



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4666/84

(51) Int.Cl.⁵ B 32 B 27/08

(22) Indleveringsdag: 28 sep 1984

(41) Alm. tilgængelig: 02 apr 1985

(44) Fremlagt: 19 aug 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 01 okt 1983 NL 8303379

(71) Ansøger: *STAMICARBON B.V. LICENSING SUBSIDIARY OF DSM; P.O. Box 10; Geleen, NL

(72) Opfinder: Pieter Jan *Lemstra; NL, Henricus Eduard Hubertus *Meyer; NL, Rudolf Johannes Hubertus *Burlot; NL

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Laminater på basis af polypropylen og fremgangsmåde til fremstilling af sådanne laminater

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4666-84

Laminat, der mindst består af et første lag af en blanding af mindst en propylenpolymer og en ethylenvinylalkoholcopolymer og et andet lag af mindst en propylenpolymer, idet det første lag mindst består af en blanding af 60-99 vægtdele af en ialt væsentligt krystallinsk propylenpolymer og 1-40 vægtdele ethylen-vinylalkoholcopolymer og det andet lag mindst består af en ialt væsentligt krystallinsk propylenpolymer, idet nævnte ethylen-vinylalkoholcopolymer har en smeltetemperatur ved atmosfærisk tryk, der højst er lig med og ikke mere end 20 K lavere end smeltetemperaturen ved atmosfærisk tryk for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur. Laminatet udsættes for multiaksial strækning til mindst dobbelt længde i mindst 2 retninger ved en temperatur, der højst er lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur. Desuden en fremgangsmåde til fremstilling af et sådant laminat.

Opfindelsen angår laminater, der mindst består af et første lag af en blanding af mindst en propylenpolymer og en ethylen-vinylalkoholcopolymer og et andet lag af mindst en propylenpolymer samt en fremgangsmåde til fremstilling af disse laminater. 5 Sådanne laminater er kendt fra vesttysk patentskrift nr. 2341782. Disse laminater kan f.eks. anvendes til fremstilling af film eller til beholdere til emballeringsformål.

En ulempe ved de kendte laminater er, at deres optiske egenskaber er dårlige, og at de ikke eller næsten ikke under den 10 tilstedeværende propylens smeltetemperatur kan strækkes uden at miste deres lave gaspermeabilitet. For at bibeholde en lav gaspermeabilitet kræves derfor en stor tykkelse når disse laminater anvendes, hvilket så desuden hører sammen med dårlige optiske egenskaber.

15 Med henblik på at fremstille film, der har gode mekaniske såvel som gode optiske egenskaber, men som også kan fungere som barrierefilm ved emballering af stoffer, der er følsomme over for oxidation eller som må bibeholde et vist CO₂-gastryk etc., strækkes polypropylenfilm og coates derefter med polyvi- 20 nylidenchlorid (PVDC). Coatede film fremstilles ved at coate en færdig, strakt polypropylenfilm med en PVDC-latex. En erkendt ulempe ved disse coatede barrierefilm er, at de sædvanligvis er dyre og ikke kan genbruges.

En anden fremgangsmåde er co-ekstrudering af polypropylen 25 (PP) med et termoplastisk materiale, der ligesom PVDC har gode barriereegenskaber, men ikke ulempen ved en dårlig termisk stabilitet (som et resultat heraf kan PVDC ikke bruges som et termoplastisk materiale). Et syntetisk materiale, der har velegnede barriereegenskaber, er ethylen-vinylalkoholcopoly- 30 mer (EVAL), et stof, der fremstilles ved solvolyse af en ethylenvinylacetatcopolymer. Gennem coekstrudering er det muligt f.eks. at fremstille PP-EVAL-PP-materialer, hvori en adhæsionspromotor (A) anbringes mellem PP'en og EVAL'en til den nødvendige adhæsion.

Disse co-ekstrudatfilm af (PP-A-EVAL-A-PP)-typen har den fordel, at det fugtighedsfølsomme EVAL-lag er anbragt mellem hydrofobe PP-film, og at materialet som et hele har gode barriereegenskaber. Det er imidlertid en ulempe, at denne slags co-ekstrudatfilm ikke længere egner sig til efterstrækning, og som en konsekvens deraf kun kan fremstilles i form af støbte film. Til den biaksiale strækning må den valgte temperatur ligge under polypropylenens smeltepunkt, og ved denne temperatur er den sædvanlige EVAL stadig et fast stof og som sådan er dens strækkeevne meget dårligere end strækkeevnen af polypropylen, der foreligger i halvfast tilstand under strækning. Nu er EVAL'ens smeltepunkt direkte knyttet til copolymerens indbyggede ethylen, og det er i princippet muligt at fremstille EVAL-copolymerer, der har et smeltepunkt, der er lavere end det for en PP-homopolymer eller -copolymer. De mekaniske egenskaber og især de visko-elastiske egenskaber af en EVAL er imidlertid helt forskellige fra de for en PO-homopolymer eller -copolymer. Der vil derfor stadig være problemer, såfremt et coekstrudat, baseret på PP-A-EVAL_A-PP, skal underkastes biaksial efterstrækning, fordi det mellemliggende EVAL-lag ved den krævede strækningstemperatur, nemlig den temperatur, ved hvilken PP'en kan strækkes i optimal grad, enten er et syntetisk fast stof med strækningsegenskaber, der er helt forskellige fra PP'ens eller er en smelte, og følgelig ikke er forenelig hverken med PP-homo- og/eller med -copolymerens karaktertræk for de ydre lags strækningsdeformation. Dette udelukker ikke, at et materiale, som det oven for nævnte, ved hjælp af velvalgte additiver i nogen grad kan udsættes for biaksial strækning, f.eks. ved en vakuumformningsproces, men såfremt der pålægges højere standarder for den multiaksiale efterstrækning, som i den biaksiale strækning til film med højere strækningsgrader, f.eks. mindst to i begge strækningsretninger og ved sprøjte-blæsestøbning af begge poster, vil man støde på uovervindelige tekniske problemer, uden at have de tekniske løsninger derpå.

At PP/EVAL-materialer skal egne sig godt til efterstrækning er så vigtigt, fordi EVAL er en relativt dyr plast (også på grund

af den dyre fremgangsmåde til fremstilling deraf), hvorfor det foretrækkes, at EVAL-barrieren i slutproduktet er til stede i en minimal tykkelse så meget desto mere fordi EVAL som sådan er en meget god barriereplast, og tykkere lag ofte
5 ikke er nødvendige. I coekstrudater via fremgangsmåder for støbte film kan den valgte tykkelse af EVAL-laget ikke være uendeligt lille og den kendsgerning at det ikke kan efterstrækkes giver følgende en relativt dyr film med desuden dårlige mekaniske egenskaber sammenlignet med biaksialt strakte PP-film
10 (BOPP) som også PVDC-coatede BOPP.

Ifølge US patentskrift nr. 3.847.728 fremstilles plastprodukter med lav gaspermeabilitet ud fra blandinger af polyolefiner og ethylen-vinylalkoholcopolymerer ved smelteekstrudering
15 efterfulgt af støbning over smeltepunktet for de to komponenter. Det er sandt, at der så opnås de ønskede barriereegenskaber, men de gode mekaniske og især de gode optiske egenskaber er gået tabt, for polyolefiner og ethylen-vinylalkoholcopolymerer kan ikke blandes i smelten, og i den faste fase er der to
20 faser, nemlig en sædvanligvis dispergeret EVAL-fase i en polyolefinmatrix. Når strækningsprocessen finder sted i smelten, er de mekaniske egenskaber dårlige i forhold til de for produkter, der udsættes for multiaksial efterstrækning ved en temperatur under polyolefinens, f.eks. polypropylenens smeltepunkt.
25

I US patentskrift nr. 4.362.844 gives en beskrivelse af strækning af polypropylen/EVAL-blandinger under polypropylenens smeltetemperatur, ved hvilken fremgangsmåde EVAL-komponentens smeltetemperatur i det ublandbare system er lavere end den
30 for PP-matricen. Ulempen ved dette system er, at det ligesom i den støbte films coekstruderingsprocesoperation ikke er muligt at anvende en ubegrænset minimumstykkelse, samtidig med, at de optiske egenskaber ofte ikke er tilfredsstillende.

Opfindelsen opfylder behovet for laminater med lav gaspermeabilitet kombineret med en lille krævet tykkelse af barriere-
35 laget, og som har gode optiske og mekaniske egenskaber.

Ifølge opfindelsen er et laminat, der mindst består af et første lag af en blanding af mindst en propylenpolymer og en ethylen-vinylalkoholcopolymer og et andet lag af mindst en propylenpolymer ejendommelig ved,

- 5 at det første lag mindst består af en blanding af 60-99 vægtdele af en i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer og 1-40 vægtdele af en ethylen-vinylalkoholcopolymer,

at det andet lag mindst består af en i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer,

- 10 at den nævnte ethylen-vinylalkoholcopolymer har en smeltetemperatur ved atmosfærisk tryk, der højst er lig med og ikke større end 30 K lavere end smeltetemperaturen ved atmosfærisk tryk for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur, og

- 15 at laminatet er blevet underkastet multiaksial strækning til mindst dobbelt længde i mindst to retninger ved en temperatur, der højst er lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur og fortrinsvis højst 35 K lavere
20 end denne smeltetemperatur.

- Opfindelsen omfatter også en fremgangsmåde til fremstilling af laminaer, der mindst består af et første lag af en blanding af mindst en propylenpolymer og en ethylen-vinylalkoholcopolymer og et andet lag af mindst en propylenpolymer, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der fortrinsvis ved coekstrudering fremstilles et første laminat, som mindst består af et første lag, der mindst består af en blanding af 60-99 vægtdele af i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer og 1-40 vægtdele af en ethylen-vinylalkoholcopolymer og et
25 andet lag, der mindst består af en i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer, idet den nævnte ethylen-vinylalkoholcopolymer har en smeltetemperatur ved atmosfærisk tryk, der højst er lig med og ikke højere end 30 K lavere end smeltetemperaturen
30

ved atmosfærisk tryk for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymerer, der har den højeste smeltetemperatur, og at dette første laminat derefter underkastes multiaksial strækning til mindst dobbelt længde i mindst 2 retninger ved en temperatur, der højst er lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymerer, der har den højeste smeltetemperatur og som fortrinsvis er højst 35 K lavere end denne smeltetemperatur, og at der således dannes et andet laminat.

10 Udtrykket "i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer" skal her forstås som en i alt væsentligt krystallinsk polymer, der overvejende består af propylenenheder. Den kan indeholde mindre mængder, f.eks. højst 30 vægt%, af andre monomer enheder, især ethylen og/eller en eller flere 1-alkener med 4-6 carbon-
15 atomer pr. molekyle, f.eks. 1-buten, 4-methyl-1-penten eller 1-hexen. Propylenpolymeren kan især være en propylenhomopolymer eller også en blok-copolymer af propylen med 1-30 vægt%, især 1-15 vægt% ethylen, eller en copolymer af propylen og ethylen med tilfældig fordeling af de forskellige monomerenheder og
20 med et ethylenindhold på fortrinsvis 0,1-5 vægt%.

Ethylen-vinylalkoholcopolymeren består i alt væsentligt af ethylen- og vinylalkoholenheder og kan også indeholde mindre mængder af andre monomerenheder, især vinylesterenheder. Sådanne copolymerer kan fremstilles ved fuldstændig eller delvis forsæbning af ethylen-vinylestercopolymerer. Vinylesteren er mere
25 specifikt en vinylester af en carboxylsyre med 1-6 carbonatomer pr. molekyle, og den er fortrinsvis vinylacetat. Forsæbningsgraden er fortrinsvis mindst 90 mol%, specielt 95 til 99 mol%. Ethylen-vinylalkoholcopolymeren har en smeltetemperatur ved atmosfærisk tryk, der ikke er højere end smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymerer, der har den højeste smeltetemperatur og som ikke er mere end 30 K, især ikke mere end 20
30 K lavere end denne smeltetemperatur. Smeltetemperaturen for ethylenvinylalkoholcopolymeren afhænger af forsæbningsgraden
35

og især af ethylenindholdet. Smeltetemperaturen for ethylen-
vinylalkoholcopolymeren kan reguleres på en enkel måde til
den for den anvendte propylenpolymer ved regulering af copo-
lymerens ethylenindhold. Sammenhængen mellem ethylenindhold
5 og smeltetemperatur for ethylen-vinylalkoholcopolymeren er
kendt for fagfolk inden for området. Ethylenindholdet er for-
trinsvis 30-55 mol%, især 35-50 mol%.

Den blanding, der skal anvendes ifølge opfindelsen, indeholder
fortrinsvis i nævnte første lag 10-30 vægt% ethylen-vinylalko-
10 holcopolymerer, især 20-30 vægt%.

Denne blanding kan også indeholde mindre mængder, f.eks. op
til 10 vægt% af andre komponenter, såsom stabilisatorer, smøre-
midler, antistatiske midler, andre polymerkomponenter etc.,
og især en eller flere adhæsionspromotorer til forbedring
15 af propylenpolymerens og ethylen-vinylalkoholcopolymerens
evne til at forbindes. Eksempler på egnede adhæsionspromotorer
er polypropylen, der er modificeret med syregrupper, f.eks.
polypropylen, der er modificeret ved podopolymerisation med
maleinsyreanhydrid, acrylsyre eller anden monomer, der giver
20 syregrupper, alken-umættede syre-copolymere, f.eks. ethylen-
acrylsyrecopolymere eller ionomere. En sådan adhæsionspro-
motor udgør f.eks. 1-10 vægt% af plastblandingen.

Ud over det nævnte første og andet lag kan et laminat ifølge
opfindelsen indeholde yderligere lag. Sammensætningen af disse
25 lag må være sådan, at de har en god binding med det nævnte
første og/eller andet lag og fortrinsvis viser et smelteom-
råde ved atmosfærisk tryk, der ikke slutter over smeltetem-
peraturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske
propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur. Eksemp-
30 ler er lavdensitetspolyethylenlag og lineære lavdensitets-
polyethylenlag. Laminatet ifølge opfindelsen kan desuden for-
synes med et eller flere coatningslag.

Ved fremstilling af et laminat ifølge opfindelsen startes der med en blanding af en krystallinsk propylenpolymer og en ethylen-vinylalkoholcopolymer, som beskrevet oven for med hensyn til specifikationerne (især smeltetemperatur), mens der til blandingen sættes de ønskede additiver eller andet, der menes at være nødvendigt. Denne blanding kan være en ganske enkelt tromleblandet blanding, hvis respektive komponenter blandes ved stuetemperatur som granulat og/eller pulver, eller den kan være en granuleret, æltet blanding, hvis bestanddele er blevet blandet i smelten, f.eks. via et kontinuerligt arbejdsende ælteapparat eller anden indretning, hvori forskellige plastarter blandes med hinanden i smeltet tilstand. Denne blanding udgør basis for nævnte første lag.

Til fremstilling af laminatet skelnes mellem to tilfælde:

1. Fremstilling af film/folie efterfulgt af strækning/vakuumformning og/eller presning.
2. Fremstilling af beholdere via multiaksial strækning på basis af foremner.

I den første gruppe (1) tages udgangspunkt i blandingen, beskrevet oven for til det første lag, hvilken blanding tilføres til en ekstruder, der danner del af en coekstruderingslinie. Blandingen ekstruderes, og det andet lag og, såfremt det ønskes, også andre lag tilføres via satellitekstrudere. Materialet underkastes under ét en multiaksial, fortrinsvis biaksial, strækning under smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur. Dette gøres på i og for sig kendt måde, f.eks. ved hjælp af en spænderamme eller ved samtidig og/eller sekventiel strækning på en strækkeindretning, der normalt anvendes til fremstilling af BOPP-film. Den coekstruderede film og/eller folie kan også anvendes som basis for fremstilling af emner ved vakuumformning, f.eks. dybtrækning til beholdere til emballageindustrien.

I de ovenstående tilfælde underkastes den coekstruderede folie og/eller film derefter multiaksial strækning, idet denne fremgangsmåde er ejendommelig ved, at strækningen udføres ved en temperatur under eller højst lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur.

Procesoperationen til biaksial strækning såvel som vakuumformning etc. er i og for sig kendt, se f.eks. I.M. Ward, Structure and Properties of Oriented Polymers, Material Science Series, Applied Science Publishers Ltd., London (1975), kapitel 12,4.

I den anden gruppe (2) tages igen udgangspunkt i blandingen til det første lag som beskrevet ovenfor, men denne gang fremstilles sprøjttestøbte foremner via multilagssprøjttestøbning. Ved denne fremgangsmåde indsprøjtes f.eks. blandingen (A) og en propylenpolymer til det andet lag (B) i formværktøjet efter hinanden, og som et resultat heraf dannes en 3-lags væg A-B-A, som det kendes f.eks. fra vesttysk patentskrift nr. 2346135.

Andre lagfordelinger er også mulige via specielle indsprøjtningsskvenser eller via specielle udformninger af sprøjttestøbningsdysen, se f.eks. vesttysk offentliggørelsesskrift nr. 2733913.

Resultatet er i alle tilfælde et foremne, hvori det første lag er indesluttet mellem to andre lag, som beskrevet ovenfor. Bortset fra ved multilags-sprøjttestøbning kan foremner også ved coekstrudering omdannes til rørformede halvfabrikata, ved hvilken fremgangsmåde der dannes en svejsesøm i den smeltede tilstand. Disse foremner kan skelnes fra de multilagssprøjtede produkter ved tilstedeværelsen af en svejsesøm.

De på ovennævnte måde fremstillede foremner bringes til en temperatur, der højst er lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur, og udsættes derefter

for multiaksial strækning til formning af de ønskede beholdere. Under denne strækningsproces viser blandingens morfologi igen den ønskede ændring til en lamineret struktur med favorable barriereegenskaber.

5 Med hensyn til metoder til fremstilling af laminaer ifølge opfindelsen henvises for kortheds skyld til bøgerne "Extrudierede Feinfolien und Verbundfolien" (1976), "Spritzblasen" (1976), "Technologien des Blasformens" (1977) og "Folien, Gewebe, Vliesstoffe aus Polypropylen" (1979) offentliggjort af Verein
10 Deutscher Ingenieure (VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf) i Ingenieurswissen-serien. Strækningsforholdet er mindst 2 i mindst to retninger, f.eks. 2-10. Ekstruderingsstemperaturen kan være lig med de sædvanlige ekstruderingsstemperaturer for polypropylen og kan f.eks. være ^{fra} 450 til 550 K.

15 Strækningstemperaturen er højst lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur. "Smeltetemperatur" skal her forstås som den temperatur, ved hvilken propylenpolymeren smelter, målt med Differential Scanning
20 Calorimetry med en opvarmingshastighed, der er lig med den, der anvendes i strækningsprocessen. Strækningstemperaturen ligger fortrinsvis mellem smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur, og 35 K under, især mellem
25 400 og 435 K.

Produkterne ifølge opfindelsen har en særlig lav permeabilitet over for gasser, såsom oxygen, vanddamp og carbondioxid. De har gode mekaniske egenskaber, især god stivhed og en god slagstyrke og deres transparens er god.

30 Opfindelen belyses nærmere ved hjælp af det følgende ikke-begrænsende eksempel og sammenligningsforsøgene.

Eksempel I

En blanding bestående af 30 vægtdele ethylen-vinylalkoholcopolymer (EVAL) med et smelteindeks på 5 dg/min. (ASTM-D 1238, 463 K, 2,16 kg) og et ethylenindhold på 40 mol%, 5 vægtdele "Modic-P300M" (et Mitsui-varemærke for modificeret polypropylen) og 65 vægtdele propylenhomopolymer med et smelteindeks på 1,3 dg/min. (ASTM-D 1238, 503 K, 2,16 kg) æltes med et ZSK/Werner og Pfleiderer ælteapparat. Det opnåede granulat coekstruderes med en propylenhomopolymer af samme type som anvendt i den ovenfor beskrevne blanding.

Den coekstruderede folie med et tykkelsesforhold for andet lag/første lag/andet lag på 10/5/10 strækkes biaksialt ved 433 K.

Den følgende tabel viser strækningsgraden $a \times b$, hvor a angiver det strækningsforhold i langsgående retning, som filmen udsættes for, og b angiver strækningsforholdet i tværgående retning, gaspermeabiliteter $P(\text{CO}_2)$ for carbondioxid ved 296 K og ved 323 K udtrykt i mm^3 gas, der føres gennem per cm^2 filmoverflade per 24 timer og per bar trykforskel, tykkelsen af laminatet i μm , glansen målt ifølge ASTM-D 2457 (45°) i %, opaciteten ifølge ASTM-D 1003 i % og brudstyrken som brudenergien pr. enhed filmtykkelse, målt i kJ/m på basis af forsøgsmetode ASTM-D 1709-67A med en faldvægt på 2,0 kg.

Sammenligningsforsøg A

En propylenhomopolymer med et smelteindeks på 1,2 dg/min. (ASTM-D 1238, 503 K, 2,16 kg) ekstruderes til dannelse af en folie, der har en tykkelse på 1 mm. Efter afkøling opvarmes denne folie igen til 435 K og udsættes for biaksial strækning. Strækningsforholdet er 5 x 8.

Tabellen nedenfor giver de målte data for den resulterende film.

Sammenligningsforsøg B

Den strakte film, der er dannet ifølge sammenligningsforsøg A, coates med polyvinylidenchlorid (PVDC) ved at fordele en vandig 30% PVDC-emulsion på filmen og tørre det hele. Ved påføring af en coating på denne måde på én side flere gange, påføres et totalt PVDC-lag på ca. 5 μm på polypropylenfilmen. Tabellen nedenfor viser egenskaberne af den coatede film, der er dannet på denne måde.

Resultaterne fra eksemplet og af sammenligningsforsøgene er givet i nedenstående tabel.

Nr.	Stræknings- grad a x b	P(CO ₂) ved 296K	P(CO ₂) ved 323K	Tykkelse	Glans	Opacitet	Brudstyrke
I	4 x 4	15	70	30	75	3	140
A	5 x 8	800	5000	25	85	1	150
15 B	5 x 8	2	70	30	82	5	120

Af det ovenstående fremgår det klart, at de mekaniske og optiske egenskaber for et laminat ifølge opfindelsen faktisk er lige så gode som de for en strakt propylenhomopolymer kombineret med en impermeabilitet over for gas, der faktisk er lige så god som den for en PVDC-coated polypropylenfilm, hvilken polypropylenfilm er meget dyrere end laminatet ifølge opfindelsen, medens laminatet ifølge opfindelsen meget nemt kan genbruges til fremstilling af et nyt laminat ifølge opfindelsen, medens PVDC-coatede polypropylenfilm i praksis ikke kan genbruges.

P a t e n t k r a v .

1. Laminat, der mindst består af et første lag af en blanding af mindst en propylenpolymer og en ethylen-vinylalkoholcopolymer og et andet lag af mindst en propylenpolymer, k e n d e t e g n e t ved,
5 d e t e g n e t ved,
- at det første lag mindst består af en blanding af 60-99 vægtdele af en ialt væsentligt krystallinsk propylenpolymer og 1-40 vægtdele ethylen-vinylalkoholcopolymer,
- at det andet lag mindst består af en i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer,
10 l i n s k propylenpolymer,
- at den nævnte ethylen-vinylalkoholcopolymer har en smeltetemperatur ved atmosfærisk tryk, der højst er lig med og ikke mere end 30 K lavere end smeltetemperaturen ved atmosfærisk tryk for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur, og
15 p r o p y l e n p o l y m e r e , der har den højeste smeltetemperatur,
- at laminatet er blevet underkastet multiaksial strækning til mindst dobbelt længde i mindst to retninger ved en temperatur, der højst er lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur.
20 d e r h a r d e n h ø j e s t e s m e l t e t e m p e r a t u r .
2. Laminat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ethylenindholdet af ethylen-vinylalkoholcopolymeren er 30-55 mol%.
3. Laminat ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at ethylenindholdet af ethylen-vinylalkoholcopolymeren er 35-50 mol%.
4. Laminat ifølge et hvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at ethylen-vinylalkoholcopolymerens forsæbningsgrad er mindst 90 mol%.
5. Laminat ifølge et hvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved,

n e t ved, at det nævnte første lag indeholder 10-30 vægt% ethylen-vinylalkoholcopolymer.

6. Laminat ifølge et hvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at det nævnte første lag indeholder 1-10 vægt% adhæsionspromotor.
5

7. Fremgangsmåde til fremstilling af laminaer, der mindst består af et første lag af en blanding af mindst en propylenpolymer og en ethylenvinylalkoholcopolymer og et andet lag af mindst en propylenpolymer, k e n d e t e g n e t ved, at
10 der fremstilles et første laminat, der mindst består af et første lag, mindst bestående af en blanding af 60-99 vægtdele af en i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer og 1-40 vægtdele ethylen-vinylalkoholcopolymer, og et andet lag, mindst
15 bestående af en i alt væsentligt krystallinsk propylenpolymer, idet nævnte ethylen-vinylalkoholcopolymer har en smeltetemperatur ved atmosfærisk tryk, der højst er lig med og ikke mere end 30 K lavere end smeltetemperaturen ved atmosfærisk tryk for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur, og at dette
20 første laminat derefter underkastes multiaksial strækning til mindst dobbelt længde i mindst to retninger ved en temperatur, der højst er lig med smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur, og at der således dannes
25 et andet laminat.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det første laminat underkastes multiaksial strækning ved en temperatur, der højst er 35 K lavere end smeltetemperaturen for den af de anvendte, i alt væsentligt krystallinske propylenpolymere, der har den højeste smeltetemperatur.
30