

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/013852 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/32**,
C08J 5/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08470

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2002 (30.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 37 584.0 1. August 2001 (01.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TRESPAPHAN GMBH** [DE/DE]; Bergstrasse,
66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BUSCH, Detlef**
[DE/DE]; 1. Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE).
JUNG, Joachim [DE/DE]; Wilhelm-Heinrich-Strasse 36,
66539 Neunkirchen (DE).

(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**;
John-F.-Kennedy-Strasse 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TRANSPARENT BIAXIALLY ORIENTED POLYOLEFIN FILM WITH IMPROVED SEALING QUALITIES

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE BIAXIAL ORIENTIERTE POLYOLEFINFOLIE MIT VERBESSERTEN SIEGELEIGEN-
SCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of a polyolefin film for sealing purposes. The film consists of a base layer which is made of polyolefin polymers and at least one outer covering layer. The covering layer contains at least 50 wt. % of a polyolefin modified by maleic acid anhydride, in relation to the weight of the covering layer, and undergoes flame surface treatment on the surface of said covering layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung einer Polyolefinfolie zur Siegelung, wobei die Folie aus einer Basisschicht, welche aus polyolefinischen Polymeren aufgebaut ist und mindestens eine äussere Deckschicht umfasst, wobei diese Deckschicht mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Deckschicht eines Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefins enthält und mittels Flamme auf der Oberfläche der besagten Deckschicht oberflächenbehandelt ist.



WO 03/013852 A1

Transparente biaxial orientierte Polyolefinfolie mit verbesserten Siegeleigenschaften

5 Zur Erhöhung der Oberflächenspannung von Polyolefinfolien werden die Plasma, Flamm- und die Coronabehandlung eingesetzt. Die Folien werden dadurch bedruckbar und mit Beschichtungssystemen auf wäßriger Basis benetzbar. Während die Coronabehandlung bei siegelfähigen und bei nicht siegelfähigen Folien eingesetzt wird, wird die Flammbehandlung hauptsächlich bei nicht siegelfähigen Folien genutzt.

10

Bei der Flammbehandlung von nicht siegelfähigen Folien wird die Folie über eine Kühlwalze geführt, oberhalb derer ein Gasbrenner angeordnet ist. Der Abstand zwischen Brenner und Folienoberfläche/Kühlwalze wird so gewählt, daß die Oxidationsreaktionen auf der Polymeroberfläche maximal werden. Dabei
15 entstehen oxidierte polare Gruppen, wodurch die Oberflächenspannung der Folie in der gewünschten Weise vergrößert wird.

Es wird gelehrt, die Behandlung von nicht siegelfähigen Folien bei einer Kühlwalzentemperatur von größer als 36 °C durchzuführen (vgl. "The base flame treatment process", H. Angeli/Fa. Esse Ci, 3rd International Meeting on the Plastic
20 Surface Treatment, 1989, Narni, Italien). Unterhalb dieser Temperatur tritt auf der Folienoberfläche Wasserdampfkondensation auf, die die Folie unbrauchbar macht.

25 Gegenüber der Coronabehandlung weist die Flammbehandlung von nicht siegelfähigen Folien Vorteile auf. Diese sind eine hohe und zeitlich konstante Oberflächenspannung, ein geringer Geruch der Folie und kein Auftreten von Rückseiteneffekt. Nachteilig ist die sehr hohe thermische Belastung der Folienoberfläche.

Im Stand der Technik sind siegelfähige Folien bekannt. Diese siegelfähigen Folien weisen in der Regel Deckschichten aus Co- oder Terpolymeren aus Propylen, Ethylen und/oder Butyleneinheiten auf. Diese Folien sind gegenüber thermischer Belastung empfindlich und werden bei der Flammbehandlung derart geschädigt, daß sie ihre Siegelfähigkeit verlieren. Die Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens auf diese siegelfähige Folien ist daher nicht praktikabel. Die thermische Belastung der siegelfähigen Oberfläche ist zu hoch, und bei Erniedrigung der Kühlwalzentemperatur kommt es zu der beschriebenen Wasserdampfkondensation.

Bei siegelfähigen Folien wird daher gelehrt, die Flammbehandlung mit Polarisierung anzuwenden (vgl. "The polarized flame process", H. Lori/Fa. Esse Ci, 3rd International Meeting on the Plastic Surface Treatment, 1989, Narni, Italien). Bei dieser Methode wird der Brenner oberhalb der Kühlwalze angeordnet. Zwischen dem Brenner und der Kühlwalze wird dabei eine Gleichspannung angelegt, wodurch die ionisierten Atome in der Flamme eine erhöhte Beschleunigung erhalten und mit größerer kinetischer Energie auf die Polymeroberfläche auftreffen. Die chemischen Bindungen innerhalb der Polymermoleküle werden leichter aufgebrochen, und die Radikalbildung geht schneller vonstatten. Die thermische Belastung der Polymeroberfläche ist geringer als bei der Flammbehandlung ohne Polarisierung. Bei gleicher Flammtemperatur wird beim Verfahren mit Polarisierung eine höhere Oberflächenspannung erzielt als beim Verfahren ohne Polarisierung. Anders ausgedrückt, zur Erzielung der gleichen Oberflächenspannung wird beim Verfahren mit Polarisierung eine niedrigere Flammtemperatur benötigt als beim Verfahren ohne Polarisierung, wodurch die Siegelschicht geschont wird.

In der EP 0 732 188 ist ein weiteres Verfahren zur Flammbehandlung von

siegelfähigen Folien beschrieben. Hierbei wird ebenfalls eine Flamme ohne Polarisation eingesetzt und die Folie auf der Walze stark gekühlt. Die Temperatur der flammbehandelten Folienoberfläche beträgt dabei nach Verlassen der Kühlwalze höchsten 25°C. Diese Verfahren hat den Nachteil, daß man hinsichtlich
5 der Temperaturführung der Folien eingeschränkt ist und zusätzliche Kühlvorrichtungen benötigt.

Im Stand der Technik sind Verfahren zur Verbesserung von Hafteigenschaften von Polyolefinfolien, insbesondere Polypropylenfolien bekannt. Üblicherweise werden
10 diese Folie während der Herstellung mittels Plasma, Flamme oder Corona auf einer oder beiden Oberflächen behandelt. Diese Verfahren erhöhen die Oberflächenspannung der Folie und verbessern beispielsweise deren Bedruckbarkeit, Metallisierbarkeit oder die Haftfestigkeit gegenüber sonstigen Beschichtungen.

15 Der Nachteil dieser bekannten Verfahren liegt darin, daß die erhöhte Oberflächenspannung nach der Folienherstellung kontinuierlich abfällt. Bis es zur Verarbeitung der Folie kommt ist die Oberflächenspannung häufig soweit abgesunken, daß vor der Bedruckung, Metallisierung oder anderen
20 entsprechenden Verarbeitungsschritten eine erneute Oberflächenbehandlung erfolgen muß, um die gewünschte gute Haftfestigkeit sicherzustellen. Dabei werden durch die Nachbehandlung jedoch die ursprünglichen Werte nicht mehr erreicht. Entsprechend sind die Hafteigenschaften dieser Folien, bzw. die durch diese Verfahren erzielten Hafteigenschaften verbesserungswürdig.

25 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine Polyolefinfolie zur Verfügung zu stellen, welche sich durch besonders gute Siegeleigenschaften auszeichnen soll. Dabei ist es insbesondere erforderlich, daß sich die siegelfähige Oberfläche mittels Flamme zur Erhöhung der

Oberflächenspannung behandeln läßt, ohne daß dabei die Siegelfähigkeit beeinträchtigt wird. Die Folie soll wirtschaftlich und kostengünstig herstellbar sein. Die übrigen geforderten Gebrauchseigenschaften, insbesondere Glanz und Trübung bei transparenten Ausführungsformen, der Folie dürfen dabei
5 nicht beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Verwendung einer Polyolefinfolie zur Siegelung, wobei die Folie aus einer Basisschicht, welche aus polyolefinischen Polymeren aufgebaut ist und mindestens eine äußere Deckschicht umfaßt, wobei diese
10 Deckschicht mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Deckschicht eines Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefins enthält und mittels Flamme auf der Oberfläche der besagten Deckschicht oberflächenbehandelt ist.

Erfindungsgemäß umfaßt die Folie mindestens eine Basisschicht und eine
15 Deckschicht, welche eine äußere Schicht der Folie bildet. Im allgemeinen ist die Deckschicht auf einer Oberfläche der Basisschicht aufgebracht. Gegebenenfalls kann auf der gegenüberliegenden Oberfläche der Basisschicht eine weitere, beliebige Deckschicht aufgebracht sein. Auf diese Weise erhält man dreischichtige Ausführungsformen mit einer flammbehandelten und siegelfähigen Deckschicht.
20 Gegebenenfalls können diese dreischichtigen Ausführungsformen durch zusätzliche Zwischenschichten zwischen der Basisschicht und den äußeren Deckschichten modifiziert werden. Auf diese Weise erhält man vier- und fünfschichtige Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Folie. Allen Ausführungsformen ist das erfindungswesentliche Merkmal gemeinsam, daß
25 mindestens eine Deckschicht aus einem Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefin aufgebaut und flammbehandelt ist, aber dennoch siegelfähig bleibt.

Diese Deckschicht der Folie enthält im allgemeinen mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis <100 Gew.-%, jeweils

bezogen auf die Schicht, eines Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefins, nachstehen MAPO genannt. Neben dem MAPO können weitere Bestandteile der Deckschicht polyolefinische Polymere sein, welche aus Ethylen, Propylen oder Butyleneinheiten aufgebaut sind. Diese Polyolefine sind in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere >0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Deckschicht, enthalten. Zwecks klarer Unterscheidung von den modifizierten Polyolefinen werden diese als Mischungskomponente zusätzlich in der Deckschicht enthaltenen Polyolefine, die nicht modifiziert sind, nachstehend als Polyolefin II bezeichnet. Gegebenenfalls enthält die Deckschicht zusätzlich übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen.

Polyolefine II sind beispielsweise Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene oder Mischpolymerisate aus Olefinen mit zwei bis acht C-Atomen, worunter Polyethylene und Polypropylene bevorzugt sind. Polypropylene sind Homopolymere aus Propyleneinheiten oder Mischpolymerisate, wie Co- oder Terpolymere, welche überwiegend aus Propyleneinheiten aufgebaut sind, sie enthalten im allgemeinen mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-% Propyleneinheiten, bezogen auf das Propylenmischpolymerisat.

Im allgemeinen enthält das Propylenpolymer mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, Propyleneinheiten. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen und Butylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenhomopolymere.

Gegebenenfalls können als Polyolefin II isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 170 °C, vorzugsweise von 155 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min eingesetzt werden.

Der n-heptanlösliche Anteil der isotaktischen Propylenhomopolymeren beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymere.

- 5 Bevorzugt werden zusammen mit dem MAPO als Polyolefine II Co- oder Terpolymere in der Deckschicht eingesetzt, vorzugsweise Copolymere von Ethylen und Propylen oder Ethylen und Butylen oder Propylen und Butylen oder Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen oder Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Co- und Terpolymeren.

10

Insbesondere sind als Polyolefin II statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-% oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-15 1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder ein Blend aus Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und Propylen-Butylen-1-Copolymeren, wobei das Blend einen Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%, einen Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einem Butylen-1-20 Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends, aufweist.

25

Die in der Deckschicht eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735)

gemessen.

Die Molekulargewichtsverteilung der vorstehend beschriebenen Polyolefine II kann je nach Anwendungsgebiet in breiten Grenzen variieren. Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10. Eine derartig Molekulargewichtsverteilung - erreicht man beispielsweise durch peroxidischen Abbau oder durch Herstellung des Polyolefins mittels geeigneter Metallocenkatalysatoren.

- 10 Maleinsäureanhydrid modifizierte Polyolefine sind Polyolefine, die durch den Einbau von Maleinsäureeinheiten hydrophilisiert werden. Diese modifizierten Polyolefine sind im Stand der Technik an sich bekannt und werden auch als grafted Polymere bezeichnet. Die Modifizierung erfolgt durch Umsetzung der Polyolefine mit Maleinsäureanhydrid durch geeignete Verarbeitungsschritte. Auch
15 diese Verfahren sind an sich im Stand der Technik bekannt.

- Als Basispolyolefine für die Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid können grundsätzlich die vorstehend beschriebenen Polyolefine II verwendet werden, wobei für die Zwecke der vorliegenden Erfindung Propylenhomopolymere oder
20 Propylencopolymere oder Propylenterpolymere, welche überwiegend aus Propyleneinheiten aufgebaut sind, im allgemeinen aus mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-% Propyleneinheiten, bezogen auf das Propylenmischpolymerisat, als Basispolymere für die Modifizierung bevorzugt sind. Die Herstellung dieser Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylene ist an
25 sich im Stand der Technik bekannt und beispielsweise im US Patent 3,433,777 und US Patent 4,198,327 beschrieben.

Die Dichte nach ASTM D 1505 der modifizierten Polyolefine, vorzugsweise modifizierten Propylenpolymeren, liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,89 bis

0,92 g/cm³, insbesondere 0,9 g/cm³, der Vicat-Erweichungspunkt nach ASTM 1525 liegt in einem Bereich von 120 bis 150°C, insbesondere 140 bis 145°C, die Shore-Härte nach ASTM 2240 beträgt 55 bis 70, vorzugsweise 67°C und der Schmelzpunkt nach ASTM D 2117 liegt in einem Bereich von 140 bis 165°C, vorzugsweise 150 bis 165°C, insbesondere 155 bis 160°C. Der Maleinsäureanteil im modifizierten Polyolefin, vorzugsweise Propylenpolymer liegt im allgemeinen unter 5% bezogen auf das modifizierte Polyolefin, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 3 %, insbesondere 0,1 bis 1%. Der Schmelzflußindex des modifizierten Polyolefins, vorzugsweise Polypropylens, beträgt im allgemeinen 1 bis 20g/10min, vorzugsweise 3 bis 10g/10min.

Bevorzugt werden zur Modifizierung mit Maleinsäureanhydrid die folgenden Propylenpolymeren eingesetzt:

Isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 140 bis 170 °C, vorzugsweise von 155 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 10 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 6,5 g/10 min eingesetzt werden. Der n-heptanlösliche Anteil der isotaktischen Propylenhomopolymeren beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2-5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymere.

Copolymere von Ethylen und Propylen oder Propylen und Butylen oder Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen oder Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Co- und Terpolymeren.

Insbesondere sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-% oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-

Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymers, oder ein Blend aus Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und Propylen-Butylen-1-Copolymeren, wobei das Blend einen Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%, einen Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-% und einen Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends, aufweist, bevorzugt.

Die vorstehend beschriebenen zur Modifizierung eingesetzten Co- und/oder Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140 °C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150 °C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230 °C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53 735) gemessen.

Die Deckschicht kann gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive wie Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Antiblockmittel und/oder Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten.

Es wurde gefunden, daß sich die Oberfläche der Deckschicht sehr gut für eine Oberflächenbehandlung mittels Flamme eignet. Die erzielten Werte für die Oberflächenspannungen sind hoch, vorzugsweise im Bereich von 37 bis 50 mN/m, insbesondere 39 bis 45 mN/m. Überraschenderweise ist die Folie auch nach der entsprechenden Flammbehandlung noch immer hervorragend siegelbar und kann daher erfindungsgemäß zur Herstellung von gesiegelten und oberflächenbehandelten Verpackungen verwendet werden. Dies ist insbesondere bemerkenswert im Hinblick auf die im Stand der Technik beschriebene negative

Wirkung der Flammbehandlung auf die Siegelfähigkeit. Herkömmliche Deckschichtmaterialien, welche nicht mit Maleinsäureanhydrid modifiziert wurden, verlieren ihre Siegeleigenschaften nach Flammbehandlung nahezu vollständig.

- 5 Durch den Einsatz der Flammbehandlung wird darüber hinaus eine Beeinträchtigung der Verarbeitungseigenschaften durch Rückseiteneffekte auf der gegenüberliegenden Oberfläche vermieden. Derartige negative Effekte sind beispielsweise von der Coronabehandlung siegelfähiger Folien bekannt. Im Ergebnis zeigt die Folie auf Grund der Flammbehandlung eine gute Haftung
10 gegenüber Druckfarben, hervorragende Siegeleigenschaften und keine Rückseiteneffekte. Die erzielten Siegelnahtfestigkeiten liegen zwischen 0,7 und 2,5 N/15mm (HAST 130°C, 10N/cm², 0,5 sec). Überraschenderweise liegt die Siegelnahtfestigkeit nach Flammbehandlung in der gleichen Größenordnung wie nach einer Coronabehandlung, d.h. die Siegelung wird durch die
15 Flammbehandlung nicht beeinträchtigt.

- Die Basisschicht der Polyolefinfolie ist grundsätzlich aus den vorstehend beschriebenen Polyolefinen II aufgebaut, worunter die beschriebenen Propylenhomopolymere bevorzugt sind, insbesondere isotaktische
20 Propylenhomopolymere. Im allgemeinen enthält die Basisschicht mindestens 70 bis 100, vorzugsweise 80 bis <100Gew.-% Polyolefin bzw. Propylenpolymer. Des weiteren sind in der Basisschicht üblicherweise Neutralisationsmittel und Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls weiter übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen. Für opake oder weiß-opake Ausführungsformen der Folie enthält die
25 Basisschicht zusätzlich vakuoleninitiierende Füllstoffe und/oder Pigmente. Art und Menge der Füllstoffe sind im Stand der Technik bekannt.

Die Dicke der Deckschicht aus modifiziertem Polyolefin ist größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 3 µm, insbesondere 0,4 bis 1,5 µm.

Gegebenenfalls kann die Folie weitere Schichten, vorzugsweise eine zweite Deckschicht, sowie gegebenenfalls einseitig oder beidseitig Zwischenschichten aufweisen.

5

Die Zwischenschicht/en kann/können aus den beschriebenen Polyolefinen II bestehen und gegebenenfalls üblichen Additive wie Antistatika, Neutralisationsmittel, Gleitmittel und/oder Stabilisatoren, sowie gegebenenfalls Antiblockmittel, enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht/en, wenn vorhanden, ist
10 größer als 0,3 μm und liegt vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 15 μm , insbesondere 1,5 bis 10 μm .

Die zweite Deckschicht kann ebenfalls aus den beschriebenen Polyolefinen II aufgebaut sein. Es sind daher siegelfähige und nicht-siegelfähige
15 Ausführungsformen für die zweite Deckschicht möglich. Gegebenenfalls enthält die Deckschicht ähnlich den übrigen Schichten übliche Additive. Die Dicke dieser zweiten Deckschicht beträgt 0,5 bis 5 μm , vorzugsweise 0,5 bis 2,5 μm .

In einer weiteren Ausführungsform kann die zweite Deckschicht wie die erste
20 Deckschicht aus modifizierten Polyolefinen aufgebaut sein und gegebenenfalls flammbehandelt werden, falls eine erhöhte Oberflächenspannung erwünscht ist.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyolefinfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt
25 vorzugsweise 4 bis 100 μm , insbesondere 5 bis 80 μm , vorzugsweise 10 bis 50 μm , wobei die Basisschicht etwa 40 bis 98 % der Gesamtfoliendicke ausmacht.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyolefinfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren.

Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n
5 abgezogen wird, die Folie anschließend gestreckt (orientiert), die gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht corona- oder flammbehandelt wird.

Eine biaxiale Streckung (Orientierung) wird sequentiell oder simultan durchgeführt.
10 Die sequentielle Streckung wird im allgemeinen aufeinanderfolgend durchgeführt, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, bevorzugt ist. Die Simultane Streckung kann im Flachfolienverfahren oder im Blasverfahren ausgeführt werden. Die weitere Beschreibung der Folienherstellung
15 erfolgt am Beispiel einer Flachfolienextrusion mit anschließender sequentialem Streckung.

Zunächst wird wie beim Extrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei gegebenenfalls zugesetzte Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig
20 durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

25 Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen und das

Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckungsverhältnisse liegen im Bereich von 4 bis 8 vorzugsweise 5 bis 6. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9.

- 5 An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickleinrichtung aufgewickelt.
- 10 Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie abgekühlt und verfestigt wird, durch einen Heiz- und Kühlkreislauf bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 50°C, zu halten.
- 15 Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung vorzugsweise bei 80 bis 150 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 120 bis 170 °C durchgeführt.
- 20 Erfindungsgemäß wird nach der biaxialen Streckung die Deckschicht aus modifiziertem Polyolefin nach der an sich bekannten Methode flammbehandelt. Verfahren zur Flammbehandlung sind beispielsweise beschrieben in EP 0732 188. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 37 bis 50 mN/m,
- 25 vorzugsweise 39 bis 45 mN/m. Im allgemeinen wird diese Flammbehandlung mittels Flamme ohne Polarisierung durchgeführt. Gegebenfalls können auch polarisierte Flammen eingesetzt werden. Die Folie wird während der Flammbehandlung über eine Kühlwalze geführt, wobei oberhalb dieser Walze ein Brenner angebracht ist. Dieser Brenner ist im allgemeinen in einem Abstand von 3

bis 10mm zur Folienoberfläche/Kühlwalze angebracht. Während des Kontaktes mit der Flamme erfährt die Folienoberfläche eine Oxidationsreaktion. Bevorzugt wird die Folie über die Kühlwalze, während der Behandlung gekühlt. Die Walzentemperatur liegt im Bereich von 15 bis 65°C, vorzugsweise 20 bis 50°C.

5

Die Erfindung wird nun anhand eines Ausführungsbeispiel erläutert:

Beispiel 1

10 Es wurde durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente dreischichtige Folie bestehend aus der Basisschicht B, einer ersten Deckschicht A und einer zweiten Deckschicht C mit einer Gesamtdicke von 30 µm hergestellt. Die erste Deckschicht A hatte eine Dicke von 1,0 µm und die zweite Deckschicht C eine Dicke von 0,7 µm.

15 Die Schichten waren wie folgt zusammengesetzt:

Basisschicht C:

99,64 Gew.-% Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 165 °C
und einem Schmelzflußindex von 3,4g/10min und einem
20 Kettenisotaxie-Index von 94 %

0,10 Gew.-% Erucasäureamid (Gleitmittel)

0,10 Gew.-% Armostat 300 (Antistatikum)

0,03 Gew.-% Neutralisationsmittel (CaCO₃)

0,13 Gew.-% Stabilisator (Irganox)

25

Deckschicht A:

100 Gew.-% Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen mit einem
Maleinsäuregehalt von 0,1 Gew.-% bezogen auf das Polymere

Deckschicht C:

- 5 99,54 Gew.-% statistisches Copolymer aus Ethylen und Propylen mit einem Schmelzflußindex von 6,0g/10min und einem Ethylengehalt von 6 Gew.-% bezogen auf das Copolymer
- 0,22 Gew.-% SiO₂ als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 4 µm
- 0,20 Gew.-% Stabilisator (Irganox 1010 / Irgafos 168)
- 0,04 Gew.-% Neutralisationsmittel (CaStearat)

10

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

15	Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht B:	270 °C
			Deckschicht A:	250 °C
			Deckschicht C:	270°C
		Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
20	Längsstreckung:	Temperatur:		100 °C
		Längsstreckverhältnis:		1 : 4,5
	Querstreckung:	Temperatur:		170 °C
		Querstreckverhältnis:		1 : 9
	Fixierung:	Temperatur:		140 °C
		Konvergenz:		10 %

25 Die Oberfläche der Deckschicht A wurde mittels einer Flamme behandelt, welche eine Flammtemperatur ca. 690°C hatte. Diese Flamme wurde durch Verbrennung eines Erdgas/Luftgemischs mit einem Durchsatz von 120m³/h erzeugt.

Bei dem Querstreckverhältnis von 1:9 handelt es sich um einen Effektivwert.

- Dieser Effektivwert berechnet sich aus der Endfolienbreite B, reduziert um die zweifache Säumstreifenbreite b, dividiert durch die Breite der längsgestreckten Folie C, ebenfalls um die zweifache Säumstreifenbreite b reduziert.
- 5 Die Folie wies unmittelbar nach der Flammbehandlung eine Oberflächenspannung von 44 mN/m auf der Oberfläche der Deckschicht A auf. Bei der anschließenden Bedruckung zeigte die Folie eine sehr gute Druckfarbenhaftung. Die Folie konnte bei HST (Siegeltemperatur 130°C; Siegeldruck 10N/cm², Kontaktzeit 0,5 s) Bedingungen gesiegelt werden. Die Siegelnahtfestigkeit einer
- 10 A/A Siegelnaht betrug 2,0 N/15mm.

Vergleichsbeispiel 1

- Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 hergestellt beschrieben. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde die Deckschicht A mittels Corona oberflächenbehandelt. Die
- 15 Folie wies ebenfalls gute Siegeleigenschaften auf. Die Folie zeigte jedoch deutliche Rückseiteneffekte auf der gegenüberliegenden Oberfläche, wodurch es beim Abwickeln zu **Verblockungen** und optischen Störstellen beim Bedrucken der Oberfläche A kam.

20 Vergleichsbeispiel 2

- Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde in der Deckschicht A ein nicht modifiziertes Polypropylen Copolymer mit einem Ethylengehalt von ca. 5 Gew.-% eingesetzt. Diese Folie zeigte ohne Flammbehandlung sehr gute Siegeleigenschaften. Nach
- 25 Flammbehandlung betrug die Siegelnahtfestigkeiten bei gleichen Siegelbedingungen nur noch 0,8 N/15mm.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

Schmelzflußindex

Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.

5

Schmelzpunkt

DSC-Messung, Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °C/min.

Oberflächenspannung

- 10 Die Oberflächenspannung wurde mittels der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Bedruckbarkeit

- 15 Die vorbehandelten Folien wurden bedruckt. Die Farbhafung wurde mittels Klebebandtest beurteilt. Konnte mittels Klebeband wenig Farbe abgelöst werden, so wurde die Farbhafung mit mäßig und bei deutlicher Farbablösung mit schlecht beurteilt.

Siegelnahtfestigkeit

- 20 Zur Bestimmung der Siegelnahtfestigkeit werden zwei Folien mit ihren beiden modifizierten Seiten übereinandergelegt und bei einer Temperatur von 130°C und einer Siegelzeit von 0,5 sec und einem Siegeldruck von 10 N/cm² in einem Siegelgerät HSG/ETK der Firma Brugger gesiegelt. Aus den gesiegelten Proben werden Prüfstreifen von 15 mm Breite herausgeschnitten.
- 25 Anschließend werden die beiden Streifen nach der T-Peel Methode in einer Zugprüfmaschine bei 200 mm/min auseinander gezogen, wobei die Siegelnahtebene einen rechten Winkel mit der Zugrichtung bildet. Als Siegelnahtfestigkeit wird die zur Trennung der Prüfstreifen erforderliche Kraft angegeben.

Patentansprüche

1. Verwendung einer coextrudierten, biaxial orientierten Polyolefinfolie zur Siegelung, wobei die Folie aus einer Basisschicht, welche aus polyolefinischen Polymeren aufgebaut ist und mindestens eine äußere Deckschicht umfaßt, wobei
5 diese Deckschicht mindestens 50 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Deckschicht eines Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefins enthält und mittels Flamme auf der Oberfläche der besagten Deckschicht oberflächenbehandelt ist.

10

2. Verwendung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Maleinsäureanteil im modifizierten Polyolefin im Bereich von 0,05 und 5 Gew.-% bezogen auf das modifizierte Polyolefin liegt.

15

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Polyolefin einen Schmelzpunkt nach DSC im Bereich von 140 bis 165 °C hat

20

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Modifizierung eingesetzte Basispolyolefin ein Polylenhomopolymer oder Propylen-Ethylen Copolymer oder ein Propylen-Ethylen-Butylen-Terpolymer ist.

25

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Propylen-Ethylen Copolymer als Basispolyolefin einen Ethylengehalt im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% hat.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch

gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus modifiziertem Polyolefin im Bereich von 0,3 bis 3 µm liegt.

5 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus modifiziertem Polyolefin zusätzlich ein nicht modifiziertes Polyolefin, vorzugsweise ein Propylenhomopolymer, ein Propylen-Ethylen-Copolymer oder ein Propylen-Ethylen-Butylen-Terpolymer enthält.

10 8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Siegelnahtfestigkeit in einem Bereich von 1,0 bis 2,0 N/15mm liegt.

15 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenspannung nach Flammbehandlung in einem Bereich von 39 bis 50mN/m liegt.

20 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine zweite Deckschicht aufweist.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie zusätzlich einseitig oder beidseitig eine Zwischenschicht aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/08470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/32 C08J5/18

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 B32B C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 346 763 A (BALLONI RICCARDO ET AL) 13 September 1994 (1994-09-13)	1,7
Y	claim 1	2-6,8-11
Y	DE 197 18 199 A (WOLFF WALSDRODE AG) 5 November 1998 (1998-11-05)	2-6,8-11
A	claim 1	
A	DE 197 18 192 A (WOLFF WALSDRODE AG) 5 November 1998 (1998-11-05)	1
A	claim 1	
A	US 5 914 079 A (ERNST FRANK ET AL) 22 June 1999 (1999-06-22)	1
	cited in the application	
	claim 1	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* 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 claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring 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

T 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

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y 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.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 2002

Date of mailing of the international search report

15/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08470

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5346763	A	13-09-1994	AU 6709194 A CA 2160153 A1 WO 9423949 A1	08-11-1994 27-10-1994 27-10-1994
DE 19718199	A	05-11-1998	DE 19718199 A1 AU 7527998 A BR 9809372 A WO 9849006 A1 EP 0977665 A1	05-11-1998 24-11-1998 04-07-2000 05-11-1998 09-02-2000
DE 19718192	A	05-11-1998	DE 19718192 A1 AU 7336198 A BR 9809371 A WO 9849007 A1 EP 0977664 A1	05-11-1998 24-11-1998 04-07-2000 05-11-1998 09-02-2000
US 5914079	A	22-06-1999	DE 19508668 A1 AU 709699 B2 AU 4796696 A EP 0732188 A2 ZA 9602021 A	19-09-1996 02-09-1999 26-09-1996 18-09-1996 26-09-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatio Aktenzeichen

PCT/EP 02/08470

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B32B27/32 C08J5/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B32B C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 346 763 A (BALLONI RICCARDO ET AL) 13. September 1994 (1994-09-13)	1,7
Y	Anspruch 1	2-6,8-11
Y	DE 197 18 199 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 5. November 1998 (1998-11-05) Anspruch 1	2-6,8-11
A	DE 197 18 192 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 5. November 1998 (1998-11-05) Anspruch 1	1
A	US 5 914 079 A (ERNST FRANK ET AL) 22. Juni 1999 (1999-06-22) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :^A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist[&] Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/01/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Patentkennzeichen

PCT/EP 02/08470

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5346763 A	13-09-1994	AU 6709194 A CA 2160153 A1 WO 9423949 A1	08-11-1994 27-10-1994 27-10-1994
DE 19718199 A	05-11-1998	DE 19718199 A1 AU 7527998 A BR 9809372 A WO 9849006 A1 EP 0977665 A1	05-11-1998 24-11-1998 04-07-2000 05-11-1998 09-02-2000
DE 19718192 A	05-11-1998	DE 19718192 A1 AU 7336198 A BR 9809371 A WO 9849007 A1 EP 0977664 A1	05-11-1998 24-11-1998 04-07-2000 05-11-1998 09-02-2000
US 5914079 A	22-06-1999	DE 19508668 A1 AU 709699 B2 AU 4796696 A EP 0732188 A2 ZA 9602021 A	19-09-1996 02-09-1999 26-09-1996 18-09-1996 26-09-1996