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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/050353 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B32B 27/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013438

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. November 2003 (28.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 56 110.9 29. November 2002 (29.11.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **TRESPAPHAN GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BUSCH, Detlef** [DE/DE]; 1. Gartenreihe 16, 66740 Saarlouis (DE). **PETERS, Christian** [DE/DE]; Reinhold Becker Str. 41, 66386 St. Ingbert (DE). **JUNG, Joachim** [DE/DE]; Wilhelm-Heinrich-Str. 36, 66540 Neunkirchen (DE).

(74) Anwalt: **LUDERSCHMIDT, SCHÜLER & PARTNER**; John-F.-Kennedy-Str. 4, 65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED FILM COMPRISING A LAYER CONSISTING OF ETHYLENE VINYL ALCOHOL COPOLYMER (EVOH)

(54) Bezeichnung: BIAXIAL ORIENTIERTE FOLIE MIT EINER SCHICHT AUS ETHYLEN-VINYL-ALKOHOL-COPOLYMER (EVOH)

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a multi-layer biaxially oriented film comprising a layer C consisting of an ethylene-vinyl-alcohol copolymer (EVOH layer) and a respective layer B of a modified polyolefin on either side of said layer, with a layer A of a partially crystalline thermoplastic polyolefin on the surface of each modified polyolefin layer. The film is drawn in the longitudinal direction and then in the transversal direction by means of a tenter frame. The invention is characterised in that the EVOH layer C, the adhesion promoter layers B and layer A are coextruded with an equal width and that the clips of the frame grip all five layers simultaneously and collectively.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen biaxial orientierten Folie mit einer Schicht C aus einem Ethylen-Vinyl-Alkohol Copolymeren (EVOH-Schicht) und beidseitigen Schichten aus modifiziertem Polyolefin und beidseitigen Schichten aus teilkristallinem thermoplastischen Polyolefin. Die Folie wird in Längsrichtung und danach in Querrichtung mittels eines Kluppenrahmens gestreckt wobei, die EVOH-Schicht C und die Haftvermittlerschichten B und die Schicht A mit der gleichen Breite coextrudiert werden und die Kluppen des Rahmens bei der Querstreckung alle fünf Schichten gemeinsam und gleichzeitig ergreifen.

WO 2004/050353 A2

Biaxial orientierte Folie mit einer Schicht aus Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer (EVOH)

Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige Folie mit mindestens einer inneren Schicht aus einem Ethylen-Vinyl-Alkohol CoPolymeren (EVOH).

Im Stand der Technik sind biaxial orientierte Polypropylenfolien bekannt. Diese Folien finden in den verschiedensten Bereichen, wie beispielsweise Lebensmittelverpackung, Zigaretteneinschlag, Kaschierfolie sowie technische Anwendungen Verwendung. Die Polypropylenfolie erhält viele wichtige Gebrauchseigenschaften durch die Orientierung in und senkrecht zur Maschinenlaufrichtung, die sogenannte biaxiale Orientierung. Diese sogenannten boPP Folien zeichnen sich unter anderem durch eine gute Transparenz, einen hohen Glanz und eine Barriere gegenüber Wasserdampf aus.

Die Barriereeigenschaften der biaxial orientierten Polypropylenfolien gegenüber Sauerstoff sind jedoch verbesserungsbedürftig. Daher werden für viele Anwendungen die Folien nach der Herstellung in einem zusätzlichen Verarbeitungsschritt beschichtet. Hier kommen Acrylatbeschichtungen, PVDC , PVOH und andere zum Einsatz. Eine weitere Möglichkeit ist die Metallisierung von boPP-Folien.

Häufig wird auch vorgeschlagen die Polypropylenschicht mit einer weiteren Barriereschicht zu kombinieren. Die Auswahl der Materialien, die sich mit Polypropylen kombinieren lassen ist jedoch beschränkt. Daher wurden bisher nur wenige Folienverbunde erfolgreich entwickelt, die Barriereschichten aus Polymeren aufweisen, die vom Polypropylen verschieden sind. Eingesetzt werden beispielsweise Polyesterschichten, Polyamidschichten oder Schichten aus Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer. Diese Materialien haben jedoch völlig andere rheologische Eigenschaften als die üblichen Polypropylene und sind daher nicht ohne besondere Maßnahmen gemeinsam zu verstrecken. Auch die

Haftung dieser Schichten aufeinander ist problematisch. Zu diesen Problemen wurden im Stand der Technik bereits Lösungen vorgeschlagen.

So ist beispielsweise eine mehrschichtige verstreckte Polypropylen-Folie mit einer Schicht aus Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH) Copolymer bekannt. US 4,561,920 beschreibt ein Laminat aus einer EVOH-Copolymer-Schicht und einer Polymer Haftschicht auf mindestens einer Oberfläche der EVOH Schicht und einer Polypropylenschicht. Die Polymerhaftschicht ist aus Maleinsäureanhydrid modifiziertem Polyolefin aufgebaut. Nach dieser Lehre ist es erfindungswesentlich, daß das EVOH-Copolymere einen Schmelzflußindex von mindesten 8 g/10min (190°C und 2,16 g) aufweist, damit eine biaxiale Verstreckung des Verbundes möglich ist. Des weiteren ist beschrieben, daß zur Erzielung einer guten Sauerstoffbarrieren der biaxial verstreckte Verbund einer thermischen Fixierung unterworfen werden muß. Hierfür wird die verstreckte Folie zum Abschluß über eine Reihe von erwärmten Walzen geführt, um eine Nachkristallisation des EVOH zu fördern und damit die Barrierewerte zu verbessern. Es ist angegeben, daß die Sauerstoffbarriere bei 20°C und 0% Luftfeuchte bei ca. 12 cc/m² * Tag liegt.

EP 0758675 B1 beschreibt ein Laminat aus einer EVOH Schicht und einer Polypropylenfolie. Die beiden Schichten werden mittels einer Haftschicht mit einander verbunden. Das Laminat kann mittels Coextrusion hergestellt werden, in dem die Schichten aus EVOH, Polypropylen und Haftvermittler gemeinsam und gleichzeitig durch eine Ringdüse coextrudiert werden.

Die Sauerstoffbarriere dieser bekannten Folien ist weiterhin verbesserungsbedürftig. Insbesondere sollen auch gute Sauerstoffbarrieren bei erhöhter Luftfeuchte gewährleistet sein. Des weiteren wäre es wünschenswert ein Verfahren zu finden, welches hinsichtlich der einsetzbaren Rohstoffe flexibler ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine Folie zur

Verfügung zu stellen, welche sich auf den herkömmlichen Stenteranlagen über den Prozeß der sequentiellen biaxialen Orientierung herstellen läßt und die ein günstiges Eigenschaftsprofil aufweist. Hierbei sollen vor allen die guten Gebrauchseigenschaften, wie beispielsweise Glanz, Transparenz etc. der bekannten biaxial orientierten Polypropylenfolien erhalten bleiben. Zusätzlich sind gute Barriereeigenschaften gegenüber Sauerstoff und Aromastoffen besonders wünschenswert.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen biaxial orientierten Folie, welche mindestens fünf Schichten mit der Anordnung A/B/C/B/A umfaßt, wobei die innere Schicht C aus einem Ethylen-Vinyl-Alkohol Copolymeren (EVOH) aufgebaut ist und beidseitig auf jeder Oberfläche der Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH)-Schicht C je eine Haftvermittlerschicht B aus modifiziertem Polyolefin aufgebracht ist und auf den Oberflächen der jeweiligen Haftvermittlerschicht eine Schicht A aus einem teilkristallinen thermoplastischen Polymeren aufgebracht ist, wobei die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert, die so erhaltene mehrschichtige Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen, die Folie anschließend in Längsrichtung gestreckt wird und danach in Querrichtung mittels eines Kluppenrahmens gestreckt wird, wobei die Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymer Schicht C und die Haftvermittlerschichten B und die Schichten A mit der gleichen Breite coextrudiert werden und die Kluppen bei der Querstreckung alle fünf Schichten gemeinsam und gleichzeitig ergreifen. Die abhängigen Unteransprüche geben bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung an.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß über das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem die Kluppen die Schichten A, B und C gemeinsam ergreifen, die Querstreckkräfte derart in die Folie eingebracht werden, daß eine wesentlich bessere Verstreckung der EVOH-Schicht zusammen mit den übrigen Schichten des coextrudierten Verbundes möglich ist. Es wird vermutet, daß das Verfahren zu einer höheren streckinduzierten

Kristallisation in den Schichten C und A führt, da alle Schichten die Querstreckkräfte direkt aufnehmen und nicht wie bei der Freirandextrusion nach dem Stand der Technik die Streckkräfte nur von der Basisschicht aufgenommen und auf die übrigen Schichten übertragen werden. Im Ergebnis wird eine bessere Sauerstoffbarriere als bei vergleichbaren bekannten Aufbauten erzielt, ohne daß eine zusätzliche thermische Nachkristallisation erforderlich ist. Gleichzeitig können über das erfindungsgemäße Verfahren Schichten miteinander verstreckt werden, die sich rheologisch stärker unterscheiden. Somit ist es beispielsweise möglich für die innnere EVOH-Schicht auch EVOH-Polymere mit einem MFI von unter 8 g/10min einzusetzen, ohne daß es zu dem bekannten Fischaugen-Effekt kommt. Das erfindungsgemäße Verfahren weißt somit zwei entscheidende Vorteile auf. Die nach diesem Verfahren hergestellten Folien haben eine höhere Sauerstoffbarriere und die Materialien für die einzelnen Schichten können flexibler ausgesucht werden, d.h auch unter Berücksichtigung andere Aspekte und nicht nur nach der Verstreckbarkeit.

Nachfolgend werden Zusammensetzung und Aufbau der einzelnen Schichten beschrieben.

Innere Schicht C:

Die innere Schicht C aus EVOH-Copolymer (nachstehend EVOH-Schicht genannt) enthält mindesten 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-%, insbesondere 80 bis <100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schicht, eines nachstehend beschriebenen Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH) Copolymers. Die Schicht C wird als innere Schicht bezeichnet, da auf beiden Oberflächen der Schicht C weitere Schichten aufgebracht sind.

EVOH-Copolymere sind an sich im Stand der Technik bekannt und werden durch Verseifung oder Hydrolyse von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren hergestellt. Es sind insbesondere EVOH-Copolymere geeignet, welche einem

Hydrolysegrad (Verseifungsgrad) von 96 bis 99 % aufweisen. Weiterhin soll der Ethylengehalt im Bereich von 25 – 75 Mol% liegen, vorzugsweise im Bereich von 30 – 60 Mol%, insbesondere im Bereich von 35 – 50 Mol%. Der Schmelzpunkt liegt im allgemeinen in einem Bereich von 150 bis 190°C. Der Schmelzflußindex bei 190° und 2,16g kann im Bereich von unter 8g/10min, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 7g/10min, insbesondere 2 bis 6 g/10min liegen. Überraschenderweise ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich den Folienverbund auch bei Einsatz eines solchen EVOH-Copolymers zu verstrecken und sehr gute Barrierewerte zu erzielen. In einer weiteren Ausführungsform kann der Schmelzflußindex des EVOH-Copolymeren auch höher liegen, beispielsweise $\geq$ 8 g/10min, vorzugsweise 10 bis 20 g/10min.

Die Dicke der EVOH-Schicht beträgt im allgemeinen 1 bis 10µm, vorzugsweise 2 bis 8µm, insbesondere 3 bis 6 µm. Es wurde gefunden, daß die Haftfestigkeiten der Schichten aufeinander auch kritisch von der Dicke EVOH-Schicht abhängt. Es ist besonders vorteilhaft, daß diese Dicke von 10µm nicht überschritten wird. Mit zu dicken Schichten kommt es -je nach ausgewähltem EVOH- bereits nach der Extrusion auf der Abkühlwalze zur Delaminierung der coextrudierten Schichten. Eine Verstreckung dieses Schichtaufbaus ist dann nicht mehr möglich. Überraschenderweise ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich die Folie sequentiell mit vergleichsweise hohe Streckfaktoren zu verstrecken, auch wenn die Schichtdicke der EVOH Schicht über 2 µm liegt.

Haftvermittlerschicht B:

Es ist erfindungswesentlich, daß die Schicht A und die EVOH-Schicht C über eine Haftvermittlerschicht B miteinander verbunden sind. Die Haftschicht wird daher zwischen der inneren Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH)-Schicht und der Schicht aus teilkristallinem Polyolefin A (Kraftschicht) angebracht, d.h. sie ist auf jeder Oberfläche der Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH)-Schicht aufgebracht. Die Haftschicht B sorgt dafür, daß die Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH)-Schicht C

und die Schicht A so fest miteinander verbunden sind, daß beide Schichten C und A gemeinsam verstreckt werden, wenn sie im Querstreckrahmen gleichzeitig und gemeinsam von den Kluppen ergriffen werden, und daß eine Orientierung der Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH)-Schicht derart erfolgt, daß die Haftung der einzelnen Schichten aufeinander erhalten bleibt. Die Haftschicht ist aus modifizierten Polyolefinen aufgebaut. Im allgemeinen enthält die Haftschicht mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere 99 bis <100 Gew.-% des modifizierten Polyolefins, jeweils bezogen auf das Gewicht der Haftschicht.

Die modifizierten Polyolefine basieren auf Ethylenpolymeren oder Propylenpolymeren, worunter Propylenhomopolymere, Propylencopolymere oder Propylenterpolymeren bevorzugt sind. Propylenco- oder -terpolymere enthalten überwiegend Propyleneinheiten, vorzugsweise mindestens 80 – 98 Gew.-%, und Ethylen- und/oder Butyleneinheiten in entsprechenden Mengen als Comonomere. Diese Polymeren werden vorzugsweise mit Maleinsäureanhydrid, gegebenenfalls auch mit anderen Carbonsäureeinheiten oder deren Estern, wie z.B. Acrylsäure oder deren Derivate, modifiziert.

Derartige modifizierte Polypropylene und Polyolefine sind an sich im Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise von der Fa. Mitsui Chemicals unter dem Handlesnamen Admer ® oder von Mitsubishi Chemicals unter Modic® oder von Chemplex unter Plexar®, sowie als Epolene® von Eastman, vertrieben. Die modifizierten Polypropylene werden aus den unmodifizierten Polypropylenen und Maleinsäureanhydrid hergestellt in dem man Maleinsäureanhydrid mit Polypropylenen geeigneter Viskosität bei erhöhter Temperatur umsetzt. Ein Verfahren ist beispielsweise in der US 3,480,580 beschrieben. Man bezeichnet die Modifizierung auch als Propfreaktion und die modifizierten Polypropylene entsprechend als gepropfte Polymerisate, die mit Maleinsäureanhydrid "gecraftet" oder gepropft sind.

Bevorzugt sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung

Propylenhomopolymer oder Propylencopolymere, die mit Maleinsäureanhydrid modifziert sind (z.B. Q-Serie der Fa. Mitsui Chemicals), deren Schmelzindex im Bereich von 1 bis 10 g/10min bei 230°C (ASTM D 1238) und deren Vicat Erweichungspunkt zwischen 110 und 155 °C liegt.

Die Dicke der Haftschicht B beträgt im allgemeinen jeweils 0,4 bis 4µm, vorzugsweise 0,5 bis 3µm, insbesondere 0,8 bis 2 µm.

Schicht A:

Zur Orientierung einer Folie aus thermoplastischem Polymer ist es grundsätzlich notwendig, daß die über Walzen oder einen Streckrahmen oder andere geeignete Mittel in die Folie eingebrachten Streckkräfte auf alle Schichten der Folie einwirken, um zu einer Orientierung einer jeden Schicht zu führen. Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung gefunden, daß ein Folienaufbau der sowohl eine Polypropylen Schicht als auch eine EVOH-Schicht umfaßt, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhaft in Längs- und Querrichtung verstreckt werden kann. Wie bereits erläutert kommt es darauf an, daß bei der Querstreckung alle Schichten A, B und C von den Kluppen ergriffen werden, wodurch eine direkte Aufnahme der Streckkräfte durch alle Schichten A und C gegeben ist.

Nach den herkömmlichen Freirandverfahren wird die zentrale Basisschicht breiter als die übrigen Schichten extrudiert, so daß die Kluppen die zusätzlichen Schichten nicht mitgreifen. Demnach würden in Anwendung auf die hier vorliegende Folienstruktur die Kluppen nur die zentrale Schicht aus EVOH ergreifen, welche alleine die Streckkräfte aufnehmen und auf die Polypropylenschichten übertragen müßte. Es hat sich gezeigt, daß nach diesem Verfahren auch eine Folie hergestellt werden kann, wenn eine ausgezeichnete Haftung der einzelnen Schichten untereinander gegeben ist und wenn vergleichsweise moderate Streckfaktoren angewendet werden. Dadurch ist man bei der Auswahl der Hauptkomponenten für die einzelnen

Schichten sehr beschränkt, beispielsweise auf die Auswahl eines EVOH mit einem MFI von mindestens 8g/10min oder eines EVOH mit einem Ethylengehalt von mindestens 40 Mol%.

Aus den vorstehenden Erläuterungen ergibt sich, daß auch die Schicht C aus einer wesentlich größeren Vielfalt ausgewählt werden kann, als bei den bisher bekannten Verfahren. Die Schicht C muß eine hinreichend große Haftfestigkeit gegenüber der Haftschicht B aufweisen und zur Aufnahme von Streckkräften geeignet, d.h. ein teilkristallines Polyolefin, sein. Ansonsten muß nur darauf geachtet werden, daß der Erweichungspunkt im Verhältnis zur Querstrecktemperatur im Rahmen nicht zu niedrig ist, damit ein Verkleben der Kluppen mit dieser Schicht C im Querstreckrahmen verhindert wird. Alle Materialien, die diese Vorraussetzungen erfüllen, kommen grundsätzlich als Polyolefin für die Schicht C in Frage.

Für die Schicht C sind teilkristalline Polyolefine geeignet, deren Kristallinität mindestens 10 bis 70%, vorzugsweise 30 bis 70% und deren Schmelzpunkt mindestens 140°C beträgt. Bevorzugt wird ein Propylenpolymer eingesetzt, dessen Ethylen-Gehalt zwischen 0 und 5 Gew.-% bezogen auf das Polymere beträgt. Besonders geeignet sind isotaktische Propylenhomopolymere mit einem Schmelzpunkt von 150 bis 170 °C, vorzugsweise von 155 bis 165 °C, und einen Schmelzflußindex (Messung DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C) von 1,0 bis 15 g/10 min, vorzugsweise von 1,5 bis 8 g/10 min. Der n-heptanlösliche Anteil des isotaktischen Propylenhomopolymeren beträgt im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Ausgangspolymere. Die Kristallinität des Propylenhomopolymeren beträgt vorzugsweise 40 bis 70%, insbesondere 50 bis 70%. Die Molekulargewichtsverteilung des Homopolymeren kann variieren. Das Verhältnis des Gewichtsmittels M_w zum Zahlenmittel M_n liegt im allgemeinen zwischen 1 und 15, vorzugsweise bei 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt bei 2 bis 6. Eine derartig enge Molekulargewichtsverteilung des Propylenhomopolymeren erreicht man

beispielsweise durch dessen peroxidischen Abbau oder durch Herstellung des Polypropylens mittels geeigneter Metallocenkatalysatoren.

Es ist bevorzugt, daß die Schichtdicke der Schicht C 5 bis 15µm, vorzugsweise 6 bis 10µm beträgt. Es wurde gefunden, daß bei Schichtdicken von unter 5 µm die Verstreckung schwieriger wird und der Verbund nur noch schlecht biaxial orientiert werden kann. Bei Schichtdicken von über 15 µm wird die Gesamtdicke der Folie ungünstig, wenngleich für manche Anwendungen die Gesamtdicke der Folie keiner oberen Grenze unterliegt.

In einer weiteren Ausführungsform kann die Schicht C eine opake Schicht sein, wie sie bei bekannten opaken boPP-Folien als opake Basisschicht vorliegt. In dieser Ausführungsformen ist die Schicht C durch Zusatz von Füllstoffen opak. Im allgemeinen enthält die Schicht C in dieser Ausführungsform mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 99 Gew.-%, insbesondere 80 bis 98 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht C, eines der vorstehend für die Schicht C beschriebenen teilkristallinen Polyolefine bzw. Propylenpolymeren, wobei ebenfalls die beschriebenen Propylenhomopolymere bevorzugt sind.

Die opake Schicht C enthält zusätzlich Füllstoffe in einer Menge von maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Schicht C. Füllstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Pigmente und/oder vakuoleniniziierende Teilchen und sind an sich im Stand der Technik bekannt.

Pigmente sind unverträgliche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken der Folie führen. Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch die Teilchen selbst verursacht. „Pigmente“ haben im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis maximal 1 µm, und umfassen sowohl sogenannte "Weißpigmente", welche die Folien weiß einfärben, als auch "Buntpigmente", welche der Folie eine bunte oder schwarze Farbe verleihen. 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.

"Vakuoleniniziierende Füllstoffe" sind feste Teilchen die mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken in der Polypropylenschicht zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen, wobei Größe, Art und Anzahl der Vakuolen von der Größe und der Menge der festen Teilchen und den Streckbedingungen wie Streckverhältnis und Strecktemperatur abhängig sind. Die Vakuolen reduzieren die Dichte und geben der Schicht ein charakteristisches perlmuttartiges, opakes Aussehen, welches durch Lichtstreuung an den Grenzflächen "Vakuole/Polymermatrix" entsteht. In der Regel haben die vakuoleniniziierenden Füllstoffe eine Mindestgröße von 1 µm, um zu einer effektiven, d.h. opak machenden Menge an Vakuolen zu führen. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der Teilchen 1 bis 6 µm, vorzugsweise 1,5 bis 5 µm .

Übliche vakuoleniniziierende Füllstoffe sind anorganische und/oder organische, mit Polypropylen unverträgliche Materialien wie Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum) und Siliciumdioxid, worunter Calciumcarbonat und Siliciumdioxid bevorzugt eingesetzt werden. Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere solche wie HDPE, Copolymere von cyclischen Olefinen wie Norbornen oder Tetracyclododecen mit Ethylen oder Propen, Polyester, Polystyrole, Polyamide, halogenierte organische Polymere, wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylenterephthalate 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.

Die opake Schicht C enthält Pigmente im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%. Vakuoleninitiierende Füllstoffe sind im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% enthalten. Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der Schicht C.

Die Dichte der opaken Schicht C und damit der Folie kann je nach Zusammensetzung der opaken Schicht C in einem Bereich von 0,4 bis 1,1 g/cm^3 variieren. Dabei tragen Vakuolen zu einer Erniedrigung der Dichte bei, wohingegen Pigmente, wie z.B. TiO_2 auf Grund ihres höheren spezifischen Gewichts die Dichte opaken Schicht erhöhen. Vorzugsweise beträgt die Dichte opaken Schicht bei opaken Ausführungsformen 0,5 bis 0,95 g/cm^3.

Es wurde gefunden, daß auch opake Schichten, insbesondere auch solche mit vakuolenhaltiger Struktur als Schicht zur Übertragung der Streckkräfte und damit zur Herstellung eines verstreckten Verbundes geeignet sind. Auch für solche Ausführungsformen liegt die Schichtdicke der opaken Schicht C bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 µm.

In einer bevorzugten Ausführungsform weißt die erfindungsgemäße Folie zusätzlich zu dem Aufbau aus EVOH-Schicht C, Haftschichten B und Schichten C mindestens eine, vorzugsweise beidseitig Deckschichten auf, welche auf der oder den Oberflächen der Schichten C aufgebracht ist/sind. Damit werden sechs- und siebenschichtige Folienstrukturen realisiert. Diese polyolefinischen Deckschichten sind dann die außenliegenden Schichten des mehrschichtigen Folienaufbaus und bestimmten Funktionalitäten wie Siegelfähigkeit, Glanz, Reibung und andere Eigenschaften der Folie, die von den außenliegenden Schichten abhängen. Die Deckschichten sind im allgemeinen aus Polymeren aus Olefinen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen aufgebaut. Die Deckschichten enthalten im allgemeinen 95 bis 100 Gew.-% eines Polyolefins, vorzugsweise 98 bis <100 Gew.-% Polyolefin, bezogen auf das Gewicht der jeweiligen

Deckschicht.

Beispiele für geeignete olefinische Polymere der Deckschichten sind Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene, oder Mischpolymerisate aus Olefinen mit zwei bis acht C-Atomen, worunter Co- oder Terpolymere aus Ethylen- Propylen und/oder Butyleneinheiten oder Mischungen aus den genannten Polymeren bevorzugt sind. Diese olefinischen Polymeren enthalten bevorzugt keine funktionellen Gruppen und sind nur aus olefinischen Monomeren aufgebaut. Bevorzugte Mischpolymerisate sind

- statistische Ethylen-Propylen-Copolymere, vorzugsweise mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 8 Gew.-%, oder
- statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere, vorzugsweise mit einem Butylengehalt von 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, oder
- statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere, vorzugsweise mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-% und einem Butylen-1-Gehalt von 2 bis 20 Gew.-%, oder
- eine Mischung oder ein Blend aus Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymeren und 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.-%.

Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Gewicht des Co- oder Terpolymeren. Die in den Deckschichten eingesetzten vorstehend beschriebenen Co- und/oder Terpolymeren, die nur aus Olefinen aufgebaut sind, 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 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.

Geeignete Polyethylene für die Deckschichten sind HDPE, MDPE, LDPE wie sie üblicherweise in biaxial orientierten Verpackungsfolien eingesetzt werden.

Die Dicke der jeweiligen Deckschicht ist im allgemeinen größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 µm, insbesondere 1 bis 5 µm.

Die Deckschichten und/oder die Schicht C können zusätzlich übliche Additive wie Neutralisationsmittel, Stabilisatoren, Antistatika, Antiblockmittel und/oder Gleitmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten. Die nachstehenden Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Gewicht der jeweiligen Deckschicht.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate und dergleichen oder vernetzte Polymere wie vernetztes Polymethylmethacrylat oder vernetzte Siliconöle. Siliciumdioxid und Calciumcarbonat sind bevorzugt. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 µm, insbesondere 2 und 5 µm. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,8 bis 2 Gew.-%.

Bevorzugte Antistatika sind Alkalialkansulfonate, polyethermodifizierte, d.h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorganosiloxane (Polydialkylsiloxane, Polyalkylphenylsiloxane und dergleichen) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit ω-Hydroxy-(C_1-C_4)-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. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,01 bis 0,25 Gew.-% in der Basisschicht. Ein insbesondere geeignete aliphatische Säureamide sind Erucasäureamid und Stearylamid. Der Zusatz von Polydimethylsiloxanen ist im Bereich von 0,02 bis 2,0 Gew.-% bevorzugt, insbesondere Polydimethylsiloxane mit einer Viskosität von 5 000 bis 1 000 000 mm^2/s.

Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere α-Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische und phosphitische Stabilisatoren. Phenolische Stabilisatoren mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol werden bevorzugt, insbesondere 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. Dabei werden phenolische Stabilisatoren allein in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-%, phenolische und phosphitische Stabilisatoren im Verhältnis 1 : 4 bis 2 : 1 und in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 0,4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Dihydrotalcit, Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 μm, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 μm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m^2/g.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Folie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Einsatz. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 80 µm, vorzugsweise 6 bis 60 µm.

In einer möglichen Ausführungsform wird/werden die Oberfläche/n der Schicht/en C oder der zusätzlichen Deckschich/en Corona-, Plasma- oder Flamm-behandelt. Diese Behandlung erhöht in an sich bekannter Weise die Haftung gegenüber Druckfarben, Klebern, Kaltsiegelschichten, Metallschichten, etc.

Nachstehend werden die einzelnen Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens im Einzelnen näher erläutert:

Im Rahmen dieses Verfahrens werden im Prinzip die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen, die Folie anschließend gestreckt (orientiert), die gestreckte Folie fixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht plasma-corona- oder flammbehandelt. Die biaxiale Streckung (Orientierung) wird sequentiell durchgeführt, wobei zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird.

Wie beim Extrusionsverfahren üblich wird das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Die Schmelzen der verschiedenen Schichten werden nach dem Stand der Technik als Schmelzeströme aufeinandergelegt und zusammengeführt und dann gemeinsam und gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt. Die

Zusammenführung der einzlenen Schichten kann in verschiedenen Bereichen der Düse erfolgen, sodaß zeitlich gesehen die Schmelzen zu unterschiedlichen Zeitpunkten aufeinandergelegt werden.

Nach dem Stand der Technik werden mehrschichtige Folien üblicherweise nach dem sogenanntem Freirand-Prinzip extrudiert, d.h. die Breite der Deckschichten ist gegenüber der Breite der Basisschicht reduziert, wodurch die beiden Randbereiche der Folienbahn frei von Deckschichtmaterial bleiben Nach der Freirand-Methode greifen die Haltekluppen des Querstreckrahmens die Folie an diesem Freirand und übertragen somit die Streckkräfte unmittelbar auf die zentrale Basisschicht einer Folie. Das erfindungsgemäße Verfahren ist gegenüber diesem Stand der Technik sehr vorteilhaft.

Es ist für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich, daß die Schicht C im Gegensatz zu der beschriebenen üblichen Freirandmethode mit der gleichen Breite, bzw. in etwa der gleichen Breite, extrudiert wird, wie die darunter befindlichen Haftschichten B und die EVOH-Schicht A. Dies ist wesentlich, damit die Kluppen bei der Querstreckung die Schichten C und die Haftvermittlerschichten B und die EVOH-Schicht gleichzeitig ergreifen. Es hat sich gezeigt, daß die gleichzeitige Einwirkung der Kluppenkräfte auf den Verbund A/B/C/B/A eine wesentlich gleichmäßigere und höhere Verstreckung aller Schichten ermöglicht und dadurch die EVOH-Schicht zusammen mit der Schicht C verstreckt werden kann.

Zusätzlich wurde gefunden, daß die Einhaltung bestimmter Extrusionsbedingungen besonders vorteilhaft ist. Es wurde gefunden, daß die Haftung der einzelnen Schichten aufeinander, insbesondere die Haftung der EVOH-Schicht zur Haftschicht C von der Verweilzeit der aufeinandergelegten Schmelzen abhängt. Es trägt zu einer guten Haftung bei, wenn die einzelnen, bereits aufeinanderliegenden Schichten der Folie vor dem Austritt aus der Düse für einen gewissen Zeitraum im aufeinandergelegten geschmolzenen Zustand verweilen, so daß eine intensivere Bindung zwischen den einzelnen Schichten erreicht wird.

Daher ist es in einer weiteren Ausführungsform für das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft in der Düse eine Verweilzeit der aufgeschmolzenen Schichten, insbesondere eine Verweilzeit der Schmelze der Haftvermittlerschichten auf der EVOH-Schmelze von mindesten 6 sec sicherzustellen. Je länger diese Verweilzeit der aufeinanderliegenden Schmelzen, insbesondere der Haftvermittlerschmelzen auf der EVOH Schmelze in der Düse ausgedehnt wird, umso besser ist die Haftung der Schichten. Vorzugsweise beträgt diese Verweilzeit 8 bis 180 sec, insbesondere 8 bis 100 sec. Es konnte beobachtet werden, daß es bei zu kurzen Verweilzeiten der aufgeschmolzenen Schichten, insbesondere der Haftvermittlerschichten auf der EVOH Schicht, in der Düse bei der anschließenden biaxialen Orientierung des coextrudierten Verbundes leichter zu Delaminierungen kommen kann, insbesondere während Querverstreckung ist unter Umständen keine ausreichende Haftfestigkeit mehr gegeben. Die mangelnde Haftung führt dazu, daß die Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH) Schicht nicht orientiert wird, wodurch Risse in der Schicht entstehen, die makroskopisch als massive optische Defekte wahrgenommen werden. Die Folien haben auch keine Barriere gegenüber Sauerstoff.

Die Verweilzeit der Schmelzen in der Düse kann grundsätzlich über die Düsengeometrie und den Extruderausstoß gesteuert werden. Eine in Hauptfließrichtung (quer zur Düsenlippe) verlängerte Düse verlängert die Verweilzeit. Ein geringerer Extruderausstoß verlängert in Verbindung mit den entsprechend angepaßten Abzugs- und. Laufgeschwindigkeiten der Abzugswalzen die Verweilzeit ebenfalls.

Selbstverständlich ist es erforderlich die Düse wie üblich zu beheizen, damit die aufeinanderliegenden Schmelzen auf der notwendigen Temperatur gehalten werden. Üblicherweise beträgt die Düsentemperatur 200 bis 300°C, vorzugsweise 210 – 250°C.

Die auf diese Weise geführte mehrlagige Schmelze wird in der Düse zu einer Flachfolie geformt und unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse auf einer oder

mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 100°C, vorzugsweise 10 bis 60°C, abgezogen, wobei sie sich zu einer mehrschichtige Vorfolie abkühlt und sich verfestigt.

Die so erhaltene Vorfolie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt. Das Längsstrecken wird man vorzugsweise bei einer Temperatur von 110 bis 165°C, vorzugsweise 120 bis 160°C, insbesondere 140 bis 160°C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 2 bis 8 vorzugsweise 3 bis 6, insbesondere 4 bis 6. Überraschenderweise können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Streckfaktoren von mehr als 4,5 angewendet werden, die bei der Verstreckung von boPP Folien üblich sind.

Das Querstrecken wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 130 bis 180°C, vorzugsweise 140 bis 180°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens durchgeführt. Wie bereits erwähnt ist es dabei wesentlich daß der Verbund aus den Schichten A/B/C/BA gemeinsam und gleichzeitig von den Kluppen des Questreckrahmens gefaßt werden. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 3 bis 10, vorzugsweise 5 bis 9.

Es können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hohe Flächenstreckverhältnisse (Längsstreckfaktor*Querstreckfaktor) für diese Verbunde von über 20, vorzugsweise 24 bis 50, insbesondere 25 bis 40 nach dem sequentiellen Verfahren realisiert werden.

An die Streckung der Folie schließt sich gegebenenfalls eine übliche Fixierung zur Erniedrigung von Schrumpfneigungen an. Hierfür wird die Folie bei kontrollierter Temperatur konvergierend durch den Rahmenauslauf geführt. Dies hat nichts mit der gezielten thermischen Nachbehandlung zur Nachkristallisation zu tun, bei welcher die Folie nach der Querstreckung zunächst abgekühlt und dann wieder

über beheizte Walzen auf eine erhöhte Temperatur erwärmt wird. Abschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

Eine thermische Nachbehandlung zur Nachkristallisation der EVOH Schicht zur Verbesserung der Barriere ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht notwendig, kann aber aus andere Gründen dennoch zweckmäßig sein. Im allgemeinen wird auf eine solche thermische Nachbehandlung bei erhöhter Temperatur verzichtet.

Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden plasma-, corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 35 bis 50 mN/m, vorzugsweise 37 bis 45 mN/m.

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 reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen.

Soweit in der Beschreibung keine anderweitigen Angaben gemacht sind wurden zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien die folgenden Meßmethoden benutzt:

Schmelzflußindex

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

Schmelzpunkt

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

Trübung

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen.

Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 60° oder 85° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

Oberflächenspannung

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

Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeit

Die Wasserdampfdurchlässigkeit wird gemäß DIN 53 122 Teil 2 bestimmt. Die Bestimmung der Sauerstoffbarrierewirkung erfolgt gemäß DIN 53 380 Teil 3 bei einer Luftfeuchte von ca.50 %.

Die Erfindung wird nun an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1

Bei einer Düsentemperatur von 240°C wurden eine fünfschichtige Folie aus einer Basisschicht C aus Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH) mit beidseitigen Haftvermittlerschichten B und beidseitig darauf angebrachten Polyolefin-

schichten A miteinander coextrudiert. Dabei wurden alle Schichten mit der gleichen Breite extrudiert (kein Freirand). Anschließend wurden die Schmelzen auf einer Abzugswalze abgezogen und stufenweise in Längs- und Querrichtung orientiert. Die Dicke der Schichten A betrug jeweils ca. 8µm, die Dicke der Haftschichten B jeweils ca. 0,8 µm und die Dicke der Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH) Schicht C war 5 µm entsprechend einer Gesamtfoliendicke von ca 23 µm.

Basisschicht C:

100 Gew.-% EVOH (EVAL ES104B) mit 44 mol% Ethylengehalt) und mit einem Schmelzpunkt Tm von 156°C und einem Schmelzflußindex von 6,5g/10min [bei 230°C;21,6N]

Haftvermittlerschichten B:

100 Gew.-% Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen mit einem Schmelzpunkt Tm von 160°C und einem Schmelzflußindex von 7 g/10min bis 8g/10min [bei 230°C, 21,6N] (Typ ADMER QF)

Schichten A:

100 Gew.-% isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 162°C und einer Kristallinität von 60% und einem Schmelzflußindex von 6,0g/10min

Die Herstellungsbedingungen in den einzelnen Verfahrensschritten waren:

Extrusiontemperaturen:	Basisschicht C:		220 °C
	Haftvermittlerschicht B:		190 °C
	Schichten A :		240 °C
	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
Längsstreckung:	Temperatur:		155 °C
	Längsstreckverhältnis:		4,0-5,0

Querstreckung:	Temperatur:	170 °C
	Querstreckverhältnis:	6,8
Fixierung:	Temperatur:	168°C
	Konvergenz:	10 %

Bei dem Querstreckverhältnis λ_Q = 6,8 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. Die Sauerstoffbarriere betrug 17 cm^3/m^2 *Tag * bar. Die Wassersdampfbarriere10,7 g/m^2 * d.

Beispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden in der Schicht C 100 Gew.-% Soranol AT 4403 als EVOH Polymer eingesetzt. Das EVOH hatte einen Ethylengehalt 44 Mol% und einen Schmelzindex von 3 – 4 g/10min (210°C und 2,16kg) und einen Schmelzpunkt von 164 °C. Als Haftvermittler wurde ein Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen Tymor 220 von der Fa. Morton mit einem Schmelzflußindex von 6 g/10min (230°C,16 kg) und einem Schmelzpunkt von 163°C eingesetzt. Die Verfahrensbedingungen, sowie die Schichtdicken und Extrusionsbreiten der einzelnen Schichten wurden bis auf den Querstreckfaktor nicht geändert. Die Querstreckung betrug in diesem Beispiel 8,5 Auf diese Weise wurde eine Folie mit einer Sauerstoffbarriere von ca. 5 cm^3/m^2 *Tag * bar erhalten.

Beispiel 3

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde ein anderes EVOH in der Zentralen Schicht eingesetzt. Dieses EVOH hatte einen Ethylengehalt von 32 Mol%, einen Schmelzpunkt von ca. 140°C und einen MFI von 4,5 g/10min. Die übrige Zusammensetzung der Schichten, die Schichtdicken sowie die Verfahrensbedingungen nach Beispiel 1

wurden nicht verändert. Die so erhaltene Folie wies eine Sauerstoffbarriere von 10,5 cm^3/m^2 *Tag * bar auf.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde die EVOH Schicht um ca. 5% breiter extrudiert als die übrigen Schichten, so daß in der Querstreckung nur die EVOH-Schicht von den Kluppen ergriffen wurde. Die Folie zeigte starke Aufrisse und optische Defekte (Fischaugen). Die Sauerstoffbarriere lag über 300 cm^3/m^2 *Tag * bar. Das Verfahren war zur Verstreckung des Folienverbundes nicht geeignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen biaxial orientierten Folie welche mindestens fünf Schichten mit der Anordnung A/B/C/B/A umfaßt, wobei die innere Schicht C aus einem Ethylen-Vinyl-Alkohol Copolymeren (EVOH-Schicht) aufgebaut ist und beidseitig auf jeder Oberfläche der EVOH-Schicht C je eine Haftvermittlerschicht B aus modifiziertem Polyolefin aufgebracht ist und auf den Oberflächen der jeweiligen Haftvermittlerschicht eine Schicht A aus einem teilkristallinen thermoplastischen Polyolefin aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene mehrschichtige Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen, die Folie anschließend in Längsrichtung und danach in Querrichtung mittels eines Kluppenrahmens gestreckt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die EVOH- Schicht C und die Haftvermittlerschichten B und die Schicht A mit der gleichen Breite coextrudiert werden und die Kluppen des Rahmens bei der Querstreckung alle fünf Schichten gemeinsam und gleichzeitig ergreifen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß modifizierte Polyolefin der Schichten B ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen oder Polyethylen ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet daß das Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylen einen Schmelzflußindex von 1 bis 10 g/10min aufweist und einen Erweichungspunkt zwischen 110 und 155°C hat.

4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschichten jeweils eine Dicke von 0,4 bis 4 µm aufweist.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 4, dadurch gekennzeichnet, daß das EVOH-Copolymere einen Ethylengehalt von 30 – 60 Mol% Ethylen aufweist und einen Schmelzpunkt im Bereich von 140 – 190°C hat.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet daß das EVOH-Copolymere einen Schmelzflußindex von 1 - 7g/10min hat.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Ethylen-Vinyl-Alkohol (EVOH)-Schicht eine Dicke von höchstens 10 µm aufweist

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefin der Schichten A einen Schmelzpunkt von 150 – 170°C hat.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet daß das Polyolefin der Schichten A ein isotaktische Propylenhomopolymer mit einem Schmelzpunkt von 155 – 165 °c ist.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der beiden Schichten A zusätzlich zu dem teilkristallinen Polyolefin vakuoleninitierende Füllstoffe und/oder Pigmente enthält und opak ist.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten A jeweils 5 bis 15 µm dick ist

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einer Oberfläche der Schichten A eine Deckschichten aufgebracht und diese Deckschicht/en siegelfähig ist/sind.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 12, dadurch gekennzeichnet, daß die den Haftvermittlerschichten entsprechenden Schmelzen und die der EVOH Schicht entsprechende Schmelze vor dem Austritt aus der Düse für eine Dauer von mindestens 6 sec in geschmolzenem Zustand aufeinanderliegen.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierung in Längsrichtung mit einem Längsstreckverhältnis von 3:1 bis 8:1 und in Querrichtung mit einem Querstreckverhältnis von 3:1 bis 10:1 erfolgt.

15. Folie hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 14.

16. Folie erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffbarriere unter 10 cm^3/m^2 *Tag * bar liegt, wobei d die Foliendicke ist.

17. Verpackung aus einer Folie nach Anspruch 15 oder 16.

18. Deckelfolie aus einer Folie nach Anspruch 15 oder 16.

19. Folie nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie auf einer Oberfläche metallisiert ist.

☺ ☺ ☺ ☺ ☺ ☺ ☺