



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5655/86

(51) Int.Cl.⁵

B 32 B 27/34

(22) Indleveringsdag: 25 nov 1986

(41) Alm. tilgængelig: 28 maj 1987

(44) Fremlagt: 11 nov 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 27 nov 1985 FI 854688

(71) Ansøger: *Wihuri OY; P.O.Box 45; SF-15560 Nastola, FI

(72) Opfinder: Jukka Juhani *Juselius; FI, Erkki Arvo Ensio *Korte; FI

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Stærk og impermeabel flerlagsfilm**

(56) Fremdragne publikationer

(57) **Sammendrag:**

5655-86

I en stærk og gastæt flerlagsfilm er mindst ét af lagene polyamid. I flerlagsfilm af polyamider og polyolefiner supplerer lagenes egenskaber hinanden på en udmærket måde. Polyamidlaget gør filmen stærk, elastisk, transparent, modstandsdygtig over for varme, impermeabel over for gas og lugttæt. Det har vist sig, at polyamidlaget kan gøres stærkere ved at fremstille dette af et antal polyamidlag, som er sammenlimet ved brug af en adhæsiv polymer. Ved flerlagsfilmen ifølge opfindelsen er polyamidlaget et laminat, i hvilket lagene skiftevis er af polyamid og klæbemiddel. Herved er der tilvejebragt en film, som har god modstandsdygtighed over for revnedannelse ved bøjning, høj rivestyrke, og som er meget hensigtsmæssig til emballering af forskellige produkter, såsom fødemidler.

Opfindelsen angår en mekanisk stærk og gastæt flerlagsfilm, i hvilken mindst det ene lag er af polyamid.

5 Ved transparente flerlagsfilm bestående af lag af polyamid (PA) og polyethylen (PE) supplerer lagenes egenskaber hinanden på en udmærket måde, hvorfor disse film med succes er blevet benyttet til emballering af forskellige produkter, såsom fødevarer. PA-laget gør filmen stærk, elastisk, transparent, varme-
10 modstandsdygtig, uigennemtrængelig over for gas, såsom oxygen, og lugttæt. PE-laget gør filmen uigennemtrængelig af vanddamp, og når det udgør et indre lag af filmen, er filmen inaktiv over for fødevarer og kan let varmesegles.

15 Ved fremstillingen af sådanne flerlagsfilm tilvejebringes adhæsionen mellem lagene af PA og PE, eksempelvis ved mellem lagene at påføre en adhæsiv polymer, såsom en polymer af ethylen og carboxylsyre, en ionomer eller en blanding af disse med polyolefin (U.S. patentskrift nr. 3.423.231, 3.697.368 og 3.791.915) eller en tværbindbar polymer af ethylen og vinyl-
20 acetat (finsk patentansøgning nr. 792.087). Adhæsionen er også blevet forøget ved hjælp af kemisk modificeret polyamid (svensk fremlæggelsesskrift 7.402.387), finsk patentansøgning 762.418 og 833.988), polyethylen (dansk fremlæggelsesskrift nr. 125.864, U.S. patentskrift nr. 4.058.647 og 4.322.480)
25 eller begge (tysk offentliggørelsesskrift nr. 3.114.771.2).

Rækkefølgen af lagene i flerlagsfilm beregnet til emballering afhænger af forarbejdningsforholdene og den tiltænkte brug af filmene. Da PA-lagets permeabilitet over for gasser ned-
30 sættes ved voksende fugtighed, bestræber man sig normalt på at beskytte dette mod luftens fugtindhold og mod det stof, som skal emballeres ved at benytte polyolefintyper, som er impermeable over for vanddamp og velegnede til varmesegling.

35 U.S. patentskrift nr. 3.423.231 angiver et antal mulige polyamid-polyolefinflerlagsfilm, i hvilke der mellem lagene benyttes en copolymer af ethylen og acrylsyre (EAA). Fig. 3 i dette patentskrift viser en udførelsesform, hvor PA-laget er beskyt-

tet af to polyolefin-lag, og der mellem lagene er en EAA adhæsiv polymer. Finsk patentansøgning nr. 792.087 fremdrager som den mest fordelagtige kombination af flere lag en tilsvarende film, men hvor den adhæsive polymer er en copolymer af ethylen og vinylacetat, som under påvirkning af ioniserende stråling krydsbinder med en olefinpolymer. I de ovenfor nævnte flerlagsfilm er det yderste lag normalt en polyolefin med stor modstandsdygtighed over for varme, f.eks. MD polyethylen, og det indre lag er en varmemeforseglbar LD polyethylen eller en copolymer af ethylen og vinylacetat (EVA).

Finsk patentansøgning nr. 833.988 beskriver varmemeforseglbare polyamidcopolymer- (CoPA) lag, som er modstandsdygtige over for varme og derfor hensigtsmæssige til fremstilling af flerlagsfilm, som krymper, når de udsættes for varme. Imidlertid har polyamidcopolymerer sammenlignet med polyamidhomopolymer nedsat permeabilitet over for gas og må derfor lamineres med gas-impermeable polymerer, såsom copolymerer af ethylen og vinylalkohol (EvOH) eller polyvinylidenchlorid (PVDC) plast. Følgende er eksempler på flerlagsfilm omtalt i publikationen:

CoPA/EvOH/CoPA, CoPA/klæbemiddel/filler/PVDC/EVA og CoPA/klæbemiddel 1/klæbemiddel 2/PVDC/klæbemiddel 3/EVA.

Otto Nielsen AS har mellem PA-lag lamineret et meget impermeabelt barrierelag, øjensynligt af EvOH (Packmarknaden Scandina 1984m nr. 3, side 80). Impermeabiliteten af denne nye O₂-impermeable og CO₂-impermeable film ligger i størrelsesordenen som for en PVDC lakeret film, men har den yderligere fordel, at barrierelaget om nødvendigt kan gøres tykkere, hvorved både dens permeabilitet over for gas og dets evne til at blive dybtrukket forbedres.

Styrken af de ovenfor nævnte kendte flerlagsfilm baserer sig i hovedsagen på styrken og elasticiteten af PA, der tjener som det bærende lag. De øvrige lag påvirker hovedsageligt kun filmens permeabilitet over for gas og vanddamp og filmens varmemeforseglbarhed. Det er således ved kendte film typer og

tykkelsen af det benyttede PA-lag, som afgørende bestemmer filmens mekaniske egenskaber, såsom dens evne til at blive dybtrukket under emballeringen, dens modstandsdygtighed over for revnedannelse ved bøjning (eng.: flex-crack resistance) og dens rivestyrke.

Der er nu blevet opfundet en ny flerlagsfilm, som er hensigtsmæssig til emballering, og hvis bærende polyamidlag er fremstillet af et antal PA-lag, der er limet sammen ved hjælp af adhæsive polymerer. Flerlagsfilmen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at polyamidlaget er et laminat, i hvilket lagene skiftevis er af PA og en adhæsiv polymer. Ved at erstatte det almindelige bærelag af polyamid med et lamineret lag af polyamid og et klæbemiddel er der således blevet opfundet en flerlagsfilm, som er stærkere og mere impermeabel over for O_2 , og som er hensigtsmæssig til emballering.

Denne nye type lamineret bærelag har forbedrede egenskaber, hvad angår muligheden for dybtrækning under emballeringen, idet det bløde og kraftigt adhæsive lag af klæbemiddel tillader en forskydning af de stærkere polyamidlag i forhold til hinanden, når filmen formgives på en kop, hvorved de lokale stræktøjninger i polyamidlagene reduceres. Dannelsen af revner ved bøjning reduceres, idet det bløde, elastiske adhæsive lag forhindrer dannelsen af folder, som påvirker materialet kraftigt. Rivestyrken er forbedret, idet polyamidets styrke og det adhæsive lags blødere konsistens er i stand til at supplere hinanden på grund af den gode adhæsion. Antallet af lag i flerlagsfilmen ifølge opfindelsen er større end hidtil kendt, men filmen kan ved hjælp af inden for området kendte moderne fremstillingsmetoder fremstilles lige så let som kendte film.

Det benyttede polyamid (PA) er af kendt type. Det er således muligt at benytte PA-typerne PA 66, PA 6, PA 11 og PA 12 enten alene eller som blanding. Det er ligeledes muligt at benytte copolyamider, såsom PA 6/12, PA 6/66 m.v. Da opfindelsen er baseret på et laminat fremstillet af et antal polyamidlag,

kan for hver specifik anvendelse de optimale materialer for lagene vælges blandt disse polyamider. Om nødvendigt kan PA-overfladerne også modificeres kemisk med henblik på at forbedre adhæsionen.

5

Den adhæsive polymer, ved hjælp af hvilken polyamidlagene sammenlimes, er også af kendt type. Da en polymer, som indeholder carboxylgrupper, klæber udmærket til polyamid, er den mest foretrukne adhæsive polymer en copolymer af umættede carboxylsyrer og ethylen, f.eks. en copolymer af ethylen og acrylsyre, EEA. Særligt gode resultater er blevet opnået ved benyttelsen af adhæsive polymerer med et indhold af carboxylsyrecomonomer på 4-30%. Dow's Primacor, Mitsubishi's Admer og Esso's Escor er en sådan adhæsiv polymer. Copolymerer af ethylen - vinylacetattypen og ionomer kan også benyttes som adhæsiv polymer. Benyttelsen af en ethylenmonomer i den adhæsive copolymer påvirker blødheden og viskositeten af det adhæsive lag af PA laminatet ifølge opfindelsen og beskytter polyamidlagene mod fugt, som vil nedsætte disses impermeabilitet, hvorfor O₂ impermeabiliteten af hele filmen forbedres.

10

15

20

Som nævnt ovenfor angår foreliggende opfindelse en flerlagsfilm, i hvilken det sædvanlige bærende PA lag er erstattet af et bærende PA laminatlag af typen:

25

$$PA/[adhæsiv\ polymer/PA]_n,$$

hvor n er et helt tal ≥ 1 . Det simpleste bærende lag ifølge opfindelsen er således PA/klæbemiddel/PA. Når et bærende lag kombineres ind i en flerlagsfilm til emballering, vil en typisk film af kendt art f.eks. være:

30

$$PA/adhæsiv\ polymer/EvOH/adhæsiv\ polymer/PE\ fillerlag/forseg-$$

lingslag,

35

hvorimod et stærkt og impermeabelt lag ifølge opfindelsen vil være:

PA/[adhæsiv polymer/PA]_n/adhæsiv polymer/EvOH/adhæsiv polymer/PE fillerlag/forseglingslag.

5 Flerlagsfilmene ifølge opfindelsen er således film, i hvilke laminatet af PA og klæbemiddel kombineres optimalt med andre plastlag, hvorved filmen får forbedrede mekaniske egenskaber og forbedret impermeabilitet over for gasser, især oxygen.

10 I PA laminatet hørende til emballagefilmen ifølge opfindelsen er det særligt fordelagtigt at orientere molekylerne af PA lagene i filmen. Sådanne orienterede PA lag forøger f.eks. styrken af filmen i strækretningen væsentligt, medens filmens øvrige egenskaber bibeholdes. En biaksial orientering er også mulig. Orienteringen tilvejebringes ved at strække filmen
15 på i og for sig kendt måde.

Tykkelsen af PA laminatlaget af flerlagsfilmen ifølge opfindelsen er i hovedsagen 10-200 µm, fortrinsvis i hovedsagen 10-100 µm. Den totale tykkelsesandel af polyamid i det bærende
20 lag kan variere inden for 10-90%, og antallet og tykkelsen af de forskellige polyamidlag kan vælges således, at filmen får de ønskede egenskaber.

25 Den bedste teknik til fremstilling af flerlagsfilmene ifølge opfindelsen er co-ekstruderingsblæsning, pladefilm co-ekstrudering og co-ekstruderingsbelægning. Såfremt de forskellige PA lag er af samme PA type, kan værktøjet udformes således, at alle PA lagene kommer ud af én ekstruder, og alle de adhæsive lag kommer ud af en anden ekstruder. I dette tilfælde
30 kan ledige ekstrudere benyttes til andre lag, såsom barriere-, filler- og forseglingslag, dvs. opfindelsen forårsager ikke nødvendigvis høje ekstraomkostninger til udstyr. I andre henseender benyttes kendte co-ekstruderingsmetoder., hvor udstyrsparametrene indstilles således, at de passer til det benyttede materiale til fremstillingen af flerlagsfilmen ifølge opfindelsen.
35 Co-ekstruderingsmetoder kan også kombineres med andre metoder, såsom laminering.

De transparente flerlagsfilm ifølge opfindelsen er mest vel-
 egnede til brug ved emballering af f.eks. fødevarer. På grund
 af deres modstandsdygtighed over for varme kan de opvarmes
 i varmt vand, varmesteriliseres og varmforsægles. På grund
 5 af deres impermeabilitet vil de bevare fødevarerne udmærket.
 På grund af impermeabiliteten er det også muligt at vakuumb-
 emballere og emballere gods ved hjælp af inaktiv gas. På
 grund af foreliggende opfindelse er flerlagsfilm, der er imper-
 meable over for gas, nu også stærkere end tidligere og har
 10 højere impermeabilitet over for gas og er specielt modstands-
 dygtige over for dybtrækningsemballering og hård behandling.

Eksempler

15 Nedenfor gives der eksempler på, hvorledes PA lamineringen
 ifølge opfindelsen forbedrer egenskaberne af flerlagsfilm.
 I eksemplerne er det bærende lag, dvs. basisfilmen, i flerlags-
 filmen ifølge opfindelsen PA/adhæsiv polymer/PA. Denne basis-
 film blev fremstillet ved pladefilm co-ekstrudering. Filmen,
 20 hvis egenskaber fremgår af tabel III, har et i hovedsagen
 20 μm tykt bærende lag PA/adhæsiv polymer/PA, som blev lamineret
 sammen med et i hovedsagen 65 μm polyethylenlag.

25 Ved de forskellige forsøg blev der benyttet følgende plast-
 typer:

<u>SYMBOL</u>	<u>TYPE</u>
PA(1)-(4)	PA6
Klæbemiddel	COOH-indeholdende PE copolymer
PE(2065)	LDPE
PA(2065)	PA6
WOPA-15(1,2)	PA6 (orienteret film)

35

Tabel I viser egenskaberne af det 20- μm tykke bærende lag,
 dvs. PA/adhæsiv polymer/PA basisfilm hørende til flerlags-

filmen ifølge opfindelsen og sammenligner disse med kendte film med samme tykkelse. Tabel II viser egenskaberne af et 40 μ m tykt bærende lag, dvs. PA/adhæsiv polymer/PA filmen hørende til flerlagsfilmen ifølge opfindelsen og sammenligner disse med kendte film med en tilsvarende tykkelse. Tabel III viser egenskaberne af en PA/adhæsiv polymer/PA/PE film ifølge opfindelsen og sammenligner disse med en kendt PA/PE film. Tabel IV viser egenskaberne af et orienteret bærende lag, dvs. PA/adhæsiv polymer/PA basisfilmen hørende til flerlagsfilmen ifølge opfindelsen. Denne film blev ifølge en foretrukken udførelsesform for opfindelsen tilvejebragt ved enakset at orientere en i hovedsagen 20 μ m tyk film ifølge tabel I ved at strække denne, således at den endelige tykkelse var i hovedsagen 15 μ m.

5

10

15

20

25

30

35

TABEL I

Fler-(3-)lags co-ekstrudering					
Test- metode eller -udstyr	Egenskab	Materialer			
		PA(2)/adh./PA(2) 10/5/10 μ m=20 μ mPA	Wipak PA(3) 20 μ m	Wipak PA(4) 20 μ m	
ASTM D-822	Elastici- tetsmodul (N/mm ²)	MD*	890	1003	897
		TD	948	1170	869
ASTM D-822	Træk- styrke (N/mm ²)	MD	77,0	110,0	89,0
		TD	65,9	98,0	98,0
ASTM D-822	Forlæn- gelse (%)	MD	431	412	390
		TD	411	488	400
	Krybning/ forlæn- gelse (%) 130°C/60 s (varmeskab)	MD	-0,5	-1,0	-0,8
		TD	+0	-0,3	-0,5
FTD-101B- 2017	Revnedannelse ved bøjning (5 test- emner) (huller/m ² /20 min)		300	450	490
OXTRAN 100	O ₂ -permeabilitet 24°C, 20% RH (cm ³ /m ² /20 min)		32	36	43
ASTM D- 2457	Glans		136,3	121	109
ASTM D- 1746	Lys-transmission (%)		91,2	90	90
ASTM D- 1922	Rivestyrke (Elmendorf) (mN)		3620/2840		47/57
Flad- spidset nål ø 1 mm	Modstand mod punktering (N)		5,2	4,2	4,0

* MD = i maskinretningen
TD = på tværs af maskinretningen.

Tabel I. Sammenligning mellem de væsentligste egenskaber for en i hovedsagen 20 μ m tyk PA/adhæsiv polymer/PA basisfilm hørende til en flerlagsfilm ifølge opfindelsen og kendte film.

TABEL II

Test- metode eller -udstyr		Egenskab	Materialer		
			PA(1)/adh./PA(1) 40µm	PA(2)/adh./PA(2) 40µm	Nedre Film PA: Wipak PA(4) 40µm
ASTIM D-822	Elastici- tetsmodul (N/mm ²)	MD*	673	828	1139
		TD	714	785	1140
ASTIM D-822	Træk- styrke (N/mm ²)	MD	87,9	84,1	109,6
		TD	89,3	71,3	92,8
ASTIM D-822	Forlæn- gelse (%)	MD	513	517	535
		TD	530	468	495
	Krybning/ forlæn- gelse (%) 130°C/60 s (varmeskab)	MD	-0,7	-0,8	-0,7
		TD	-0,5	-0,6	-0,5
ASTIM D- 1922	Rivestyrke Elmendorf(mN)	MD	3920	over 4000	147
		TD	900-over 4000**	3920-over 4000**	153
ASTIM D- 2457	Glans		142,6	146,9	131,3
ASTIM D- 1746	Lys-transmission (%)		91,0	92,0	90,3
FDT-101B- 2017	Revnedannelse ved bøjning (5 test- emner) (huller/m ² / 20 min)		380	710	1250
OXTRAN 100	O ₂ -permeabilitet 24°C, 20% RH (cm ³ /m ² /20 min)		20	21	25
Flad- spidset nål ø 1 mm	Modstand mod punktering (N)		7,6	8,3	7,8

**) bliver ikke revet hele vejen, strækkes

*) TD = på tværs af maskinretningen

Tabel II. Sammenligning mellem de væsentligste egenskaber for en i hovedsagen 40 µm tyk PA/adhæsiv polymer/PA basisfilm hørende til en flerlagsfilm ifølge opfindelsen og kendte film med samme tykkelse.

TABEL III

Test- metode eller -udstyr	Egenskab	PA(2)/adh./PA(2)/PE 2065		PAE 2065 Wipak
		20 μm	65 μm	standard kvalitet
				20 μm PA+65 μm PE
ASTM D-822	Elastici- tetsmodul (N/m^2)	-MD*)	302	282
		TD	309	308
ASTM D-822	Træk- styrke (N/mm^2)	MD	35,5	29,5
		TD	26,2	28,1
ASTM D-822	Forlæn- gelse (%)	MD	513	373
		TD	537	523
ASTM D- 1922	Rivestyrke Elmendorf(mN)	MD	1080-over 4000	177
		TD	1380-over 4000	1153
FTD-101B- 2017	Revnedannelse ved bøjning (5 test- emner) (huller/ m^2 / 20 min)		100	200
ASTM D- 2457	Glans		125,6	117,0
ASTM D- 1746	Lys-transmission (%)		89,6	88,4

* MD = i maskinretningen

TD = på tværs af maskinretningen

Tabel III. Sammenligning af de væsentligste egenskaber for en PA/adhæsiv polymer/
PA/PE film ifølge opfindelsen og kendte film.

TABEL IV

Orienteret PA		Materialer			
Test- metode eller -udstyr	Egenskab		Enakset- orienteret		
			PA(1)/adh./PA(1) 15 μ m	WOPA-15 (1) 15 μ m	WOPA-15 (2) 15 μ m
ASTM D-822	Elastici- tetsmodul (N/mm ²)	MD*)	1188	1625	1383
		TD	1896	2465	2177
ASTM D-822	Træk- styrke (N/mm ²)	MD	295	294	294
		TD	69	63	74
ASTM D-822	Forlæn- gelse (%)	MD	90	70	88
		TD	518	380	423
	Krybning/ forlæn- gelse (%) 130°C/60 s (varmeskab)	MD	-2,0	-1,6	-1,3
		TD	-0,3	-0,5	-0,2
ASTM D- 1922	Rivestyrke Elmendorf (mN)	MD	83	42	13
		TD	360	135	137
ASTM D- 2457	Glans		156,8	145,5	144,8
ASTM D- 1746	Lys-transmission (%)		93,1	92,6	92,3
FTD-101B- 20217	Revnedannelse ved bøjning (5 test-emner) (huller/m ² / 20 min)		10	80	100
OXTRAN 100	O ₂ -permeabilitet 24°C, 20% RH (cm ³ /m ² /20 min)		42	37	35
Flad- spidset nål ø 1 mm	Modstand mod punktering (N)		5,5	6,2	5,3

* MD = i maskinretningen
TD = på tværs af maskinretningen.

Tabel IV. Sammenligning af de væsentligste egenskaber for det orienterede bærende lag, dvs. PA/adhæsiv polymer/PA basisfilmen hørende til flerlagsfilmen ifølge opfindelsen og kendte orienterede film.

P a t e n t k r a v .

- 5 1. Mekanisk stærk og gastæt flerlagsfilm, i hvilken mindst ét af lagene er polyamid, k e n d e t e g n e t ved, at polyamidlaget er et laminat, i hvilket lagene skiftevis er af polyamid og en adhæsiv polymer.
- 10 2. Flerlagsfilm ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at polyamidet er orienteret.
- 15 3. Flerlagsfilm ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den adhæsive polymer er en copolymer af ethylen og carboxylsyre.
- 20 4. Flerlagsfilm ifølge et eller flere af kravene 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at den ud over polyamidlaget indeholder et varmemeforseglbart lag.
- 25 5. Flerlagsfilm ifølge et eller flere af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder et fillerlag af polyolefin, fortrinsvis af polyethylen.
- 30 6. Flerlagsfilm ifølge et eller flere af kravene 1 til 5, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder et gasbarrierelag, der fortrinsvis er en polymer af ethylen og vinylalkohol.
- 35 7. Flerlagsfilm ifølge et eller flere af kravene 1 til 6, k e n d e t e g n e t ved, at polyamidet er PA 6 eller PA 66.
8. Flerlagsfilm ifølge et eller flere af kravene 1 til 7, k e n d e t e g n e t ved, at tykkelsen af laminatet i hovedsagen er 10-200 μm , fortrinsvis i hovedsagen 10-100 μm .
9. Flerlagsfilm ifølge et eller flere af kravene 1 til 8, k e n d e t e g n e t ved, at den totale andel af polyamid i laminatet er 10-90%.