32) Internationales Anmeldedatum: (81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, IN, JP,
28. Juni 2001 (28.06.2001) KR, PL, RU, US.
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: Veröffentlicht: mit internationalem Recherchenbericht
10.01.2000 (10.01.2000) DE Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von (US): BASF L. POLYMERFRONT GMBH [DE/DE]; Am
Nachholun 2, 77694 Kehl (DE).



(54) Title: GRAFT COPOLYMER MIXTURE WITH IMPROVED PROPERTIES AND THE USE THEREOF AS AN ADHESION PROMOTER

(54) Bezeichnung: PFROPFCOPOLYMERMISCHUNG MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN UND DEREN VERWEN-
DUNG ALS HAFTVERMITTLER

(57) Abstract: The invention relates to a graft copolymer mixture containing the following components: a) between 10 and 50 % by weight, in relation to the mixture, of an ethylene-acrylic acid copolymer and/or an ethylene-acrylic acid-acrylic ester terpolymer; b) between 50 and 90 % by weight, in relation to the mixture, of an ethylene- α -olefin copolymer; and c) ethylenically unsaturated dicarboxylic acids and/or dicarboxylic acid anhydrides, said ethylenically unsaturated dicarboxylic acids and/or dicarboxylic acid anhydrides in (c) being grafted onto (a) and (b).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Pfropfcopolymermischung umfassend die Komponenten, a) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymers und/oder eines Ethylen-Acrylsäure-Acrylkäureester-Terpolymeren; b) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, eines Ethylen- α -Olefin-Copolymers; und c) ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydride, wobei die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydride (c) auf (a) und (b) aufgepfropft sind.

WO 02/02661 A1

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

Pfropfcopolymermischung mit verbesserten Eigenschaften und deren Verwendung als Haftvermittler

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Pfropfcopolymermischung, ein Verfahren zur Herstellung einer Pfropfcopolymermischung sowie deren Verwendung als Haftvermittler, beispielsweise in einem 10 Mehrschichtverbund.

Es ist bekannt, dass mit Homopolymeren und unpolaren Copolymeren des Ethylens keine ausreichende Verbundhaftung, beispielsweise an 15 metallische Oberflächen oder auch an polare Kunststoffe, wie etwa Polyamide, EVOH, erzielt werden kann. Um eine ausreichende Verbundhaftung zu gewährleisten bzw. die Verbundhaftung zu verbessern, werden üblicherweise dünne Schichten eines Haftvermittlers zwischen die Substratoberfläche und das Polyethylen aufgebracht.

Auch andere unpolare Kunststoffe, wie etwa Polypropylen, Fluor- 20 oder Siliconpolymere lassen sich häufig nur schwer verkleben. Als gebräuchliche Haftvermittler auf Ethylenbasis sind im Stand der Technik polare Co- oder Terpolymere des Ethylens mit Vinylacetat, Acrylsäure oder Acrylester bekannt. Mit vorgenannten Substanzen lässt sich eine verbesserte Verbundhaftung zu polaren 25 Kunststoffen oder auch metallischen Oberflächen erzielen. Darüber hinaus eignen sich auch sogenannte Ionomere, also thermoplastische Copolymere des Ethylens mit Carboxygruppen-enthaltenden Monomeren, als Haftvermittler für den vorgenannten Zweck. Schließlich können auch mit Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden ge- 30 pfropfte Polyethylene als Haftvermittler fungieren.

Die Herstellung solcher gepfropften Polyethylene und auch deren Verwendung als Haftvermittler ist bekannt. In der US-Patentschrift 4 762 882 wird beispielsweise ein modifiziertes Olefin- 35 harz beschrieben, welches aus einem Copolymer aus Ethylen und einem α -Olefin besteht, auf welches eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder ein Derivat davon aufgepfropft wurde. Dieses Pfropfcopolymer eignet sich beispielsweise als Haftvermittler für EVOH und kann gegebenenfalls unter Zumischung eines weiteren 40 nicht modifizierten bzw. ungepfropften Polymers oder Copolymers als Klebstoff verwendet werden. Nachteilig ist jedoch, daß sich die in der US 4 762 882 beschriebenen Haftvermittler nur schwer verarbeiten lassen. Ein weiterer Nachteil der vorbeschriebenen Pfropfcopolymere liegt darin begründet, dass sich das polymere 45 Material in der Kälte spröde verhält und die Gefahr besteht, dass es bricht. Die Sprödigkeit des Materials bewirkt außerdem, dass

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

2

die Polymermischungen gemäß der US 4 762 882 nicht das gewünschte kohäsive (elastische) Bruchbild im Schältest aufweisen.

Auch in der EP 0 247 877 wird ein Pfropfcopolymer als Haftvermittler beschrieben. Als Aufpfropfungsmonomer wird Fumarsäure verwendet. Zur Aufpfropfung geeignete Polymere sind Copolymere des Ethylens mit Butylacrylat, Ethylacrylat, Methylacrylat oder Vinylacetat. Die auf diesen polaren Copolymeren basierenden Haftvermittler neigen allerdings bei der Aufbringung zu einem Kleben auf der Andruckwalze und sind daher nur schwer zu verarbeiten. Ein weiterer Nachteil der Haftvermittler bzw. Pfropfcopolymere gemäß der EP 0 247 877 besteht darin, dass nur in einem begrenzten Temperaturbereich (unterhalb 60°C) eine ausreichende Verbundhaftung zwischen Substrat und zu verklebendem Material gewährleistet ist.

Die vorherigen Ausführungen zeigen, dass die im Stand der Technik bekannten auf Propfcopolymeren basierenden Haftvermittler eine Reihe gravierender Nachteile aufweisen. Es besteht daher ein starkes Bedürfnis, eine als Haftvermittler geeignete Pfropfcopolymermischung zur Verfügung zu stellen, welche die vorgenannten Nachteile des Standes der Technik vermeidet.

Darüber hinaus wäre es wünschenswert, eine Pfropfcopolymermischung mit einem möglichst geringen Gehalt an Pfropfmonomer bereitzustellen, da diese, wie beispielsweise im Falle des Maleinsäureanhydrids, häufig toxisch sind und daher aus arbeitshygienischen Gründen eine quantitative Umsetzung bzw. Pfropfausbeute gewährleisten sollte. Weiterhin ist eine möglichst hohe Haftfestigkeit über einen möglichst weiten Temperaturbereich von -40°C bis +80°C, ein kohäsiver Klebebruch, d.h. eine Trennung des Haftvermittlers bzw. Klebers in sich (beim Schälversuch), eine leichte Verarbeitbarkeit mit geringem Einsprungsverhalten (Neck In), eine hohe Beständigkeit gegenüber der Bildung von Spannungsrisen sowie eine Vermeidung des Klebens auf der Andruckwalze bei der Verarbeitung wünschenswert. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen auf einer Pfropfcopolymermischung basierenden Haftvermittler zur Verfügung zu stellen, der die genannten vorteilhaften Eigenschaften aufweist und gleichzeitig die bekannten Nachteile vermeidet.

Weitere Aufgaben ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung.

Die erfindungsgemäß gestellte Aufgabe wird durch eine Pfropfcopolymermischung gelöst, die Komponenten

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

3

- a) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymers und/oder eines Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymers;
- 5 b) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, eines Ethylen- α -Olefin-Copolymers; und
- c) ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydride umfaßt;

10

wobei die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydride (c) auf (a) und (b) aufgepfropft sind.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Pfropfcopolymermischung sind in den Unteransprüchen definiert.

Erfindungsgemäß besonders geeignete Copolymere des Ethylens mit α -Olefinen sind Polyethylene mittlerer Dichte (PE-MD) oder Polyethylene niedriger Dichte (PE-LLD), welche unter Verwendung von 20 Ziegler-, Phillips- oder auch Metallocenkatalysatoren nach bekannten Verfahren herstellbar sind. In einer besonders geeigneten Ausführungsform werden als α -Olefine im Ethylen- α -Olefin-Copolymer 1-Buten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Die gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendeten Ethylen- α -Olefin-Copolymer 25 weisen eine Dichte von 0,920 g/cm³ bis 0,945 g/cm³, vorzugsweise von 0,930 g/cm³ bis 0,940 g/cm³ und besonders bevorzugt von etwa 0,935 g/cm³ und einen Schmelzfließindex MFI (190/2,16) von 0,1 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 0,2 bis 6 g/10 min und besonders bevorzugt von 0,2 bis 4 g/10 min auf. Die vorgenannten 30 Werte für die Dichte des erfindungsgemäßen Copolymers bestimmen sich nach ISO 1183, die Werte für den Schmelzindex MFI nach ISO 1133.

Vorzugsweise ist die Komponente a) ein Ethylen-Acrylsäure-Copolymer 35 mer oder ein Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymer oder aber eine Mischung der vorgenannten Copolymere bzw. Terpolymere. Diese acrylsäurehaltigen Polyethylene sind durch radikalische Polymerisation im Hochdruckprozeß herstellbar. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt an 40 Acrylsäure in der Pfropfcopolymermischung 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten a) und b). Erfindungsgemäß ist es weiterhin bevorzugt, dass der Gehalt an Acrylsäure im verwendeten Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und/oder Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymer 45 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 4 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, und/oder der Gehalt an Acrylsäureester im Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpoly-

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

4

mer 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 8 Gew.-%, bezogen auf das Terpolymer, ausmacht.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin besonders be-
5 vorzugt, dass der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten a) und b), ausmacht. Die erfindungsgemäß bevorzugten niedrigen Konzentrationen an Pfropf-
10 monomeren sind nicht nur aus arbeitshygienischen Gründen im Hinblick auf die Toxizität von Vorteil, sondern auch von wirtschaftlichem Nutzen. Im allgemeinen ist bei der Verwendung von geringen Konzentrationen an Pfropfmonomeren, beispielsweise von < 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Basispolymer, davon auszugehen,
15 dass die Pfropfausbeute nahezu quantitativ ist. Im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders geeignete ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. Anhydride umfassen Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäureanhydrid. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente c),
20 also als Pfropfmonomer, Maleinsäureanhydrid (MSA) verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Pfropfcopolymermischung, umfassend die Komponenten a), b) und c), wobei die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydride c) auf a) und
25 b) aufgepfropft sind, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die Herstellung der Pfropfcopolymermischung aus dem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und/oder Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymer, dem Ethylen- α -Olefin-Copolymer und den ethylenisch
30 ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden in einem Schritt erfolgt. Der Ausdruck "in einem Schritt" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Vermischung der Komponenten a), b) und c) sowie die Pfropfcopolymerisation in einem einzigen Verfahrensschritt ("Bintopfreaktion") geschieht.

35 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Extruder und Extrusionstechniken sind beispielsweise in US 3 862 265, US 3 953 655 sowie US 4 001 172 beschrieben. Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind kontinuierliche Knetter und insbesondere bevorzugt sind sogenannte Zweiwellenknetter. Vorzugsweise
40 wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Pfropfcopolymermischung in einem Temperaturbereich von 210°C bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 500 bar durchgeführt. Die Herstellung des Pfropfcopolymers geschieht vorzugsweise in Abwesenheit eines radikalisch zerfallenen Initiators. Es können jedoch auch geringe
45 Mengen, beispielsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Poly-

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

5

ermischung eines organischen Peroxids bei der Pffropfreaktion anwesend sein.

Die Pffropfung der ungesättigten Carbonsäuren und/oder deren Anhydride kann gemäß der vorliegenden Erfindung in der Weise erfolgen, dass die polymere Komponente a) und die polymere Komponente b) sowie das zu pffropfende Monomer c) aufgeschmolzen und innig vermischt werden und dann bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 210 bis 300°C, insbesondere bevorzugt bei 220 bis 280°C und ganz besonders bevorzugt bei 240 bis 280°C zu der erfindungsgemäßen Pffropfcopolymermischung umgesetzt werden. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten in den Reaktor bzw. Extruder ist unkritisch.

15 Die Pffropfcopolymermischungen gemäß der vorliegenden Erfindung weisen trotz des sehr geringen Anteils an Pffropfmonomeren überraschenderweise exzellente Haft- bzw. Schälfestigkeiten auf. Besonders hohe Schälfestigkeiten sind im 3-Schicht-Verbund mit Epoxidharz und Polyethylen mittlerer Dichte oder auch Polyethylen hoher Dichte als Mantelmaterialien zu beobachten. Die hohe Schälfestigkeit ist auch bei hohen Temperaturen (80°C) feststellbar, d.h. es ist kein signifikanter Abfall der Haftfestigkeit bei hohen Temperaturen zu beobachten. Die trotz des äußerst geringen Anteils an Pffropfmonomeren beobachteten ausgezeichneten Haftfestigkeiten im 25 3-Schicht-Verbund mit zahlreichen Materialien führen die Erfinder auf einen möglichen synergistischen Effekt zwischen dem Pffropfmonomer und der Acrylsäure-enthaltenden Polyethylenkomponente a) zurück.

30 Weiterhin zeichnen sich die Pffropfcopolymermischungen gemäß der vorliegenden Erfindung durch eine geringe Feuchtigkeitsaufnahme und ein ausgezeichnetes Verarbeitungsverhalten aus. Die leichte Verarbeitbarkeit der erfindungsgemäßen Pffropfcopolymere besteht u.a. in einem geringen Einsprunghalten (Neck In). Die erfindungsgemäßen Pffropfcopolymermischungen weisen im Schältest zudem das gewünschte kohäsive (elastische) Bruchbild auf, was insbesondere bei der Beschichtung von Rohren eine besonders wichtige Eigenschaft bzw. Voraussetzung darstellt.

40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Pffropfcopolymermischung als Haftvermittler, vorzugsweise als Haftvermittler für Metallrohrbeschichtungen und insbesondere bevorzugt als Haftvermittler für Stahlrohrbeschichtungen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Mehrschicht-45 verbund, welcher dadurch gekennzeichnet ist, dass der Verbund wenigstens eine Schicht der erfindungsgemäßen Pffropfcopolymermischung umfasst sowie eine oder mehrere Schichten, ausgewählt aus

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

6

Metall, Kunststoff, insbesondere polare Kunststoffmaterialien, Glas, Keramik und weiteren Polymermaterialien.

Anhand der nachfolgenden Beispiele 1-3 werden weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Haftvermittler deutlich. Es sei darauf hingewiesen, dass die nachfolgenden Beispiele der Veranschaulichung der Erfindung dienen und nicht als Einschränkung zu verstehen sind.

10 Beispiel 1

70 Gew.-Teile eines Copolymeren des Ethylens mit Hexen-1 mit einer Dichte von 0,936 g/cm³ und einem Schmelzindex MFI (190/2.16) von 3,0 g/10 min wurden zusammen mit 30 Gew.-Teilen eines Ethylen-acrylsäure-n-butylacrylat-Terpolymeren mit einem Acrylsäure-Gehalt von 4 Gew.-% und einem n-Butylacrylat-Gehalt von 8 Gew.-% in einem Zweiwellenknetzer, ZSK 57 von Werner und Pfleiderer, unter der Zugabe von 0,08 Gew.-% Maleinsäureanhydrid aufgeschmolzen, das bei 220°C auf die Polyolefinmischung aufgepfropft wurde. Die mittlere Verweilzeit der Pfropfkomponenten im Extruder betrug 2 min, der Polymerdurchsatz 50 kg/h bei 150 Upm.

Vergleichsbeispiel 1

25 70 Gew.-Teile eines Copolymeren des Ethylens mit Hexen-1 mit einer Dichte von 0,936 g/cm³ und einem Schmelzindex MFI (190/2.16) von 3,0 g/10 min wurden zusammen mit 30 Gew.-Teilen eines Ethylen-n-butylacrylat-Copolymeren mit einem n-Butylacrylat-Gehalt von 15 Gew.-% in einem Zweiwellenknetzer, ZSK 57 von Werner und Pfleiderer, unter der Zugabe von 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid aufgeschmolzen, das bei 220°C auf die Polyolefinmischung aufgepfropft wurde.

Vergleichsbeispiel 2

35 100 Gew.-Teile von dem Copolymeren des Ethylens mit Hexen-1 mit einer Dichte von 0,936 g/cm³ und einem Schmelzindex MFI (190/2.16) von 3,0 g/10 min aus Beispiel 1 wurden unter der Zugabe von 0,08 Gew.-% Maleinsäureanhydrid aufgeschmolzen, das bei 220°C auf die Polyolefinmischung aufgepfropft wurde.

Vergleichsbeispiel 3

45 100 Gew.-Teile von dem Ethylen-acrylsäure-n-butylacrylat-Terpolymeren mit einem Acrylsäure-Gehalt von 4 Gew.-% und einem n-Butylacrylat-Gehalt von 8 Gew.-% aus dem Beispiel 1 wurden in einem Zweiwellenknetzer, ZSK 57 von Werner und Pfleiderer, unter der Zu-

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

7

gabe von 0,08 Gew.-% Maleinsäureanhydrid aufgeschmolzen, das bei 220°C auf die Polyolefinmischung aufgepfropft wurde.

Von den erhaltenen Produkten wurden 2,7 mm starke Eisen/Epoxyd-
5 harz/Haftvermittler/Polyethylen-Verbundplatten gepresst und die Schäl-
festigkeiten nach einem Test in Anlehnung an DIN 30 670 be-
stimmt.

In der nachfolgenden Tabelle 1 wird die Schäl-
10 3-Schicht-Verbund bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung
des Haftvermittlers gemäß Beispiel 1 wiedergegeben.

TABELLE 1

15

Temperatur in °C	Schäl- festigkeit im 3-Schicht- Verbund *) in N/2 cm
25	550
50	540
70	520
80	510

20

*) Stahl/Basebox/Haftvermittler/Lupolen 3652 D sw 00413

25

Die erhaltenen Schäl-
festigkeiten zeigen, daß die hohe Haftfestig-
keit des erfindungsgemäßen Haftvermittlers auch bei steigenden
Temperaturen gegeben ist. Auch bei Temperaturen über 60°C wurden
Werte von über 500 N/2 cm erhalten.

30

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die bei der Untersuchung der
Haftvermittlereigenschaften des erfindungsgemäßen Beispiels 1 so-
wie der Vergleichsbeispiele 1-3 erhaltenen Ergebnisse.

35

40

45

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

8

TABELLE 2

	Haftvermittler	Beispiel 1	Ver-gleichs-beispiel 1	Ver-gleichs-beispiel 2	Ver-gleichs-beispiel 3
5	Acrylsäure-Gehalt der Mischung [Gew.-%]	1,2	-	-	4
10	MSA-Gehalt der gepfropften Mischung [Gew.-%]	0,08	0,5	0,08	0,08
	Feuchtigkeitsaufnahme nach 30 d/80°C [Gew.-%]	0,32	0,46	0,28	0,52
15	Schälfestigkeit bei 23°C im 3-Schicht-Verbund *) [N/2 cm]	550	450	170	260
	Schälfestigkeit bei 80°C im 3-Schicht-Verbund *) [N/2 cm]	510	100	< 50	Keine Haftung
20	Kohäsiver Kleberbruch bei 23°C	Ja	Ja	Nein	- (K. Haftung)
	Verarbeitungsverhalten	Gut	Gut	Ungenügend	Gut
	Neck In [%]	14	16	60	12

25

*) Stahl/Basepox/Haftvermittler/Lupolen 3652 D sw 00413;

die angegebenen Schälfestigkeiten sind Mittelwerte aus 5 Messungen

30

Tabelle 2 ist zweifelsfrei zu entnehmen, daß der erfindungsgemäße Haftvermittler (Beispiel 1) nicht nur eine relativ geringe Feuchtigkeitsaufnahme aufweist, sondern eine, insbesondere bei 80 °C, deutlich höhere Schälfestigkeit gegenüber den Haftvermittlern des Standes der Technik aufweist. Zudem beobachtet man im Schältest den gewünschten kohäsiven (elastische) Kleberbruch und ein hervorragendes Verarbeitungsverhalten.

40

45

WO 02/02661

PCT/EP01/07412

9

Patentansprüche

1. Propfcopolymermischung umfassend die Komponenten
5
a) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymers und/oder eines Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymers;
10 b) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Mischung, eines Ethylen- α -Olefin-Copolymers; und
c) ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydride;
15 wobei die ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydride (c) auf (a) und (b) aufgepfropft sind.
2. Propfcopolymermischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Acrylsäure 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (a) und (b), ausmacht.
20
3. Propfcopolymermischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,15 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (a) und (b), ausmacht.
25
30
4. Propfcopolymermischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure Maleinsäureanhydrid verwendet wird.
- 35 5. Propfcopolymermischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Ethylen- α -Olefin-Copolymer eine Dichte von 0,920 g/cm³ bis 0,945 g/cm³, vorzugsweise von 0,930 g/cm³ bis 0,940 g/cm³ und besonders bevorzugt von etwa 0,935 g/cm³ und einen Schmelzfließindex (190/2,16) von 0,1 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 0,2 bis 6 g/10 min und besonders bevorzugt von etwa 0,2 bis 4 g/10 min aufweist.
40
45

WO 02/02661

10

PCT/EP01/07412

6. Propfcopolymermischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Acrylsäure im verwendeten Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und/oder Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymer 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 4 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, und/oder der Gehalt an Acrylsäureester im Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymer 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt etwa 8 Gew.-%, bezogen auf das Terpolymer, ausmacht.
7. Propfcopolymermischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß das α -Olefin im Ethylen- α -Olefin-Copolymer 1-Buten, 1-Hexen und/oder 1-Octen ist.
8. Verfahren zur Herstellung einer Propfcopolymermischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Propfcopolymermischung aus dem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und/oder Ethylen-Acrylsäure-Acrylsäureester-Terpolymer, dem Ethylen- α -Olefin-Copolymer und den ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und/oder Dicarbonsäureanhydriden in einem Schritt erfolgt.
9. Verwendung der Propfcopolymermischung gemäß einem Ansprüche 1 bis 7 als Haftvermittler, vorzugsweise als Haftvermittler für Metallrohrbeschichtungen, insbesondere bevorzugt als Haftvermittler für Stahlrohrbeschichtungen.
10. Mehrschichtverbund, dadurch gekennzeichnet, daß der Mehrschichtverbund wenigstens eine Schicht der Propfcopolymermischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 und eine oder mehrere Schichten, ausgewählt aus Metall, Kunststoff, Glas, Keramik und Polymermaterialien, umfaßt.

35

40

45

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/07412
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F 255/02 C08F 8/46 C09J 151/06 B32B 27/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F B32B C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ¹	Citation of document, with indications, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90 01504 A (DOW CHEMICAL CO) 22 February 1990 (1990-02-22) page 6, line 29 -page 17, line 17; claims 1,4 ---	1
A	US 4 698 395 A (HAYAMA KAZUhide ET AL) 6 October 1987 (1987-10-06) column 2, line 46 -column 3, line 34 ---	1
A	US 4 762 882 A (OKANO SHIGEAKI ET AL) 9 August 1988 (1988-08-09) cited in the application claims 1,4 -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
² Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. *E* earlier document, but published on or after the international filing date. *L* document which may throw doubts on priority claimed or which is cited to establish the publication date of another claim or other aspect of the invention. *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means. *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. **1* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. **2* document of particular relevance; the claimed invention cannot be distinguished therefrom or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. **3* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. **4* document member of the same patent family.		
Date of the actual completion of the international search 23 August 2001		Date of mailing of the international search report 06/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentkanal 2 NL - 2200 PH Rijswijk Tel (+31-70) 340-5200, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer Meulemans, R

Form PCT/ISA/210 (revised June) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/EP 01/07412	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
WO 9001504 A	22-02-1990	AU 642848 B	04-11-1993		
		DE 3855900 D	12-06-1997		
		DE 3855900 T	11-09-1997		
		EP 0428510 A	29-05-1991		
		JP 2666080 B	22-10-1997		
		JP 4505165 T	10-09-1992		
		KR 182607 B	15-05-1999		
		US 4950541 A	21-08-1990		
		US 4762890 A	09-08-1988		
		US 4698395 A	06-10-1987	JP 61265411 A	26-11-1986
EP 0202921 A	26-11-1986				
US 4762882 A	09-08-1988	JP 2114525 C	06-12-1996		
		JP 6021132 B	23-03-1994		
		JP 62010107 A	19-01-1987		

*Note: PCTAR5000 (patent family search) (July 1997)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Intern PCT/EP 01/07412
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F255/02 C08F8/46 C09J151/06 B32B27/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Gebiet (Klassifikationszeichen und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F B32B C09J		
Fächerspezifisch aber nicht zum Mindestumfang gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die rechnerisierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche kreuztrefte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Beschreibung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 90 01504 A (DOW CHEMICAL CO) 22. Februar 1990 (1990-02-22) Seite 6, Zeile 29 -Seite 17, Zeile 17; Ansprüche 1,4	1
A	US 4 698 395 A (HAYAMA KAZUHIDE ET AL) 6. Oktober 1987 (1987-10-06) Spalte 2, Zeile 46 -Spalte 3, Zeile 34	1
A	US 4 762 882 A (OKANO SHIGEAKI ET AL) 9. August 1988 (1988-08-09) in der Anmeldung erwähnt. Ansprüche 1,4	1
<input type="checkbox"/> Weiße Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu anhängen <input checked="" type="checkbox"/> Keine Anhang Patentämter		
* Besondere Kategorien von angehängten Veröffentlichungen : *1* Veröffentlichung, die dem allgemeinen Stand der Technik bekannt, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *2* Bekanntes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *3* Veröffentlichung, die gedruckt, ohne Prioritätsanspruch zuzulassen, erschienen zu lassen, oder durch die die Veröffentlichungsdatum einer anderen im Herkunftsland derselben Veröffentlichung liegt worden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegeben) *4* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Mitteilung, eine öffentliche Ausstellung oder andere Mitteilung bezieht *5* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem bevorzugten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *6* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und die die Anmeldung nicht korrigiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *7* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die besondere Erfindung kann nicht als auf erfindersche Tätigkeit hinreichend betrachtet werden, nach der Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *8* Veröffentlichung, die Mitglied gewissem Patentämter ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 23. August 2001		Abgeschlossen am des internationalen Recherchenberichts 06/09/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.B. 6018 Patentes 2 NL 6000 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, 1x, 31 151 epo.nl Fax: (+31-70) 340-2018		Bevollmächtigter Beauftragter Heulemans, R

Formular PCT/Arbeitsblätter (Seite 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internat. Anmeldeverfahren PCT/EP 01/07412			
In Rechts überblick angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung				
WO 9001504 A	22-02-1990	AU 642848 B	04-11-1993				
		DE 3855900 D	12-06-1997				
		DE 3855900 T	11-09-1997				
		EP 0428510 A	29-05-1991				
		JP 2666080 B	22-10-1997				
		JP 4505165 T	10-09-1992				
		KR 182607 B	15-05-1999				
		US 4950541 A	21-08-1990				
		US 4762890 A	09-08-1988				
		<hr/>					
		US 4698395 A	06-10-1987	JP 61266411 A	26-11-1986		
EP 0202921 A	26-11-1986						
<hr/>							
US 4762882 A	09-08-1988	JP 2114525 C	06-12-1996				
		JP 6021132 B	23-03-1994				
		JP 62010107 A	19-01-1987				

Formular PCT/ISA010 (Anhang Patentfamilie) (01.1987)

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AB01B AB03 AD00B AG00B AK01B AK04 AK24A AK25 AK25A AK53
AK62 AK62A AK70A AL04A AL05A BA01 BA02 BA03 BA04 BA05
BA06 BA07 BA13 EH17 EJ17 JA06A JA13A JK06 JL01 JL11
YY00A
4J002 BB211 BB212 GJ00
4J100 AA02P AA04Q AA16Q AA19Q AJ02Q AL03R BA16H CA04 CA05 CA31
HA57 HC29 HC30 HE17 JA03