



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B32B 27/18, 27/32, B65D 65/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/09329</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Februar 2000 (24.02.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05910</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. August 1999 (11.08.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 36 657.4 13. August 1998 (13.08.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST TRESPAPHAN GMBH [DE/DE]; Bergstrasse, D-66539 Neunkirchen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPEITH-HERFURTH, An- gela [DE/DE]; Ernst Ludwig Strasse 10, D-63329 Egelsbach (DE). BUNK, Stefan [DE/DE]; Justus von Liebig Strasse 3, D-66346 Püttlingen (DE). HANSOHN, Robert [DE/DE]; Am Marktplatz 13, D-66459 Kirkel (DE).</p> <p>(74) Anwälte: LUDERSCHMIDT, Wolfgang usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4, D-65189 Wiesbaden (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: MULTI-LAYER BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM HAVING AN IMPROVED BARRIER, A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND THE USE THEREOF</p> <p>(54) Bezeichnung: MEHRSCICHTIGE BIAXIAL ORIENTIERTE POLYPROPYLENFOLIE MIT VERBESSERTER BARRIERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a multi-layer, sealable, biaxially oriented polypropylene film having improved barrier properties which is constructed of a base layer, of at least one sealable covering layer and of at least one intermediate layer. The intermediate layer contains a wax with an average molecular weight Mn ranging from 200 to 1200. The invention also relates to a method for producing the film and to the use thereof.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Siegelfähige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Barriere. Es wird eine mehrschichtige, siegelfähige biaxial orientierte Polypropylenfolie beschrieben, welche aus einer Basisschicht und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht und mindestens einer Zwischenschicht aufgebaut ist. Die Zwischenschicht enthält ein Wachs mit einem mittleren Molekulargewicht Mn von 200 bis 1200. Es wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung beschrieben.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

-1-

Mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie mit verbesserter Barriere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie
5 aus einer Basisschicht und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht und
mindestens einer Zwischenschicht gemäß einem Schichtaufbau BZD, welche in
ihrer Zwischenschicht Wachs enthält

Die Verbesserung der Barriereigenschaften von Folien, insbesondere von Folien
10 für den Verpackungssektor, hat in letzter Zeit an Bedeutung zugenommen. Aus
Kosten- und aus Umweltgründen wünscht die Verpackungsindustrie immer
dünnere Folien bei gleichbleibenden bzw. verbesserten Barriereigenschaften,
insbesondere hinsichtlich Durchtritt von Wasserdampf.

15 Die Barriere von boPP-Folien hinsichtlich Wasserdampf (WDD) und Sauerstoff
(SDD) nimmt mit der Foliendicke ab. Im üblichen Dickenbereich von boPP-Folien
(4 bis 100 μm) besteht zwischen der Wasserdampfbarriere (WDD) und der Dicke
(d) näherungsweise ein hyperbolischer Zusammenhang ($WDD \times d = \text{const.}$). Die
Konstante hängt im wesentlichen von der Rohstoffzusammensetzung und den
20 Streckbedingungen ab. Für boPP-Verpackungsfolien nach dem Stand der
Technik hat die Konstante einen Wert von etwa: $\text{const.} = 28 \text{ g} \times \text{mm} / \text{m}^2 \times \text{d}$. Die
Wasserdampfdurchlässigkeit wurde hierbei nach DIN 53 122 gemessen.

In der US-A-4,921,749 (= EP-A-0 247 898) wird eine siegelfähige boPP-Folie mit
25 verbesserten mechanischen und optischen Eigenschaften beschrieben.
Ebenfalls verbessert sind die Siegelbarkeit der Folie und die Durchlässigkeit für
Wasserdampf und Sauerstoff. Sämtliche Verbesserungen resultieren aus der
Zugabe eines niedrigmolekularen Harzes in die Basisschicht. Der Harzanteil
beträgt dabei zwischen 3 und 30 Gew.-%. Das Harz hat ein Molekulargewicht

-2-

deutlich kleiner als 5 000, bevorzugt kleiner als 1 000, und beträgt beispielsweise 600. Der Erweichungspunkt des Harzes liegt bei 120 bis 140 °C.

5 Die US 5,155,160 beschreibt die Verbesserung der Barriereigenschaften durch die Zugabe von Wachs in nicht orientierten Polypropylenfolien. Als Wachse werden Paraffinwachse und Polyethylenwachse mit einem Molekulargewicht von 300 bis 800 beschrieben. Die Barriere soll unter 0,2 g/100 square inches /24 hours liegen.

10 Es besteht ein kontinuierlicher Bedarf die Wasserdampfbarriere von biaxial orientierten Verpackungsfolien aus Polypropylen weiter zu verbessern. Alle bisher bekannten Methoden reduzieren die Wasserdampfbarriere noch nicht in dem gewünschten Maße oder beeinträchtigen andere wesentliche Folieneigenschaften in nicht akzeptabler Weise.

15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine biaxial orientierte Polypropylenfolie zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine gute Barriere, insbesondere gegenüber Wasserdampf auszeichnet und gute mechanische Eigenschaften aufweist. Die Folie muß lauf- und verfahrenssicher
20 bei Produktionsgeschwindigkeiten von bis zu 400 m/min herstellbar sein. Andere physikalische Folieneigenschaften, die im Hinblick auf ihre Verwendung als Verpackungsfolie gefordert sind, dürfen nicht nachteilig beeinflußt werden. Die Folie soll einen hohen Glanz, keine optischen Defekte in Form von Stippen oder Blasen, eine gute Kratzfestigkeit, bei einer niedrigen Foliendicke einen
25 störungsfreien Lauf auf schnellaufenden Verpackungsmaschinen und für transparente Ausführungsformen eine niedrige Folientrübung aufweisen. Darüber hinaus dürfen die Siegeleigenschaften nicht nachteilig beeinflußt werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Polypropylen-Mehrschichtfolie der eingangs genannten Gattung, deren kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß die Zwischenschicht ein Wachs mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) M_n von 200 bis 1200 enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Folie aus einer Basisschicht B, beidseitig darauf aufgetragenen Zwischenschichten Z und auf den Zwischenschichten aufgetragenen Deckschichten D, d. h. einem fünfschichtigen symmetrischen Aufbau DZBZD. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Folie aus einer Basisschicht B, einer einseitig darauf aufgetragenen Zwischenschicht Z und auf der Basis- und der Zwischenschicht aufgetragenen Deckschichten D gemäß DBZD. Gegebenenfalls können diese Grundaufbauten aus drei, vier oder fünf Schichten weitere Zwischenschichten enthalten.

Die Basisschicht der Folie enthält im allgemeinen mindestens 70 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 98 Gew.-%, insbesondere 80 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Basisschicht, eines nachstehend beschriebenen Propylenpolymeren.

Dieses Propylenpolymer enthält mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 94 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propylen. Der entsprechende Comonomergehalt von höchstens 10 Gew.-% bzw. 0 bis 6 Gew.-% bzw. 0 bis 2 Gew.-% besteht, wenn vorhanden, im allgemeinen aus Ethylen. Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Propylenpolymere.

Unter den vorstehend genannten Propylenpolymeren sind isotaktische Propylenhomopolymere für die Basisschicht bevorzugt. Im allgemeinen hat das

-4-

Propylenhomopolymere einen Schmelzpunkt von 140 bis 170 °C, vorzugsweise von 150 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,5 bis 20 g/10 min, vorzugsweise von 2 bis 15 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des isotaktischen Polymeren beträgt
5 im allgemeinen 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Polymere.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Propylenhomopolymere hochisotaktisch. Für derartige hochisotaktische Propylenhomopolymere beträgt der mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmte
10 Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils des Polypropylens mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie wird das Propylenhomopolymeren der Basisschicht peroxidisch abgebaut.
15

Ein Maß für den Grad des Abbaus des Polymeren ist der sogenannte Abbaufaktor A, welcher die relative Änderung des Schmelzflußindex nach DIN 53 735 des Polypropylens, bezogen auf das Ausgangspolymere, angibt.
20

$$A = \frac{MFI_2}{MFI_1}$$

MFI₁ = Schmelzflußindex des Propylenpolymeren vor dem Zusatz des organischen Peroxids
25

MFI₂ = Schmelzflußindex des peroxidisch abgebauten Propylenpolymeren

Im allgemeinen liegt der Abbaufaktor A des eingesetzten Propylenpolymeren in einem Bereich von 1,5 bis 15, vorzugsweise 1,5 bis 10.

Als organische Peroxide sind Dialkylperoxide besonders bevorzugt, wobei unter einem Alkylrest die üblichen gesättigten geradkettigen oder verzweigten niederen Alkylreste mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen verstanden werden. Insbesondere sind 2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)-hexan oder Di-t-butylperoxid bevorzugt.

Im allgemeinen enthält die Basisschicht übliche Stabilisatoren und Neutralisationsmittel in jeweils wirksamen Mengen sowie gegebenenfalls Antistatikum und/oder Kohlenwasserstoffharz. Alle nachstehenden Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der Basisschicht.

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, phosphitische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalisterate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxy-phenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 µm, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10µm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m²/g. Im allgemeinen enthält die Folie 0,02 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 1 Gew.-% Neutralisationsmittel.

Bevorzugte Antistatika sind die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit ω -Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Weiterhin sind als Antistatika Monoester aus Glycerin und aliphatischen Fettsäuren geeignet, wobei Fettsäurereste mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind. Insbesondere ist Glycerinmonostearat bevorzugt.

10

Die harzmodifizierten Ausführungsformen enthalten das Harz in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Basisschicht.

15

Kohlenwasserstoffharze sind niedermolekulare Polymere, deren mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) im allgemeinen in einem Bereich von 300 bis 8 000, vorzugsweise 400 bis 5 000, vorzugsweise 500 bis 2 000, liegt. Damit ist das mittlere Molekulargewicht der Harze deutlich niedriger als das der Propylenpolymeren, welche die Hauptkomponente der einzelnen Folienschichten bilden und im allgemeinen ein mittleres Molekulargewicht von über 100 000 haben.

20

Als Harze sind Kohlenwasserstoffharze bevorzugt, welche gegebenenfalls teilweise und vorzugsweise vollständig hydriert sind. Als Harze kommen grundsätzlich synthetische Harze oder Harze natürlichen Ursprungs in Frage. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, Harze mit einem Erweichungspunkt von >80 °C (gemessen nach DIN 1995-U4 bzw. ASTM E-28) einzusetzen, wobei solche mit einem Erweichungspunkt von 100 bis 180 °C, insbesondere 120 bis 160 °C, bevorzugt sind.

25

-7-

Unter den zahlreichen Harzen sind Kohlenwasserstoffharze in Form der Erdölharze (Petroleumharze), Styrolharze, Cyclopentadienharze und Terpenharze (diese Harze sind in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Band 12, Seiten 525 bis 555, beschrieben) bevorzugt.

Die Erdölharze sind solche Kohlenwasserstoffharze, die durch Polymerisation von tiefzersetzten (deep-decomposed) Erdölmaterialien in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden. Diese Erdölmaterialien enthalten gewöhnlich ein Gemisch von harzbildenden Substanzen wie Styrol, Methylstyrol, Vinyltoluol, Inden, Methylinde, Butadien, Isopren, Piperilen und Pentylen. Die Styrolharze sind Homopolymere von Styrol oder Copolymere von Styrol mit anderen Monomeren wie Methylstyrol, Vinyltoluol und Butadien. Die Cyclopentadienharze sind Cyclopentadienhomopolymere oder Cyclopentadiencopolymere, die aus Kohlenteerdestillaten und zerlegtem Erdölgas erhalten werden. Diese Harze werden hergestellt, indem die Materialien, die Cyclopentadien enthalten, während einer langen Zeit bei hoher Temperatur gehalten werden. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur können Dimere, Trimere oder Oligomere erhalten werden.

Die Terpenharze sind Polymerisate von Terpenen, d. h. Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$, die in fast allen etherischen Ölen oder ölhaltigen Harzen von Pflanzen enthalten sind, und phenolmodifizierte Terpenharze. Als spezielle Beispiele der Terpene sind Pinen, α -Pinen, Dipenten, Limonen, Myrcen, Camphen und ähnliche Terpene zu nennen. Bei den Kohlenwasserstoffharzen kann es sich auch um die sogenannten modifizierten Kohlenwasserstoffharze handeln. Die Modifizierung erfolgt im allgemeinen durch Reaktion der Rohstoffe vor der Polymerisation, durch Einführung spezieller Monomere oder durch Reaktion des polymerisierten Produkts, wobei insbesondere Hydrierungen oder

Teilhydrierungen vorgenommen werden.

Als Kohlenwasserstoffharze werden außerdem Styrolhomopolymerisate, Styrolcopolymerisate, Cyclopentadienhomopolymerisate, Cyclopentadien-
5 copolymerisate und/oder Terpenpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von jeweils oberhalb 120°C eingesetzt (bei den ungesättigten Polymerisaten ist das hydrierte Produkt bevorzugt). Ganz besonders bevorzugt werden die Cyclopentadienpolymerisate mit einem Erweichungspunkt von mindestens 125 °C oder Copolymerisate aus α -Methylstyrol und Vinyltoluol mit einem
10 Erweichungspunkt von 110 bis 160 °C in der Basisschicht eingesetzt.

In einer weißen oder opaken bzw. weiß/opaken Ausführungsform der erfindungsgemäßen Folie enthält die Basisschicht zusätzlich Pigmente und/oder vakuoleninizierende Teilchen. Solche Folien haben eine
15 Lichtdurchlässigkeit nach ASTM-D 1033-77 von höchstens 50 %, vorzugsweise von höchstens 70 %.

Pigmente umfassen solche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken führen. Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch
20 die Teilchen selbst verursacht. Der Begriff "Pigment" ist im allgemeinen an eine Teilchengröße von 0,01 bis maximal 1 μm gebunden und umfaßt sowohl sogenannte "Weißpigmente", welche die Folien weiß einfärben, als auch "Buntpigmente". Die Basisschicht enthält Pigmente im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die
25 Basisschicht.

Übliche Pigmente sind Materialien wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und

Titandioxid, worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden.

5 Opake Ausführungsformen der Folien enthalten vakuoleninizierende Teilchen, welche mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken der Folien zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen, wobei Größe, Art und Anzahl der Vakuolen vom Material und von der Größe der festen Teilchen und den Streckbedingungen wie Streckverhältnis und Strecktemperatur abhängig sind. Die Vakuolen geben den Folien ein charakteristisches perlmutt-
10 artiges, opakes Aussehen, welches durch Lichtstreuung an den Grenzflächen Vakuole/Polymermatrix entsteht. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der vakuoleninizierenden Teilchen 1 bis 6 µm, vorzugsweise 1,5 bis 5 µm. Die Basisschicht enthält vakuoleninizierende Teilchen im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%.

15

Übliche vakuoleninizierende Teilchen der Basisschicht sind anorganische und/oder organische, mit Polypropylen unverträgliche Materialien wie - Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Calciumcarbonat,
20 Siliciumdioxid und Titandioxid bevorzugt eingesetzt werden. Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere solche wie HDPE, Polyester, Polystyrole, Polyamide, halogenierte organische Polymere,
25 wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylen- oder Polyethylenterephthalate bevorzugt sind. "Unverträgliche Materialien bzw. unverträgliche Polymere" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das Material bzw. das Polymere in der Folie als separates Teilchen bzw. als separate Phase vorliegt.

-10-

Weiß/opake Folien, welche mit vakuoleninizzierenden Teilchen und mit Pigment ausgerüstet sind, enthalten die vakuoleninizzierenden Teilchen in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, und Pigmente in einer Menge
5 von 1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

Die Dichte der opaken bzw. weißen Folien kann innerhalb weiter Grenzen variieren und hängt von der Art und der Menge der Füllstoffe ab. Die Dichte liegt im allgemeinen im Bereich von 0,4 bis 1,1 g/cm³. Pigmentierte Folien
10 haben eine Dichte in der Größenordnung von 0,9 g/cm³ oder darüber, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 1,1 g/cm³. Folien, welche nur vakuoleninizzierende Teilchen enthalten, haben eine Dichte von kleiner 0,9 g/cm³. Für Verpackungsfolien mit einem Gehalt an vakuoleninizzierenden Teilchen von 2 bis 5 Gew.-% liegt die Dichte im Bereich von 0,6 bis 0,85 g/cm³.
15 Für Folien mit einem Gehalt an vakuoleninizzierenden Teilchen von 5 bis 14 Gew.-% liegt die Dichte im Bereich von 0,4 bis 0,8 g/cm³. Folien, welche Pigmente und vakuoleninizzierende Teilchen enthalten, haben eine Dichte im Bereich von 0,5 bis 0,85 g/cm³, je nach Verhältnis von Pigmentgehalt zu Gehalt an vakuoleninizzierenden Teilchen.

20

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt weiterhin mindestens eine auf der Basisschicht aufgebrachte Zwischenschicht aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.

25 Beispiele für derartige olefinische Polymere sind
ein Propylenhomopolymer oder
ein Copolymer von
Ethylen und Propylen oder

-11-

Ethylen und Butylen-1 oder
Propylen und Butylen-1 oder
ein Terpolymer von
Ethylen und Propylen und Butylen-1 oder
5 eine Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und
Terpolymeren oder
ein Blend aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Ter-
polymeren, gegebenenfalls gemischt mit einem oder mehreren der ge-
nannten Homo-, Co- und Terpolymeren,
10 wobei insbesondere Propylenhomopolymer oder
statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit
einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis
8 Gew.-%, oder
statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit
15 einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis
20 Gew.-%,
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder
statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit
einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis
20 Gew.-%, und
einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis
20 Gew.-%,
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder
ein Blend aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und
25 einem Propylen-Butylen-1-Copolymeren
mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%
und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-%
und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%,

-12-

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends,
bevorzugt sind.

Das in der Zwischenschicht eingesetzte Propylenhomopolymere enthält zum
5 überwiegenden Teil (mindestens 98 %) Propylen und besitzt einen Schmelz-
punkt von 140 °C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170 °C, wobei isotakti-
sches Homopolypropylen mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 6 Gew.-%
und weniger, bezogen auf das isotaktische Homopolypropylen, bevorzugt ist.
Das Homopolymere hat im allgemeinen einen Schmelzflußindex von
10 1,5 g/10 min bis 20 g/10 min, vorzugsweise 2,0 g/10 min bis 15 g/10 min. In
einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das in der Zwischenschicht
eingesetzte Propylenhomopolymer hochisotaktisch. Für derartige hoch-
isotaktische Propylenhomopolymer beträgt der mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie
bestimmte Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils des
15 Polypropylens mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 %.

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

25

Gegebenenfalls können alle vorstehend beschriebenen Zwischenschichtpoly-
meren in der gleichen Weise wie vorstehend für die Basisschicht beschrieben
peroxidisch abgebaut sein, wobei grundsätzlich die gleichen Peroxide
verwendet werden. Der Abbaufaktor für die Zwischenschichtpolymeren liegt im

allgemeinen in einem Bereich von 1,5 bis 15, vorzugsweise 1,5 bis 10.

Erfindungsgemäß enthält die Folie in ihrer Zwischenschicht ein Wachs zur Verbesserung der Wasserdampfbarriere. Es wurde gefunden, daß die
5 gewünschte Barrierewirkung besonders effektiv ist, wenn eine gewisse Mindestmenge an Wachs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, nicht unterschritten wird, wobei diese Mindestmenge unter anderem von der Foliendicke abhängig ist.

10 Folien mit einer Gesamtdicke von bis zu 25 µm sollen vorteilhafter Weise mindestens 0,5 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gewicht der Folie enthalten. Folien mit einer Gesamtdicke von >25 bis 60 µm sollen vorteilhafter Weise mindestens 0,2 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gewicht der Folie enthalten. Folien mit einer Gesamtdicke von >60 µm sollen vorteilhafter Weise
15 mindestens 0,1 Gew.-% Wachs, bezogen auf das Gewicht der Folie enthalten.

Diese, je nach Foliendicke ausgewählte vorteilhafte Wachsmenge wird erfindungsgemäß der/den Zwischenschicht/en zugesetzt. Überraschenderweise ist es dadurch möglich, die Absolutmenge an Wachs in
20 der Folie zur Erzielung guter Barrierewerte stark zu verringern. Dadurch wird eine Beeinträchtigung anderer Folieneigenschaften vermieden.

Die vorstehend angegebenen auf das Gewicht der Folie bezogenen Mindestmengen an Wachs können entweder durch die entsprechende
25 Konzentration an Wachs in der Zwischenschicht oder durch eine variierende Dicke der Zwischenschicht bei gegebener Wachskonzentration auf den effektivsten Bereich eingestellt werden. Somit können sowohl die Wachskonzentration in der Zwischenschicht als auch die Dicke der Zwischenschicht in weiten Bereichen variiert werden, wobei diese beiden

-14-

Parameter aber nicht völlig unabhängig voneinander gewählt werden können. Es ist darauf zu achten, daß die vorteilhaften Mindestmengen an Wachs, bezogen auf die Folie, erreicht werden.

5 Die Zwischenschicht enthält im allgemeinen 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, Wachs bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht, wobei wie bereits betont die Menge an Wachs vorteilhaft so gewählt werden muß, daß die Folie - wie oben beschrieben - insgesamt die Mindestmenge an Wachs in Abhängigkeit ihrer Gesamtdicke enthält.

10

Die Dicke der Zwischenschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,2 bis 10 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 5 µm, insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3 µm, wobei die Dicke der Zwischenschicht nach den vorstehend erläuterten Kriterien ausgewählt wird.

15

Wachse umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung Polyethylenwachse und/oder Paraffine (makrokristalline und mikrokristalline Paraffine) mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 1200.

20

Polyethylenwachse sind niedrigmolekulare Polymere die im wesentlichen aus Ethyleneinheiten aufgebaut und teil- oder hochkristallin sind. Die Polymerketten aus den Ethyleneinheiten sind langgestreckte Moleküle die verzweigt sein können, wobei kürzere Seitenketten überwiegen. Im allgemeinen werden Polyethylenwachse durch direkte Polymerisation des Ethylens, gegebenenfalls
25 unter Einsatz von Reglern, oder durch Depolymerisation von Polyethylenen mit höheren Molmassen hergestellt. Erfindungsgemäß haben die Polyethylenwachse ein mittleres Molekulargewicht M_n (Zahlenmittel) von 200 bis 1200, vorzugsweise von 400 bis 600 und vorzugsweise eine Molekulargewichtsverteilung

-15-

(Polydispersität) M_w/M_n von unter 2, vorzugsweise 1 bis 1,5. Der Schmelzpunkt liegt im allgemeinen im Bereich von 70 bis 150°C, vorzugsweise 80 bis 100°C.

Paraffine umfassen makrokristalline Paraffine (Paraffinwachse) und
5 mikrokristalline Paraffine (Mikrowachse) mit einem mittleren Molekulargewicht
(Zahlenmittel) von 200 bis 1200. Die makrokristallinen Paraffine werden aus den
Vakuumdestillatfraktionen bei deren Verarbeitung auf Schmieröle gewonnen. Die
mikrokristallinen Paraffine stammen aus den Rückständen der
10 Vakuumdestillation und den Sedimenten paraffinischer Rohöle (Ausscheidungs-
paraffine). Die makrokristallinen Paraffine bestehen überwiegend aus n-
Paraffinen, die zusätzlich je nach Raffinationsgrad iso-Paraffine, Naphtene und
Alkylaromaten enthalten. Die mikrokristallinen Paraffine bestehen aus einem
Gemisch von Kohlenwasserstoffe, die bei Raumtemperatur vorwiegend fest sind.
Anders als bei den makrokristallinen Paraffinen sind die iso-Paraffine und
15 naphtenische Paraffine vorherrschend. Die mikrokristallinen Paraffine zeichnen
sich durch das Vorhandensein von kristallisationshemmenden, stark verzweigten
iso-Paraffinen und Naphtenen aus. Für die Zwecke der Erfindung sind Paraffine
mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 85°C besonders
geeignet.

20

Es wurde gefunden, daß die Wachse die gewünschte barriereverbessernde
Wirkung in der Zwischenschicht nur entfalten wenn das mittlere Molekulargewicht
(Zahlenmittel) im Bereich von 200 bis 1200 liegt. Wachse mit einem höheren
Molekulargewicht verbessern zwar die Reibung einer Folie zeigen aber keine
25 Auswirkung auf die Barriere der Folie.

Zusätzlich zu dem erfindungswesentlichen Wachs kann die Zwischenschicht
weitere übliche Additive wie z.B. die vorstehend für die Basisschicht

-16-

beschriebenen Neutralisationsmittel, Stabilisatoren und Antistatika sowie übliche Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische
5 Säureester und Metallseifen sowie Silikonöle. Besonders geeignet ist der
Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden und Silikonölen. Aliphatische
Säureamide sind Amide einer wasserunlöslichen Monocarbonsäure mit 8 bis
24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.
Erucasäureamid, Stearinsäureamid und Ölsäureamid sind bevorzugt.
10 Geeignete Silikonöle sind Polydialkylsiloxane, vorzugsweise
Polydimethylsiloxan, Polymethylphenylsiloxan, olefinmodifiziertes Silikon, mit
Polyethern modifiziertes Silikon wie z. B. Polyethylenglykol und
Polypropylenglykol sowie epoxyamino- und alkoholmodifiziertes Silikon. Die
Viskosität der geeigneten Silikonöle liegt im Bereich von 5 000 bis
15 1 000 000 mm²/s. Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 10.000 bis
100.000 mm²/s ist bevorzugt.

Für die opaken Ausführungsformen der Erfindung ist zu beachten, daß die
20 Zwischenschicht keine vakuoleninizzierenden Füllstoffe enthalten sollte, damit
beim Verstrecken der Folie in der Zwischenschicht keine Vakuolen erzeugt
werden. Es wurde gefunden, daß die Vorteile der Erfindung bei einer
vakuolenhaltigen Zwischenschicht beeinträchtigt werden, d. h. daß die Wachse
in der vakuolenhaltigen Zwischenschicht ihre Wirkung nicht in der
25 vorhergesehenen Weise und nicht in dem gewünschten Maße entfalten.
Insbesondere ist die erhöhte Barriere gegenüber Wasserdampf nicht mehr
gewährleistet. Es ist daher für opake Ausführungsformen der Erfindung
wesentlich, daß die Zwischenschicht keine Vakuolen aufweist.

Gegebenenfalls kann die opake Ausführungsform der Folie jedoch in der Zwischenschicht zusätzlich Pigmente, welche im wesentlichen keine Vakuolen erzeugen, enthalten.

5

Als Pigmente werden diejenigen Teilchen eingesetzt, welche vorstehend als Pigmente für die Basisschicht beschrieben sind, wobei TiO_2 als Pigment für die Zwischenschicht besonders bevorzugt ist. Die Zwischenschicht enthält im allgemeinen 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, Pigmente, jeweils bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht.

10

Die erfindungsgemäße Polypropylenfolie umfaßt weiterhin beidseitig aufgebraute Deckschichten aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.

15

Beispiele für derartige olefinische Polymere sind

ein Propylenhomopolymer oder

ein Copolymer von

Ethylen und Propylen oder

20

Ethylen und Butylen-1 oder

Propylen und Butylen-1 oder

ein Terpolymer von

Ethylen und Propylen und Butylen-1 oder

eine Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und

25

Terpolymeren oder

ein Blend aus zwei oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymeren, gegebenenfalls gemischt mit einem oder mehreren der genannten Homo-, Co- und Terpolymeren,

-18-

wobei insbesondere Propylenhomopolymer oder

statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit

einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis
8 Gew.-%, oder

5 statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit

einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis
20 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder

statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit

10 einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis
6 Gew.-%, und

einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 4 bis
20 Gew.-%,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymeren, oder

15 ein Blend aus einem Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und

einem Propylen-Butylen-1-Copolymeren

mit einem Ethylengehalt von 0,1 bis 7 Gew.-%

und einem Propylengehalt von 50 bis 90 Gew.-%

und einem Butylen-1-Gehalt von 10 bis 40 Gew.-%,

20 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerblends,

bevorzugt sind.

Das in der Deckschicht von nicht siegelfähigen Ausführungsformen der Folie
eingesetzte Propylenhomopolymere enthält zum überwiegenden Teil (minde-
25 stens 98 %) Propylen und besitzt einen Schmelzpunkt von 140 °C oder höher,
vorzugsweise 150 bis 170 °C, wobei isotaktisches Homopolypropylen mit
einem n-heptanlöslichen Anteil von 6 Gew.-% und weniger, bezogen auf das
isotaktische Homopolypropylen, bevorzugt ist. Das Homopolymere hat im all-
gemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 g/10 min bis 20 g/10 min, vorzugs-

weise 2,0 g/10 min bis 15 g/10 min.

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

Gegebenenfalls können alle vorstehend beschriebenen Deckschichtpolymeren
in der gleichen Weise wie vorstehend für die Basisschicht beschrieben
peroxidisch abgebaut sein, wobei grundsätzlich die gleichen Peroxide
15 verwendet werden. Der Abbaufaktor für die Deckschichtpolymeren liegt im
allgemeinen in einem Bereich von 1,5 bis 15, vorzugsweise 1,5 bis 10.

In einer matten Ausführungsform enthält die Deckschicht zusätzlich ein High
Density Polyethylen (HDPE), welches mit den vorstehend beschriebenen Deck-
20 schichtpolymeren gemischt oder geblendet wird. Die Zusammensetzung und
Einzelheiten der matten Deckschichten sind beispielsweise in der deutschen
Patentanmeldung P 43 13 430.0 beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug
genommen wird.

25 Die Deckschichten können wie vorstehend für Basis- und Zwischenschicht
beschrieben Stabilisatoren, Neutralisationsmittel, Gleitmittel, Antiblockmittel
und/oder Antistatika in den entsprechenden Mengen enthalten. In einer
bevorzugten Ausführungsform enthalten die Deckschichten nachstehend
beschriebene Antiblockmittel.

-20-

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanaminformaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die wirksame Menge an Antiblockmittel, vorzugsweise SiO₂, liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht der Deckschicht. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 µm, insbesondere 2 und 5 µm, wobei Teilchen mit einer kugelförmigen Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben, besonders geeignet sind.

Die Dicke der Deckschicht/en ist im allgemeinen größer als 0,2 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 2 µm, insbesondere 0,5 bis 1,5 µm.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polypropylenfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt für transparente Ausführungsformen im allgemeinen 4 bis 80µm, vorzugsweise 5 bis 50µm, insbesondere 10 bis 30µm. Opake/weiße Ausführungsformen sind im allgemeinen 10 bis 150 µm, vorzugsweise 15 bis 100 µm, insbesondere 20 bis 80 µm dick, wobei die Basisschicht etwa 40 bis 95 % der Gesamtfoliendicke ausmacht.

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

Im Rahmen dieses Verfahrens wird zunächst wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in

-21-

5 einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

10 Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5,0 bis 9, vorzugsweise 5,5 bis 8,5. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5,0 bis 9,0, 15 vorzugsweise 6,5 bis 9,0.

20 An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 20 s lang bei einer Temperatur von 60 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

25 Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen, durch die die ausgepreßte Folie abgekühlt und verfestigt wird, durch einen Heiz- und Kühlkreislauf bei einer Temperatur von 10 bis 100 °C, vorzugsweise 20 bis 70 °C, zu halten.

Die Temperaturen, bei denen Längs- und Querstreckung durchgeführt werden, können in einem relativ großen Bereich variieren und richten sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung

-22-

bei 80 bis 150 °C und die Querstreckung vorzugsweise bei 120 bis 170 °C durchgeführt.

5 Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 36 bis 50 mN/m, vorzugsweise 38 bis 45 mN/m.

10 Bei der Coronabehandlung wird zweckmäßigerweise so vorgegangen, daß die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 5 bis 20 kV und 5 bis 30 kHz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und
15 reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen.

Für eine Flammbehandlung mit polarisierter Flamme (vgl. US-A-4,622,237) wird eine elektrische Gleichspannung zwischen einem Brenner (negativer Pol)
20 und einer Kühlwalze angelegt. Die Höhe der angelegten Spannung beträgt zwischen 400 und 3 000 V, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 500 bis 2 000 V. Durch die angelegte Spannung erhalten die ionisierten Atome eine erhöhte Beschleunigung und treffen mit größerer kinetischer Energie auf die Polymeroberfläche. Die chemischen Bindungen innerhalb des
25 Polymermoleküls werden leichter aufgebrochen, und die Radikalbildung geht schneller vonstatten. Die thermische Belastung des Polymeren ist hierbei weitaus geringer als bei der Standardflammbehandlung, und es können Folien erhalten werden, bei denen die Siegeleigenschaften der behandelten Seite sogar besser sind als diejenigen der nicht behandelten Seite.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie zeichnet sich durch ihre gute Barriere gegenüber Wasserdampf aus. Es wurde gefunden, daß die Einarbeitung von Wachs in der Zwischenschicht vorteilhaft gegenüber einer Rezepturierung der Basisschicht mit Wachs als auch vorteilhaft gegenüber einer synergistischen Kombination von Harz und Wachs in der Basisschicht ist. Zum einen kann mit einer vergleichsweise geringen Absolutmenge an Wachs eine hervorragende Barriereverbesserung erzielt werden. Zum anderen ist die Folie außerordentlich kostengünstig herzustellen. Die Barrierewerte können besonders flexibel über die Konzentration und die Dicke der Zwischenschicht eingestellt werden. Dies ermöglicht eine besonders hohe Flexibilität gegenüber Kundenwünschen.

Überraschenderweise genügt die ausschließliche Rezepturierung der Zwischenschicht mit Wachs, um eine gute Barriere zu erzielen. Es wurde gefunden, daß zusätzliche Mengen an Harz in der Zwischenschicht keine weitere Verbesserung der Barriere bewirken. Dies ist um so überraschender als gleichzeitig mit den Untersuchungen zu dieser Anmeldung festgestellt wurde, daß die Kombination von Wachs und Harz in der Basisschicht synergistisch zusammenwirkt. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß die Wirkungsmechanismen des Wachses in der Zwischenschicht andere sind als in der Basisschicht einer orientierten Folie, wenn gleich auch heute noch nicht wirklich verstanden ist worauf die barriereverbessernde Wirkung des Wachses beruht.

Überraschenderweise müssen weder der Basisschicht noch der Deckschicht zusätzlich die Additive wie Kohlenwasserstoffharze oder Wachse zugesetzt werden, um die gewünschten Barriereeigenschaften sicherzustellen.

-24-

Des weiteren wurde festgestellt, daß andere wünschenswerte Gebrauchseigenschaften der Folie durch das Wachs in der Zwischenschicht nicht beeinträchtigt werden. Die Folie zeichnet sich neben der verbesserten Barriere auch durch eine gute Transparenz, einen hohen Glanz und durch gute Siegeleigenschaften aus.

Von großer Bedeutung ist die Erfindung bei vakuolenhaltigen Folien. Bei diesem Folientyp können die relativ geringen Wachsmengen gemäß der Erfindung trotz der vakuolenhaltigen Basisschicht eine überraschend gute Barrierewirkung entfalten. Herkömmliche vakuolenhaltige Folien, deren Basisschicht mit Wachs versetzt wurde, benötigen gegenüber transparenten Folien erheblich größere Wachsmenge. Vermutlich erzeugen die Vakuolen eine innere Oberfläche, zu der das Wachs migriert.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde durch Coextrusion der jeweiligen Rohstoffmischungen und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung eine transparente fünfschichtige Folie mit symmetrischem Aufbau DZBZD mit einer Gesamtdicke von 20 µm hergestellt. Die Deckschichten D hatten eine Dicke von jeweils 0,6 µm, die Zwischenschichten Z hatten jeweils eine Dicke von 1,5µm. Der rechnerische Gehalt an Wachs bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie betrug 1 Gew.-%. Der Wachsgehalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie wird berechnet aus dem Wachsgehalt in der Rohstoffmischung der Zwischenschicht und der Dicke der Zwischenschicht und der Gesamtdicke der Folie.

-25-

Rohstoffmischung der Basisschicht B:

- 5 99,85 Gew.-% hochisotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 166 °C und einem Schmelzflußindex von 3,4 g/10min, wobei der n-heptanunlösliche Anteil einen Kettenisotaxie-Index von 98 % hatte
- 0,15 Gew.-% N,N-bis-ethoxyalkylamin (Antistatikum)

Rohstoffmischung der Zwischenschichten Z:

- 10 93,0 Gew.-% isotaktisches Polypropylen der Firma Solvay mit dem Markennamen @PHP 405
- 7,0 Gew.-% Polyethylenwachs mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 500 und Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,08

Rohstoffmischung der Deckschichten D:

- 15 ca. 74 Gew.-% statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres mit einem C_2 -Gehalt von 4,5 Gew.-%
- ca. 25 Gew.-% statistisches Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymer mit einem Ethylengehalt von 3 Gew.-% und einem Butylengehalt von 7 Gew.-% (Rest Propylen)
- 20 0,33 Gew.-% SiO_2 als Antiblockmittel mit einer mittleren Teilchengröße von 2 μm
- 1,20 Gew.-% Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 30 000 mm^2/s

25 Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusion:	Temperaturen	Basisschicht:	260 °C
		Deckschichten:	240 °C

-26-

	Zwischenschicht:	260 °C
	Temperatur der Abzugswalze:	20 °C
Längsstreckung:	Temperatur:	110 °C
	Längsstreckverhältnis:	5,5
5 Querstreckung:	Temperatur:	160 °C
	Querstreckverhältnis:	9
Fixierung:	Temperatur:	140 °C
	Konvergenz:	20 %

10 Bei dem Querstreckverhältnis $l_Q = 9$ handelt es sich um einen Effektivwert. Dieser Effektivwert berechnet sich aus der Endfolienbreite B , reduziert um die zweifache Säumstreifenbreite b , dividiert durch die Breite der längsgestreckten Folie C , ebenfalls um die zweifache Säumstreifenbreite b reduziert.

15 **Beispiel 2**

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 10 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 1,5 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und
 20 die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 3

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 13,3 Gew.-% des gleichen
 25 Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 2 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 4

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 13,3 Gew.-% des gleichen Wachses. Die Dicke der Zwischenschicht betrug jetzt jeweils 3µm. Entsprechend betrug der rechnerische Gesamtgehalt an Wachs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie ca. 4 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 5

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 20 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 3,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 6

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 20 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 6,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 4 nicht geändert.

Beispiel 7

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Zwischenschicht enthielt jetzt 27 Gew.-% des gleichen Wachses, entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von ca. 4,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 8

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt zusätzlich 10 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Beispiel 9

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt zusätzlich 5 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 enthielt die Folie jetzt keine Zwischenschicht und weder in der Basis- noch in der Deckschicht ein Polyethylenwachs. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Beispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt Kohlenwasserstoffharz entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 5,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt Kohlenwasserstoffharz

entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 8,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

5 **Vergleichsbeispiel 4**

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt Kohlenwasserstoffharz entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 10,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 5

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs wie in Beispiel 1 beschrieben entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt an Wachs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 1,0 Gew.-%. Die Folie enthielt kein Kohlenwasserstoffharz. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 1 nicht geändert.

20 **Vergleichsbeispiel 6**

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 2,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 5 nicht geändert.

Vergleichsbeispiel 7

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs

entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 3,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 5 nicht geändert.

5 **Vergleichsbeispiel 8**

Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben hergestellt. Die Rohstoffmischung der Basisschicht enthielt jetzt das gleiche Polyethylenwachs entsprechend einem rechnerischen Gesamtgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie von 4,0 Gew.-%. Die übrige Zusammensetzung und die Herstellbedingungen wurden gegenüber Vergleichsbeispiel 5 nicht geändert.

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

15 Schmelzflußindex

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

Schmelzpunkt

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

Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird gemäß DIN 53 122 Teil 2 bestimmt.

25

Oberflächenspannung

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

Molekulargewichtsbestimmung

Die mittleren Molmassen M_w und M_n und die mittlere Molmassen-Dispersität M_w/M_n wurden in Anlehnung an DIN 55 672, Teil 1, mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Anstelle von THF wurde als Elutionsmittel Orthodichlorbenzol verwendet. Da die zu untersuchenden olefinischen Polymeren bei Raumtemperatur nicht löslich sind, wird die gesamte Messung bei erhöhter Temperatur ($\gg 135^\circ\text{C}$) durchgeführt.

10

Isotaktischer Anteil

Der isotaktische Anteil des Homopolymeren kann in Näherung durch die unlösliche Fraktion des Rohstoffes in n-Heptan charakterisiert werden. Üblicherweise führt man eine Soxlet-Extraktion mit siedendem n-Heptan durch, wobei es zweckmäßig ist das Soxlet anstelle von Granulat mit einem Prebling zu befüllen. Die Dicke des Preblings sollte hierbei 500 Mikrometer nicht übersteigen. Für die quantitative Erfassung des n-heptan unlöslichen Anteils des Homopolymeren ist es von entscheidender Bedeutung, eine ausreichende Extraktionszeit von 8 bis 24 Stunden sicherzustellen.

20

Die operationelle Definition des isotaktischen Anteils PP_{iso} in Prozent ist gegeben durch das Verhältnis der Gewichte der getrockneten n-heptanunlöslichen Fraktion zur Einwaage:

25

$$PP_{iso} = 100 \times (\text{n-heptanunlösliche Fraktion/Einwaage})$$

Eine Analyse des getrockneten n-Heptan-Extraktes zeigt, dass dieser in der Regel nicht aus reinem ataktischen Propylenhomopolymeren besteht. Bei der Extraktion werden auch aliphatische und olefinische Oligomere, insbesondere isotakti-

sche Oligomere sowie auch mögliche Zusatzstoffe wie z. B. hydrierte Kohlenwasserstoffharze und Wachs, miterfabt.

Kettenisotaxie-Index

5 Der oben definierte isotaktische Anteil PP_{iso} bestimmt als n-heptan unlöslicher Anteil ist für die Charakterisierung der Kettenisotaxie des Homopolymeren nicht ausreichend. Es erweist sich als sinnvoll, den Kettenisotaxie-Index II des Homopolymeren mittels hochauflösender ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu bestimmen, wobei als NMR-Probe nicht der Originalrohstoff, sondern dessen
10 n-heptanunlösliche Fraktion zu wählen ist. Zur Charakterisierung der Isotaxie von Polymerketten benutzt man in der Praxis meist den ^{13}C -NMR-spektroskopischen Triaden-Isotaxie-Index II (Triaden).

Bestimmung des triadenbezogenen Kettenisotaxie-Index II (Triaden)

15 Die Bestimmung des Kettenisotaxie-Index II (Triaden) des n-heptanunlöslichen Anteils des Homopolymeren sowie der Folie wird aus dessen bzw. deren ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Man vergleicht die Intensitäten von Triaden-Signalen, welche aus den Methylgruppen mit unterschiedlichen lokalen Umgebungen resultieren.

20

Hinsichtlich der Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums sind zwei Fälle zu unterscheiden:

25 A) Der untersuchte Rohstoff ist ein Propylenhomopolymer ohne statistischen C_2 -Gehalt.

B) Der untersuchte Rohstoff ist ein Propylenhomopolymer mit einem geringen statistischen C_2 -Gehalt, im folgenden C_2 - C_3 -Copolymer genannt.

Fall A:

Der Kettenisotaxie-Index des Homopolymeren wird aus dessen ^{13}C -NMR-Spektrum bestimmt. Man vergleicht die Intensitäten von Signalen, welche aus den Methylgruppen mit unterschiedlicher Umgebung resultieren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum eines Homopolymeren treten im wesentlichen drei Gruppen von Signalen, sogenannte Triaden, auf.

1. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 21 bis 22 ppm tritt die "mm-Triade" auf, welche den Methylgruppen mit links und rechts unmittelbar benachbarten Methylgruppen zugeordnet wird.
2. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 20,2 bis 21 ppm tritt die "mr-Triade" auf, welche den Methylgruppen mit links oder rechts unmittelbar benachbarten Methylgruppen zugeordnet wird.
3. Bei einer chemischen Verschiebung von etwa 19,3 bis 20 ppm tritt die "rr-Triade" auf, welche den Methylgruppen ohne unmittelbar benachbarte Methylgruppen zugeordnet wird.

Die Intensitäten der zugeordneten Signalgruppen werden als Integral der Signale bestimmt. Der Kettenisotaxie-Index ist wie folgt definiert:

$$I \text{ Triaden} = \frac{J_{mm} + 0,5 J_{mr}}{J_{mm} + J_{mr} + J_{rr}} \cdot 100$$

worin J_{mm} , J_{mr} und J_{rr} die Integrale der zugeordneten Signalgruppen bedeuten.

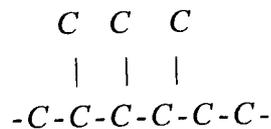
Fall B:

Im ^{13}C -NMR Spektrums eines Ethylen-Propylen-Copolmeren liegt die chemische Verschiebung der interessierenden Methylgruppen im Bereich 19 bis 22 ppm. Das Spektrum der Methylgruppen kann in drei Blöcke unterteilt werden. In diesen

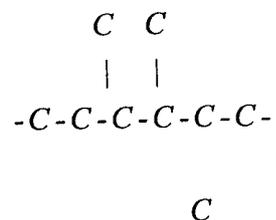
5 Blöcken erscheinen die CH_3 -Gruppen in triadischen Sequenzen, deren Zuordnung zu den lokalen Umgebungen im folgenden näher erläutert wird:

Block 1:

10 CH_3 -Gruppen in der PPP-Sequenz (mm-Triade)

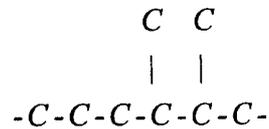
**Block 2:**

15 CH_3 -Gruppen in der PPP-Sequenz (mr oder m-Triaden)



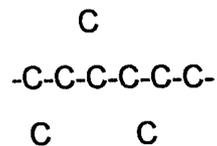
und CH_3 -Gruppen in der EPP-Sequenz (m-Kette):

-35-

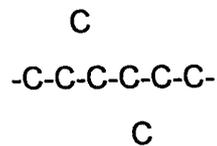
**Block 3**

CH₃-Gruppen in der PPP-Sequenz (rr-Triaden):

5

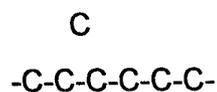


10 CH₃-Gruppen in einer EPP-Sequenz (r-Kette):



15

CH₃-Gruppen in einer EPE-Sequenz:



20

Bei der Bestimmung des triadenbezogenen Kettenisotaxie-Index II (Triaden) des n-heptanunlöslichen Anteils eines Ethylen-Propylen-Copolymers werden nur PPP-Triaden in Betracht gezogen, d. h. nur solche Propylen-Einheiten, die zwischen zwei benachbarten Propylen-Einheiten liegen (siehe auch
 25 EP-B-0 115 940, Seite 3, Zeilen 48 und 49).

Die Definition des Triaden-Isotaxie-Index eines Ethylen-Propylen-Copolymeren lautet:

5
$$I\text{I (Triaden)} = 100 \times (J_{\text{mm}} / J_{\text{ppp}})$$

Berechnung des Kettenisotaxie-Index eines Ethylen-Propylen-Copolymers:

1. J_{mm} ist gegeben durch das Peakintegral von Block 1.
- 10 2. Berechne das Integral (J_{gesamt}) aller Methylgruppenpeaks in den Blöcken 1, 2 und 3.
3. Durch einfache Betrachtungen läßt sich zeigen, daß $J_{\text{ppp}} = J_{\text{gesamt}} - J_{\text{EPP}} - J_{\text{EPE}}$.

15

Probenvorbereitung und Messung:

60 bis 100 mg Polypropylen werden in 10 mm-NMR-Röhrchen eingewogen und Hexachlorbutadien und Tetrachlorethan in einem Mischungsverhältnis von etwa 1,5:1 zugegeben, bis eine Füllhöhe von ca. 45 mm erreicht ist. Die Suspension wird so lange (in der Regel ca. eine Stunde) bei ca. 140 °C aufbewahrt, bis eine
20 homogene Lösung entstanden ist. Um den Lösevorgang zu beschleunigen, wird die Probe von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab gerührt.

Die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums erfolgt bei erhöhter Temperatur (in der Regel 365 K) unter Standardmeßbedingungen (halbquantitativ).

25

Referenzen:

W.O. Crain, Jr., A. Zambelli, and J.D. Roberts, *Macromolecules*, 4,330 (1971)

A. Zambelli, G. Gatti, C. Sacchi, W.O. Crain, Jr., and J.D. Roberts, *Macromolecules*, 4,475 (1971)

5 C.J. Carman and C.E. Wilkes, *Rubber Chem. Technol.* 44,781 (1971)

TABELLE 1

Beispiele	jeweilige Zwischen schichtdicke in μm	Wachsgehalt in der Rohstoffmischung der Zwischenschicht in Gew.-%	rechnerischer Harzgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Harz in der Basisschicht)	rechnerischer Wachsgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Wachs in der Zwischenschicht)	Permeationskoeffizient nach DIN 53122 bei 38°C und 90% relativer Feuchte g 20 μm /100in ² 24h
B1	1,5	7,0	0	1,0	0,32
B2	1,5	10,0	0	1,5	0,20
B3	1,5	13,3	0	2,0	0,18
B4	3,0	13,3	0	4,0	0,14
B5	1,5	20,0	0	3,0	0,16
B6	3,0	20,0	0	6,0	0,12
B7	1,5	27,0	0	4,0	0,13
B8	1,5	7,0	10	1,0	0,20
B9	1,5	7,0	5	1,0	0,24

TABELLE 2

Vergleichs- beispiele	jeweilige Zwischen- schichtdicke in μm	rechnerischer Harzgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Harz in der Basisschicht)	rechnerischer Wachsgehalt in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie (Wachs in der Zwischenschicht)	Permeationskoeffizient nach DIN 53122 bei 38°C und 90% relativer Feuchte g $20\mu\text{m}/100\text{in}^2$ 24h
VB1	0	0	0	0,37
VB2	0	5	0	0,29
VB3	0	8	0	0,27
VB4	0	10	0	0,25
VB5	0	0	1	0,37
VB6	0	0	2	0,35
VB7	0	0	3	0,30
VB8	0	0	4	0,20

-40-

Patentansprüche

1. Mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und mindestens einer siegelfähigen Deckschicht und mindestens
5 einer Zwischenschicht gemäß einem Schichtaufbau BZD, welche in ihrer Zwischenschicht Wachs enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein Wachs mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 200 bis 1200 enthält.
- 10 2. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht Wachs in einer Menge von 3 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zwischenschicht, enthält.
- 15 3. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1 und/oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs ein Polyethylenwachs mit M_w/M_n von 1 bis 2 ist.
4. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs ein makrokristallines Paraffin (Paraffinwachs) oder ein mikrokristallines Paraffin (Mikrowachs) ist.
- 20 5. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht 0,2 bis 10 μm , vorzugsweise 0,4 bis 5 μm , dick ist.
- 25 6. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht ein hochisotaktisches Propylenhomopolymer mit einem mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils von mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 % enthält.

-41-

7. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie beidseitig eine siegelfähige Deckschicht aus olefinischen Polymeren aufweist.

5

8. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß beidseitige wachshaltige Zwischenschicht/en aus olefinischen Polymeren, vorzugsweise Propylenhomopolymer, zwischen der Basis- und den Deckschicht/en angebracht sind.

10

9. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine matte Deckschicht aufweist.

10. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht ein hochisotaktisches Propylenhomopolymer mit einem mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmten Kettenisotaxie-Index des n-heptanunlöslichen Anteils von mindestens 95 %, vorzugsweise 96 bis 99 % enthält.

15

11. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Kohlenwasserstoffharz in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-% , bezogen auf das Gewicht der Basisschicht enthält.

20

12. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht Antistatikum, vorzugsweise tertiäres aliphatisches Amin, enthält.

25

-42-

13. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie transparent und 4 bis 80 µm dick ist.

5 14. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie opak und /oder weiß ist und eine Lichtdurchlässigkeit von höchstens 70% aufweist.

15. Polypropylenfolie gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine vakuolenfreie Zwischenschicht aufweist.

10

16. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht/en Gleitmittel, vorzugsweise Polydimethylsiloxan, und Antiblockmittel, vorzugsweise SiO₂, enthält/enthalten.

15

17. Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß alle Schichten der Folie Neutralisationsmittel und Stabilisator enthalten.

20

18. Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierung in Längsrichtung mit einem Längsstreckverhältnis von 5:1 bis 9:1 und in Querrichtung mit einem Querstreckverhältnis von 5:1 bis 10:1 erfolgt.

25

19. Verwendung der Polypropylenfolie gemäß einem oder mehreren Ansprüchen 1 bis 17 als Verpackungsfolie, vorzugsweise Zigaretteneinschlagsfolie.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/05910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B32B27/18 B32B27/32 B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B B65D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 10172 A (MOBIL OIL CORP) 4 March 1999 (1999-03-04) page 2, line 2 -page 4, line 19; claims: examples page 6, line 30 -page 7, line 2 ---	1-19
P, X	WO 99 03673 A (MOBIL OIL CORP) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document ---	1-19
Y	WO 96 27491 A (QUANTUM CHEM CORP ;DAVIS ALAN M (US); KRIGAS THOMAS M (US)) 12 September 1996 (1996-09-12) page 1, line 9 - line 15; claims 37-42 page 4, line 16 - line 17 page 5, line 10 -page 7, line 17 example, in particular nr. 11 and 12. page 8, line 4 -page 11, line 21 ---	1-19
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 2000

Date of mailing of the international search report

21/01/2000

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Pamies Olle, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05910

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 141 801 A (TAKESHITA KENNETH ET AL) 25 August 1992 (1992-08-25) the whole document ----	1-19
A	EP 0 594 083 A (HERCULES INC) 27 April 1994 (1994-04-27) abstract; claims 1,8,11,12,15-17 page 3, line 50 - line 57 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International / cation No

PCT/EP 99/05910

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9910172	A	04-03-1999	AU 8410098 A	16-03-1999
WO 9903673	A	28-01-1999	AU 8380498 A	10-02-1999
WO 9627491	A	12-09-1996	BR 9507710 A EP 0758949 A WO 9506556 A	19-08-1997 26-02-1997 09-03-1995
US 5141801	A	25-08-1992	AT 97938 T AU 612502 B AU 3798889 A CA 1340116 A DE 68911023 D DE 68911023 T EP 0341188 A ES 2060806 T JP 1290410 A JP 2609545 B US 5106677 A US 5155160 A	15-12-1993 11-07-1991 10-01-1991 03-11-1998 13-01-1994 07-04-1994 08-11-1989 01-12-1994 22-11-1989 14-05-1997 21-04-1992 13-10-1992
EP 0594083	A	27-04-1994	BR 9304279 A CA 2108397 A	15-11-1994 17-04-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Anzeichen

PCT/EP 99/05910

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B32B27/18 B32B27/32 B65D65/40

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B32B B65D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 99 10172 A (MOBIL OIL CORP) 4. März 1999 (1999-03-04) Seite 2, Zeile 2 -Seite 4, Zeile 19; Ansprüche; Beispiele Seite 6, Zeile 30 -Seite 7, Zeile 2 ---	1-19
P, X	WO 99 03673 A (MOBIL OIL CORP) 28. Januar 1999 (1999-01-28) das ganze Dokument --- -/--	1-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Januar 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2000

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Pamies Olle, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
Y	WO 96 27491 A (QUANTUM CHEM CORP ;DAVIS ALAN M (US); KRIGAS THOMAS M (US)) 12. September 1996 (1996-09-12) Seite 1, Zeile 9 - Zeile 15; Ansprüche 37-42 Seite 4, Zeile 16 - Zeile 17 Seite 5, Zeile 10 -Seite 7, Zeile 17 Beispiele, insbesondere nr. 11 und 12 Seite 8, Zeile 4 -Seite 11, Zeile 21 ---	1-19
Y	US 5 141 801 A (TAKESHITA KENNETH ET AL) 25. August 1992 (1992-08-25) das ganze Dokument ---	1-19
A	EP 0 594 083 A (HERCULES INC) 27. April 1994 (1994-04-27) Zusammenfassung; Ansprüche 1,8,11,12,15-17 Seite 3, Zeile 50 - Zeile 57 -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

internationales Zeichen

PCT/EP 99/05910

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9910172 A	04-03-1999	AU 8410098 A	16-03-1999
WO 9903673 A	28-01-1999	AU 8380498 A	10-02-1999
WO 9627491 A	12-09-1996	BR 9507710 A	19-08-1997
		EP 0758949 A	26-02-1997
		WO 9506556 A	09-03-1995
US 5141801 A	25-08-1992	AT 97938 T	15-12-1993
		AU 612502 B	11-07-1991
		AU 3798889 A	10-01-1991
		CA 1340116 A	03-11-1998
		DE 68911023 D	13-01-1994
		DE 68911023 T	07-04-1994
		EP 0341188 A	08-11-1989
		ES 2060806 T	01-12-1994
		JP 1290410 A	22-11-1989
		JP 2609545 B	14-05-1997
		US 5106677 A	21-04-1992
		US 5155160 A	13-10-1992
EP 0594083 A	27-04-1994	BR 9304279 A	15-11-1994
		CA 2108397 A	17-04-1994