

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 163036 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0565/85

(22) Indleveringsdag: 07 feb 1985

(41) Alm. tilgængelig: 08 aug 1985

(44) Fremlagt: 13 jan 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 07 feb 1984 NL 8400374

(51) Int.Cl.5

B 29 C 55/28

B 29 D 7/00

// B 29 K 27:00

B 29 L 7:00

(71) Ansøger: *STAMICARBON B.V. (LICENSING SUBSIDIARY OF DSM); P.O. Box 10; 6160 MC Geleen, NL

(72) Opfinder: Theodorus Jacobus van der *Molen; NL

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af opblæste folier ud fra et polymermateriale baseret på polyethylen med lav massefylde

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 4388262

(57) Sammendrag

565-85

Opblæste folier på basis af lavdensitetspolyethylen fremstilles ved ekstrudering af den smeltede polymer ved smeltetemperaturer ved dyseåbningen på under 135°C. Folier, der er blevet fremstillet på denne måde, har en særlig orientering, og som et resultat heraf gode mekaniske og optiske egenskaber. Orienterede folier bestemmes ved røntgendiffraktionsanalyse og har et intensitetsforhold for 110-refleksionsbåndet $\frac{\text{maks.}}{\text{min.}}$ på mindst 20 og en vinkel α mellem den gennemsnitlige orienteringsretning for polymermolekylerne og folieekstruderingsretningen på højst 20°.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af opblæst folie ud fra et polymermateriale på basis af polyethylen, hvilken polyethylen har en massefylde fra 910 til 940 kg/m³, ved hvilken polymermaterialet i smeltet tilstand med en ekstruder tvinges gennem en ringformet dyse og udspiles ved hjælp af en gas, der tilføres via en åbning inde i den ringformede dyse, hvorefter de udspilede polymermateriale, afkøles, udflades og rulles op.

10 En sådan fremgangsmåde til fremstilling af opblæste folier er velkendt i sig selv og er f.eks. beskrevet i "Petrothene Polyolefins.....a processing guide" (en publikation fra The National Distillers and Chemical Corporation, 1971, 4. udgave).

15 Opblæste folier af polyethylen med lav massefylde (LDPE) har fundet anvendelse i stor skala som emballeringsmateriale. De hovedkrav, der skal imødekommes af emballeringsmaterialer, angår mekaniske egenskaber, såsom stivhed, rivestyrke, trækstyrke og punkteringsmodstandsdygtighed.

20 Afhængig af anvendelsen må materialet ofte også tilfredstille krav med hensyn til optiske egenskaber såsom transparens, opacitet og glans.

25 Folier, der skal forarbejdes til affaldssække, vil f.eks. have behov for en god punkteringsmodstandsdygtighed og gode riveegenskaber, medens folie til bæreposer derudover må have en god stivhed. Til anvendelser, såsom brødemballering, er det især stivhed og optiske egenskaber, som spiller en rolle.

30 Fra "Petrothene Polyolefins..... a processing guide" er det kendt, at de bedste optiske egenskaber opnås, når polymersmelten forarbejdes ved det højst mulige temperaturer. En smelte-temperatur på 205°C er ikke usædvanlig.

35 En af de faktorer, der påvirker de mekaniske egenskaber, er smeltens orienteringsgrad.

En nyere udvikling inden for fremstilling af opblæste folier ud fra LDPE, er den såkaldte langstilkede ekstrudering. Denne proces, der er beskrevet i *Plastics World* fra juni 1982, side 62-64, går ud fra LDPE med et lavt smelteindeks, og som bearbejdes ved en temperatur på 190°C med en ekstra højt placeret frostlinie. Frostlinien er det sted på ballonen, hvor polymer-smelten størkner.

Hovedforskellen mellem denne langstilkede ekstrudering og sædvanlig ekstrudering ligger i smeltens orienteringsgrad. Dette resulterer i opblæste folier, fremstillet ved den langstilkede proces, som har en bedre slagstyrke end sædvanlige opblæste folier. En ulempe er, at stivheden og rivestyrken, især i maskinretningen, forringes væsentligt. Det er desuden ikke muligt at omdanne lineær LDPE til folier på denne måde.

Fra US patentskrift nr. 4.388.262 kendes en fremgangsmåde til fremstilling af opblæst folie under anvendelse af et ekstruderingsapparat med en smeltetorpedo i smeltezonen, hvor der anvendes en procestemperatur for smeltet LDPE på mellem 105°C og 180°C (spalte 2, linie 59-60). I eksemplerne anvendes der imidlertid temperaturer på 150°C og derover. Det anføres ikke, hvad smelteindekset skal være for den anvendte polyethylen. Desuden arbejdes der ifølge eksempel 1 i patentskriftet med en spaltebredde på 0,9 mm.

Det har nu vist sig, at man kan opnå folie med i forhold til de kendte folier forbedrede mekaniske egenskaber, navnlig stor stivhed og gode riveegenskaber, dersom man benytter en smelte-temperatur ved dyseåbningens område på under 135°C, anvender en ringformet dyse med en spaltebredde på mindst 2 mm og benytter et polymermateriale med et smelteindeks bestemt ifølge ASTM D1238 (190°C, 2,16 kg) på mellem 2 og 25 dg/min.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af opblæste folier ud fra et polymermateriale på basis af polyethylen med en massefylde på

910-940 kg/m³, som er velegnet for både lineær og ikke-lineær LDPE, og som giver en folie med gode mekaniske egenskaber, især stor stivhed og gode riveegenskaber.

5 Dette formål opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

10 Når forarbejdningen udføres under betingelserne ifølge opfindelsen, sker der overraskende særlige orienteringseffekter, og som et resultat heraf bibringes folien gode mekaniske egenskaber, såsom god rivestyrke, trækstyrke, stor stivhed, etc. Denne effekt forøges, når smeltens temperatur på dyseåbningsstedet er under 130°C, således at bearbejdning ved under 130°C foretrækkes og især under 125°C.

15 I det følgende henvises til tegningen, hvor

fig. 1 henholdsvis skematisk (fig. 1A) og på fotografi (fig. 1B) viser røntgendiffraktionsmønsteret for ikke-orienteret polyethylen,

20

fig. 2 viser spredningsintensiteten i orienteret polyethylen ved vinklen α mellem den gennemsnitlige orienteringsretning og folieekstruderingsretningen (2A) og for $\alpha \approx 0^\circ$ (2B),

25

fig. 3 viser et diagram over et røntgenfotografi,

fig. 4 viser korrektionen for den amorfe baggrundsstråling ved 110-reflektionsbåndet, og

30

fig. 5, 6 og 7 er fotografier af røntgendiffraktionsmønsteret målt på folier ifølge henholdsvis eksempel 13, 14 og 15.

35 Graden og retningen af en folies orientering kan bestemmes ved hjælp af røntgendiffraktion. Denne metode giver information om

orienteringen af den krystallinske fraktion af folien. I ikke-orienterede folier spredtes røntgenstrålerne ligeligt i alle retninger, hvilket resulterer i ringformede bånd uden variationer i intensitet. Dette er vist skematisk i fig. 1A, medens

5 fig. 1B er et fotografi af ikke-orienteret polyethylen. I orienteret polyethylen er spredningsintensiteten retningsafhængig, således at der er variationer i intensiteten. I polyethylen er intensiteten størst ved en diffraktionsvinkel for røntgenstrålen (2θ) på ca. 21° (110-reflektion for rhombisk PE).

10 Intensitetsvariationerne for dette bånd er karakteristisk for krystallitorienteringen og således for orienteringen af de krystalliserede molekyler. Molekylretningen er vinkelret på det dermed forbundne intensitetsmaksimum. Den gennemsnitlige orienteringsretning er kendetegnet ved vinklen α , som er vinklen mellem den gennemsnitlige orienteringsretning for polymer-

15 molekylerne og folieekstruderingsretningen (fig. 2A). Jo mere den gennemsnitlige molekylretning og ekstruderingsretningen falder sammen jo mere vil α nærme sig 0° (fig. 2B).

20 Fordelingen af molekylretningen (orienteringsgraden) manifesterer sig i udstrækningen af intensitetsmaksimumet. Således er forholdet intensitetsmaksimum:intensitetsminimum et indeks for orienteringsgraden.

25 Fig. 3 er et diagram over et røntgenfotografi. X er retningen for røntgenstrålen, 2θ er diffraktionsvinklen for røntgenstrålen, M er folieekstruderingsretningen (maskinretning), og α er vinklen mellem den gennemsnitlige orienteringsretning for polymermolekylerne og ekstruderingsretningen.

30 Det har nu vist sig, at folier, der når de underkastes røntgendiffraktionsanalyse har et intensitetsforhold $\frac{\text{maks.}}{\text{min.}}$

35 110-reflektionsbåndet på mindst 20 og en vinkel α mellem den gennemsnitlige orienteringsretning for polymermolekylerne og folieekstruderingsretningen på højst 20° , har særlige mekaniske egenskaber, såsom god rivestyrke, trækstyrke, stor stiv-

hed, etc., Særlig folier med et intensitetsforhold maks. > 50
min.

og en vinkel $\alpha \leq 15^\circ$, og især $\alpha \leq 10^\circ$, har i høj grad disse
egenskaber.

5

En orienteringsgrad, der er så høj, er ikke tidligere blevet
fundet i kendte folier på basis af LDPE.

10

Polymermaterialer, der er egnede til forarbejdning til opblæ-
ste folier i overensstemmelse med opfindelsen, indeholder sæd-
vanligvis mindst 50 % polyethylenhomopolymer og/eller copoly-
mer med en massefylde på 910-940 kg/m³. LDPE-homopolymer, co-
polymerer af ethylen med en eller flere C₃-C₁₅alkener, copoly-
merer af ethylen og en eller flere polære comonomerer med co-
monomerindhold på højst 10 vægt% i forhold til ethylenen
(f.eks. vinylacetat og methacrylat) kan anvendes med gode re-
sultater.

15

20

Også blandinger er egnede, som f.eks. blandinger af polyethy-
lenhomopolymerer og/eller copolymerer med en massefylde på
910-940 kg/m³, eller blandinger af polyethylenhomopolymerer
og/eller copolymerer med en massefylde på 910-940 kg/m³ med
LDPE-copolymerer (med en massefylde på mindre end 940 kg/m³),
polyethylen med høj massefylde (HDPE) (med en massefylde på
over 940 kg/m³) og/eller polypropylen. I disse blandinger er
der fortrinsvis mindst 70 vægt%, i forhold til det totale
polymerindhold, af homo- og/eller copolymer med en massefylde
på 910-940 kg/m³ til stede.

25

30

Til fremstillingen af folier med gode optiske egenskaber anbe-
fales anvendelsen af et polymermateriale på basis af polyethy-
lenhomopolymer eller en copolymer af ethylen og en eller flere
polære comonomerer med et comonomerindhold på højst 10 vægt% i
forhold til ethylenen. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er
særligt egnet til fremstillingen af folier med gode mekaniske
og optiske egenskaber ud fra LDPE-homopolymer eller ethylen-
vinylacetatcopolymer.

35

Yderligere kan forskellige additiver, såsom stabilisatorer, glidemidler, fyldstoffer, farvende stoffer, voksarter og lignende være til stede. Vægtmængden af additiver vil sædvanligvis ikke overskride 20 vægt% af polymermængden.

5

Smelteindekset for disse polymermaterialer, bestemt ifølge ASTM D 1238 (190°C, 2,16 kg), kan i lyset af den lave bearbejdningstemperatur have et smelteindeks, der ikke er lavere end 2 dg/min. Den gunstige effekt, som lavtemperaturbearbejdning har på de mekaniske egenskaber, reduceres, når smelteindekset overskrider 25 dg/min., og er mest udtalt ved et smelteindeks på højst 20 dg/min., især ved højst 17 dg/min.

10

Fordelen ved opfindelsen er, at også polymermaterialer med et relativt højt smelteindeks kan forarbejdes til opblæste folier med gode mekaniske egenskaber.

15

Ofte skal emballeringsfolier ikke kun tilfredsstille krav med hensyn til de mekaniske egenskaber, men også krav angående deres optiske egenskaber. De optiske egenskaber for folien forbedres, når der gøres brug af et polymermateriale med et smelteindeks på mindst 5 dg/min., især mindst 8 dg/min.

20

Opblæste folier opnås ved at tvinge en polymersmelte gennem en ringformet dyse, hvorefter den bringes til at svulme op. Ved bearbejdning af LDPE til opblæste folier er dyseåbningen sædvanligvis 0,4 til 0,9 mm. Større dyseåbninger, f.eks. på 5 eller 10 mm kan også anvendes. Desuden kan dysens geometri varieres. Det har nu vist sig, at de mekaniske egenskaber for folien forbedres, når den anvendte dyseåbning er mindst 2 mm og højst 5 mm, især mindst 3 mm.

25

30

I kombination med den lave forarbejdningstemperatur, resulterer disse større dyseåbninger i endnu bedre mekaniske egenskaber, især god stivhed og gode riveegenskaber, samtidig med at de optiske egenskaber også forbedres.

35

Ved ekstrudering af opblæste folier, forlader polymermaterialet den ringformede dyse i smeltet tilstand og blæses derpå op. Den resulterende ballon afkøles ved at blive bragt i kontakt med relativt kølig luft eller vand.

5

Ballondiameteren divideret med den ringformede dysediameter kaldes opblæsningsforholdet. Dette kan variere mellem 1 og 6, men er sædvanligvis 1,5 til 4. Disse værdier kan også anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen til opnåelse af gode resultater.

10

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er særlig egnet til fremstillingen af enkeltlagsfolier, men kan også anvendes til flerlagsfolier.

15

Opfindelsen vil nu blive belyst på basis af nogle eksempler.

Eksempler og sammenligningseksempler 1 til 15

20

Der blev fremstillet opblæste folier under betingelserne som vist i tabellen. Der blev gjort brug af et Schwabenthan-ekstruderingsudstyr med en snekkediameter på 30 mm og et længde/diameterforhold på 24:1. Diameteren af den ringformede dyse var 5 cm.

25

Smeltetemperaturen ved dyseåbningen blev bestemt ved infrarød måling. Folieproduktionen var 50 g/min. For folien bestemtes følgende egenskaber:

30

Elasticitetsmodul ifølge ASTM D 1922,

flydespænding og trækstyrke ifølge ISO R 527,

35

punkteringsmodstandsdygtighed, bestemt ud fra den energi, der kræves til at punktere folien med et stempel med en hastighed på 50 mm/min.,

kærvrivestyrke ifølge en fremgangsmåde afledt af DIN 53363, men med kærven i foliens centrum, ved en trækningshastighed på 2,5 cm/min.,

5 glans ifølge ASTM D 523,

opacitet ifølge ASTM D 1003,

transparens ifølge Electro Evans Ltd.'s metode.

10

Røntgendiffraktionsmålingen blev udført under anvendelse af CuK α -stråling (50 kV, 35 mA, Ni-filter) og et Statton-kamera. Der anvendtes parallel foliebestråling (se fig. 3). Afstanden mellem prøven og fotografiet var 5 cm. Densitometri af fotografiet blev udført langs diametrene af de cirkulære bånd for
15 retningerne M og α . For én densitometerscandering registreredes intensitetsændringerne som et funktion af diffraktionsvinklen for røntgenstrålen (2θ , fig. 4). Til densitometriske formål anvendtes et Enraf Nonius mikrodensitometer, model 1,
20 og metoden beskrevet i C.G. Vonk & A.P. Pijpers, J. Appl. Cryst., 14, 8, (1981).

Korrektionen for den amorfe baggrundsstråling udføres som antydnet i fig. 4, idet der tages hensyn til den karakteristiske
25 form af spredningskruven for amorf PE.

Den skraverede del af fig. 4 repræsenterer den krystallinske fraktion af 110-reflektionsbåndet.

30

35

TABEL

	Sammen- lignings- eksempel 1	Ekst. 2	Sammen- lignings- eksempel 3	Ekst. 4	Sammen- lignings- eksempel 5	Ekst. 6	Sammen- lignings- eksempel 7
Polymermateriale	EVA-2,5%	EVA-2,5%	LDPE + 10 % C8-LL	LDPE + 10 % C8-LL	LDPE	LDPE	folie taget fra markedet
Massefylde, kg/m ³	925	925	922	922	921	921	
smelteindeks, dg/min.	2	2	2,5	2,5	4,5	4,5	sanne polymerma-
temperatur, °C	154	112	168	122	159	107	teriale som i
dyseåbning, µm	600	600	600	600	600	2000	eks. 5 og 6
frostliniehøjde, cm	15	15	15	15	15	15	-
opblæsningsforhold	2	2	2	2	2	2	-
folietykkelse, µm	25	30	18	17	20	20	30
elasticitetsmodul // N/mm ²	156	190	227	221	171	281	176
flydespænding, N/mm ² //	149	213	271	229	204	284	171
	9,5	13	12,5	20	10	15	1 ¹ n.m.
	9	10	11,5	18	10,5	12	1 ¹ n.m.
Punkteringsmodstandsdyg-							
tighed, J/m	n.m. ¹	n.m. ¹	535	n.m. ¹	361	403	1 ¹ n.m.
kærvestyrke, //	351	332	290	321	227	243	1 ¹ n.m.
kJ/m ²	275	647 ²	244	473 ²	316 ²	108	1 ¹ n.m.
trækstyrke, N/mm ² //	26	32	35	55	22	43	1 ¹ n.m.
	21	17	22	27	14,5	14,5	1 ¹ n.m.
glans, o/oo	55	38	21	30	52	25	1 ¹ n.m.
opacitet, %	7	13	13	16	7	23	1 ¹ n.m.
transparens, EEL	22	34	41	n.r.d. ³	20	n.r.d. ³	1 ¹ n.m.
I maks. I min.	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	9
α, grader	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	1 ¹ 25 ⁴

TABEL (fortsat).

	Sammen- lignings- eksempel 8	Eks. 9	Eks. 10	Eks. 11	Sammen- lignings- eksempel 12	Fig. 5 Eks. 13	Fig. 6 Sammen- lignings- eksempel 14	Fig. 7 Sammen- lignings- eksempel 15
Polymermateriale	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	LDPE	folie taget fra
Massefylde, kg/m ³	921	921	921	921	921	926,5	926,5	markedet
smelteindeks, dg/min.	9	9	14	7	7	2	2	samme polymerma-
temperatur, °C	170	120	113	120	162	130	170	teriale som i
dyseåbning, µm	2000	2000	2000	3000	1000	4000	600	eks. 13 og 14
frostliniehøjde, cm	8	8	8	11	10	10	26	-
opblæsningsforhold	2	2	2	2	2	2	2	-
folietykkelse, µm	25	25	25	25	25	30	30	25
elasticitetsmodul //	127	198	192	221	143	394	173	209
N/mm ² ⊥	136	212	239	250	182	304	179	242
Flydespænding, N/mm ² //	9,5	11	9,5	n.m. ¹	n.m. ¹	23	12,5	n.m. ¹
⊥	8,5	9	9,5	n.m. ¹	n.m. ¹	16	11,5	n.m. ¹
Punkteringsmodstandsdyg-								
tighed, J/m	459	484	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	299	n.m. ¹	n.m. ¹
kærvestyrke, //	277	364	243	351	303	368	261	n.m. ¹
kJ/m ² ⊥	171	765 ²	351 ²	342 ²	234 ²	185 ²	224	n.m. ¹
trækstyrke, N/mm ² //	19	30,5	23,5	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹
⊥	11	10	10,5	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹
glans, o/oo	85	73	80	58	70	26	59	n.m. ¹
opacitet, %	7	4,5	5	16	14	22	9	n.m. ¹
transparens, FEEL	4,1	6,2	4	n.r.d. ³	9	n.r.d. ³	7	n.m. ¹
$\frac{l_{\text{maks.}}}{l_{\text{min.}}}$	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	∞ ⁵	∞ ⁵	∞ ⁵	6	4
α, grader	n.m. ¹	n.m. ¹	n.m. ¹	19	27	0	28 ⁴	0 ⁴

Noter:

1. Ikke målt.
2. Kærven revnede ikke yderligere, hvorfor der opstod træk-
ningsfænomener.
3. På grund af den høje opacitet kan værdien for transparens
ikke bestemmes på pålidelig måde.
4. α kan kun bestemmes på pålidelig måde, såfremt intensitets-
forholdet $\frac{\text{maks.}}{\text{min.}} \geq 10$.
5. Intensitetsforhold $\frac{\text{maks.}}{\text{min.}} > 100$ betegnes som ∞ . Dette skyl-
des den lille værdi for minimumsintensiteten.

// betyder parallelt med ekstruderingsretningen.

I betyder vinkelret på ekstruderingsretningen.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af opblæst folie ud fra et
polymermateriale på basis af polyethylen, hvilken polyethylen
har en massefylde på 910-940 kg/m³, ved hvilken polymermateri-
alet i smeltet tilstand med en ekstruder tvinges gennem en
ringformet dyse og udspiles ved hjælp af en gas, der tilføres
via en åbning inde i den ringformede dyse, hvorpå det udspile-
de polymermateriale afkøles, udflades og rulles op, k e n -
d e t e g n e t ved, at polymermaterialet forarbejdes ved en
temperatur i smelten ved dyseåbningen på under 135°C, at den
ringformede dyse har en spaltebredde på mindst 2 mm og at po-
lymermaterialet har et smelteindeks bestemt ifølge ASTM D1238
(190°C, 2,16 kg) på mellem 2 og 25 dg/min.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at
polymermaterialet forarbejdes ved en temperatur i smelten ved
dyseåbningen på under 130°C.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at polymermaterialet forarbejdes ved en temperatur i smelten ved dyseåbningen på under 125°C.
- 5 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et polymermateriale med et smelteindeks mellem 5 og 20 dg/min.
- 10 5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes et polymermateriale med et smelteindeks mellem 8 og 17 dg/min.
- 15 6. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en dyseåbning på højst 5 mm.
7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 6, k e n d e - t e g n e t ved, at der fremstilles en opblæst folie med et lag.
- 20 8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1 - 7, k e n d e - t e g n e t ved, at der anvendes et polymermateriale på basis af polyethylenhomopolymer.
- 25 9. Fremgangsmåde ifølget ethvert af kravene 1 - 7, k e n d e - t e g n e t ved, at der anvendes et polymermateriale på basis af en copolymer af ethylen og en eller flere polære comonomerer med et comonomerindhold på højst 10 vægt% i forhold til ethylenen.

30

35

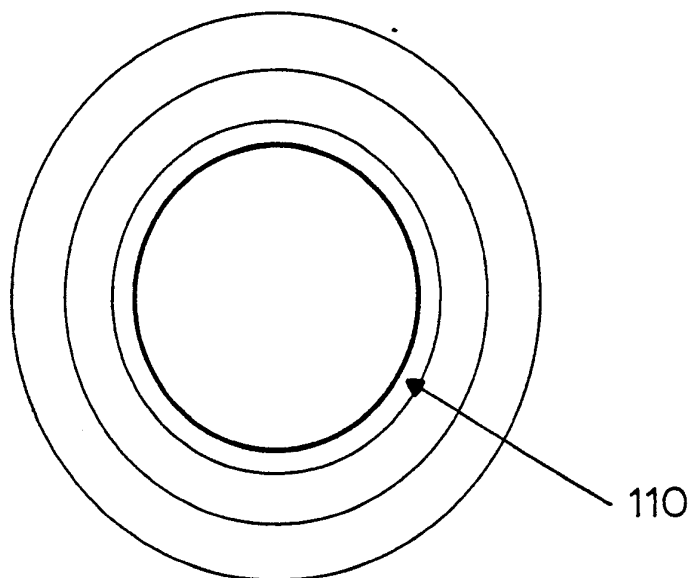


FIG. 1A

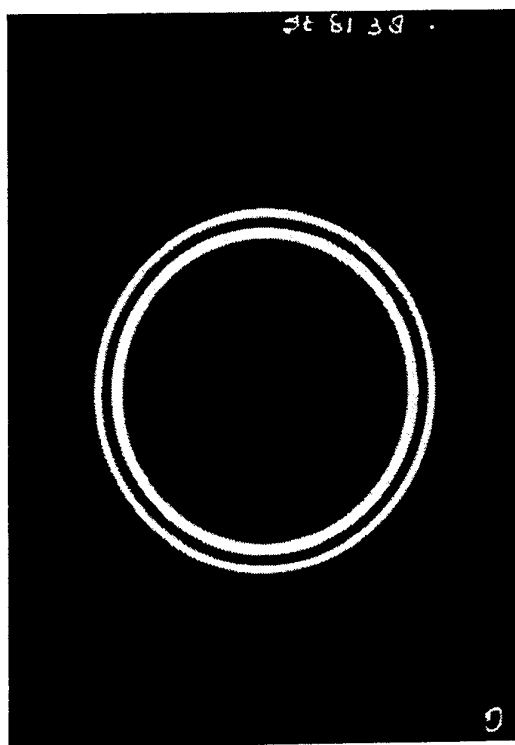
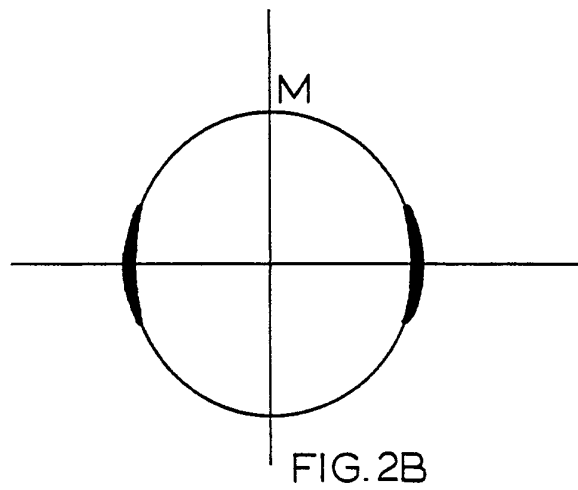
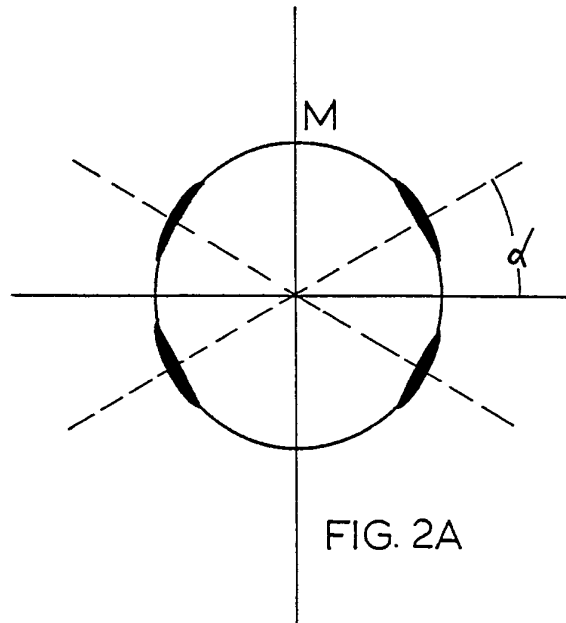
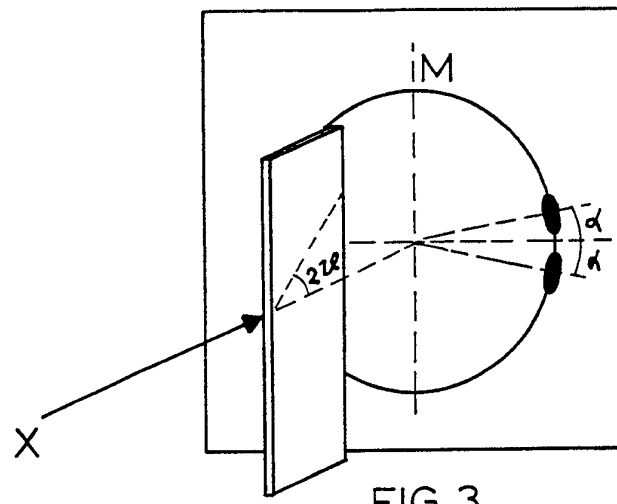


FIG. 1B





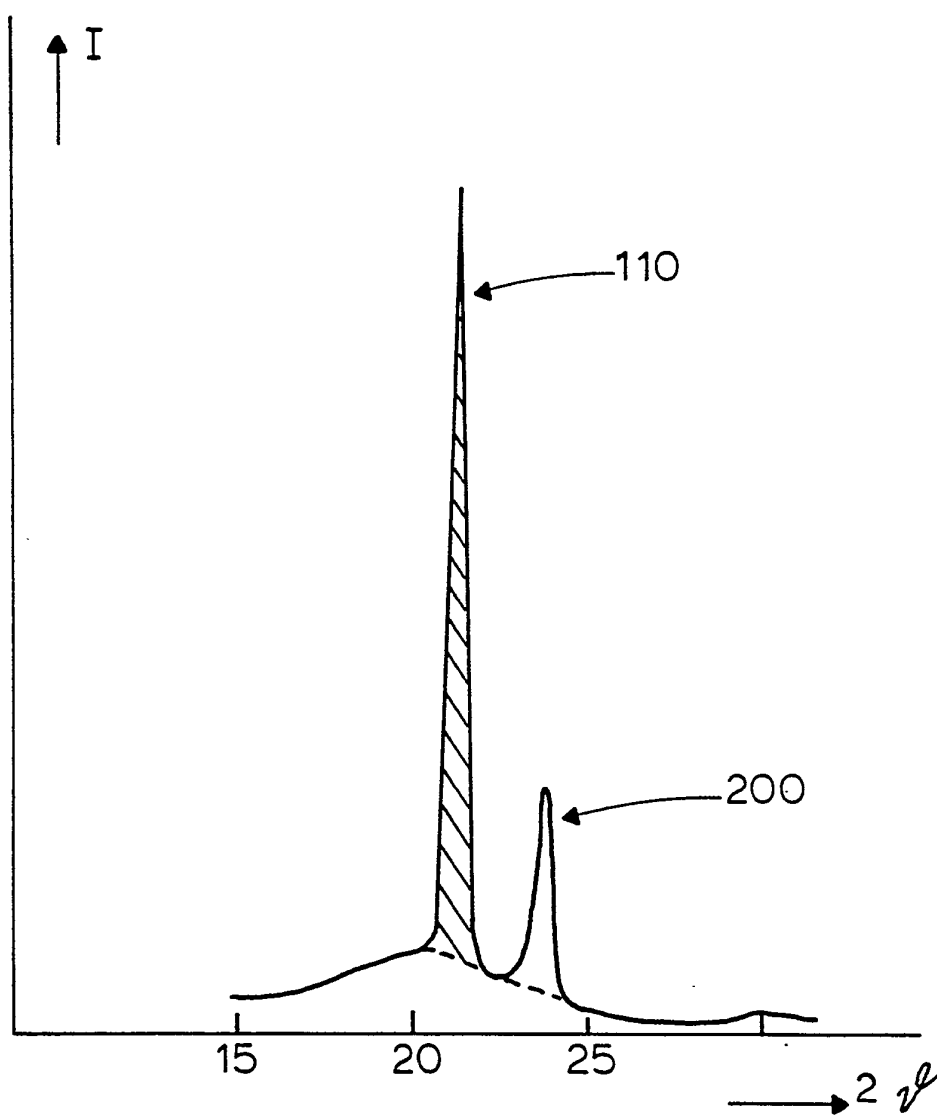


FIG. 4

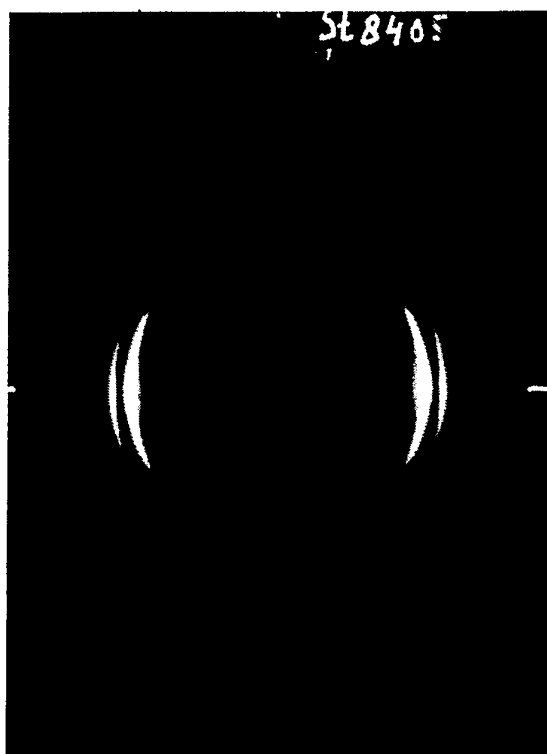


Fig. 5

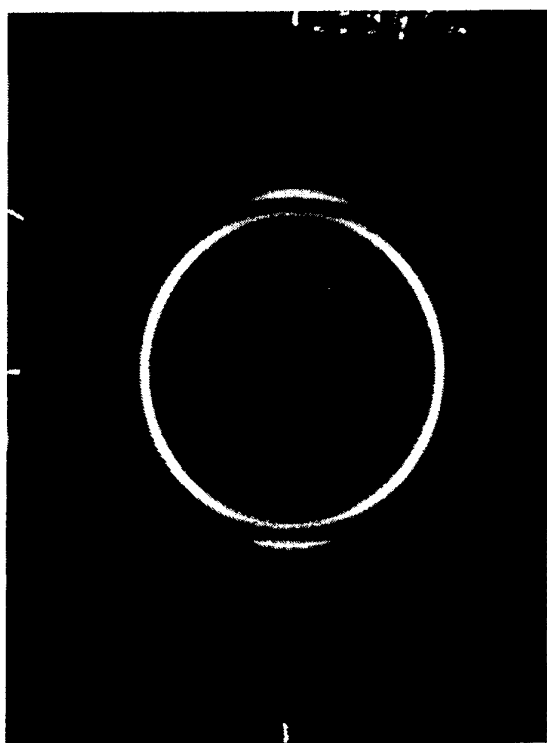


Fig. 6

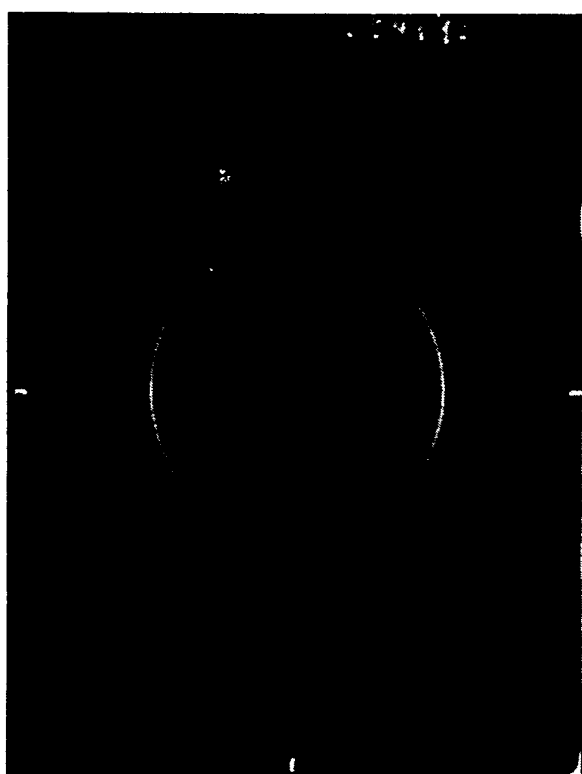


Fig. 7