(19) DANMARK

(12) PATENTSKRIFT (11) 170258 B1

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2014/82

(51) Int.Cl.6 C 08 L 23/28
B 32 B 27/08

(22) Indleveringsdag: 05 maj 1982

(24) Løbedag: 15 sep 1981

(41) Alm. tilgængelig: 05 maj 1982

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 17 jul 1995

(86) International ansøgning nr.: PCT/US81/01234

(86) International indleveringsdag: 15 sep 1981

(85) Videreførelsesdag: 05 maj 1982

(30) Prioritet: 16 sep 1980 US 187660

(73) Patenthaver: THE *DOW CHEMICAL COMPANY; 2030 Dow Center; Abbott Road; Midland; Michigan 48640, US

(72) Opfinder: Martin Howard *Tusim; US

(74) Fuldmægtig: Chas. Hude

(54) **Termoplastisk sammensat flerlagsfilm samt emballagefilm og medicinsk pose omfattende en sådan flerlagsfilm**

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3086957

(57) Sammendrag:

2014-82

En termoplastisk film og beholder fremstillet af en chloreret polyethylenblanding. Den sammensatte film kan dannes af en flerlagsstruktur, hvori et hudlag er dannet af den chlorerede polyethylenharpiksblanding. Den sammensatte flerlagsstruktur er således, at den får stilhed, uden at ekstruderbarheden og andre fysiske egenskaber, der er nødvendige for praktiske anvendelser, forringes. Et dampspærrelag kan inkluderes som et kernelag. En særlig anvendelse for den foreliggende opfindelse er som ostomipose.

DK 170258 B1

Opfindelsen angår en termoplastisk flerlagsfilm med forbedret pil-slagstyrke bestemt ifølge ASTM D-1709. Opfindelsen angår endvidere en emballagefilm og en medicinsk pose omfattende en sådan flerlagsfilm.

Chlorerede olefiner er velkendte og har været benyttet som brændhæmmende additiver til polyolefiner.

US patentskrift nr. 3.086.957 beskriver et materiale omfattende chloreret polyethylen med et chlorindhold fra 10 til 70 vægt%, polyethylen (5 - 50 vægt% af materialet) samt en stabilisator (3 vægt% af materialet). Det eneste specifikke eksempel omhandler en chloreret polyethylen med et chlorindhold på 24 vægt%. Patentskriftet omtaler ikke fremstilling af film og giver ikke nogen oplysning om egenskaberne hos film fremstillet ud fra de omhandlede materialer.

Japansk patentpublikation nr. 9010/1967 omtaler et polyethylenmateriale, som er blevet gjort flammehæmmende ved at blande polyethylen med chloreret polyethylen, antimonoxider samt en stabilisator. Dette skrift omhandler heller ikke eller giver oplysning om det flammehæmmende materiales forarbejdning til film.

Ifølge den foreliggende opfindelse er den foretrukne anvendelse af den sammensatte flerlagsfilm en ostomipose, idet der har foreligget et stort behov for en "stille" eller "knitrefri" pose, som kunne bæres af brugeren med større komfort og med væsentlig mindre grad af bevidsthed om posernes tilstedeværelse tæt ved bæreren hud som følge af dens støjfrie egenskaber. Kirurgiske afløbsposer, undertiden kendt som ostomiposer, muliggør afløb fra dele af legemet og bæres midlertidigt af en patient som f.eks. illustreret i US patentskrift nr. 3.302.647. En ostomipose bør således afgive minimal eller

ingen "knitren", dvs. støj, når den bæres, fordi den resulterende støj ofte kan være pinlig eller forstyrrende for bæreren. Uden en sådan støj er det også lettere for bæreren at lade være med at tænke på, at han bærer en ostomipose. Endvidere har tidligere beholdere inklusive ostomiposer været ude af stand til at opnå fornødne lugt- og fugtspærrende egenskaber samtidig med opnåelse af en ønsket strukturel tyndhed og en høj grad af stilhed.

De nuværende film til beholdere af denne art er generelt fremstillet af polyethylenfilm eller af mere kostbare plastificerede polyvinylfilm, plastificerede polyvinylidenchlorid-copolymerfilm samt flerlagsopbygninger, såsom kombinationsfilm af ethylenvinylacetat/polyvinylidenchlorid/ethylenvinylacetat. I større eller mindre omfang har de mere ønskelige tyndvæggede beholdere, der har et højt niveau af lugt- og dampspærrende egenskaber, også et højt støjniveau, så at de knitrer eller rasler, når de bæres af brugeren. Der er følgelig et behov for et i det væsentlige støjfrit produkt, som er økonomisk at fremstille, har gode lugt- og fugtspærrende egenskaber samt har tilstrækkelig styrke til dets tilsigtede formål.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at opnå en praktisk termoplastisk film, især en film, som kan anvendes til medicinske formål, og som har fysiske egenskaber, der tilvejebringer en høj grad af stilhed. Et sådant produkt skal også have tilstrækkelig blødhed og komfort, varmeforseglelighed, styrke eller sejhed, f.eks. modstandsevne mod punktering og om ønsket eller nødvendigt tilstrækkelige dampspærrende egenskaber, dvs. over for fugt, gas og lugt.

Den termoplastiske sammensatte flerlagsfilm ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at den omfatter mindst én film (a), der

er dannet af et materiale af en blanding af polymere harpikser, hvori fra 40 til 95 vægt% udgøres af en primær komponent i blandingen af en chloreret polyolefin, der har fra 25 til 50 vægt% kemisk bundet chlor, og hvori fra 2 til 57 vægt% udgøres af en sekundær komponent af en olefinisk polymer eller copolymer, og fra 1 til 3 vægt% af et stabiliserende materiale til at forhindre nedbrydning af den chlorerede polyolefin ved ekstrusionstemperaturer til dannelse af filmen, og mindst én film (b), der er dannet af andre polymere materialer og klæbet til mindst en overflade af nævnte film (a).

Emballagefilmen og den medicinske pose ifølge opfindelsen er hver især karakteriseret ved at omfatte den omhandlede sammensatte flerlagsfilm.

Opfindelsen forklares nærmere i det følgende under henvisning til tegningen, hvor

fig. 1 er en tilnærmet grafisk fremstilling af styrken og frekvensniveauerne af baggrundsstøj, over for hvilken støjniveauerne af tidligere kendte og andre produkter og produkterne ifølge opfindelsen blev målt,

fig. 2 og 3 er tilnærmede grafiske fremstillinger af styrken og frekvensniveauerne af henholdsvis tidligere kendte og andre produkter, og

fig. 4 er en tilnærmet grafisk fremstilling af intensiteten og frekvensniveauet af et typisk produkt, fremstillet i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper.

Opfindelsen medfører en forbedring i sammenligning med eksisterende ostomiposefilm, således som de typisk er repræsenteret i amerikansk patent nr. 3.524.795. I denne kendte særlige

struktur dannes polyethylenhud omkring en Saran® (poly= vinylidenchlorid-copolymer) harpikskerne med limlag mellem huden og kernen for at fastklæde huden til kernen. En sådan film udviser et støjniveau, som, hvis det kunne reduceres med 15 eller 20%, ville gøre filmen praktisk taget knitrefri og derfor meget tiltalende for brugere. Det har nu vist sig, at ved at indføre en blanding af harpikser, hvoraf en første eller primær komponent er chloreret polyethylen, og hvoraf en anden eller sekundær komponent er et polyethylen med lav rumvægt, kunne den ønskede grad af stilhed af filmen opnås. Det blev desuden opdaget, at ikke blot sikredes stilhed, men limlagene mellem huden og kernen ville, selv om de kunne tilsættes til nogle anvendelser, i reglen ikke være nødvendig på grund af den naturlige klæbende karakter af den chlorerede polyethylenharpiks En foretrukken udførelsesform ifølge opfindelsen benytter brugen af en chloreret polyethylenharpiks såsom den, der er beskrevet i en artikel med titlen "Structure-Property Relationships of Chlorinated Polyethylene" af N.K.Kalfoglou & H.L.Williams i Polymer Engineering and Science, maj 1972, bind 12, nr. 3, begyndende på side 224, og i de amerikanske patenter nr. 3.396.901, 2.454.544 og 3.678.873.

De chlorerede olefinpolymere, der har vist sig at være nyttige til opfindelsens formål, fremstilles fortrinsvis ved chlorering i suspension i et indifferent fortyndingsmiddel af polyethylen eller interpolymere indeholdende mindst ca. 90 molprocent ethylen i polymermolekylet, idet en eventuel rest er en eller flere ethylenisk umættede comonomere, hvori disse polymere fortrinsvis er af en i hovedsagen lineær struktur. Chlorerede olefinpolymere indeholder fra 25 til 50 og fortrinsvis fra 30 til 42 vægt% kemisk bundet chlor og er karakteristiske ved at have en relativ krystallinitet mellem 15 og 28%, når de indeholder ca. 25 vægt%

chlor, og en relativ krystallinitet mindre end ca. 10%, når de indeholder ca. 34 eller flere vægt% chlor, hvor den relative krystallinitet er et mål for forholdet mellem de krystallinske topområder og summen af det amorfe pluskrystallinske topområde, bestemt ved sædvanlig røntgendiffraktionsteknik.

Eksempler på foretrukne polyolefinmaterialer, der skal chloreres, er de forskellige typer og varieteter af i det væsentlige lineære og uforgrenede højt porøse findelte polymere, der indeholder mindst ca. 90 mol% ethylen i polymermolekylet, idet resten er en eller flere ethylenisk umættede comonomere såsom de ikke-aromatiske kulbrinteolefiner, der har 3 eller flere kulstofatomer, herunder propylen, buten-1 og buten-2 samt 1,7-octadien, cykloalifatiske olefiner, såsom 1,5-cyklopenten og cyklooctadien, substituerede olefiner, såsom acrylsyre og dens estere, konjugerede diolefiner, såsom butadien, samt alkenylaromatiske forbindelser, såsom styren og dens derivater.

De olefiniske polymerharpikser, der anvendes som sekundær komponent i blandingen til filmen ifølge opfindelsen, indbefatter polyethylen med lav rumvægt, lineært polyethylen med lav rumvægt eller polyethylen med middelrumvægt eller ethylencopolymere, som omfatter ethylen med mindst én monoethylenisk umættet comonomer, især en anden lavere olefin eller en carboxylsyre eller en alkylester af en monoethylenisk umættet carboxylsyre. Eksempler på disse copolymere indbefatter ethylen-propylen, ethylen-acrylsyre, ethylen-methylmethacrylat og ethylen-vinylacetat. Blandinger af en eller flere af de ethyleniske polymerharpikser kan også anvendes som sekundær komponent. Fremgangsmåder til fremstilling af ethyleniske polymerharpikser, der er beskrevet ovenfor, er velkendte.

Udtrykket "polyethylen med lav rumvægt", som anvendt i den foreliggende beskrivelse, betyder forgrenet polyethylen, der har en vægtfylde fra 0,910 til 0,930 g pr. cm^3 og et smelteindeks fra 0,1 til 10 dg pr. minut. Udtrykket "lineært polyethylen med lav rumvægt", som anvendt i den foreliggende beskrivelse, betyder polyethylen med lav vægtfylde, fremstillet ved lavtryksprocessen. "Polyethylen med middelrumvægt" kan have en vægtfylde fra 0,931 til 0,940.

En chloreret polyethylen(CPE)harpiks, der har et chlorindhold i intervallet fra 25 til 50 vægt%, resulterer i en samlet forbedret forarbejdelighed af blandingen og i forbedrede egenskaber af den fremkomne film. Den film-stilhed, som udvises af den chlorerede polyethylenblanding, kan stilles i relation til dens kautsjukagtige eller elastiske karakter. En foretrukken CPE-harpiks har et chlorindhold på ca. 36 vægt%, et smelteindeks på ca. 2 og en vægtfylde på ca. 1,16 med en krystallinitet mindre end ca. 2%.

En foretrukken harpiksblanding til filmen ifølge opfindelsen kan f.eks. være én, der har fra 70 til 80 vægt% af den chlorerede polyethylen, som ovenfor defineret, fra 17 til 27 vægt% af en copolymer af ethylen-vinylacetat (EVA) og et stabiliseringsmiddel på op til ca. 3 vægt%. Fortrinsvis indeholder nævnte blandingsmateriale fra 1 til 2 vægt% af et calciumstearat og ca. 1 vægt% epoxideret sojabønneolie som stabiliseringsmidler, hvor sojabønneolien er industrielt tilgængelig under handelsbetegnelsen Paraplex® G-60 eller G-62. Normalt tilsættes et stabiliseringsmiddel til termoplastiske materialer i meget små mængder, typisk fra 500 til 3.000 dele pr. million (ppm) (0,3%) for at forhindre termisk nedbrydning af sådanne materialer ved de forhøjede temperaturer, ved hvil-

ke materialerne ekstruderes. Det har nu vist sig, at en væsentligt større mængde af et stabiliseringsmiddel er nødvendig til ekstrusion af chlorerede polyethylenblandinger, ikke blot for at forhindre nedbrydning af blandingen, men også for væsentligt at forhindre udvikling af giftige HCl-dampe under ekstrusionen af blandingen. En mængde fra 1 til 3 vægt% af et eller flere stabiliseringsmidler har vist sig at være effektiv ved ekstrusion af forskellige CPE-blandinger.

Spærreharpikslaget kan være en vinylidenchlorid-vinylchlorid-copolymer, ethylen-vinylalkohol (hydrolyseret copolymer af vinylacetat og ethylen), andre spærreharpikser såsom dem, der er identificeret i amerikansk patent nr. 3.549.389. Disse spærreharpikser er beregnet til at frembringe en film, der har udmærkede gas- og vanddampspærrende egenskaber.

Den samlede tykkelse af en flerlagsfilm er fra 0,025 til 0,25 mm og fortrinsvis fra 0,063 til 0,15 mm. I en særlig sammensat filmstruktur med tre lag til brug som ostomipose er de ydre lag hud hver ca. 0,032 mm tykke, og kernelaget af spærreharpiks er ca. 0,0063 mm, hvilket giver en samlet tykkelse på ca. 0,071 mm. Naturligvis kan tykkelsen af de enkelte filmlag variere meget, afhængende af den grad af sejhed og spærreegenskaber, som ønskes til en given anvendelse. Flerlagsfilmstrukturer, der anvendes ifølge opfindelsen, kan fremstilles ved coekstrusionsmetoder og apparater, som vist i de amerikanske patenter nr. 3.354.506, 3.557.265 og 3.625.348.

Den ovenfor beskrevne chlorerede polyethylen(CPE)blanding er blevet udviklet for at afbalancere filmegenskaber og ekstruderbarhed af harpiksblandingen. Jo mere CPE-harpiks der er i blandingen, des mere rolig er filmen,men des vanskeligere er den at ekstrudere. Jo højere chlorindholdet i blandingen er, des større er sandsynligheden for, at harpiksblandin-

gen vil nedbrydes termisk ved ekstrusionstemperaturer. Andre egenskaber afhænger også af procentmængden af CPE i blandingen. Graden af blødhed og komfort forøges således med stigningen i procentmængden af CPE i blandingen, fordi CPE-harpiksen har et forholdsvis lavt modul i sammenligning med andre harpikser. Når chlormængden i CPE forøges, kan modulet endvidere nedsættes for at forøge stilheden og komforten. Filmene af CPE-blanding ifølge opfindelsen er også seje (defineret ved pilslagstyrken), selv om trækstyrkeegenskaberne ikke er så høje som i andre film. Procentmængden af CPE i blandingen kan også påvirke forseglelighedens af filmen, da CPE har en noget lavere varmeforseglingsstyrke end polyethylen generelt. Den højere procentmængde CPE i blandingen kan imidlertid med fordel påvirke radiofrekvensforseglingen på grund af dens dielektriske karakter. Procentmængden af CPE i harpiksblandingen påvirker ikke væsentligt spærreegenskaberne over for oxygen og damp, da disse i princippet reguleres af spærrelaget.

Pilslagstyrken af forskellige monolag og sammensatte filmlaminater blev undersøgt, herunder trelagsfilm indeholdende hudlag af CPE-blanding ifølge opfindelsen. Prøverne for pilslagstyrke blev udført ifølge ASTM D-1709, som bestemmer den energi, der bringer filmen til at svigte under nærmere angivne betingelser for slag af en fritfaldende pil. Energien er udtrykt ved vægten (massen) af pilen, der falder fra en bestemt højde, som ville resultere i 50% svigt af de undersøgte prøver. Der beskrives to metoder: Metode A anvender en pil med et halvkugleformet hoved med en diameter på 38 mm, og som falder fra en højde på 0,66 m. Denne metode anvendes til film, hvis slagresistens kræver masser på ca. 50 g eller mindre til ca. 2 kg for at brække dem. Metode B anvender en pil med et halvkugleformet hoved med en diameter på 51 mm, og som falder fra en højde på 1,52 m. Intervallet for dens anvendelighed er fra ca. 0,3 kg til 2 kg. Der blev anvendt

standard-trappemetoden, ved hvilken der benyttes en ensartet tilvækst i missilvægten under prøven, og missilvægten formindskes eller forøges med en ensartet størrelse efter afprøvning af hvert eksemplar, afhængende af resultatet (svigt eller ikke svigt), som iagttages for eksemplaret. De følgen resultater blev iagttaget som vist i følgende tabel:

TABEL I.

	Fald-højde (m)		Film-tykkelse (mm)	Pilvægt (g)
1. LDPE-film	0,66		0,05	80-120
	0,66		0,075	120-190
2. LDPE/EVA - tolagsfilm	0,66		0,05	150-170
	0,66		0,075	190-270
	0,66		0,1	280-290
3. LDPE/EVA/Saran® / EVA/LDPE - femlags-film	0,66		0,038	120-130
	0,66		0,075	130-165
4. CPE/EVA/Saran® / CPE-EVA - trelagsfilm, CPE/EVA-blanding af 70 vægt% CPE og 30 vægt% EVA	1,52		0,075	> 700
	1,52		0,1	> 800
	1,52		0,125	> 1.000
		CPE-LDPE-blanding		
5. CPE-blandinger/ Saran® -blandinger - trelagsfilm	1,52	80- 20	0,075	370
	1,52	70- 30	0,075	320
	1,52	60- 40	0,075	250
	1,52	40- 60	0,065	165
	1,52	20- 80	0,065	140
	1,52	0-100	0,063	140

Af ovenstående tabel kan det ses, at slagstyrken af en monolagsfilm af LDPE i forsøg 1, der har en tykkelse på 0,075 mm, er forholdsvis lav ved 120 - 190 g. Slagstyrken af en sammen-

sat film af LDPE/EVA i forsøg 2 med samme tykkelse på 0,075 mm er lidt forbedret til 190 - 270 g på tilstedeværelsen af EVA-laget. Femlagsfilmen i forsøg 3 illustrerer, at et lag Saran® nedsætter slagstyrken af en 0,075 mm tyk film til 130 - 165 g. Anvendelse af CPE-EVA-blandingsfilmen i forsøg 4, i stedet for LDPE-filmen i forsøg 3, illustrerer, at slagstyrken af en 0,075 mm tyk film i forsøg 4 ifølge opfindelsen er væsentligt forbedret med en pilvægt større end 700 g. Forsøg 5 illustrerer, at pilvægten vokser med en stigning i mængden af CPE i blandingen fra 140 g (0% CPE) til 370 g (80% CPE/20% LDPE).

I forsøg 2 havde EVA-laget en tykkelse på ca. 0,01 mm. I forsøg 3 havde hvert af EVA-lagene en tykkelse på ca. 0,005 mm, Saran®-laget havde en tykkelse på ca. 0,0063 mm, og den resterende tykkelse af den sammensatte film var delt ligeligt mellem LDPE-lagene. I forsøg 4 havde Saran®-laget en tykkelse på ca. 0,0063 mm, idet den resterende tykkelse af de sammensatte film var delt ligeligt mellem CPE-blandingslagene.

I forsøg 4 og 5, indeholdt CPE-komponenten af blandingen ca. 2 1/2 vægt% af en stabilisator, hvoraf ca. 1 1/2 vægt% var calciumstearat, og ca. 1 vægt% var epoxideret sojabønneolie, kvalitet G-60.

Det er i almindelighed ønskeligt at holde en så enkel struktur som muligt. En trelags-kombination af CPE-blanding som hud på den ene side og polyvinylidenchloridharpiks som kerne og CPE-blanding som hud på den anden side anses for en foretrukken udførelsesform ifølge opfindelsen. Der er normalt tilstrækkeligt naturlig adhæsion mellem huden og kernelaget, således at et mellemliggende limlag ikke er nødvendigt. Der kan dog være særlige tilfælde, hvor mellemlag af lim bliver ønskeligt til en film, der har mere end tre lag. For eksempel kan der dannes en sammensat femlagsfilm omfattende CPE-blanding

hud/limlag/polyvinylidenchloridharpiks kerne/limlag/CPE-blanding hud, hvori de to mellemliggende limlag kan være sammensat af en CPE-blanding, der ekstruderes ved lavere temperatur end de ydre hudlag af CPE-blanding for at forbedre produktionshastigheden samt filmens uklarhedstilstand. Limlaget af CPE-blanding kan også have en anden sammensætning end hudlaget af CPE-blanding. En varmere polymer på hudlaget giver en glattere overflade for at opnå forbedret uklarhedsbetingelse og forarbejdelighed. Et koldere mellemlag beskytter et varmefølsomt kernelag. Det mellemliggende CPE-blandingslag mellem huden og kernelagene kan også erstattes med et limlag. Som det er velkendt, kan forskellige lim anvendes som limlag, afhængende af de ønskede egenskaber for en sammensat film og de anvendte filmmaterialer. Syntetiske harpiksagtige klæbematerialer kan derfor indeholde polyethylen med lav rumvægt, lineært polyethylen med lav rumvægt eller polyethylen med middelrumvægt eller ethylencopolymere, som omfatter ethylen sammen med mindst én monoethylenisk umættet comonomer, især en anden lavere olefin eller en carboxylsyre eller en alkylester af en monoethylenisk umættet carboxylsyre. Eksempler på sådanne copolymere indbefatter ethylen-propylen, ethylen-acrylsyre, ethylen-methylmethacrylat, ethylen-vinylacetat og lignende. Blandinger af en eller flere af de ethyleniske polymer-harpikser kan også anvendes som klæbelag. Valget af materiale til klæbelaget afhænger af sammensætningen af huden og kernelaget.

For at bestemme stilheden af filmen ifølge opfindelsen og af tidligere kendte film og andre film såsom film anvendt i ostomiposer og lignende beholdere blev der konstrueret et apparat til bøjning af plastfilm på reguleret gentagelig måde. Dette apparat anvender en prøve på 8,5 x 8,5 cm, som er fastgjort til en holder på en sådan måde, at filmprøven danner en cylinder. Holderen har en sådan facon, at den ene ende af den cylindriske filmprøve holdes i en fast stilling, medens

den anden ende roteres omkring den cylindriske films akse. Støj udvikles, når et hjultræk bringes i kontakt med den roterende ende af prøveholderen, og bringer den til at rotere 15,3° i den ene retning og 15,3° i den anden retning. Frekvensen af denne bevægelse i modsatte retninger sættes til en periode pr. sekund. En mikrofon anvendes til at registrere støjen, og den således udviklede støj analyseres for at bestemme dens frekvens i en harmonisk spektrumanalysator. Lyden, der udvikles af en prøve på ovennævnte måde, blev målt ved at anbringe mikrofonen i den fastholdte ende af prøveholderen og derved udvikle et elektrisk signal, der omdannes og registreres som ønsket, som vist på tegningens figur 2 - 4. For at bestemme decibelaflæsningerne blev mikrofonen i spektrumanalysatoren erstattet med en mikrofon i et audiometer for at opsamle decibelresultaterne. Ved denne teknik haves en direkte aflæsning af lydniveauet over hele høreintervallet som et enkelt tal udtrykt i dBA. dBA-enheden blev valgt til at angive resultaterne, da det er en accepteret decibelstøjenhed, der anvendes af de fleste.

Forsøg blev udført med filmprøver, der har forskellige mængder chloreret polyethylen(CPE)harpiks blandet med enten polyethylen med lav vægtfylde (LDPE) eller lineært polyethylen med lav vægtfylde (LLDPE). Støjniveauerne (eller graden af stilhed) blev sammenlignet med baggrundsstøjen i lokalet og støjen udviklet af film, der for tiden findes i handelen, herunder film, der har en forholdsvis høj grad af stilhed, når de bevæges. Det mentes til at begynde med, at en sammenligning af decibel(dBA)aflæsninger ville definere den tilsyneladende og opfattede forbedring i stilhed opnået med film ifølge opfindelsen i sammenligning med kendte film. Overraskende skete dette ikke i alle tilfælde. På grund af dette blev frekvensværdien af de forskellige filmprøver også undersøgt. Dette bekræftede konsekvent den tilsyneladende og opfattede forbedring i stilhed, som blev opnået med film ifølge opfin-

delsen. Tabel II opsummerer resultaterne af konstateringerne ved disse prøver.

TABEL II.

Identifikation af prøve	Sammensætning x)	Total filmtykkelse xx) (mm)	dBA	Frekvens xx) (Hertz)
Baggrundsstøj	-	-	56	600
Kendt prøve I *	EVA/PVDC/EVA	0,075	77	5.800
Kendt prøve II *	Monolag PVC	0,22	59	750
Kendt prøve III *	PE/EVA/PVDC/EVA/PE	0,07	86	11.800
Prøve A-1 *	0% CPE, 100% LDPE	0,065	87	10.000
Prøve A-2 *	0% CPE, 100% LLDPE	0,07	83	6.500
Prøve B-1 *	17,5% CPE, 80% LDPE	0,068	83	5.000
Prøve B-2 *	17,5% CPE, 80% LLDPE	0,075	79	6.700
Prøve C-1 *	37,5% CPE, 60% LDPE	0,07	78	5.800
Prøve C-2 *	37,5% CPE, 60% LLDPE	0,075	75	7.000
Prøve D-1	57,5% CPE, 40% LDPE	0,072	77	3.800
Prøve D-2	57,5% CPE, 40% LLDPE	0,078	75	3.000
Prøve E-1	67,5% CPE, 30% LDPE	0,075	72	2.000
Prøve E-2	67,5% CPE, 30% LLDPE	0,07	74	2.600
Prøve F-1	77,5% CPE, 20% LDPE	0,083	75	3.500
Prøve F-2	77,5% CPE, 20% LLDPE	0,083	74	3.000
Prøve G-1	70,0% CPE, 27-1/2% EVA	0,075	72,5	-
Prøve G-2	70,0% CPE, 27-1/2% LDPE	0,068	57	910

* Sammenligningsprøve

(fortsættes)

TABEL II (fortsat).

Identifikation af prøve	Sammensætning x)	Total filmtykkelse xx) (mm)	dBA	Frekvens xx) (Hertz)
Prøve H xxx)	97,5% CPE, 0% LDPE eller LLDPE	0,068	57	800

x) PVC = polyvinylchlorid. CPE = chloreret polyethylen. LDPE = polyethylen med lav vægtfylde. LLDPE = linært polyethylen med lav vægtfylde. EVA = ethylen-vinylacetat-copolymer såsom Elvax harpiks, fremstillet af duPont Chemical Company. PVDC = polyvinyliden-copolymer såsom Saran, fremstillet af The Dow Chemical Company. Omtrentlige sammensætninger hvor de er kendt. Prøverne B-1 - prøve H indeholder ca. 2,5% stabiliseringsmidler foruden CPE-blandingen. Alle filmene i prøverne B-1 - G-2 er flerlagsfilm, der har et kernelag af PVDC, og tabellen angiver materialerne i hudlagene.

xx) Omtrentlige afrundede tal.

xxx) Sammenligningsprøve

DK 170258 B1

Som det vil ses af tabel II, er der varierende grader af forskel i det noterede decibelstøjniveau af filmene. Gruppen af prøverne I og III og prøverne A-1 - A-2 af kendte film er alle i intervallet 72 - 87 dBA, hvilket giver noget tegn på relativ stilhed. Alligevel fås en kendelig forskel i stilhed med de film med lignende dBA såsom prøverne D-1 - G-2 i sammenligning med den kendte prøve I og prøverne C-1 og C-2 i denne gruppe. Denne noterede forskel viser sig i frekvensaflæsningerne, hvor prøverne D-1 - G-2 alle viser frekvenser mindre end 4.000 Hertz, medens resten viser frekvenser betydeligt over 4.000 Hertz. Disse frekvensaflæsninger er alle i forhold til baggrundsstøjniveauet på ca. 600 Hertz.

For bedre at forstå betydningen af forbedringerne ifølge opfindelsen henvises til tegningen. Figur 1 viser grafisk med den takkede linie i diagrammet intensiteten og frekvensen af baggrundsstøjen, som fandtes i lokalet, hvor undersøgelsen blev foretaget. Frekvensniveauet af baggrundsstøjen i dette tilfælde var ca. 600 Hertz. Når typiske kendte film og andre filmprøver blev undersøgt, viste prøverne I og C-1, der er grafisk illustreret på henholdsvis figur 2 og 3, en frekvensaflæsning på ca. 5.800 Hertz, betydeligt over baggrundsstøjniveauet på 600 Hertz og klart hørbart for en iagttager i værelset. Til sammenligning havde filmprøven ifølge opfindelsen en frekvensaflæsning mindre end 4.000 Hertz og så lav som ca. 2.000 Hertz for prøven E-1, der er grafisk vist på figur 4. Denne grafiske fremstilling på figur 4 ligger meget nærmere den for baggrundsstøjen på figur 1 end de på figur 2 og 3. Prøverne E-1 og E-2 foretrækkes på grund af deres lave støjniveauer, men prøverne D-1, D-2, F-1 og F-2 er passende stilfærdige film, som er fremstillet i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse. Filmene ifølge opfindelsen er meget stille, kan let ekstruderes og enten varmeforsegles eller forsegles dielektrisk og har udmærkede vanddampspærrende og lugtspærrende egenskaber.

Den kendte filmprøve II og prøve H udviser stilhedsniveauer under det for filmene ifølge opfindelsen, både ved dBA- og frekvensaflæsninger. Den kendte prøve II er imidlertid en polyvinylchlorid-monolagsfilm og er ca. tre gange så tyk som filmen ifølge opfindelsen. Denne film er ganske vist meget blød og stille, men har yderst dårlige vanddampspærrende egenskaber pr. mm tykkelse i sammenligning med andre film såsom polyethylen- eller polyvinylidenchloridfilm. Det er derfor nødvendigt at fremstille en meget tyk film for at opnå noget, der nærmer sig tilstrækkeligt dampspærrende egenskaber under anvendelse af polyvinylchloridharpiks.

Prøven H er stille, men omfatter en høj koncentration af den forholdsvis kostbare chlorerede polyethylenharpiks. Dette resulterer i højere pris sammenlignet med de andre filmprøver under anvendelse af blandinger af polyethylen i kombination med chloreret polyethylen. Jo højere koncentrationen af chloreret polyethylen er, des vanskeligere er det også at fremstille filmen, som diskuteret i det foregående.

Forskellige egenskaber, herunder trækstyrken og varmeforseglingsegenskaberne af en sammensat trelagsfilm ifølge opfindelsen blev sammenlignet med en kendt prøve, som illustreret i tabel III. Trækstyrkeegenskaberne af den termoplastiske film blev prøvet i overensstemmelse med ASTM D-882, metode A, som er en statisk adskillelsesprøve. Metoden anvender en konstant hastighed af adskillelsen af gribeorganerne, der holder enderne af prøven. Prøverne 1, 2 og 3 anvendte en trelagsstruktur, hvori hudlagene alle var sammensat af en blanding af 70 vægt% CPE, 27 vægt% EVA og 3 vægt% af en stabiliseringsmiddelblanding, som defineret i forsøg 4 i tabel I. Prøve 4 var en kendt prøve af en femlagsstruktur af PE/EVA/PVDC/EVA/PE.

TABEL III.

Film-prøve	Tykkelse (mm)	Støj-niveau (dBA) (Hertz)	Træk-styrke (kg/cm^2)	Pil-fald (g)	Varme-forsegling, $182^{\circ}C$, $2,1/cm^2$ 1 sek. (kg/cm)
1.	0,075	71,0 (1.800 bg-910)	MD (248) TD (69)	> 700	MD 0,66 TD 0,43
2.	0,1	73,5	MD (229) TD (79)	> 800	MD 0,66 TD 0,50
3.	0,125	75,2	MD (200) TD (73)	>1.000	MD 0,70 TD 0,59
4.	0,07	86	MD (189) TD (152)	125	MD 1,13 TD 0,88

MD = maskinretning.
TD = tværretning.
bg = baggrundsstøj.

Støjniveauet af de sammensatte film i prøverne 1, 2 og 3 viste en forbedring i alle tykkelser sammenlignet med støjniveauet for prøve 4, som har en sammensat filmtykkelse på 0,07 mm. Frekvensaflæsningen for filmprøve 1 viste sig at være godt inden for det ønskede interval, mindre end 1.800 Hertz, med en baggrundsstøj på 910 Hertz. Trækstyrken i maskinretningen var bedre end af den kendte prøve, og pilefaldsprøven udviste en væsentlig forbedring sammenlignet med den kendte prøve. Ligeledes var varmeforseglingsprøven god sammenlignet med prøve 4.

Forskellige egenskaber, herunder trækstryke, varmeforseglingsegenskaber og pileslagstyrke, blev undersøgt på en trelagsfilm omfattende ydre hudlag af en blanding af chloreret polyethylen og lineært polyethylen med lav vægtfylde og et kernelag af Saran ^{R}. Den polymere blanding varierede i mængde fra 0% CPE til et maksimum på 80% CPE. CPE-komponenten indeholdt 1,5 del calciumstearat og 1,0 del Paraplex ^{R} G-60 som stabiliseringsmidler pr. 100 dele CPE. Et antiblokeringsmiddel (SiO_2) blev tilsat i en mængde på 3,5 del pr. 100 dele CPE. Der blev iagttaget de resultater, som er vist i tabel IV.

TABEL IV.

Film-beskrivelse	Tykkelse i mm (dBA) 1) [Hertz] 2)	Trækstyrke (kg/cm^2)	Varme-forsegling, 177°C, 2,1 kg/cm^2 3 sek. kg/cm	Pil-vægt 3) (g)
80% CPE 20% LLDPE	0,075 (74,0) [3.860]	MD 134 TD 59	MD 0,82 TD 0,98	7.400
70% CPE 30% LLDPE	0,075 (73,5) [2.860]	MD 158 TD 85	MD 0,98 TD 0,93	7.400
60% CPE 40% LLDPE	0,07 (75,0) [3.260]	MD 161 TD 101	MD 0,91 TD 0,97	379
40% CPE 60% LLDPE	0,07 (75,0) [5.430]	MD 164 TD 126	MD 0,36 TD 0,39	307
20% CPE 80% LLDPE	0,065 (78,8) [7.660]	MD 174 TD 153	MD 0,41 TD 0,34	223
0% CPE 100% LLDPE	0,063 (83,0) [6.710]	MD 197 TD 176	MD 0,36 TD 0,39	170

1) Baggrundsstøj (56,0) - dBA.
2) Baggrundsstøj [570] - Herz.
3) Faldhøjde 65 cm.

MD = maskinretning.
TD = tværretning.

DK 170258 B1

TABEL V.

Film-beskrivelse	Tykkelse i mm (dBA) 1) [Hertz]	Trækstyrke (kg/cm^2)	Varme-forsegling, 177°C, 2,1 kg/cm^2 3 sek. kg/cm	Pil-vægt 3) (g)
80% CPE 20% LDPE	0,075 (75,0) [3.660]	MD 152 TD 75	MD 0,797 TD 0,76	373
70% CPE 30% LDPE	0,075 (72,0) [2.290]	MD 159 TD 82	MD 0,8 TD 0,8	322
60% CPE 40% LDPE	0,075 (77,0) [3.740]	MD 175 TD 83	MD 0,66 TD 0,55	253
40% CPE 60% LDPE	0,065 (77,8) [5.860]	MD 180 TD 91	MD 0,34 TD 0,27	165
20% CPE 80% LDPE	0,065 (82,5) [5.170]	MD 197 TD 128	MD 0,27 TD 0,19	144
0% CPE	0,060 (87,0) [12.400]	MD 251 TD 136	MD 0,39 TD 0,2	136

1) Baggrundsstøj (56,0) - dBA.
2) Baggrundsstøj [570] - Hertz.
3) Faldhøjde 65 cm.

MD = maskinretning.
TD = tværretning.

Alle er trelagsstrukturer CPE + LDPE/Saran ® /CPE LDPE

Selv om trækstyrken af filmen aftog med en stigning i CPE i blandingen, viste trækstyrken for en blanding af 80% CPE/ 20% LLDPE sig at være helt utilstrækkelig. Varmeforseglingsstyrke og pilslagstyrke udviste begge væsentlig stigning i styrke med en forøgelse af CPE i blandingen. Der blev også iagttaget en forbedring af stilheden af filmmaterialerne, når mængden af CPE i blandingen blev forøget.

Filmen ifølge den foreliggende opfindelse er et bedre produkt, som kan fungere tilfredsstillende, sammenlignet med eksisterende produkter, og kan alligevel bevare en høj grad af stilhed, således at anvendelser af produktet i form af beholdere, såsom ostomiposer, hvor knitrefri egenskaber er af større betydning, kan opnås. Visse repræsentative udførelsesformer og enkeltheder er beskrevet for at illustrere opfindelsen, men det vil være klart for fagfolk, at forskellige ændringer og anvendelser kan foretages, uden at der afviges fra opfindelsens ide. For eksempel kunne en film fremstillet af en chloreret polyethylenblanding kombineres med et lag af en klæbeharpiks såsom copolymere af ethylen-acrylsyre eller ethylen-vinylacetat med henblik på laminering til substrater såsom metal eller skum. En klæbeharpiks såsom ethylen-vinylacetat kunne også blandes med den chlorerede polyethylenharpiks. Filmtykkelse, farve og grad af gennemsigtighed og sejhed kan ligeledes varieres efter behovet ved en given anvendelse. Produkterne, der skal fremstilles af filmen, kan ikke blot være filmposer til kirurgiske eller andre medicinske formål, men kan finde anvendelse i mange andre produkter, hvor stilhed er en vigtig faktor, såsom beklædning, bleer eller i emballager.

P a t e n t k r a v

1. Termoplastisk sammensat flerlagsfilm med forbedret pilslagstyrke bestemt ifølge ASTM D-1709, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter mindst én film (a), der er dannet af et materiale af en blanding af polymere harpikser, hvori fra 40 til 95 vægt% udgøres af en primær komponent i blandingen af en chloreret polyolefin, der har fra 25 til 50 vægt% kemisk bundet chlor, og hvori fra 2 til 57 vægt% udgøres af en sekundær komponent af en olefinisk polymer eller copolymer, og fra 1 til 3 vægt% af et stabiliserende materiale til at forhindre nedbrydning af den chlorerede polyolefin ved ekstrusionstemperaturer til dannelse af filmen, og mindst én film (b), der er dannet af andre polymere materialer og klæbet til mindst en overflade af nævnte film (a).

2. Sammensat film ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den første komponent i blandingen til filmen (a) omfatter fra 55 til 80 vægt% chloreret polyethylen med fra 30 til 42 vægt% kemisk bundet chlor, og den anden komponent omfatter fra 17 til 42 vægt% af mindst én olefinisk polymer eller copolymer.

3. Sammensat film ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den anden komponent i blandingen til filmen (a) er valgt blandt en polyethylen med lav, lineært lavt eller middel massefylde og en copolymer af ethylen og mindst én ethylenisk umættet comonomer.

4. Sammensat film ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at den har et støjniveau på mindre end 4.000 Hz målt mod en baggrundsstøj på ca. 600 Hz.

5. Sammensat film ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at filmen (a) har en tykkelse fra 63 til 152 μm.

6. Sammensat film ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at stabiliseringssammensætningen af blandingen til filmen (a) omfatter 1 til 2 vægt% calciumstearat og 1 vægt% epoxideret sojaolie.

7. Sammensat film ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at filmen (b) er en dampspærrefilm, og at den samlede tykkelse af den sammensatte film er fra 25,4 til 254 μm.

8. Sammensat film ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at dampspærrefilmen (b) er valgt blandt en vinylidenchlorid-vinylchlorid-copolymer.

9. Sammensat film ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at filmen (a) er klæbet til modstående sider af filmen (b).

10. Sammensat film ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at mindst et lag af syntetisk harpikslim er placeret mellem filmen (a) og filmen (b).

11. Sammensat film ifølge krav 10, k e n d e t e g n e t ved, at mindst et lag af syntetisk harpikslim er placeret på mindst én overflade af filmen (a) eller filmen (b).

12. Sammensat film ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at filmen er lamineret eller coekstruderet på et substrat.

13. Emballagefilm, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter en sammensat flerlagsfilm ifølge ethvert af kravene 1 - 12.

14. Medicinsk pose, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter en sammensat flerlagsfilm ifølge ethvert af kravene 1 - 12.

BAGGRUNDSSTØJ

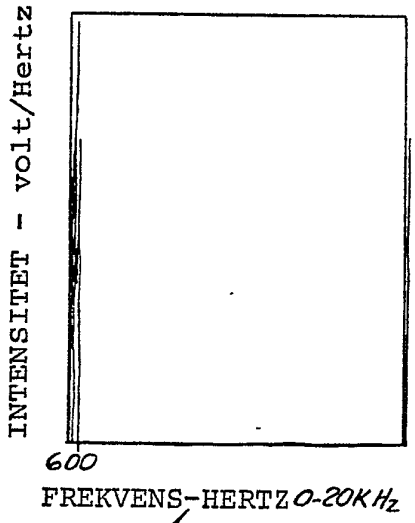


Fig. 1

TIDLIGERE KENDTE PRØVE I

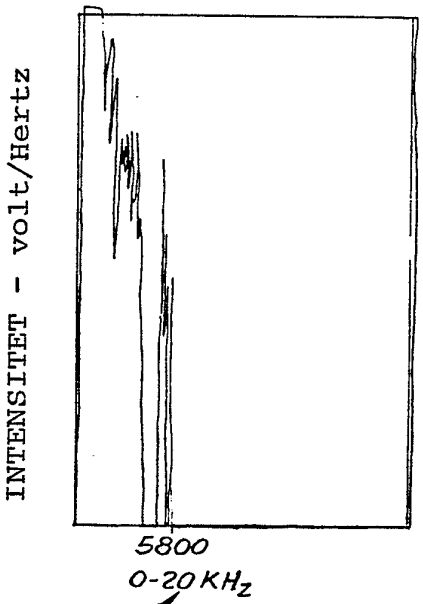


Fig. 2

PRØVE C-1

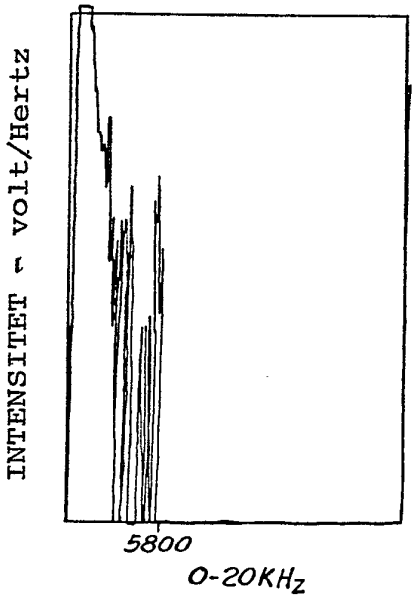


Fig. 3

OPFINDELSEN

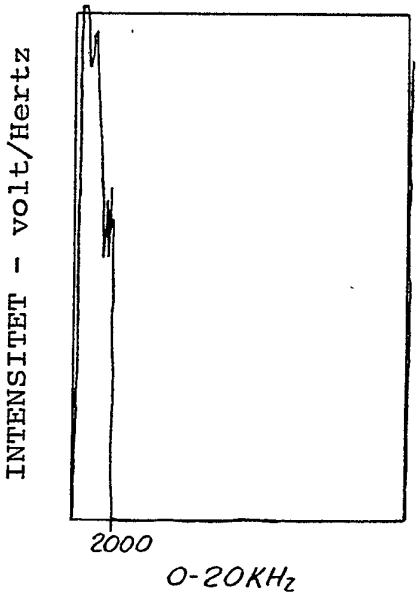


Fig. 4