

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50224/2023
(22) Anmeldetag: 28.03.2023
(43) Veröffentlicht am: 15.05.2024

(51) Int. Cl.: **B29C 48/00** (2019.01)
B29C 48/18 (2019.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B29C 49/04 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 2022402251 A1
DE 69621155 T2
WO 2022029228 A1
WO 2013163036 A1
US 2014113142 A1

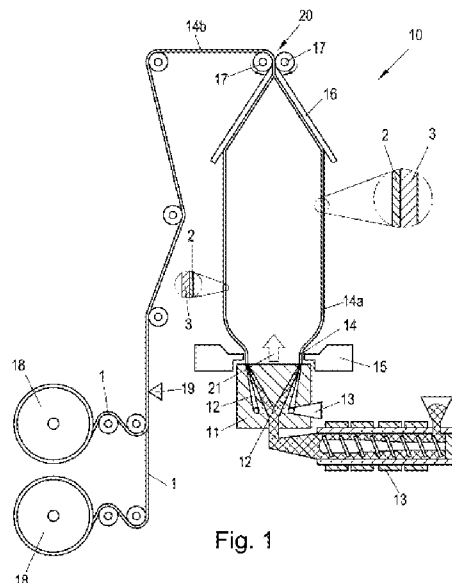
(71) Patentanmelder:
Constantia Pirk GmbH & Co. KG
92712 Pirk (DE)

(72) Erfinder:
Grefenstein Achim Dr.
67122 Altrip (DE)
Lamtigui Thami
80992 München (DE)
Schraml Ulrike
92706 Luhe-Wildenau (DE)

(74) Vertreter:
Patentanwälte Pinter & Weiss OG
1040 Wien (AT)

(54) **Abrasionsbeständige Blasfolie mit EVOH-Aussenschicht und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Um ein abriebbeständiges Kunststofflaminat (1) mit einer außenliegenden EVOH-Schicht (2) im Blasfolienverfahren herzustellen, ist vorgesehen, dass der coextrudierte Kunststoffschlauch (14) zum Erzeugen der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht (2) vor dem Eintritt in den Rollenspalt (20) zwischen den Abziehrollen (17) und vor dem Zusammendrücken zwischen den Abziehrollen (17) auf unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH in der EVOH-Schicht (2), vorzugsweise auf zumindest 5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur, abgekühlt wird.



Zusammenfassung

Um ein abriebbeständiges Kunststofflaminat (1) mit einer außenliegenden EVOH-Schicht (2) im Blasfolienverfahren herzustellen, ist vorgesehen, dass der coextrudierte Kunststoffschlauch (14) zum Erzeugen der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht (2) vor dem Eintritt in den Rollenspalt (20) zwischen den Abziehrollen (17) und vor dem Zusammendrücken zwischen den Abziehrollen (17) auf unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH in der EVOH-Schicht (2), vorzugsweise auf zumindest 5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur, abgekühlt wird.

Fig. 1

Abriebbeständige Blasfolie mit EVOH-Außenschicht und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die gegenständliche Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kunststofflaminats mit einer außenliegenden, abriebbeständigen EVOH-Schicht und einer daran anliegenden Kunststofflage, wobei die EVOH-Schicht und die Kunststofflage gemeinsam in einem Blasfolienverfahren coextrudiert werden, wobei die EVOH-Schicht und die Kunststofflage in einer Coextrusionsdüse konzentrisch zu einem Kunststoffschlauch coextrudiert werden, sodass die EVOH-Schicht im Kunststoffschlauch innenliegend liegt, wobei der coextrudierte Kunststoffschlauch nach dem Austritt aus der Coextrusionsdüse in Extrusionsrichtung abgezogen und mit einem Druckgas zu einer Kunststoffblase aufgeblasen wird, wobei die Kunststoffblase gekühlt und zusammengelegt wird, sodass in der zusammengelegten Kunststoffblase EVOH-Schichten aneinander liegen, wobei die zusammengelegte Kunststoffblase durch einen Rollenspalt zwischen Abziehrollen durchgeführt wird und dabei unter Druck zusammengedrückt wird, und wobei die zusammengedrückte Kunststoffblase in Extrusionsrichtung nach den Abziehrollen zur Ausbildung des Kunststofflaminats aufgeschnitten und an den aneinander liegenden EVOH-Schichten getrennt wird, sodass die EVOH-Schicht im Kunststofflaminat eine Außenschicht ausbildet. Die Erfindung betrifft auch ein mit diesem Verfahren hergestelltes Kunststofflaminat.

Ein Kunststofflaminat besteht aus mehreren, aneinander liegenden Kunststoffschichten. Kunststofflamine werden häufig als Verpackungslaminat für die Herstellung von Verpackungen verwendet. Die Kunststoffschichten im Kunststofflaminat können unterschiedliche Funktionen aufweisen. Eine Verbindungsschicht dient beispielsweise hauptsächlich der Erzeugung einer ausreichenden Verbundhaftung zwischen zwei Kunststoffschichten, zwischen denen die Verbindungsschicht angeordnet ist und an denen die Verbindungsschicht anliegt. Eine Siegelschicht ist eine außenliegende Schicht im Kunststofflaminat und dient beispielsweise zur Herstellung einer Verpackung mit dem Kunststofflaminat indem das Kunststofflaminat an der Siegelschicht gegen sich selbst oder gegen einen anderen Verpackungsteil gesiegelt wird. Eine Substratschicht ist in der Regel eine innenliegende Schicht im Kunststofflaminat und gibt dem Kunststofflaminat wesentliche mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit, Zähigkeit, Bruchdehnung usw. Eine Barrierschicht wird oftmals in einem Verpackungslaminat eingesetzt und dient der Herstellung einer hinreichenden Barrierewirkung gegen Wasserdampf, Sauerstoff oder Aroma. Daneben kann es im Kunststofflaminat natürlich noch andere Kunststoffschichten geben. Der Aufbau eines Kunststofflaminats hängt natürlich von dessen jeweiligen Anwendung, beispielsweise als Verpackungslaminat, und Funktion ab.

Aus der WO 2019/243456 A1 geht als Kunststofflaminat ein Verpackungslaminat mit solchen Schichten hervor, wobei in diesem Verpackungslaminat auch eine außenliegende Schicht aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) als Wärmestabilitätsschicht zur Verbesserung der Siegeleigenschaften vorgesehen ist. Mit der Wärmestabilitätsschicht kann insbesondere die Siegeltemperatur erhöht werden. Die anderen Schichten des Verpackungslaminates bestehen aus Gründen der Recyclbarkeit vorrangig aus einem Polyethylen oder einem Polyethylen-Copolymer Material. Die außenliegende EVOH-Schicht, die kein Polyethylen oder Polyethylen-Copolymer Material ist, ist ebenfalls aus Gründen der Recyclbarkeit sehr dünn ausgeführt mit maximal 10% der Gesamtdicke des Verpackungslaminats, aber absolut maximal 10µm. Damit beeinträchtigt die dünne EVOH-Schicht das PE-Recycling nicht.

Ein coextrudiertes Verpackungslaminat mit einer außenliegenden EVOH-Schicht und weiteren Kunststoffschichten ist auch aus der WO 98/49005 A1 bekannt. Auch EP 764 519 A1 und die WO 2018 /182712 A1 beschreiben ein coextrudiertes Verpackungslaminat mit einer außenliegenden EVOH-Schicht, das jeweils im Blasfolienverfahren hergestellt wird.

Kunststofflamine werden oftmals in einem Coextrusionsverfahren hergestellt, beispielsweise im Blasfolienverfahren (Blown Film Extrusion) oder Flachfolienverfahren (Cast Film Extrusion). Das coextrudierte Kunststofflaminat wird in der Regel auf Rollen in großer Länge aufgewickelt und wird später auf Verarbeitungsmaschinen weiterverarbeitet, beispielsweise zu Verpackungen. In einer Verarbeitungsmaschine wird das Kunststofflaminat durch die Verarbeitungsmaschine durchgeführt (sehr oft in hohen Geschwindigkeiten von bis zu 600 m/min zum Beispiel, wenn das Kunststofflaminat im Tief- oder Flexodruckverfahren bedruckt wird. In der Verarbeitungsmaschine durchläuft das Kunststofflaminat üblicherweise verschiedene Verarbeitungsschritte. Dabei wird das Kunststofflaminat in der Verarbeitungsmaschine auch umgelenkt, beispielsweise an Rollen, oder an anderen Teilen der Verarbeitungsmaschine unter Kontakt vorbeigeführt.

Obwohl im Blasfolienverfahren durch Coextrusion hergestellte Kunststofflamine mit einer außenliegenden EVOH-Schicht aus dem Stand der Technik bekannt sind, haben sich solche Kunststofflamine noch nicht am Markt durchgesetzt. Das mag an einem Problem liegen, dass im Zusammenhang mit der Herstellung im Blasfolienverfahren steht.

Es wurde festgestellt, dass es bei einem im Blasfolienverfahren coextrudierten Kunststofflaminat mit einer außen liegenden EVOH-Schicht bei Weiterverarbeitung in einer Verarbeitungsmaschine zur Bildung eines Abriebes von EVOH kommt, obwohl das Kunststofflaminat die Blasfolienanlage ohne erkennbare Mängel verlässt. Dieser Abrieb äußert sich in Form von feinen Fasern (mit typischen Dicken im Bereich von 10 bis 30 µm und Längen von einigen Millimetern bis Zentimetern) oder in Form von Pulver, die sich an der außen liegenden

EVOH-Schicht anheften oder sich an Teilen der Verarbeitungsmaschine anheften und sich dort ansammeln. Ein solcher EVOH-Abrieb beeinträchtigt beispielsweise eine aus dem Kunststofflaminat hergestellte Verpackung optisch und ist nicht akzeptabel. Bei Verwendung eines solchen Kunststofflaminats als Verpackungslaminat zur Herstellung einer Verpackung, besteht durch den EVOH-Abrieb darüber hinaus auch die Gefahr der Kontaminierung des Füllgutes, beispielsweise während des Verpackungsvorganges oder beim Öffnen der Verpackung. Eine derartige Kontaminierung ist auf jeden Fall unerwünscht, vor allem im Bereich der Verpackung von Lebensmitteln. Ansammlungen von EVOH-Abrieb in der Verarbeitungsmaschine können zu einer Beeinträchtigung der Funktion der Verarbeitungsmaschine führen und können aufwendige Wartungsarbeiten, beispielsweise die Reinigung oder einen Austausch von Teilen einer Verarbeitungsmaschine, nach sich ziehen. All das ist bei der Verarbeitung eines Kunststofflaminats in höchsten Maßen unerwünscht und zu vermeiden.

Bei einem im Flachfolienverfahren coextrudierten Kunststofflaminat mit außenliegender EVOH-Schicht wurde ein solcher EVOH-Abrieb nicht festgestellt.

Es ist daher eine Aufgabe der gegenständlichen Erfindung ein im Blasfolienverfahren coextrudiertes Kunststofflaminat mit einer außen liegenden EVOH-Schicht und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Kunststofflaminats anzugeben, mit denen die Bildung von EVOH-Abrieb bei der Weiterverarbeitung des Kunststofflaminats sicher verhindert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der coextrudierte Kunststoffschlauch zum Erzeugen der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht vor dem Eintritt in den Rollenspalt zwischen den Abziehrollen und vor dem Zusammendrücken zwischen den Abziehrollen auf unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH in der EVOH-Schicht, vorzugsweise auf zumindest 5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur, abgekühlt wird. Die Glasübergangstemperatur ist ein bekannter Materialparameter, der für das verwendete EVOH-Material in der außenliegenden EVOH-Schicht als bekannt vorausgesetzt werden kann, beispielsweise aus einem Datenblatt zum EVOH-Material.

Es wurde durch Versuche der Erfinder erkannt, dass es beim Zusammendrücken im Rollenspalt zwischen den Abziehrollen der im zusammengelegten Kunststoffschlauch aneinander liegenden EVOH-Schichten bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur zu einem erhöhten Haften der EVOH-Schichten aneinander kommt, was beim nachfolgenden Trennen an den EVOH-Schichten zur Ausbildung des Kunststofflaminats zu mechanischen Schwachstellen an der Oberfläche der EVOH-Schicht führen würde. Diese mechanischen Schwachstellen an der Oberfläche sind am Kunststofflaminat mit freiem Auge nicht erkennbar, bewirken aber eine Herabsetzung der Abriebbeständigkeit des EVOH und als Folge einen erhöhten Abrieb des EVOH bei einer nachfolgenden Weiterverarbeitung, beispielsweise

in einer Verarbeitungsmaschine, und führen damit zur Ausbildung des unerwünschten EVOH-Abriebs. Indem im Blasfolienverfahren zur Herstellung des Kunststofflaminats erfindungsgemäß sichergestellt wird, dass der zusammengelegte Kunststoffschlauch unmittelbar vor den Abziehrollen, also bevor der flachgelegte Kunststoffschlauch in den Rollenspalt zwischen den Abziehrollen eintritt, auf unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH, vorzugsweise auf zumindest 5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur, abgekühlt ist, kann die Ausbildung solcher mechanischen Schwachstellen und in weiterer Folge die Bildung von EVOH-Abrieb bei einer Weiterverarbeitung des Kunststofflaminats sicher verhindert werden.

Wenn in der Kunststofflage vorrangig Polyethylen verwendet wird, mit einem Polyethylen-Anteil in der Kunststofflage von mindestens 60 Vol%, vorzugsweise zumindest 70 Vol% und ganz besonders vorzugsweise zumindest 80 Vol%, oder in der Kunststofflage vorrangig Polypropylen verwendet wird, mit einem Polypropylen-Anteil in der Kunststofflage von mindestens 60 Vol%, vorzugsweise zumindest 70 Vol% und ganz besonders vorzugsweise zumindest 80 Vol%, dann kann ein recyclingfreundliches Kunststofflaminat hergestellt werden, das in herkömmlichen, insbesondere mechanischen, Recyclingverfahren recycelt werden kann. Hierfür ist es auch vorteilhaft, wenn der Polyethylen-Anteil in der Siegelschicht zumindest 80 Vol% beträgt, wenn in der Kunststofflage vorrangig Polyethylen verwendet wird oder der Polypropylen-Anteil in der Siegelschicht zumindest 80 Vol% beträgt, wenn in der Kunststofflage vorrangig Polypropylen verwendet wird.

Ebenso ist es für die Recycelbarkeit des Kunststofflaminats vorteilhaft, wenn die EVOH-Schicht eine Dicke von maximal 10%, vorzugsweise maximal 5%, der Gesamtdicke des Kunststofflaminats aber maximal 10 µm beträgt.

Die gegenständliche Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren 1 bis 6 näher erläutert, die beispielhaft, schematisch und nicht einschränkend vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung zeigen. Dabei zeigt

- Fig.1 das bekannte Grundprinzip einer Blasfolienanlage,
- Fig.2 den Aufbau eines erfindungsgemäßen Kunststofflaminats,
- Fig.3 und 4 Ausführungsbeispiele eines Aufbaus eines erfindungsgemäßen Kunststofflaminats,
- Fig.5 eine Prüfeinrichtung zur Durchführung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht und
- Fig.6 eine EVOH-Schicht mit EVOH-Abrieb in Form von Fasern.

Fig.1 zeigt das hinlänglich bekannte Grundprinzip einer Blasfolienanlage zur Coextrusion eines Kunststofflaminats 1 im Blasfolienverfahren. Das Kunststofflaminat 1 besteht

erfindungsgemäß aus einer außenliegenden EVOH-Schicht 2 und einer Kunststofflage 3, wie beispielsweise in Fig.2 dargestellt ist. Durch die Coextrusion liegt die EVOH-Schicht 2 unmittelbar an der Kunststofflage 3 an, d.h. es kommt zum Kontakt der der Kunststofflage 3 zugewandten Oberfläche der EVOH-Schicht 2 mit der der EVOH-Schicht 2 zugewandten Oberfläche der Kunststofflage 3.

Eine bekannte Blasfolienanlage 10 umfasst eine Coextrusionsdüse 11 mit mehreren Schmelzekanälen 12. Jeder Schmelzekanal 12 ist mit einem Extruder 13 (wobei aus Gründen der Einfachheit nur einer dargestellt ist) verbunden, in dem Kunststoffmaterial geschmolzen wird und mit dem das geschmolzene Kunststoffmaterial in den zugehörigen Schmelzekanal 12 gefördert wird. Im Ausführungsbeispiel der Fig.2 sind zwei Schmelzekanäle 12 vorgesehen, womit ein zweilagiges Kunststofflaminat 1, mit einer EVOH-Schicht 2 und einer Kunststofflage 3, coextrudiert werden kann. Es ist jedoch bekannt, dass in einer Blasfolienanlage auch Kunststofflaminat 1 mit mehr als zwei Lagen, beispielsweise drei Lage, vier Lagen, fünf Lagen oder sogar mehr Lagen, coextrudiert werden können. Bei solchen Kunststofflaminaten 1 sind natürlich entsprechend mehr Schmelzekanäle 12 und Extruder 13 vorgesehen. Die einzelnen Lagen eines Kunststofflaminats 1 können auch verschiedene Kunststoffmaterialien beinhalten, wobei aber eine äußere Lage eine EVOH-Schicht 2 ausbildet.

Beim Coextrudieren werden die Kunststoffschnmelzen in der Coextrusionsdüse 11 in der gewünschten Reihenfolge übereinandergelegt, sodass die coextrudierten Kunststoffschnmelzen die Coextrusionsdüse 11 in Form eines Kunststoffschlauches 14 mit konzentrisch angeordneten Kunststoffschnichten verlässt. Die Dicken der einzelnen Kunststoffschnichten werden bedarfsgemäß eingestellt und müssen auch nicht gleich sein.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Blasfolienverfahren werden die Kunststoffschnichten des Kunststofflaminats 1 so coextrudiert, dass die EVOH-Schicht 2 im Kunststoffschnlauch 14 innenliegend angeordnet ist, also die in der Kunststoffschnlauch 14 am weitest innen liegende Kunststoffschnicht ausbilden, wie in Fig.1 angedeutet ist.

Der Kunststoffschnlauch 14 wird nach dem Austreten aus der Coextrusionsdüse 11 gekühlt, sodass sich die Kunststoffschnmelzen beginnen zu verfestigen. In Fig.1 ist eine Kühleinheit 15 angedeutet, die beispielsweise kühle Luft auf den Kunststoffschnlauch 14 bläst. Gleichzeitig wird der Kunststoffschnlauch 14 nach dem Austritt aus der Coextrusionsdüse 11 mittels eines Druckgases 21, beispielsweise Luft, das in den Kunststoffschnlauch 14 geblasen wird, zu einer Kunststoffblase 14a aufgeblasen. Ein Gebläse zur Bereitstellung des Druckgases 16 ist in Fig.1 zwecks Vereinfachung nicht dargestellt. Die EVOH-Schicht 2 ist demnach in der aufgeblasenen Kunststoffblase 14a an der Blaseninnenseite angeordnet.

Die Kunststoffblase 14a wird üblicherweise in bekannter Weise durch die Regelung des zugeführten Druckgases 21 zum Aufblasen und der Regelung des aus der Kunststoffblase 14a abgeführten Druckgases 21 (in Fig.1 nicht dargestellt) kontrolliert, sodass die Kunststoffblase 14 weder kollabiert, noch zerplatzt und ein stabiler Blasfolienprozess entsteht. Auch durch
 5 das Druckgas 21 kommt es zu einer Kühlung des coextrudierten Kunststoffschlauches 14 von innen.

Durch das Aufblasen des coextrudierten Kunststoffschlauches 14 werden die Kunststoffschmelzen gedehnt. Bei der Blasfolienextrusion werden die Kunststoffschmelzen typischerweise in Querrichtung um ca. den Faktor 2 bis 3 (das sogenannte Aufblasverhältnis) und in
 10 Längsrichtung um den Faktor 1:10 bis 1:100 (das sogenannte Abzugsverhältnis) gedehnt, wobei das Abzugsverhältnis auch von den Abziehrollen 17 bestimmt wird, wie weiter unten noch ausgeführt ist. Wenn das coextrudierte Kunststoffs laminat 1 nach dem Coextrudieren nicht gereckt wird, erhalten die coextrudierten Kunststoffschichten durch die Coextrusion die endgültigen Dicken. Falls ein Recken vorgesehen ist, werden sich die Dicken im Kunststoffs-
 15 laminat 1 durch das Recken noch verändern.

Die Kunststoffblase 14a wird unterhalb der Schmelztemperaturen der Kunststoffmaterialien im Kunststoffschlauch 14 gekühlt, so dass sich diese ausreichend verfestigen, und anschließend zusammengelegt. Zum Zusammenlegen kann eine Flachlegeeinrichtung 16, beispielsweise eine Anordnung von drehbar gelagerten Rollen oder eine Führungsfläche, vorgesehen
 20 sein, an der der Kunststoffschlauch 14a vorbeigeführt wird und mit der die Kunststoffblase 14a zusammengelegt wird. Die optionale Flachlegeeinrichtung 16 ist in Extrusionsrichtung nach der Schmelzdüse 11 angeordnet. Durch das Zusammenlegen wird die im Kunststoffschlauch 14 innenliegende EVOH-Schicht 2 übereinandergelegt, sodass im zusammengelegten Kunststoffschlauch 14 zwei EVOH-Schichten 2 aneinander liegen. Das Zusammen-
 25 legen der Kunststoffblase 14a kann aber auch ohne eine Flachlegeeinrichtung 16 zwischen den Abziehrollen 17 erfolgen. Üblicherweise ist in einer Blasfolienanlage 10 aber eine Flachlegeeinrichtung 16 in Extrusionsrichtung vor den Abziehrollen 17 vorgesehen.

Die aufgeblasene und gekühlte, und gegebenenfalls schon zusammengelegte, Kunststoffblase 14a wird durch einen Rollenspalt 20 zwischen zwei Abziehrollen 17 durchgeführt. Die
 30 Abziehrollen 17 sind angetrieben, um den Kunststoffschlauch 14 in Extrusionsrichtung zu bewegen. Die Drehgeschwindigkeit der Abziehrollen 17 bestimmt im Wesentlichen das Abzugsverhältnis. Im Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17 wird der zusammengelegte Kunststoffschlauch 14b auch unter Druck zusammengepresst. Das ergibt sich dadurch, dass der Rollenspalt 20 weniger breit ist als die Dicke des zusammengelegten Kunststoffschlauches 14b.
 35

In Extrusionsrichtung nach den Abziehrollen 17 kann der zusammengelegte Kunststoffschlauch 14b bedarfsweise umgelenkt werden. Der zusammengelegte Kunststoffschlauch 14b kann dann auf einer Rolle 18 aufgewickelt werden. Um ein Kunststofflaminat 1 herzustellen, muss der zusammengelegte Kunststoffschlauch 14b noch aufgeschnitten werden, was auch vor dem Aufwickeln auf einer Rolle 18 passieren kann. Das geschieht üblicherweise durch das beidseitige Wegschneiden der Knickkanten am zusammengelegten Kunststoffschlauch 14b mit einer Schneideeinheit 19 (in Fig.1 angedeutet), wodurch ein Paar gleich breiter flacher Kunststofflamine 1 entsteht. Die Kunststofflamine 1 müssen dann durch Auseinanderziehen noch voneinander getrennt werden und können getrennt voneinander auf Rollen 18 aufgewickelt werden. Dieser Trennvorgang müsste nicht unmittelbar an der Blasfolienanlage 10 passieren, sondern könnte auch erst zu einem späteren Zeitpunkt stattfinden, beispielsweise vor einer Verarbeitungsmaschine. Üblicherweise erfolgt der Trennvorgang aber an der Blasfolienanlage 10.

Das so hergestellte Kunststofflaminat 1 kann vor Verarbeitung auch noch gereckt werden, entweder in Maschinenrichtung (in Extrusionsrichtung) oder in Querrichtung (quer zur Maschinenrichtung) oder in Maschinenrichtung und in Querrichtung. Das Recken eines Kunststofflaminats ist hinlänglich bekannt und muss nicht näher erläutert werden. Im Wesentlichen wird das Kunststofflaminat 1 beim Recken bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperaturen der Kunststoffe im Kunststofflaminat 1 in Reckrichtung oder den Reckrichtungen gedehnt und dabei einer Orientierung unterworfen, die gewisse Eigenschaften der Kunststoffe im Kunststofflaminat 1 verändern kann.

Um zu verhindern, dass durch diesen Trennvorgang an den aneinander liegenden EVOH-Schichten 2, die aneinanderhaften, mechanische Schwachstellen an den Oberflächen der EVOH-Schichten 2 entstehen, ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass der coextrudierte und aufgeblasene Kunststoffschlauch 14 vor dem Erreichen der Abziehrollen 17 auf unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH in der EVOH-Schicht 2, vorzugsweise auf zumindest 5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur, abgekühlt wird. Wenn in der EVOH-Schicht 2 verschiedene EVOH-Typen enthalten sind, dann wird auf zumindest 5°C unter der Glasübergangstemperatur des EVOH mit der niedrigsten Glasübergangstemperatur abgekühlt. Diese Temperatur wird vorzugsweise erreicht, bevor die EVOH-Schichten 2 durch das Zusammenlegen, beispielsweise in einer Flachlegeeinrichtung 16 oder durch das Einführen zwischen die Abziehrollen 17, in Extrusionsrichtung vor den Abziehrollen 17 in Kontakt kommen, jedenfalls aber bevor die EVOH-Schichten 2 im Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17 aneinandergespreßt werden.

Diese Abkühlung kann durch eine geeignete Kühlung des Kunststoffschlauches 14 zwischen der Coextrusionsdüse 11 und den Abziehrollen 17 erfolgen, oder durch eine Reduzierung

der Extrusionsgeschwindigkeit des Kunststoffschlauches 14 (was die Kühlzeit verlängert), oder durch eine Verlängerung der Strecke zwischen der Coextrusionsdüse 11 und den Abziehrollen 17. Auch eine Kombination dieser Maßnahmen ist grundsätzlich denkbar, wobei eine Reduzierung der Extrusionsgeschwindigkeit in der Regel unerwünscht ist, weil das den

5 Durchsatz in der Blasfolienanlage 10 reduziert. Die Einstellung der Temperatur des Kunststoffschlauches 14 vor dem Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17 lässt sich damit in der Blasfolienanlage 10 zuverlässig überwachen, steuern und einstellen.

Erfindungsgemäß ist es wichtig, dass der Kunststoffschlauch 14 die gewünschte Temperatur von unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH in der EVOH-Schicht 2, vorzugs-

10 weise zumindest 5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur, vor dem Eintritt in den Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17, also vor dem Zusammenpressen zwischen den Abziehrollen 17, erreicht. Die Abziehrollen 17 sind in der Blasfolienanlage 10 zwar in der Regel temperiert, nur wäre es zu spät, wenn der Kunststoffschlauch 14 erst zwischen den Abziehrollen 17 auf die gewünschte Temperatur von unterhalb der Glasübergangstemperatur des

15 EVOH in der EVOH-Schicht 2 abgekühlt werden würde, weil die bereits aneinander liegenden EVOH-Schichten dann durch das Zusammenpressen zu stark haften würden, was beim nachfolgenden Trennen zu den mechanischen Schwachstellen an den Oberflächen der EVOH-Schichten 2 führen würde.

Es wurde festgestellt, dass die Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2 ohne der erfindungsgemäßen Maßnahme bei jedem im oben beschriebenen Blasfolienverfahren coextrudierten Kunststofflaminat 1 mit außenliegender EVOH-Schicht 2 herabgesetzt wird, was bei Weiterverarbeitung EVOH-Abrieb verursacht, wenn die Kunststoffblase 14a vor Erreichen der Abziehrollen 17 nicht auf unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH in der EVOH-Schicht 2, vorzugsweise auf mindestens 5°C unterhalb der Glasübergangstempera-

20 tur, abgekühlt wird. Das liegt daran, dass aufgrund von durch den Trennvorgang an den aneinander liegenden EVOH-Schichten 2 entstehenden mechanische Schwachstellen an den Oberflächen der EVOH-Schichten 2, die am Kunststofflaminat 1 außenliegende EVOH-Schicht 2 mechanisch geschwächt wird, was bei Weiterverarbeitung zum Abrieb der EVOH-Schicht 2 führt. Die Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2 wird dadurch herabgesetzt und

25 es entsteht bei Weiterverarbeitung der unerwünschte EVOH-Abrieb. Bei im Flachfolienverfahren oder mit einem Kaschierverfahren hergestellten Kunststofflaminaten 1 mit außen liegender EVOH-Schicht 2 konnte dieser negative Effekt der herabgesetzten Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2 nicht festgestellt werden.

Wird das coextrudierte Kunststofflaminat 1 nach dem Coextrudieren zusätzlich gereckt, so

35 verstärkt sich dieser negative Effekt der herabgesetzten Abriebbeständigkeit durch das

Recken und die hohe Orientierung des EVOH in Reckrichtung. Das kann den EVOH-Abrieb ohne die erfindungsgemäßen Maßnahmen sogar noch erhöhen.

Das oben beschriebene erfindungsgemäße Herstellverfahren verbessert in jedem Fall die Abriebbeständigkeit der außen liegenden EVOH-Schicht 2 in einem Kunststofflaminat 1 gegenüber im Blasfolienverfahren coextrudierten Kunststofflaminaten 1 mit außen liegender EVOH-Schicht, die nicht erfindungsgemäß hergestellt wurden. Das gilt auch für Kunststofflaminat 1, die zusätzlich gereckt werden. Die Eigenschaften eines im Blasfolienverfahren coextrudierten Kunststofflaminats 1 werden durch die erfindungsgemäße Maßnahme demnach deutlich verbessert, was erst die Weiterverarbeitung solcher Kunststofflaminat 1 ohne den unerwünschten EVOH-Abrieb ermöglicht.

Untersuchungen der Erfinder haben den starken Zusammenhang zwischen der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2 und der Temperatur des Kunststoffschlauchs 14 vor dem Eintritt in den Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17 gezeigt. Variationen der EVOH-Typen in der EVOH-Schicht 2, des Aufbaus der Kunststofflage 3 des Kunststofflaminats 1 oder andere Prozessparameter des Blasfolienverfahrens hatten dagegen keinerlei feststellbaren Einfluss auf die Abriebbeständigkeit.

Um die Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2 zu messen, wurde eine eigene Prüfmethode entwickelt. Diese Prüfmethode basiert auf der bekannten Messung des Reibungskoeffizienten, was eine Standardprüfung ist und in vielen Normen definiert ist, beispielsweise in ASTM D 1894 oder ISO 8295. Bei dieser Prüfung wird ein Schlitten mit dem Testobjekt über eine Testoberfläche gezogen und die dabei auftretende Zugkraft gemessen. Die Prüfung erfolgt unter vorgegebenen Rahmenbedingungen, wie einer bestimmten Temperatur (z.B. Raumtemperatur von 23°C), mit einem Testobjekt einer bestimmten Größe, einer bestimmten Gewichtskraft und einer bestimmten Zuggeschwindigkeit.

Um die Abriebbeständigkeit zu messen, wird jedoch nicht der Reibungskoeffizient ermittelt, sondern der Zugvorgang wird für eine bestimmte Anzahl von Wiederholungen wiederholt und dann die Oberfläche des Testobjekts (EVOH-Schicht 2) beurteilt, ob darauf Abrieb in Form von Fasern oder Pulver entstanden ist. Gibt es keinen Abrieb in Form von Fasern oder Pulver, dann weist die EVOH-Schicht 2 die erforderliche Abriebbeständigkeit auf und ansonsten nicht.

Fig.5 zeigt eine Prüfeinrichtung 30 gemäß der Prüfmethode zum Prüfen der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2.

Die Prüfeinrichtung 30 zur Bestimmung der Abriebbeständigkeit besteht aus einem ebenen Auflagetisch 31 und einem Schlitten 32 mit bekannter Masse. Der Schlitten 32 liegt am

Auflagetische 31 auf. Schlitten 32 und Auflagetisch 31 sind relativ zueinander bewegbar, wobei üblicherweise der Auflagetisch 31 ruht und der Schlitten 32 über den Auflagetisch 31 bewegt wird (wie in der Ausführung nach Fig.5). Für die Prüfung ist es aber unerheblich, ob der Schlitten 32 über den Auflagetisch 31 bewegt wird, oder ob die Relativbewegung vom Auflagetisch 31 ausgeführt wird. Der Auflagetisch 31 kann beispielsweise als Metallplatte, Glasplatte oder Kunststoffplatte ausgeführt sein.

Am Auflagetisch 31 und am Schlitten 32 ist jeweils ein Stück des Kunststofflaminats 1 angeordnet, und zwar so, dass die EVOH-Schicht 2 des Kunststofflaminats 1 außenliegend am Auflagetisch 31 und am Schlitten 32 ist, wie in Fig.5 dargestellt. Es wird somit Kunststofflaminat 1 gegen Kunststofflaminat 1 getestet. Die EVOH-Schicht 2 des Kunststofflaminats 1 am Schlitten 32 ist demnach der EVOH-Schicht 2 des Kunststofflaminats 1 am Auflagetisch 31 zugewandt. Liegt der Schlitten 32 mit Kunststofflaminat 1 am Auflagetisch 31 mit Kunststofflaminat 1 auf, liegen damit die beiden einander zugewandten EVOH-Schichten 2 aneinander. Kommt es zu einer Relativbewegung zwischen Auflagetisch 31 und Schlitten 32 gleiten die beiden aneinander liegenden EVOH-Schichten 2 aneinander ab und reiben aneinander. Die Stücke der Kunststofflamine 1 sind derart angeordnet, dass die Relativbewegung in Richtung der Extrusionsrichtung des Kunststofflaminats 1 erfolgt.

Wie die Relativbewegung zwischen Auflagetisch 31 und Schlitten 32 erzeugt wird, ist für die Prüfmethode unerheblich. Im Ausführungsbeispiel nach Fig.5 ist der Schlitten 32 mit einem Seil 33 verbunden. Am Seil 33 wird gezogen (angedeutet durch Kraft F), sodass sich der Schlitten 32 eine vorgegebene Strecke s mit einer Relativgeschwindigkeit v über den Auflagetisch 31 bewegt.

Die Prüfmethode wird mit folgenden Prüfparametern bei Raumtemperatur (23°C) ausgeführt.

Das Gewicht des Schlittens 32 beträgt 200 g und die Auflagefläche A des Schlittens 32 am Auflagetisch 31 ist 60mm x 66 mm, mit der größeren Abmessung in Richtung der Relativgeschwindigkeit v . Dieses Gewicht ergibt eine Flächenbelastung auf das EVOH von 495,4 N/m^2 . Die Relativgeschwindigkeit v beträgt 100 mm/min. Die Strecke s entlang der die aneinander liegenden EVOH-Schichten 2 mit der Relativgeschwindigkeit v bewegt werden beträgt 300 mm. Der Schlitten 32 wird mit diesen Prüfparametern hintereinander fünfmal relativ zum Auflagetisch 31 bewegt. D.h. Auflagetisch 31 und Schlitten 32 werden bei jeder Wiederholung wieder in der Ausgangslage angeordnet und die Relativbewegung wird mit den Prüfparametern wiederholt. Dabei reiben jeweils die einander zugewandten EVOH-Schichten 2 aneinander. Danach werden die EVOH-Oberflächen der EVOH-Schichten 2 der getesteten Kunststofflamine 1 untersucht. Diese Untersuchung erfolgt mit freiem Auge, mit dem allfälliger EVOH-Abrieb feststellbar ist.

Ist beim Untersuchen nach der Durchführung der Prüfmethode EVOH-Abrieb in Form von Fasern oder Pulver zu erkennen, dann weist die EVOH-Schicht 2 nicht die erforderliche Abriebbeständigkeit auf. Ist kein EVOH-Abrieb feststellbar, dann weist die EVOH-Schicht 2 die erforderliche Abriebbeständigkeit auf.

- 5 Fig.6 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der EVOH-Schicht 2 eines Kunststofflaminats 1, auf dem sich EVOH-Abrieb 35 in Form von EVOH-Fasern zeigt. Dieser EVOH-Abrieb 35 ist mit freiem Auge zu erkennen.

Alle geprüften, erfindungsgemäß im Blasfolienverfahren hergestellten Kunststofflamine 1 mit außen liegender EVOH-Schicht 2 zeigen keinen EVOH-Abrieb 35 bei Durchführung der
 10 obigen Prüfmethode. Im Blasfolienverfahren hergestellte Kunststofflamine 1 mit außen liegender EVOH-Schicht 2, bei denen die Glasübergangstemperatur vor Eintritt in den Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17 nicht unterschritten wird, zeigen hingegen ausgeprägten EVOH-Abrieb 35 und weisen daher die erforderliche Abriebbeständigkeit für die Weiterverarbeitung nicht auf.

- 15 Das Eintreten der erfindungsgemäßen Wirkung wird anhand eines konkreten Ausführungsbeispiels belegt. Für dieses Ausführungsbeispiel wurde ein Kunststofflaminat 1 mit dem Aufbau EVOH / Tie / HDPE im Blasfolienverfahren gefertigt und nach dem Coextrudieren in Maschinenrichtung mit dem Faktor 4,5:1 gereckt. Das Zeichen „/“ in einem Laminataufbau bezeichnet dabei direkten Kontakt zwischen zwei benachbarten Schichten. Das außenliegende
 20 EVOH bildet die EVOH-Schicht 2 aus und Tie / HDPE die weitere Kunststofflage 3. Die Tie-Schicht ist eine Verbindungsschicht, um die Verbundhaftung im Kunststofflaminat 1 sicherzustellen, und besteht aus LLDPE-g-MAH (Maleinsäureanhydrid (MAH) gepfropftes lineares Polyethylen mit niedriger Dichte). Die Tie-Schicht hat eine Dicke von 2 µm. Die EVOH-Schicht 2 besteht zu 100% aus EVOH mit 32 mol% Ethylen und hat eine Dicke von 2 µm.
 25 Das EVOH hat eine Glasübergangstemperatur Tg von 60°C. Die HDPE-Schicht der weiteren Kunststofflage 3 ist 16 µm dick und besteht aus einem HDPE mit einer Dichte von 0,95 und einem MFI von 1,0 (190°C / 2,16kg). Im HDPE können in geringen Mengen (bis zu 5 Gew.%) für das Coextrudieren übliche und bekannte Verarbeitungsadditive enthalten sein.

Dieser Aufbau EVOH / Tie / HDPE des Kunststofflaminats 1 wurde im Blasfolienverfahren
 30 hergestellt, einmal (Fall A) mit einer Temperatur der Kunststoffblase 14a vor dem Eintritt in den Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17 von 55°C (5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur Tg) und einmal (Fall B) mit einer Temperatur der Kunststoffblase 14a vor dem Eintritt in die Abziehrollen 17 von 60°C (was der Glasübergangstemperatur Tg entspricht). Beide Kunststofflamine 1 wurden mit der obigen Prüfmethode geprüft.

Im Fall A wurde kein EVOH-Abrieb 35 festgestellt. Im Fall B wurde hingegen EVOH-Abrieb 35 festgestellt.

Dieses Ergebnis stellt sich auch ein, wenn unterschiedliche EVOH-Typen, beispielsweise unterschiedlicher Ethylengehalt, in der EVOH-Schicht 2 verwendet werden. Dieses Ergebnis ist auch unabhängig von anderen Prozessparametern des Blasfolienverfahrens, wie einer Schmelztemperatur in den Extrudern 13, dem Abziehverhältnis oder Aufblasverhältnis. Ebenso wurde festgestellt, dass dieses Ergebnis unabhängig von Reckparametern eines dem Coextrudieren nachfolgenden Recken ist, beispielsweise einer Recktemperatur beim Recken des Kunststofflaminats 1. Ebenso wurde festgestellt, dass dieses Ergebnis unabhängig von der Blasfolienanlage ist. Die Tests wurde mit drei verschiedenen Blasfolienanlagen 10 wiederholt und es hat sich immer dasselbe Ergebnis eingestellt.

Der einzig maßgebliche Prozessparameter zum Erzielen der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2 ist die Temperatur der im Blasfolienverfahren coextrudierten Kunststoffblase 14a vor dem Eintritt in den Rollenspalt 20 zwischen den Abziehrollen 17, d.h. unmittelbar bevor es zum Kontakt mit den Abziehrollen 17 kommt. Diese Temperatur muss kleiner der (gegebenenfalls der kleinsten) Glasübergangstemperatur T_g des EVOH in der EVOH-Schicht 2 sein, vorzugsweise um mindestens 5°C kleiner der Glasübergangstemperatur T_g .

Es sind unterschiedliche Aufbauten des Kunststofflaminats 1 mit außenliegender EVOH-Schicht 2 denkbar, wie nachfolgend erläutert wird. Grundsätzlich ist der Aufbau der Kunststofflage 3 aber beliebig, weil die Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht 2 entscheidend ist, und der Aufbau der Kunststofflage 3 ist im Wesentlichen von der jeweiligen Anwendung des Kunststofflaminats 1 abhängig

Die EVOH-Schicht 2 im Kunststofflaminat 1 besteht aus zumindest 80% Vol% Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH), vorzugsweise aus 100 Vol% EVOH. EVOH ist in verschiedenen Ausführungen erhältlich. Für die EVOH-Schicht 2 wird EVOH mit einem Ethylenanteil von maximal 50 mol%, vorzugsweise zwischen 24 mol% und 50 mol%, verwendet. Je nach Ethylenanteil im EVOH ergibt sich beispielsweise eine Schmelztemperatur des EVOH zwischen 155°C bei 48 mol% Ethylenanteil und 190°C bei 27 mol% Ethylenanteil. Die Glasübergangstemperatur T_g des EVOH in der EVOH-Schicht 2 liegt typischerweise zwischen 50°C bei 48 mol% Ethylenanteil und 63°C bei 27 mol% Ethylenanteil. Diese physikalischen Parameter, insbesondere auch die Glasübergangstemperatur T_g , und auch weitere physikalischen Parameter wie ein Schmelzflussindex (MFI), Dichte, Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR), Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR), eines EVOH ergeben sich aus Datenblättern der Hersteller des EVOH-Materials und können für jedes EVOH-Material als bekannt vorausgesetzt werden.

Vorzugsweise wird in der EVOH-Schicht 2 nur EVOH verwendet, also 100 Vol% EVOH. Es könnte aber auch eine Mischung von EVOH mit einem geringen Anteil, maximal 20 Vol%, eines Ethylen(Co)Polymers verwendet werden. Als Ethylen(Co)Polymer kommt Polyethylen in Form eines Homopolymers wie Polyethylen hoher Dichte (HDPE) mit einer Dichte zwischen 0,94–0,97 g/cm³, Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) mit einer Dichte zwischen 0,915–0,935 g/cm³ oder anderen PE Homopolymeren, oder in Form eines Copolymer wie lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), lineares Metallocene Polyethylen niedriger Dichte (mLLDPE), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA), Methacrylsäureethylester (EMA), Ethylen/Acrylsäure-Copolymer (EAA) oder Ethylen-Butylacrylat-Copolymer (EBA) in Frage.

Die Kunststofflage 3 des Kunststofflaminats 1 besteht aus zumindest einer Kunststoffschicht.

Aufgrund der Coextrusion im Blasfolienverfahren weisen die Polymere aller Kunststoffschichten des erfindungsgemäßen Kunststofflaminat 1 einen MFI bei 190°C und 2,16kg von maximal 4 auf, bevorzugt maximal 3, und unterscheiden sich damit auch von Polymeren, welche im Flachfolienextrusionsverfahren (mit typischen MFI von bis zu maximal 6 bis 8) eingesetzt werden. Auch wenn einzelne polymere Rohstoffe in einem MFI-Bereich von 1,5 bis 4 durchaus in beiden Verfahren zum Einsatz kommen können, so weisen typische Blasfolien im Durchschnitt aller im Aufbau des Kunststofflaminats 1 eingesetzten Kunststoffe einen MFI von 0,3 bis 1,5 auf, während im Flachfolienextrusionsverfahren hergestellte Folien und BOPE-Folien einen MFI oberhalb 1,5 aufweisen. Das ermöglicht es auch alleine anhand des MFIs der in einem Kunststofflaminat 1 verwendeten Polymere einen Rückschluss auf das Herstellverfahren zu erhalten.

Die Kunststofflage 3 ist vorzugsweise in sich mehrlagig ausgeführt, d.h. mit mehreren Kunststoffschichten, die gemeinsam mit der außen liegenden EVOH-Schicht 2 coextrudiert werden.

In einer möglichen Ausführungsform nach Fig.3 ist die Kunststofflage 3 mit einer Verbindungsschicht 4 (Tie-Schicht), einer Substratschicht 5 und einer Siegelschicht 6 ausgeführt, was einen Aufbau von EVOH / Tie / Substratschicht / Siegelschicht ergibt. Durch das Coextrudieren liegt die Verbindungsschicht 4 unmittelbar an der EVOH-Schicht 2 an und die Substratschicht 5 unmittelbar an der Verbindungsschicht 4. Im Falle einer coextrudierten Siegelschicht 6 würde die Siegelschicht 6 unmittelbar an der Substratschicht 5 anliegen. Im Falle einer zusätzlichen Verbindungsschicht zwischen der Substratschicht 5 und der Siegelschicht 6 zur Erhöhung der Verbundhaftung, würde diese zusätzliche Verbindungsschicht 4a (Tie-Schicht) unmittelbar an der Substratschicht 5 und an der Siegelschicht 6 anliegen, was einen Aufbau von EVOH / Tie / Substratschicht / Tie / Siegelschicht ergibt.

„Unmittelbar“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass sich einander zugewandte Oberflächen der jeweiligen Kunststoffschichten kontaktieren.

Eine Substratschicht 5 oder eine Siegelschicht 6 kann aber wiederum in sich mehrlagig ausgeführt sein, d.h. selbst wieder mehrere, unmittelbar aneinander liegende Kunststoffschichten umfassen, die coextrudiert werden.

Eine Verbindungsschicht im Kunststofflaminat 1, wie die Verbindungsschicht 4 oder 4a, dient vorrangig dazu, eine ausreichende Verbundhaftung im Kunststofflaminat 1 zu erreichen. Geeignete Verbindungsschichten bestehen vorzugsweise aus Polymeren mit erhöhter Polarität, beispielsweise auf Basis von hinsichtlich der Recycleigenschaften zu Polyethylenen kompatiblen Polymeren, wie beispielsweise mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Polyolefine (wie PE oder PP), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Ethylen/Acrylsäure-Copolymere (EAA), Ethylen-Butylacrylat-Copolymere (EBA), oder ähnliche Polyolefincopolymere, insbesondere PE-Copolymere.

Die Siegelschicht 6 kann aber auch erst nach dem Coextrudieren der EVOH-Schicht 2 und der Kunststofflage 3 mit der Kunststofflage 3 verbunden werden, beispielsweise durch Extrusionskaschierung, Extrusionsbeschichtung oder durch Klebekaschierung mit einer geeigneten Verbindungsschicht 4a, wie in Fig.4 dargestellt. Beim Kaschieren wird die Siegelschicht 6 mittels eines geeigneten Kaschierklebers, beispielsweise auf Basis von Polyurethanklebern bei der Extrusionsbeschichtung oder auch Polyolefincopolymeren, insbesondere PE-Copolymeren, bei der Extrusionskaschierung, mit der Kunststofflage 3 verbunden. Die Dicke des Kaschierklebers beträgt vorzugsweise 2 bis 5 g/m² bei üblichen Klebern auf Polyurethanbasis bzw. 5 bis 20 g/m² bei der Extrusionskaschierung.

In einer bevorzugten Ausführung besteht die Kunststofflage 3, und gegebenenfalls auch die Siegelschicht 6, vorrangig aus Polyethylen (PE) Material und geringen Anteilen von hinsichtlich der Recycelfreundlichkeit kompatiblen Materialien. „Vorrangig“ bedeutet, dass der PE-Anteil in der Kunststofflage 3, und gegebenenfalls auch die Siegelschicht 6, mindestens 60 Vol%, vorzugsweise zumindest 70 Vol% PE-Anteil und ganz besonders vorzugsweise zumindest 80 Vol%, beträgt. Damit kann durch den hohen Polyethylenanteil ein recycelfreundliches Kunststofflaminat 1 erzeugt werden.

In der Kunststofflage 3 kann ein bestimmter PE-Typ verwendet werden, wie LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE oder PE-Copolymere, oder auch eine Mischung verschiedener PE-Typen oder auch mehrere Lagen verschiedener PE-Typen verwendet werden, um den gewünschten PE-Anteil zu erzielen.

Der PE-Anteil kann dabei gegen 100 Vol% gehen, wobei aufgrund üblicher Additive in einem Kunststofflaminat 1 (wie Slipadditive, Antiblockadditive, Farbstoffe, Füllstoffe, usw.) 100 Vol% PE-Anteil in der Regel nie erreicht wird. Additive werden gegebenenfalls in geringen Mengen zugegeben (maximal 5 Vol%). Aufgrund der geringen Menge beeinträchtigen Additive die Recycelfähigkeit des Verpackungslaminats 1 aber nicht.

Die Siegelschicht 6 besteht vorwiegend aus einem PE-Material, wobei der PE-Anteil an der gesamten Polymermenge der Siegelschicht 6 ohne etwaige zugesetzte mineralische oder andere Füllstoffe oder Additive vorzugsweise zumindest 80 Vol% betragen soll. Hier können verschiedene PE-Typen, wie LDPE, LLDPE, MDPE, HDPE oder PE-Copolymere, reinsortig oder auch als Mischung oder auch mehrschichtig, verwendet werden.

Ein neben dem PE-Anteil (und möglichen Additiven) allfälliger Rest an Kunststoffmaterial im Kunststofflaminat 1 ist vorzugsweise ein kompatibles, die Recycelfähigkeit nicht beeinträchtigendes Polyolefin-Material. Als kompatibles Polyolefin-Material kommen grundsätzlich jegliche Arten von Polyethylenen in Frage, insbesondere auch Ethylen-Copolymere, wie beispielsweise Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA), Methacrylsäureethylester (EMA), Ethylen/Acrylsäure-Copolymer (EAA) oder Ethylen-Butylacrylat-Copolymer (EBA). Ebenso kann als kompatibles Polyolefin-Material auch Polypropylen (PP) oder ein Cycloolefin-Copolymer (COC) im Ausmaß von maximal 20 Vol% verwendet werden. Im Falle vom PP wird vorzugsweise ein Polypropylen-Random-Copolymer mit Ethylen als Comonomer (üblich 5 bis 15 mol%), ein Polypropylen-Copolymer mit Ethylen oder ein Polypropylen-Homopolymer, das mit linearen PE-Typen, wie mLLDPE, LLDPE oder HDPE ausreichend kompatibel ist, verwendet, um eine zumindest begrenzte Recycelfähigkeit zu erzielen.

Das PE und das compatible Polyolefin-Material können in der Kunststofflage 3, und gegebenenfalls auch in der Siegelschicht 6, als Mischung oder in Form mehrere Schichten vorliegen, mit einer (oder auch mehrerer) PE Schicht und einer (oder auch mehrerer) Schicht aus dem kompatiblen Polyolefin-Material.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung wird in der Substratschicht 5 der Kunststofflage 3 vorrangig HDPE verwendet, mit zumindest 60 Vol%, vorzugsweise zumindest 70 Vol% und ganz besonders vorzugsweise zumindest 80 Vol% HDPE-Anteil.

In einer anderen Ausgestaltung wird in der Substratschicht 5 vorrangig Polypropylen (PP) verwendet. In einer solchen Ausgestaltung besteht die Siegelschicht 6 ebenfalls aus PP.

Das coextrudierte Kunststofflaminat 1 kann vor dem Verbinden mit der Siegelschicht 6 auch unidirektional (üblicherweise in Maschinenrichtung) oder bidirektional gereckt werden. Dies hat den besonderen Vorteil, dass der asymmetrische Aufbau mit dem EVOH in der

Außenlage sich weniger einrollt (sogenanntes „Curling“). Die Siegelschicht 6 ist aber auch in diesem Fall vorzugsweise nicht gereckt.

Der Reckgrad beträgt dabei vorzugsweise zumindest 4:1 in Maschinenrichtung. Ein unidirektionales Recken kann wesentlich einfacher und kostengünstiger durchgeführt werden, als ein bidirektionales Recken, und ist damit bevorzugt.

Hier ist anzumerken, dass bei der Blasfolienextrusion der Extrusionsspalt (bei der Blasfolie typischerweise 1,5 bis 2,5 mm) deutlich größer ist, als die Enddicke der extrudierten Folie (typisch zwischen 10 bis 200 µm). Die extrudierte Schmelze wird bei Temperaturen deutlich über dem Schmelzpunkt des extrudierten Polymers gedehnt, wodurch die Dicke verringert wird. Bei der Blasfolienextrusion wird die Schmelze z.B. typischerweise in Querrichtung um ca. den Faktor 2 bis 3 (das sogenannte Aufblasverhältnis) und in Längsrichtung um den Faktor 1:10 bis 1:100 (das sogenannte Abzugsverhältnis) gedehnt. Dieses Dehnen beim Extrudieren kann aber in der Wirkung nicht mit dem Recken einer Kunststoffolie verglichen werden, da das Recken üblicherweise bei Temperaturen knapp unterhalb des Schmelzpunktes des Polymers erfolgt, um die ungeordneten Polymere und die teilkristallinen Bereiche durch das Recken in Reckrichtung bleibend auszurichten

Ein EVOH wird zwar auch aus Ethylen hergestellt, wie ein Polyethylen, ist aber kein Polyethylen oder Polyethylen-Copolymer, sondern bildet eine eigene Polymerklasse. Daher ist EVOH insbesondere hinsichtlich des Recyclings eines Kunststofflaminats 1 problematisch.

Um die Recyclfähigkeit des Kunststofflaminats 1 nicht negativ zu beeinträchtigen, hat die EVOH-Schicht 2 vorzugsweise eine Dicke von maximal 10%, vorzugsweise maximal 5%, der Gesamtdicke des Kunststofflaminats 1 (inklusive einer Siegelschicht 6 und einer allfälligen Verbindungsschicht zwischen Siegelschicht und Substratschicht 5), allerdings absolut gesehen (unabhängig von der Gesamtdicke) maximal 10 µm. Sind im Kunststofflaminat 1 mehrere EVOH-Schichten enthalten, beispielsweise in Form einer Barrierschicht, dann haben die EVOH-Schichten zusammen vorzugsweise eine Dicke von maximal 10%, vorzugsweise maximal 5%, der Gesamtdicke des Kunststofflaminats 1 (inklusive einer Siegelschicht 6 und einer allfälligen Verbindungsschicht zwischen Siegelschicht und Substratschicht 5), allerdings absolut gesehen (unabhängig von der Gesamtdicke) maximal 10 µm. Aufgrund der geringen Dicke der EVOH-Schicht 2 wird die Recyclfreundlichkeit des Kunststofflaminats 1 nicht beeinträchtigt. Das ist insbesondere in Kombination mit einer Kunststofflage 3 bestehend vorrangig aus ein PE-Material oder PP-Material vorteilhaft.

In der Kunststofflage 3 können auch noch andere Kunststoffschichten vorgesehen sein. Insbesondere kann eine zusätzliche Barrierschicht, vorzugsweise aus einem EVOH, vorgesehen sein, beispielsweise zwischen der Verbindungsschicht 4 und der Substratschicht 5 oder

zwischen der Substratschicht 5 und der Siegelschicht 6. Aus Gründen der Verbundhaftung kann es vorteilhaft sein, wenn eine solche EVOH-Barriereschicht an beiden Seiten mittels einer Verbindungsschicht (Tie-Schicht) in das Kunststofflaminat eingebunden ist. Ein möglicher Aufbau ergibt sich dann beispielsweise als EVOH / Tie / EVOH / Tie / Substratschicht (z.B. HDPE) / Siegelschicht oder EVOH / Tie / Substratschicht (z.B. HDPE) / Tie / EVOH / Tie / Siegelschicht oder EVOH / Tie / EVOH / Tie / Substratschicht (z.B. HDPE) / Tie / Siegelschicht. Das Zeichen „/“ bezeichnet dabei, dass zwei Schichten unmittelbar aneinander liegen.

Das Kunststofflaminat 1 ist typischerweise zwischen 10 und 40 µm, womit die Dicke der EVOH-Schicht 2 vorzugsweise zwischen 1 µm und 4 µm liegt. Die Dicke der Substratschicht 5 beträgt vorzugsweise 5 bis 35µm. Die Dicke einer Verbindungsschicht 4 beträgt typischerweise 1 bis 5µm. Ist eine Siegelschicht 6 vorhanden, dann ist das Kunststofflaminat 1 typischerweise zwischen 10 und 120µm dick. Die Dicke der Siegelschicht 6 beträgt typischerweise zwischen 20 bis 100 µm.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kunststofflaminats (1) mit einer außenliegenden, abriebbeständigen EVOH-Schicht (2) und einer daran anliegenden Kunststofflage (3), wobei
5 die EVOH-Schicht (2) und die Kunststofflage (3) gemeinsam in einem Blasfolienverfahren coextrudiert werden, wobei die EVOH-Schicht (2) und die Kunststofflage (3) in einer Coextrusionsdüse (11) konzentrisch zu einem Kunststoffschlauch (14) coextrudiert werden, sodass die EVOH-Schicht (2) im Kunststoffschlauch (14) innenliegend liegt, wobei der coextrudierte Kunststoffschlauch (14) nach dem Austritt aus der Coextrusionsdüse (11) in Extrusionsrichtung
10 abgezogen und mit einem Druckgas (21) zu einer Kunststoffblase (14a) aufgeblasen wird, wobei die Kunststoffblase (14a) gekühlt und zusammengelegt wird, sodass in der zusammengelegten Kunststoffblase (14a) EVOH-Schichten (2) aneinander liegen, wobei die zusammengelegte Kunststoffblase (14a) durch einen Rollenspalt (20) zwischen Abziehrollen (17) durchgeführt wird und dabei unter Druck zusammengedrückt wird, und wobei die zusammengedrückte Kunststoffblase (14b) in Extrusionsrichtung nach den Abziehrollen (17)
15 zur Ausbildung des Kunststofflaminats (1) aufgeschnitten und an den aneinander liegenden EVOH-Schichten (2) getrennt wird, sodass die EVOH-Schicht (2) im Kunststofflaminat (1) eine Außenschicht ausbildet, **dadurch gekennzeichnet, dass** der coextrudierte Kunststoffschlauch (14) zum Erzeugen der Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht (2) vor dem Eintritt
20 in den Rollenspalt (20) zwischen den Abziehrollen (17) und vor dem Zusammendrücken zwischen den Abziehrollen (17) auf unterhalb der Glasübergangstemperatur des EVOH in der EVOH-Schicht (2), vorzugsweise auf zumindest 5°C unterhalb der Glasübergangstemperatur, abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die coextrudierte Kunststofflage (3) aus einer Verbindungsschicht (4) und einer unmittelbar daran anliegende Substratschicht (5) gebildet wird, wobei die Verbindungsschicht (4) im Kunststofflaminat (1) unmittelbar an der EVOH-Schicht (2) anliegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das coextrudierte Kunststofflaminat (1) in Extrusionsrichtung nach den Abziehrollen (17) gereckt wird, vorzugsweise nur in Maschinenrichtung gereckt wird.
30
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kunststofflaminat (1) nach der Coextrusion, und gegebenenfalls nach dem Recken, mit einer, vorzugsweise einer ungereckten, Siegelschicht (6) verbunden wird, wobei die Siegelschicht (6) mit der Kunststofflage (3) des Kunststofflaminats (1) verbunden wird,

vorzugsweise mit einer Verbindungsschicht (4a) zwischen der Kunststofflage (3) und der Siegelschicht (6).

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die coextrudierte Kunststofflage (3) aus einer Verbindungsschicht (4), einer unmittelbar an der Verbindungsschicht (4) anliegenden Substratschicht (5) und einer unmittelbar an der Substratschicht (5) anliegenden Siegelschicht (6) gebildet wird, wobei die Verbindungsschicht (4) im Kunststofflaminat auch unmittelbar an der EVOH-Schicht (2) anliegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die coextrudierte Kunststofflage (3) aus einer Verbindungsschicht (4), einer unmittelbar an der Verbindungsschicht (4) anliegenden Substratschicht (5), einer unmittelbar an der Substratschicht (5) anliegenden weiteren Verbindungsschicht (4a) und einer unmittelbar an der weiteren Verbindungsschicht (4a) anliegenden Siegelschicht (6) gebildet wird, wobei die Verbindungsschicht (4) im Kunststofflaminat auch unmittelbar an der EVOH-Schicht (2) anliegt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Kunststofflage (3) vorrangig Polyethylen verwendet wird, mit einem Polyethylen-Anteil in der Kunststofflage (3) von mindestens 60 Vol%, vorzugsweise zumindest 70 Vol% und ganz besonders vorzugsweise zumindest 80 Vol%, oder in der Kunststofflage (3) vorrangig Polypropylen verwendet wird, mit einem Polypropylen-Anteil in der Kunststofflage (3) von mindestens 60 Vol%, vorzugsweise zumindest 70 Vol% und ganz besonders vorzugsweise zumindest 80 Vol%.

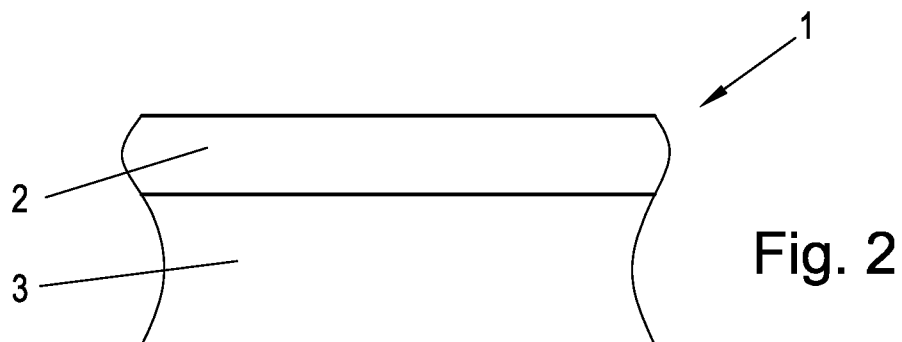
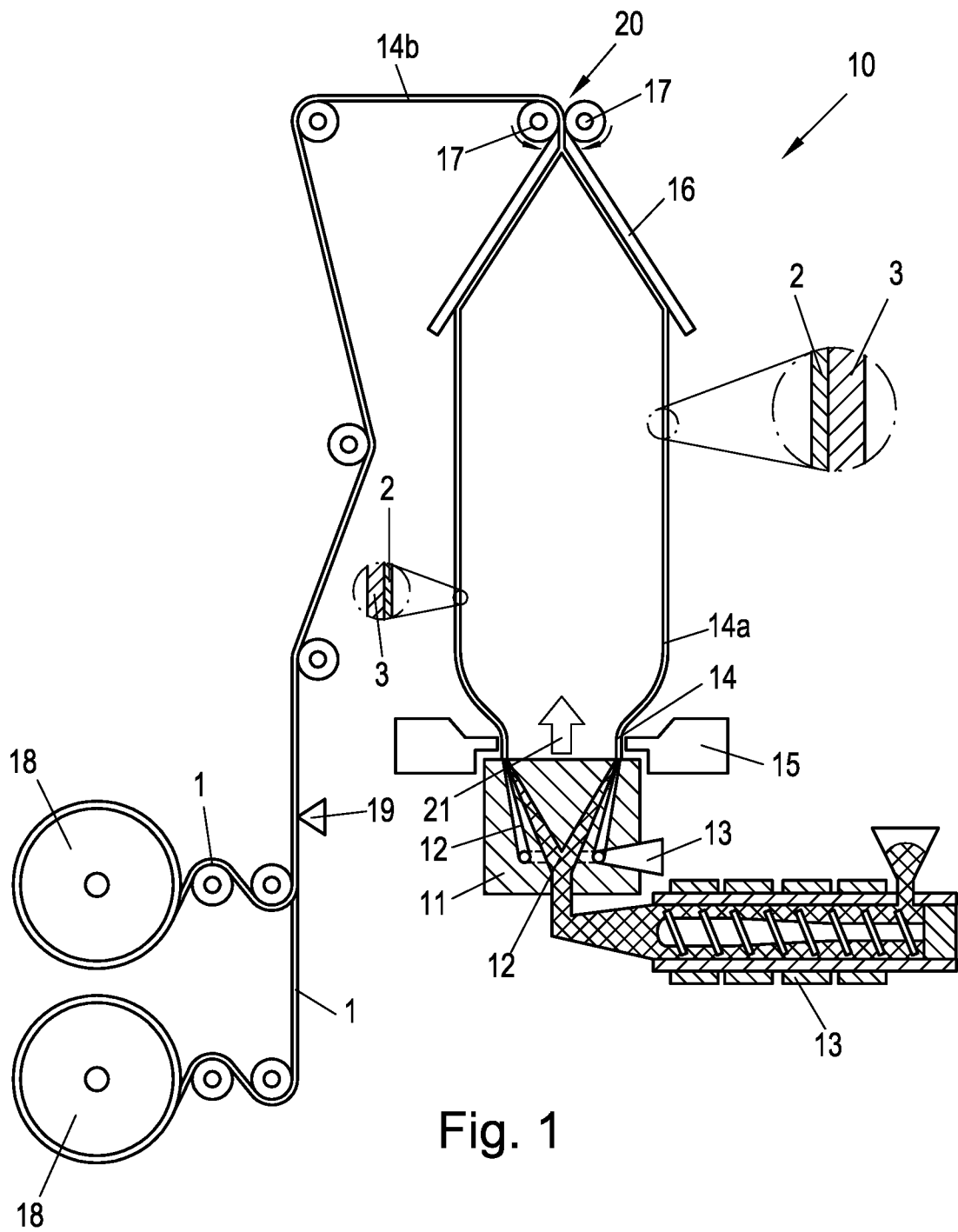
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyethylen-Anteil in der Siegelschicht (6) zumindest 80 Vol% beträgt, wenn in der Kunststofflage (3) vorrangig Polyethylen verwendet wird oder der Polypropylen-Anteil in der Siegelschicht (6) zumindest 80 Vol% beträgt, wenn in der Kunststofflage (3) vorrangig Polypropylen verwendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die EVOH-Schicht (2) eine Dicke von maximal 10%, vorzugsweise maximal 5%, der Gesamtdicke des Kunststofflaminats (1) aber maximal 10 µm beträgt.

10. Kunststofflaminat mit einer außenliegenden, abriebbeständigen EVOH-Schicht (2) hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

11. Kunststofflaminat nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Abriebbeständigkeit der EVOH-Schicht (2) in Form von fehlendem EVOH-Abrieb an einer Oberfläche der EVOH-Schicht (2) einstellt, wenn ein erstes Stück des Kunststofflaminats (1), das an

- einem Schlitten (32) mit einem Gewicht von 200 g und mit einer Auflagefläche von 60x66 mm befestigt wird, auf ein zweites Stück des Kunststofflaminats (1), das auf einem Aufagetisch (31) befestigt wird, gelegt wird, sodass die EVOH-Schichten (2) des ersten und zweiten Stücks des Kunststofflaminats (1) aneinander liegen und das erste und zweite Stück des
- 5 Kunststofflaminats (1) hintereinander fünfmal relativ zu einander und unter der Wirkung des Gewichts des Schlittens (32) mit einer Relativgeschwindigkeit (v) von 100 mm/min entlang einer Strecke (s) von 300 mm bewegt werden.



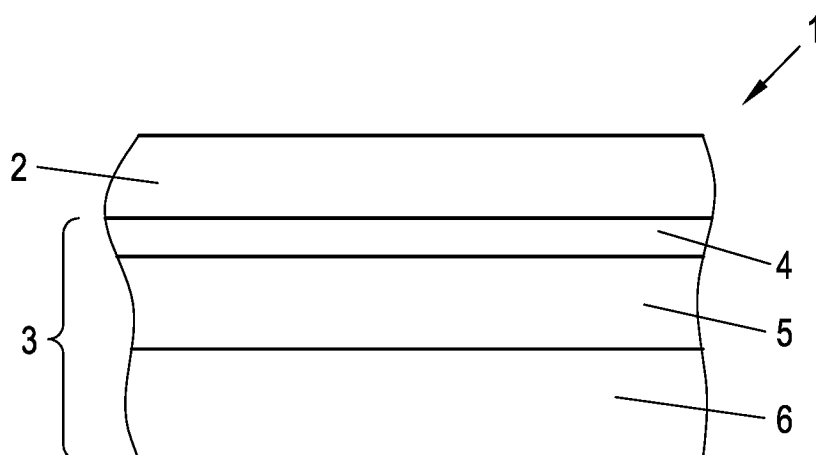


Fig. 3

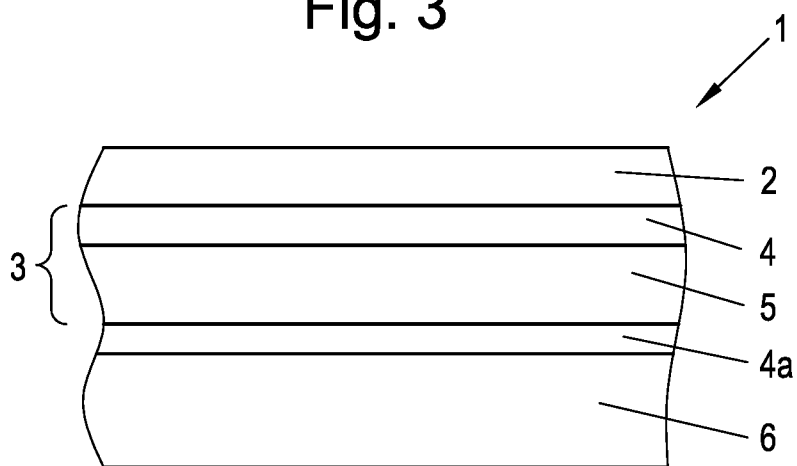


Fig. 4

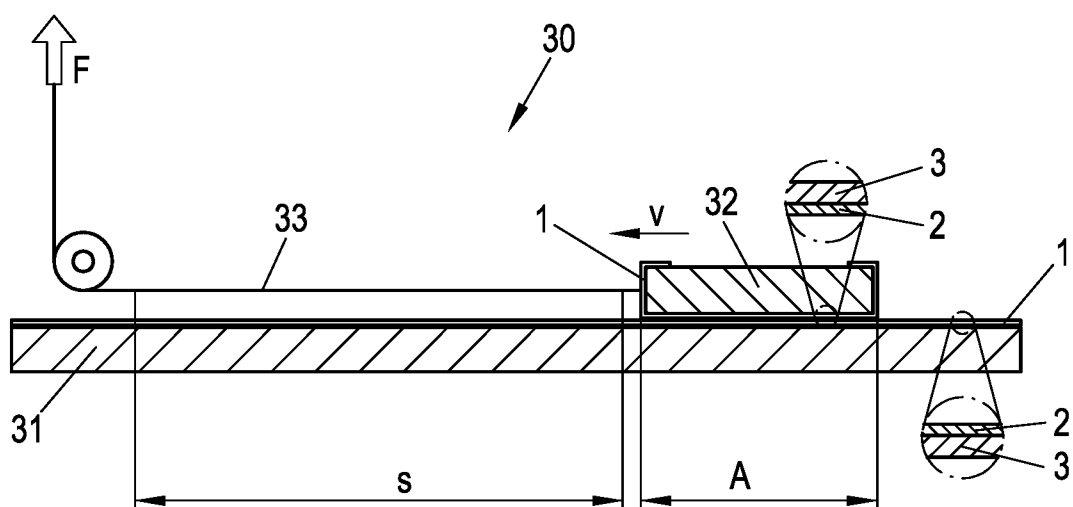


Fig. 5

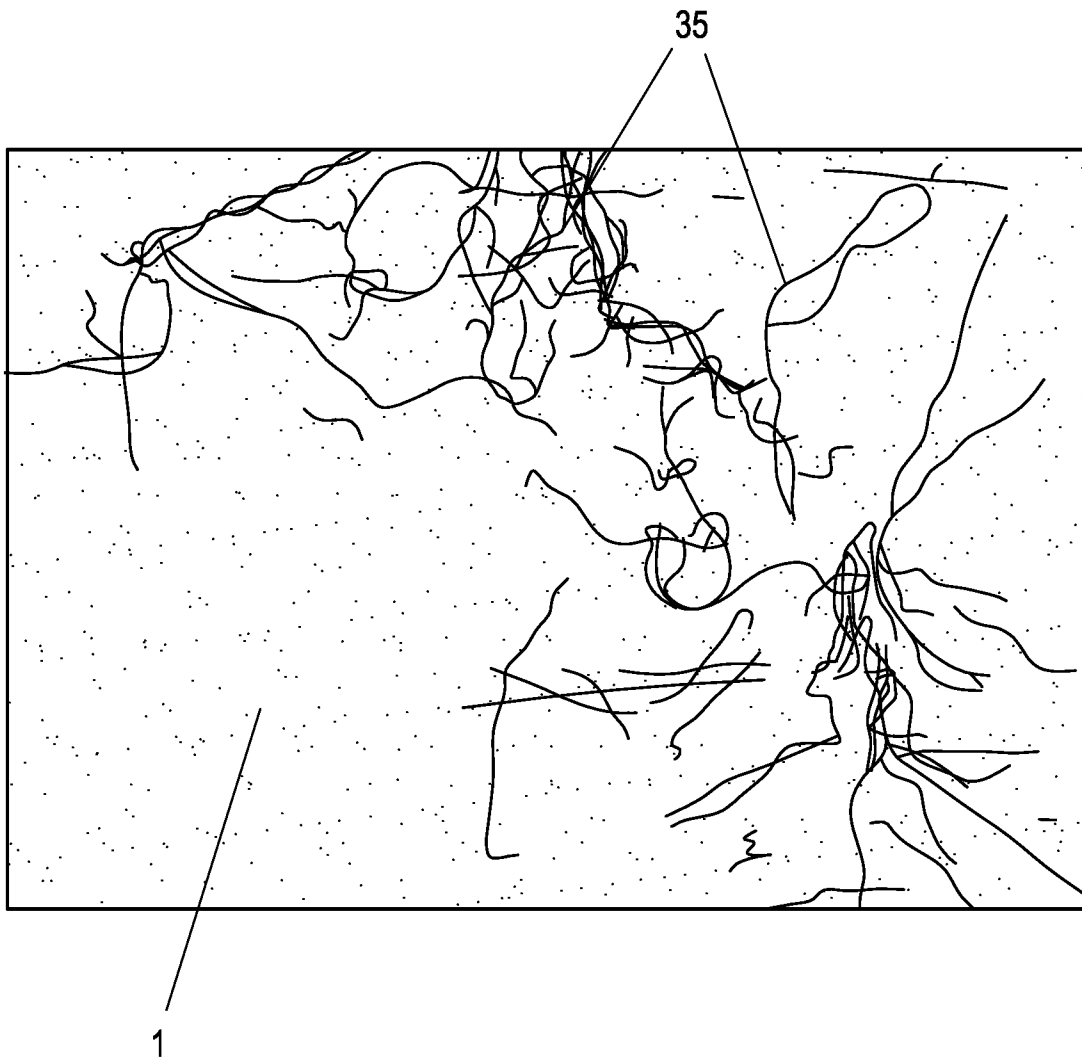


Fig. 6