



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8303516**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Veellaags, warm-krimpbare polyolefinefoelie.**

⑤1 Int.Cl.³: B32B 27/08, B29D 7/24.

⑦1 Aanvrager: W.R. Grace & Co. te New York.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8303516.

②2 Ingediend 13 oktober 1983.

③2 Voorrang vanaf 18 februari 1983.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 467723 .

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 17 september 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Veellaags, warm-krimpbare polyolefinefoelie.

Een veellaags, thermoplastische foelie met verbeterde fysische eigenschappen wordt samengesteld door het gebruik van een lineair polyethyleen met lage dichtheid of een lineair polyethyleen met gemiddelde dichtheid als be-
5 standdeel van de kernlaag. De foelie heeft verbeterde fysische eigenschappen in vergelijking met een bekende polyvinylchloride-foelie. Ook een verbeterde werkwijze voor het vervaardigen van de foelie wordt beschreven. De toepassing van de werkwijze lijkt op een foelie met een lagere orientatiegraad en een ver-
10 beterde rek.

De uitvinding heeft betrekking op warm-krimpbare thermoplastische verpakingsfoelies. In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op krimpfoelies, waarbij lineaire polyethyleenhars met lage of gemiddelde dichtheid wordt ge-
15 bruikt als bestanddeel van een kernlaag in een veellaagse foelie.

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe en bruikbare warm-krimpbare foeliesamenstellingen. Een onderscheidendkenmerk van een krimpfoelie is het vermogen om bij
20 blootstellen aan een bepaalde temperatuur te krimpen, of, indien het krimpen wordt tegengegaan, krimpspanning in de foelie te ontwikkelen.

Zoals algemeen bekend kan het vervaardigen van krimpfoelies in het algemeen geschieden door extrusie van
25 de harsachtige materialen, die tot hun vloeï- of smeltpunt zijn verhit, vanuit een extrusiematrijs in een buisvormige of vlakke (vel)vorm. Na afschrikken na het extruderen om af te koelen wordt het geextrudeerde produkt opnieuw verhit tot het traject van zijn orientatietemperatuur. Het traject van
30 de orientatietemperatuur varieert voor een bepaalde foelie met de verschillende harsachtige polymeren en mengsels daarvan, die

8303516

de foelie vormen. In het algemeen kan echter worden gezegd dat het traject van de orientatietemperatuur ligt boven kamertemperatuur en onder het smeltpunt van de foelie. De orientatietemperatuur-trajekten voor een bepaalde foelie kunnen gemakkelijk door een deskundige worden bepaald zonder dat daarvoor
5 veel onderzoeken noodzakelijk zijn.

De uitdrukkingen "georienteerd" of "orientatie" worden hier gebruikt voor het beschrijven van de werkwijze en de verkregen produkteigenschappen, verkregen door
10 het strekken en onmiddellijk afkoelen van een harsachtig polymere materiaal, dat tot zijn orientatietemperatuurtraject is verhit, teneinde de moleculaire configuratie van het materiaal door fysisch richten van de molekulen te wijzigen om de mechanische eigenschappen van de foelie, zoals bijvoorbeeld krimpspanning, en de ontlaatspanning van de orientatie, te verbeteren.
15 Beide eigenschappen kunnen worden gemeten volgens ASTM D 2838-69 (opnieuw goedgekeurd 1975). Als de strekkracht wordt uitgeoefend in een richting heeft orientatie in een richting plaats. Als de strekkracht wordt uitgeoefend in twee richtingen
20 heeft biaxiale orientatie plaats. Orientatie wordt hier ook afwisselend met "warmkrimpbaarheid" gebruikt, welke uitdrukkingen materiaal aangeven, dat is gestrekt en gefixeerd door afkoeling in de gestrekte afmetingen. Een georienteerd (dat wil zeggen warmkrimpbaar) materiaal heeft de neigingen om tot
25 zijn oorspronkelijke niet gestrekte afmetingen terug te keren als het wordt verhit tot een geschikte temperatuur beneden het smelttemperatuurtraject.

Terugkerende tot de basiswerkwijze voor het vervaardigen van de boven besproken foelie, blijkt dat de
30 eenmaal geextrudeerde en aanvankelijk voor afkoeling afgeschrikte foelie vervolgens opnieuw wordt verhit tot het orientatietemperatuurtraject en georienteerd. Het strekken om te orienteren kan op vele wijzen geschieden, bijvoorbeeld door "geblazen bel" technieken of met behulp van een "spanraam". Deze
35 uitdrukkingen zijn aan een deskundige algemeen bekend en hebben

betrekking op orientatietrappen, waarbij het materiaal wordt gestrekt in de kruis- of dwarsrichting (TD) en/of in de lengte- of machinerichting (MD). Na het strekken wordt de foelie snel afgekoeld om deze af te schrikken en de georiënteerde moleculaire configuratie derhalve te fixeren of in te sluiten.

Na het insluiten van de georiënteerde moleculaire configuratie kan de foelie in rollen worden opgeslagen en gebruikt voor het stevig verpakken van een reeks voortbrengselen. In dit opzicht wordt het te verpakken produkt eerst ingesloten in het warmkrimpbare materiaal door de krimpfoelie eerst door verwarming zonodig aan zichzelf te hechten. Daarna wordt het ingesloten produkt blootgesteld aan hoge temperaturen door het bijvoorbeeld te leiden door een tunnel met hete lucht of heet water. Hierdoor krimpt de foelie om het produkt tot een stevige verpakking, die nauwkeurig is aangepast aan de omtrek van het produkt.

De hierboven beschreven wijze voor het vervaardigen van foelies is algemeen bekend en bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.274.900, 4.229.241, 4.194.039, 4.188.443, 4.048.428, 3.821.182 en 3.022.543, waarvan de inhoud hier ingesloten wordt geacht.

Vele variaties van de hierboven beschreven algemene werkwijze zijn bekend, afhankelijk van de uiteindelijke toepassing waarvoor de foelie is bestemd en de eigenschappen die men aan de foelie wil verlenen. Zo kunnen bijvoorbeeld de molekulen van de foelie tijdens de bewerking worden verknoot om de foelies "abuse"weerstand en andere eigenschappen te verlenen. Het verknopen en werkwijzen voor het verknopen zijn algemeen bekend. Het verknopen kan geschieden door de foelie te bestralen of alternatief chemisch teweeg worden gebracht door gebruik van peroxyde.

De stralingsdoseringen worden hier aangeduid met de uitdrukking voor de stralingseenheid "rad", waarbij een miljoen rad of een megarad worden aangeduid als "MR". De mate van moleculaire verknoping wordt uitgedrukt aan de hand

8303516

van de bestralingsdosering, die de verknoping inleidt. "Bestraling", zoals hier gebruikt, betekent in het algemeen ioniserende bestraling, bijvoorbeeld met Röntgenstralen, gammastralen en elektronen, die direkt moleculaire verknoping inleiden.

Bij gebruik in samenhang met in een materiaal gedispergeerde verknopingsmiddelen kunnen zowel warmte als licht worden beschouwd als vormen van stralingsenergie, die verknopingen inleiden. Elektronen zijn de vorm van stralingsenergie die de voorkeur verdient en zij worden bij voorkeur verkregen door in de handel verkrijgbare versnellers in het traject van 0,5 tot 2,0 mev.

Een andere mogelijke variabele bij de werkwijze is het toepassen van een fijne nevel van siliconespray op het inwendige van het vers geextrudeerde materiaal om de bewerkbaarheid van het materiaal verder te verbeteren. Een werkwijze voor het uitvoeren van dit inwendig aanbrengen is beschreven in de Europese octrooiaanvraag 82303495.4, gepubliceerd op 9 februari 1983 onder nummer EP 0071349 A2, die hier als verwijzing wordt geacht te zijn opgenomen. Alternatief kan een antitroebelingsmiddel inwendig worden aangebracht. Antitroebelingsmiddelen zijn ook gunstig gebleken voor het verbeteren van de bewerkbaarheid. Naast de materialen, beschreven in de bovengenoemde Europese octrooiaanvraag, blijken antitroebelingsmiddelen het vermogen te hebben inwendig aaneenhechten van de strook van een geextrudeerde buis te voorkomen.

De polyolefinegroep en in het bijzonder de polyethyleengroep van krimpfoelies verschaft een ruim traject van fysische en gedragseigenschappen, zoals krimpkracht (de hoe-grootheid van de kracht, die een film per oppervlakte-eenheid van een dwarsdoorsnede tijdens het krimpen uitoefent), de mate van vrije krimp (de vermindering in lineaire afmeting in een bepaalde richting die een materiaal ondergaat, indien het in niet vastgehouden toestand aan verhoogde temperatuur wordt blootgesteld), de treksterkte (de hoogste kracht die op

8303516

een oppervlakteenheid foelie kan worden uitgeoefend voordat dit begint weg te scheuren), de hechtbaarheid, de krimptemperatuurskromme (het verband van krimp en temperatuur), het inleiden van het scheuren en de weerstand (de kracht, waarbij een foelie begint te scheuren en verder scheurt), de optische eigenschappen (glans, troebelings en transparantie van het materiaal) en de dimensionale stabiliteit (het vermogen van de foelie om zijn oorspronkelijke afmetingen onder verschillende soorten opslagomstandigheden te bewaren). De foelieeigenschappen spelen een belangrijke rol bij de keuze van een bepaalde foelie en zij verschillen voor ieder type verpakking en voor iedere verpakking. Er moet worden rekening gehouden met de afmeting van het produkt, het gewicht, de vorm, de stijfheid, het aantal onderdelen van het produkt, andere verpakkingsmaterialen, die samen met het foelie kunnen worden gebruikt en het beschikbare type verpakkingsapparatuur.

Gezien de vele hierboven genoemde fysische eigenschappen, die bij polyethyleenfoelies een rol spelen en verder gelet op de talrijke toepassingen, waarbij deze foelies reeds worden gebruikt en die welke in de toepassing zich nog kunnen voordoen, zal het duidelijk zijn dat de behoefte aan het verder verbeteren van alle bovengenoemde fysische eigenschappen van deze foelies groot is en natuurlijk nog steeds groeit.

De uitvinding beoogt derhalve in het algemeen een warmkrimpbare polyolefinefoelie te verschaffen, die een verbetering zijn ten opzichte van de reeds bekende foelies.

Een andere doelstelling van de uitvinding is het verschaffen van een polyolefinefoelie met verbeterde kogelharsteigenschappen.

Bij een andere doelstelling van de uitvinding wordt een polyolefinefoelie met een hoge rek verschaft.

Bij nog een andere doelstelling van de uitvinding wordt een verbeterd polyolefinekrimpfoelie verschaft met verbeterde optische eigenschappen.

8303516

Een nog andere doelstelling is het verschaffen van een polyolefinekrimpfoelie met een ruim krimptemperatuurstrajekt.

5 Een andere doelstelling van de uitvinding is het verschaffen van een verbeterd polyolefinekrimpfoelie met verbeterde hechtbaarheid.

Bovendien beoogt de uitvinding een polyolefinekrimpfoelie te verschaffen met een verbeterde weerstand tegen het voorplanten van inscheuringen.

10 Een volgende doelstelling van de uitvinding is het verschaffen van de polyolefinekrimpfoelie met een verbeterde bewerkbaarheid in de apparatuur.

15 Een nog andere doelstelling van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een verbeterd polyethyleenkrimpfoelie, dat hetzij een lineair polyethyleen met lage dichtheid of een lineair polyethyleen met gemiddelde dichtheid als bestanddeel van de kernlaag toepast.

20 Nog een andere doelstelling is het verschaffen van een verbeterde werkwijze voor het vervaardigen van de foelie.

Deze en andere doelstellingen worden bereikt door de hier beschreven polyolefinekrimpfoelie.

25 Tenzij specifiek vermeld en gedefinieerd of beperkt, omvatten de uitdrukkingen "polymeer" of "polymeerhars", zoals die hier worden gebruikt, in het algemeen homopolymeren, copolymeren, terpolymeren, blokpolymeren, entpolymeren, willekeurige en alternerende polymeren.

30 Polyolefine of olefinepolymeer of polymeren, zoals hier gebruikt, omvat niet alleen polymeren van onverzadigde alifatische koolwaterstoffen met de algemene formule $C_n H_{2n}$, maar ook copolymeren van olefinen met andere monomeren, zoals ethyleen en vinylacetaat.

35 De uitdrukking "smeltvloei", zoals hier gebruikt, of "smeltvloeiindex" is de hoeveelheid, in grammen, van een thermoplastische hars die onder een bepaalde druk en

8303516

temperatuur binnen 10 minuten door een bepaalde opening kan worden geperst, zoals beschreven in ASTM D 1238.

De uitdrukking "kern" of "kernlaag", zoals hier gebruikt, betekent een laag in een veellaagsfilm, die
5 aan beide zijden door andere lagen is ingesloten.

De uitdrukking "huid" of "huidlaag", zoals hier gebruikt, betekent een buiten (dat wil zeggen oppervlakte) laag van een veellaagse foelie.

De uitdrukking "polyethyleen met lage
10 dichtheid" (LDPE), zoals hier gebruikt, heeft betrekking op homopolymeren van ethyleen met een dichtheid van 0,910 tot 0,925.

De uitdrukking "lineair polyethyleen met lage dichtheid" (LLDPE), zoals hier gebruikt, heeft betrekking
15 op een copolymeer van ethyleen en 8% of minder buteen, octeen of hexeen met een dichtheid van 0,910 tot 0,925, waarbij de molekulen lange ketens omvatten met weinig of geen vertakkingen of verknoopte structuren.

De uitdrukking "lineair polyethyleen met
20 gemiddelde dichtheid" (LMDPE), zoals hier gebruikt, heeft betrekking op een copolymeer van ethyleen en minder dan 8% buteen, octeen of hexeen met een dichtheid van 0,926 tot 0,940, waarbij de molekulen lange ketens omvatten met weinig of geen vertakkingen of verknoopte structuren.

De uitdrukking "ethyleenvinylacetaat-
25 copolymeer" (EVA), zoals hier gebruikt, heeft betrekking op een copolymeer, gevormd uit ethyleen en vinylacetaatmonomeren, waarbij de van ethyleen afgeleide eenheden in de grootste hoeveelheden aanwezig zijn en de van vinylacetaat afgeleide
30 eenheden in kleinere hoeveelheden aanwezig zijn. Ethylvinylacetaat-copolymeren, die de voorkeur verdienen, zijn die, welke 2 tot 12% vinylacetaateenheden bevatten.

De uitdrukking "gauge", zoals hier gebruikt heeft betrekking op de dimensionele dikte van een film. 100
35 gauge is gelijk aan 1 mil, hetgeen neerkomt op 0,001 inch.

8303516

De uitdrukking "racking ratio" (strekverhouding), zoals hier gebruikt, heeft betrekking op de verhouding van de expansie (dat wil zeggen strek) tijdens het oriënteren van een foelie. Zo betekent een strekverhouding van vier (4) of vier (4) tot een (1) dat de foelie tot vier maal zijn oorspronkelijke, niet gestrekte afmeting is gestrekt tijdens de orientatie.

Het is gebleken dat een buigzaam, warmkrimpbaar thermoplastisch verpakkingsfoelie met een gewenste combinatie van fysische eigenschappen, zoals krimpspanning, optische eigenschappen, snijbaarheid, hechtbaarheid, krimp-temperatuurtrajekt en scheurvastheid wordt bereikt door het buigzame veellaags, thermoplastische verpakkingsfoelie van de onderhavige uitvinding. Dit veellaagsfoelie heeft een "kern"-laag omvattende een lineaire polyethyleenhars met lage of gemiddelde dichtheid. Een drielaagsuitvoeringsvorm, die de voorkeur verdient, omvat naast de bovengenoemde "kern"-laag, twee huidlagen, ieder omvattende een ethyleenvinylacetaat-copolymeer. Bij voorkeur is de veellaagsfoelie bestraald. Het verdient ook de voorkeur het foelie te oriënteren, zodat het in tenminste een richting door verwarming kan krimpen.

De veellaagse foelie kan met andere polymeren worden gecombineerd voor specifieke toepassingen. Zo kunnen bijvoorbeeld betrekkelijk dunne lagen worden aangebracht op hetzij een of beide zijden van de basis-drielaagse structuur, die de voorkeur verdient, om de afdichtsterkte te verbeteren of een lagere permeabiliteit voor gas en vocht te bewerkstelligen.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een verbeterde werkwijze voor het vervaardigen van de foelie. Een belangrijk aspect van de verbeterde werkwijze is het gebruik van strekverhoudingen in het trajekt van 2,5-4,2 tot 1 in de dwarsrichting en 2,5 tot 4,2 in de lengterichting.

Figuur 1 is een dwarsdoorsnede in aanzicht van een voorkeurs-drielaagsuitvoeringsvorm van de onderhavige

8303516

uitvinding.

Figuur 2 is een schematische weergave van een voorkeurswerkwijze voor het vervaardigen van de foelie van de onderhavige uitvinding.

5 Volgens figuur 1, die een dwarsdoorsnede in aanzicht geeft van een de voorkeur verdienende drielaags-uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding, blijkt dat deze uitvinding omvat een kernlaag 2 en huidlagen 1 en 3. Een dikte-verhouding van de drie lagen van 1/2/1 is in figuur 1 aange-
10 geven. De dikte van iedere huidlaag kan echter variëren tussen 10 en 30% van de totale foeliedikte en derhalve kan de dikte van de kernlaag variëren tussen 40 en 80% van de totale foelie-dikte. Een de voorkeur verdienend bestanddeel van de kernlaag 2 omvat een lineair polyethyleenpolymeer met lage dichtheid.
15 Een lineair polyethyleenpolymeer met gemiddelde dichtheid kan echter ook als kernlaag worden gebruikt zonder belangrijke verandering van de eigenschappen van het uiteindelijke foelie-produkt.

LLDPE wordt hier gebruikt als afkorting voor
20 lineair polyethyleen met lage dichtheid, zoals hierboven gedefinieerd. LMDPE wordt gebruikt als afkorting voor lineair polyethyleen met gemiddelde dichtheid, zoals hiervoor gedefinieerd.

Proefondervindelijk is gebleken dat een in
25 het bijzonder de voorkeur verdien^{ende} samenstelling van de kernlaag bestaat in wezen uit lineair polyethyleen met lage dichtheid. Dit materiaal kan worden verkregen bij de Dow Chemical Company onder de handelsnaam Dow X2045.

Met betrekking tot figuur 1 en in het bij-
30 zonder tot de huidlagen 1 en 3 is proefondervindelijk gebleken dat een in het bijzonder de voorkeur verdienende samenstelling van de huidlaag in wezen bestaat uit ethyleenvinylacetaatcopolymeer. Dit materiaal kan worden verkregen bij Dupont onder de handelsnaam Elvax 3128. Elvax 3128 is een copolymeer van
35 ethyleen en vinylacetaat met 8,4 tot 9,4% vinylacetaat en een

8303516

smeltvloei van $2,0 \pm 0,2$. Alternatief kan het materiaal worden verkregen bij El Paso (vroeger Rexen) onder de handelsnaam PE204-CS95. PE204-CS95 is een copolymeer van ethyleen en vinylacetaat met 3,3 tot 4,1% vinylacetaat en een smeltindex van
5 $2,0 \pm 0,5$ en een dichtheid van 0,9232-0,9250.

In deze beschrijving en de conclusies zijn alle percentages "gewichtspcentages".

In de beschrijving en de conclusies zijn alle dichtheden aangegeven in g/cc bij 23°C.

10 Samenvattend is gebleken dat een bijzonder de voorkeur verdienende uitvoeringsvorm van de uitvinding een kernlaag omvat, in principe bestaande uit lineair polyethyleen met lage dichtheid en huidlagen, in principe bestaande uit een ethyleenvinylacetaatcopolymeer.

15 Hoewel de hierboven genoemde samenstellingen van de drie lagen in het algemeen de voorkeur verdienen ten opzichte van constructies met meer dan 3 lagen op grond van de ekonomie met betrekking tot de vervaardiging, zijn ook diverse constructies met 5 lagen vervaardigd, die op grond van
20 de fysische eigenschappen eveneens geschikt zijn. De kosten van het vervaardigen van een foelie met 5 lagen zijn echter in het algemeen hoger dan van een foelie met 3 lagen.

Het zal een deskundige duidelijk zijn, dat alle hierboven genoemde gewichtspcentages aan kleine
25 variaties onderhevig kunnen zijn. Bovendien kunnen deze percentages enigszins variëren als gevolg van het opnemen of toepassen van toevoegsels, zoals de siliconnevel en antitroebelingsmiddelen, die hierboven zijn beschreven, of middelen tegen slip en blokkeren. Een de voorkeur verdienend antiblokkerings-
30 middel is siliciumoxyde, dat bij Johns Manville verkrijgbaar is onder de handelsnaam White Mist. Slipmiddelen, die de voorkeur verdienen zijn Erucamide (verkrijgbaar bij de Humko Chemical onder de handelsnaam Kenamide E), en stearamide (verkrijgbaar bij de Humko Chemical Company onder de handelsnaam Kenamide S)
35 en N,N'-dioleoylethyleendiamine (verkrijgbaar bij Glyco Chemical

8303516

onder de handelsnaam Acrawax C). Een de voorkeur verdienende siliconspray is een vloeibaar polyorganisch siloxan, vervaardigd door de General Electric onder de handelsnaam General Electric SF18 polydimethylsiloxan.

5 De algemene trajekten voor het toepassen van deze toevoegsels zijn als volgt:

- (1) Silica - 250 - 3000 PPM
- (2) Acrawax C: 200 - 4000 PPM
- (3) Erucamide: 200 - 5000 PPM
- 10 (4) Stearamide: 200 - 5000 PPM
- (5) Siliconspray: 5,2 mg/m² en hoger.

In deze beschrijving en in de conclusies betekent de uitdrukking "in wezen bestaande uit" niet dat een klein percentage variaties of toevoegsels en middelen van
15 deze aard zijn uitgesloten.

Andere polyolefinelagen en/of kleinere hoeveelheden toevoegsels van de bovenbeschreven soorten kunnen aan de drielaagsstructuur van de onderhavige uitvinding worden toegevoegd, indien dit gewenst is, maar er moet voor worden ge-
20 zorgd de krimpeigenschappen, de krimpspanningen, de optische eigenschappen en andere eigenschappen van de veellaagse foelie volgens de uitvinding niet in een ongunstige zin te beïnvloeden.

Bij de voorkeurswerkwijze voor het vervaar-
25 digen van de krimpfoelie uit lineair polyethyleen met lage of gemiddelde dichtheid volgens de onderhavige uitvinding zijn de wezenlijke trappen het mengen van de polymeren voor de verschillende lagen, het extruderen van de lagen om hun veellaagse foelie te warmen en daarna strekken van de foelie om deze
30 biaxiaal te oriënteren. De trappen en eventuele gewenste extra trappen zullen hierna uitvoeriger worden toegelicht.

De werkwijze begint met het mengen van de grondstoffen (dat wil zeggen polymere harsen) in de hoeveelheden en trajekten, zoals hierboven besproken. De harsen worden
35 gewoonlijk van een leverancier gekocht in de vorm van pellet

8303516

en kunnen worden gemengd in een van de gebruikelijke beschikbare mengers, zoals deze algemeen bekend zijn. Tijdens het mengen kunnen eventueel gewenste toevoegsels en/of hulpmiddelen worden opgenomen.

5 De gemengde harsen en toe te passen toevoegsels en/of hulpmiddelen worden vervolgens gevoerd in de hoppers van extrusieinrichtingen, die de coextrusiematrijs voeden. Voor de drielaagse foelie moet tenminste drie extrusieinrichtingen worden gebruikt als iedere laag een verschillende
10 samenstelling heeft. Twee extrusieinrichtingen worden gevoed met de materialen voor binnenste en de buitenste huidlaag en de andere extrusieinrichting wordt gevoed met het lineaire polyethyleenmateriaal met lage of gemiddelde dichtheid, dat men als kernlaag wil gebruiken. Desgewenst kunnen ook nog andere
15 extrusieinrichtingen worden gebruikt. Bij voorkeur worden de materialen gecoextrudeerd als een buis met een bepaalde diameter. De uiteindelijke diameter van de gecoextrudeerde foelie is afhankelijk van de oorspronkelijke diameter van de geextrudeerde buis en de daarna toegepaste strekverhouding. De
20 gecoextrudeerde buis is betrekkelijk dik en wordt aangeduid als de "strook". Cirkelvormige of buisvormige coextrusiematrijzen zijn algemeen bekend en kunnen bij diverse leveranciers worden betrokken. Naast de buisvormige coextrusie kunnen matrijzen met spleten worden gebruikt om het materiaal te coextruderen in een vlakke vorm. Algemeen bekende extrusiebekledings-
25 werkwijzen voor enkelvoudige of meerdere lagen kunnen desgewenst eveneens worden toegepast.

Een extra bewerkingstrap, die kan worden toegepast, bestaat uit het bestralen van de strook of niet-
30 geëxpandeerde buis of vel door dit te bombarderen met elektronen met hoge energie uit een versneller om de materialen van de strook te verknopen. Het verknopen verhoogt sterk de structurele sterkte van de foelie of de kracht, waarmee het materiaal kan worden gestrekt voordat het losscheurt als de foeliematerialen
35 overwegend bestaan uit ethyleen, zoals polyethyleen of ethyleen-

8303516

vinylacetaat. De bestraling verbetert ook de optische eigenschappen van de foelie en verandert de eigenschappen van foelie bij hogere temperaturen. Als een bestralingstrap wordt toegepast, is een voorkeurverdienend bestralingsniveau gelegen in het traject van 0,5 MR tot 12,0 MR. MR is een afkorting voor megarad. Een megarad is 1×10^6 rad, waarbij een rad de hoeveelheid ioniserende bestraling is, die leidt tot de absorptie van 100 erg energie per gram bestraald materiaal, onafhankelijk van de bestralingsbron. In bepaalde gevallen kan het gewenst zijn de veellaags foelie eerst te strekken en daarna te bestralen of indien opeenvolgende bekleding wordt toegepast, een laag of een groep van lagen kan worden bestraald en daarna kan een andere laag of lagen worden toegevoegd voor het uiteindelijke strekken en oriënteren.

15 Zoals gezegd is een extra fakultatieve bewerkingstrap het toepassen van een fijne siliconspray op het inwendige van de vers geextrudeerde strook. Bijzonder hiervan zijn beschreven in de Amerikaanse octrooiaanvraag 208.018 van 31 juli 1981, die hier als verwijzing is opgenomen.

20 Na het extruderen, afschrikken om af te koelen en desgewenst bestralen wordt de geextrudeerde strook opnieuw verhit en continu door inwendige luchtdruk opgeblazen tot een bel, waardoor de nauwe strook met dikke wanden wordt omgezet in een brede foelie met dunne wanden met de gewenste foeliedikte. Deze werkwijze wordt soms aangeduid als de "ingesloten beltechniek" voor het oriënteren of als "racking".
25 Na het strekken wordt de bel van lucht ontdaan en de foelie wordt opgewikkeld op halfgerede rollen, die als "walsen" worden aangeduid. De strekbewerking oriënteert de foelie door deze
30 in dwarsrichting en in zekere mate in lengterichting te strekken om de molekulen opnieuw te rangschikken en verschaft derhalve krimpeigenschappen aan de foelie en de fysische eigenschappen van de foelie worden gemodificeerd. Extra strekken in lengte- of machinerichting kan geschieden door de van lucht ontdane
35 rollen, die behulpzaam zijn bij het samenklappen van de "opge-

8303516

blazen bel" op te wikkelen met een grotere snelheid dan die van de rollen, die dienen om de opnieuw verhitte "strook" te transporteren naar het strek of geblazen bel-gebied. Al deze oriëntatiemethoden zijn algemeen bekend.

5 Gevonden werd nu dat de toepassing van strek-verhoudingen van 2,5 tot 4,2 in dwarsrichting en 2,5 tot 4,2 in lengterichting leidt tot foelies met een lagere oriëntatiegraad, tesamen met verbeterde fysische eigenschappen, zoals bijvoorbeeld een verbeterde rek, gemeten volgens ASTM 882.

10 De volgende voorbeelden lichten de uitvinding nader toe.

Voorbeeld I

15 Een drielaagsstructuur met een benaderde laagdikteverhouding van 1/2/1 werd geextrudeerd met behulp van vier extrusieinrichtingen. De extrusieinrichtingen 2 en 3, die de matrijsopening voor de kernlaag leverden, werden gevoed met 100% lineair polyethyleen met lage dichtheid (Dow X2045
20 (dichtheid 0,920, smeltindex 1,0)). De extrusieinrichtingen 1 en 4 verschaften ieder een matrijsopening voor een huidlaag and werden beide gevoed met 100% ethyleen-vinylacetaatcopolymeer met 3,3-4,1% vinylacetaat [PE204-CS95 (0,932-0,9250 dichtheid, smeltindex $2,0 \pm 0,5$)]₇.

25 De temperatuur van extrusieinrichting 1 werd ingesteld in het traject van 177 tot 191°C. Extrusieinrichting 2 werd gehouden op een temperatuur in het traject van 219 tot 252°C. Extrusieinrichting 3 werd gehouden op een temperatuur in het traject van 219 tot 258°C en extrusieinrichting 4 werd gehouden op een temperatuur van 177 tot 191°C. De
30 cirkelvormige matrijs werd gehouden op een temperatuur van 204°C.

De strook werd geextrudeerd met 16,4 m per minuut.

35 Na extrusie van de lagen door de cirkelvormige matrijs met een opening van 15 cm werd het buisvormige

8303516

geextrudeerde produkt met een strookdikte van ongeveer 0,23 mm en een buisbreedte van ongeveer 14,3 cm, voor het afkoelen afgeschrikt door het leiden door een koudwaterbad. Bij het extruderen van de strook werd op het inwendige van de geextrudeerde buis een fijne siliconenvel aangebracht in een hoeveelheid van 62,4 mg.m². De strook werd opgewikkeld. Daarna werd de buis geleid door een bestralingseenheid met de snelheid van ongeveer 21,1 m per minuut ter verkrijging van een bestralingsniveau van 6 MR. Het bestraalde buisvormige geextrudeerde produkt werd daarna opnieuw verhit om het te oriënteren door het te leiden door een verwarmingszone of oven. Daarna werd de foelie afgekoeld door afschrikken met water om de georiënteerde moleculaire structuur in te sluiten. De uiteindelijke dikte van de foelie was ongeveer 1,9 mm.

Voorbeeld II

De gebruikte samenstellingen waren dezelfde als in voorbeeld I.

Alle bewerkingsparameters waren dezelfde, behalve dat de strook werd geextrudeerd met een snelheid van 21,1 m per minuut en een dikte had van 0,15 mm. De strook werd in dwarsrichting gestrekt in een verhouding 3,6 tot 1 en in lengterichting gestrekt in een verhouding 3,14 tot 1. De uiteindelijke dikte van de foelie bedroeg 1,27 mm.

Voorbeeld III

Een drielaagse structuur met een laagdikte-verhouding van ongeveer 1/4/1 werd geextrudeerd met behulp van vier extrusieinrichtingen. De extrusieinrichtingen 2 en 3 gaven de matrijsopening voor de kernlagen en werden gevoed met 100% lineair polyethyleen met lage dichtheid [Dow X2045 (0,920 dichtheid, smeltindex 1,0)]⁷. De extrusieinrichtingen 1 en 4 verschaften elk een matrijsopening voor een huidlaag en werden

beide gevoed met 100% ethyleenvinylacetaatcopolymeer met 8,4-9,4% vinylacetaat en een smeltvloeï van $2 \pm 0,2$.

De temperatuur van extrusieinrichting 1 werd ingesteld in het traject van 177 tot 191°C. Extrusieinrichting 2 werd ingesteld in het temperatuurstraject van 219 tot 246°C. Extrusieinrichting 3 werd ingesteld in het temperatuurstraject van 219 tot 258°C. Extrusieinrichting 4 werd ingesteld in het temperatuurstraject van 177 tot 191°C. De cirkelvormige matrijs werd ingesteld op een temperatuur van 204°C.

Na extrusie van de lagen door de cirkelvormige matrijsopening van 15 cm werd het buisvormige geextrudeerde produkt met een strookdikte van ongeveer 0,23 mm en een buisbreedte van 14,3 cm, ter koeling afgeschrikt door het te leiden door een koud bad met de snelheid van ongeveer 14,9 m per minuut. Bij extrusie van de strook werd een fijne siliconenvel op het inwendige van de geextrudeerde buis aangebracht in een hoeveelheid van 93,6 mg.m².

De buis werd vervolgens geleid door een bestralingseenheid met een snelheid van 14,9 m per minuut en bestraald tot een niveau van 6 MR.

De bestraalde buis werd daarna opnieuw verwarmd om deze te oriënteren door deze te leiden door een verwarmingszone of oven. Na verwarmen werd het buisvormige geextrudeerde materiaal in dwarsrichting gestrekt voor ongeveer 3,7 tot 1 en in lengterichting gestrekt voor ongeveer 4,2 tot 1. Daarna werd de film afgekoeld door afschrikken met water om de oriëntatie in te sluiten. De uiteindelijke dikte van de foelie bedroeg 1,9 mm.

De gegevens, verkregen bij onderzoek van deze materialen zijn aangegeven in tabel A.

TABEL A

<u>Voorbeeld</u>	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
Laagverhouding	1/2/1	1/2/1	1/4/1
Treksterkte x 100 (kPa) ¹			
MD	984	856	919
TD	1112	1137	1086
Rek (%) ²			
MD	202	194	189
TD	129	179	197
Modulus x 1000 (kPa) ³			
MD	182,5	166,9	160,5
TD	183,2	170,4	149,8
Scheurvoortplanting (g) ⁴			
MD	9,25	4,31	7,00
TD	4,31	2,81	8,38
Scheursterkte (kg) ⁵			
MD	0,29	0,23	0,35
TD	0,31	0,20	0,39
Barsten met kogel bij 23°C			
Binnendiameterkogel 12,3 mm			
Hd. (cm - kg)	15,1	10,3	20,6
Krimpeigenschappen bij 85°C			
Vrije krimp (%) ⁶			
MD	20	19	22
TD	22	22	24
Krimpspanning (kPa) ⁷			
MD	2201	1669	2386
TD	2876	3188	2648
Bij 118°C			
Vrije krimp (%) ⁶			
MD	65	63	63
TD	67	68	63

8303516

TABEL A (vervolg)

5	Krimpspanning (kPa) ⁷			
	MD	2087	1314	2329
	TD	2726	2570	2343
	Optische eigenschappen ⁸			
	Troebling (%)	0,9	1,2	0,7
10	Glans (45°)	95	94	94
	Totale transmissie	92,6	92,6	92,8

Voetnoot voor tabel A

- 15
- 1 ASTM D 882
2 ASTM D 882
3 ASTM D 882
4 ASTM D 1938
5 ASTM D 1004
6 ASTM D 2732
20 7 ASTM D 2838
8 ASTM D 1003

25 Alle hierboven genoemde gegevens in tabel A zijn gemiddelden verkregen door werkwijzen volgens de aangeven ASTM standaard.

30 Het zal duidelijk zijn dat de beschrijving en de specifieke voorbeelden, die voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding weergegeven, slechts als toelichting zijn bedoeld daar verschillende veranderingen en modificaties binnen het kader van de uitvinding voor een deskundige mogelijk zullen zijn aan de hand van de voorafgaande beschrijving.

8303516

C O N C L U S I E S.

1. Door verwarming krimpbare veellaags polyolefinefoelie met een kernlaag omvattende een lineair polyethyleen en twee huidlagen, omvattende een ethyleenvinylacetaatcopolymeer, met het kenmerk, dat de foelie in de machinerichting een rek heeft van tenminste ongeveer 189% en in dwarsrichtingen een rek van tenminste ongeveer 129% en dat bij ongeveer 85°C de foelie een vrije krimp in machinerichting heeft van tenminste ongeveer 19% en een vrije krimp in dwarsrichting van tenminste ongeveer 22%.
5
2. Veellaagse foelie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kernlaag bestaat uit lineair polyethyleen met lage dichtheid.
10
3. Veellaagse foelie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de kernlaag bestaat uit lineair polyethyleen met gemiddelde dichtheid.
15
4. Veellaagse foelie volgens de conclusies 1 tot 3, met het kenmerk, dat deze een verknoopte kernlaag omvat.
5. Veellaagse foelie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de foelie bestaat uit de kern en de huidlagen.
20
6. Veellaagse foelie volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 2 tot 12% vinylacetaat bevat.
25
7. Veellaagse foelie volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 3,3 tot 4,1% vinylacetaat bevat.
8. Veellaagse foelie volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 8,4 tot 9,4% vinylacetaat bevat.
30
9. Veellaagse foelie volgens conclusie 4,

8303516

met het kenmerk, dat de foelie is bestraald met 0,5-12,0 MR.

10. Veellaagse foelie volgens conclusie 5,
met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 2 tot
12% vinylacetaat bevat.

5 11. Veellaagse foelie volgens conclusie 5,
met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 3,3-
4,1% vinylacetaat bevat.

10 12. Veellaagse foelie volgens conclusie 5,
met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 8,4 tot
9,4% vinylacetaat bevat.

13. Veellaagse foelie volgens conclusie 5,
met het kenmerk, dat de foelie is bestraald met 0,5-12% MR.

14. Veellaagse foelie volgens conclusie 13,
met het kenmerk, dat de foelie is bestraald met 6,0 MR.

15 15. Veellaagse polyolefinefoelie, omvattende
een kernlaag en twee huidlagen, met het kenmerk, dat de kern-
laag een lineair polyethyleen met lage dichtheid omvat en dat
de huidlagen een ethyleenvinylacetaatcopolymeer omvatten.

20 15. Veellaagse polyolefinefoelie, omvattende
een kernlaag en twee huidlagen, met het kenmerk, dat de kern-
laag een lineair polyethyleen met gemiddelde dichtheid omvat
en dat de huidlagen een ethyleenvinylacetaatcopolymeer omvatten.

25 17. Veellaagse foelie volgens conclusie 15
of 16, met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer
2-12% vinylacetaat omvat.

18. Veellaagse foelie volgens conclusie 15
of 16, met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer
3,3-4,1% vinylacetaat bevat.

30 19. Veellaagse foelie volgens conclusie 15
of 16, met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer
8,4 tot 9,4% vinylacetaat omvat.

20. Veellaagse foelie volgens conclusie 15
of 16, met het kenmerk, dat de foelie bestaat uit de genoemde
kern en huidlagen.

35 21. Veellaagse foelie volgens conclusie 15

8303516

of 16, met het kenmerk, dat de foelie bestraald is met 0,5 tot 12,0 MR.

22. Veellaagse foelie volgens conclusie 20,
5 met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 2 tot 12 % vinylacetaat omvat.

23. Veellaagse foelie volgens conclusie 20,
met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 3,3 tot 4,1% vinylacetaat omvat.

24. Veellaagse foelie volgens conclusie 20,
10 met het kenmerk, dat het ethyleenvinylacetaatcopolymeer 8,4 tot 9,4% vinylacetaat omvat.

25. Veellaagse foelie volgens conclusie 20
of 24, met het kenmerk, dat de foelie is bestraald met 0,5 tot 12,0 MR.

15 26. Veellaagse foelie volgens conclusie 25,
met het kenmerk, dat de foelie is bestraald met 6,0 MR.

20

8303516



1/2

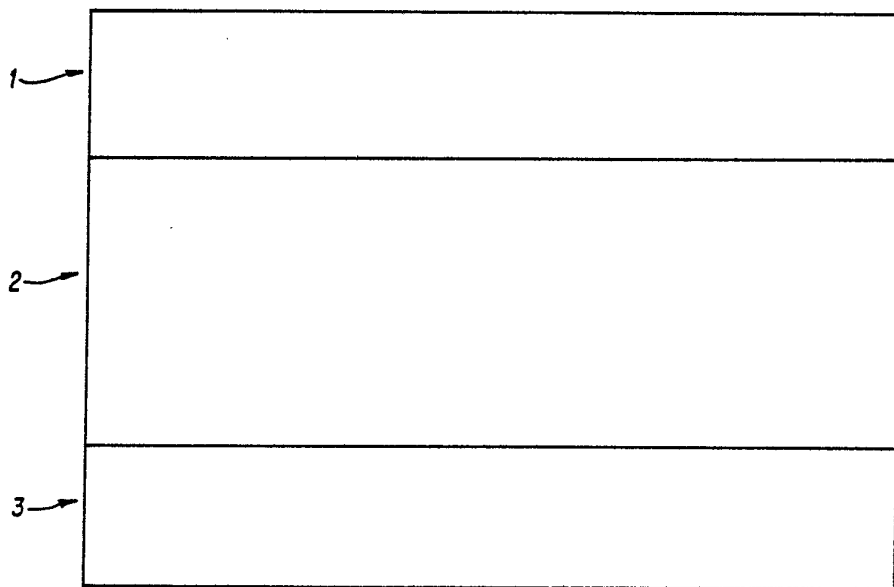


FIG. 1

8303516

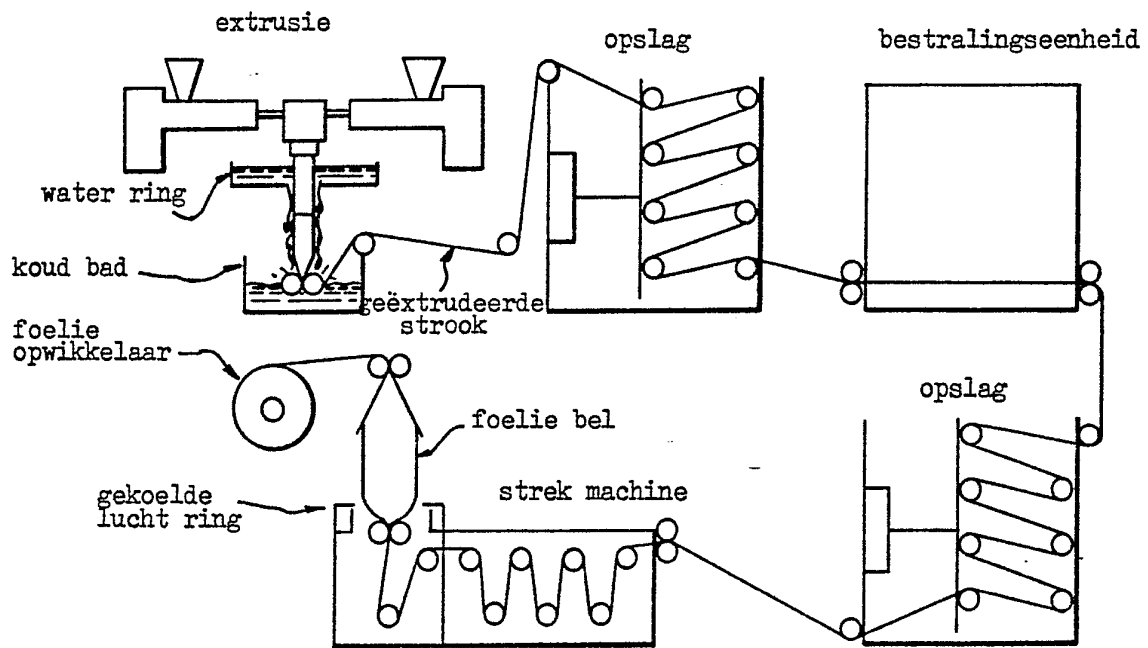


FIG. 2

8303516