



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 02 067 A1** 2004.08.05

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 02 067.5**

(22) Anmeldetag: **21.01.2003**

(43) Offenlegungstag: **05.08.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08J 7/12**

**C08J 5/18, B29C 59/14, B29D 7/01**

(71) Anmelder:

**Trespaphan GmbH, 66539 Neunkirchen, DE;  
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189  
Wiesbaden**

(72) Erfinder:

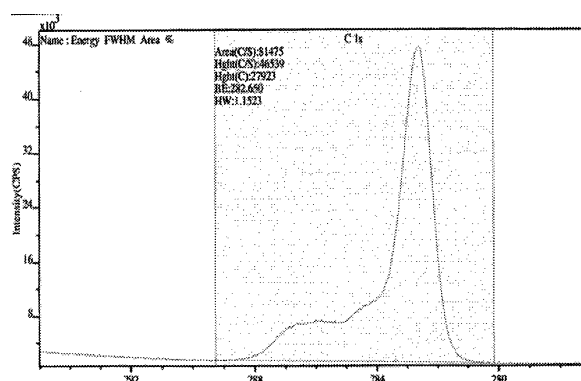
**Busch, Detlef, 66740 Saarlouis, DE; Jung,  
Joachim, 66540 Neunkirchen, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Stabilisierung der Oberflächenspannung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung eines Substrats aus thermoplastischem Polymer, bei welchem die Oberfläche des Substrats ganz oder teilweise derart einem Plasma ausgesetzt wird, dass sich die Oberflächenspannung erhöht und die plasmabehandelte Oberfläche anschließend derart in Kontakt mit einem flüssigen Medium gebracht wird, daß die erhöhte Oberflächenspannung stabilisiert wird.



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung der Oberflächenspannung von Folienbahnen oder anderen Substraten die mittels Plasmaverfahren vorbehandelt sind.

### Stand der Technik

[0002] In der kunststoffverarbeitenden Industrie, insbesondere in der Folienbranche, zählt die Oberflächenbehandlung mittels verschiedener Vorbehandlungsmethoden, wie z.B. elektrischer Koronaentladung oder Plasma seit Jahren zum Stand der Technik. Diese Verfahren werden zur Erhöhung der Oberflächenspannung eingesetzt und damit zur Verbesserung der Metallisierbarkeit, Bedruckbarkeit bzw. Steigerung der Verbundfestigkeiten von Laminaten. Bei der Koronabehandlung wird eine Folienbahn über eine elektrisch geerdete Stützfläche, beispielsweise eine Walze, geführt. Über dieser Walze wird im Abstand von wenigen Millimetern zur Walze eine Gegenelektrode angeordnet. Durch das Anlegen eines mittel- bis hochfrequenten Wechselstroms hoher Spannung ionisieren die von der Gegenelektrode emittierten Elektronen die Luft in dem Spalt zwischen Walze und Gegenelektrode. Die Ionen werden durch das elektrische Feld in Richtung Walzenelektrode beschleunigt und geben ihre Ladungen und Energie an die Folienoberfläche ab. Als Folge dieses Beschusses werden in der Polymeroberfläche Fragmentierungsreaktionen wie z.B. Abspaltungen oder Kettenbrüche initiiert. Es entstehen hochreaktive Stellen in der Oberfläche, die mit den Reaktionsprodukten der Koronaentladung oder aber Bestandteilen der umgebenden Atmosphäre reagieren können.

[0003] Derartige reaktive Spezies können auch durch andere physikalische Prozesse erzeugt werden, beispielsweise durch eine heiße Flamme (Flammbehandlung) oder durch Entladungsprozesse in einer kontrollierten Atmosphäre ( $N_2$ ,  $O_2$  oder Argon) bei reduziertem Druck (Plasma-Behandlung). In jüngster Zeit wurden auch Verfahren entwickelt, bei denen das Plasma z.B. in einer gasdurchströmten Düse erzeugt wird und durch Ausrichtung dieser Düsen auf die Substrat-Oberfläche eine Plasma-Behandlung bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann.

[0004] Allen diesen Verfahren ist die Wirkung gemeinsam, dass durch Einwirkung der erzeugten reaktiven Umgebung die Polymeroberfläche modifiziert wird und bei den anschließenden Verarbeitungsschritten verbesserte Hafteigenschaften aufweist. Nach diesem Grundprinzip arbeitende Verfahren sowie Vorrichtungen zur Durchführung dieser Verfahren werden mit all ihren Vor- und Nachteilen sehr ausführlich in G. Franz, Kalte Plasmen, Grundlagen, Erscheinungen, Anwendungen, Springer, Berlin 1990 und in A. Grill, Cold Plasma in Materials fabrication from Fundamentals to Application, IEEE Press, N.Y.,

1994 und in H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, London, 1985 und in H. Drost, Plasma-chemie, Prozesse der chemischen Stoffumwandlung unter Plasmabedingungen, Akademie-Verlag, Berlin, 1978, sowie in der DE-A- 27 53 750 (= EP-B- 0 002 453, = US-A- 4 239 973) beschrieben und diskutiert.

[0005] Die bekannten Verfahren haben sich insbesondere zur Erhöhung der Oberflächenspannung von Folien bewährt. Die Aktivierung der Oberflächen von Folien wird wahlweise in-line oder unmittelbar vor dem jeweiligen Verarbeitungsschritt durchgeführt, der eine hohe Oberflächenspannung der Folienoberfläche erfordert, wie z.B. Bedruckung, Metallisierung, Laminierung. Zu diesem Zweck haben Verarbeiter entsprechende Vorbehandlungsstationen in ihre Anlagen integriert. Bei der üblichen In-line Behandlung sind die Vorbehandlungsstationen an der Anlage zur Herstellung der Folie integriert, um die Vorbehandlung während der eigentlichen Folienherstellung durchzuführen. Sie befinden sich üblicherweise im sogenannten Auslauf, um die Folie nach der biaxialen Verstreckung und nach der Thermofixierung abschließend vor dem Aufwickeln einer entsprechenden Behandlung zu unterwerfen.

[0006] Die gewünschte aktivierende Wirkung einer Oberflächenbehandlung ist als Oberflächenspannung der Folie messbar. Üblicherweise liegt dieser Wert für eine unbehandelte Polypropylenfolie in einem Bereich von 27 bis 30 mN/m. Durch eine Corona- oder Flammbehandlung kann die Oberflächenspannung auf 38 bis 42 mN/m erhöht werden. Diese Aktivierung der Oberfläche ist jedoch zeitlich nicht unbegrenzt stabil. Die Oberflächenspannung der corona-behandelten Folie fällt über mehrere Wochen kontinuierlich auf Werte von 36 bis 38 mN/m. Auch dieser Abfall macht die "Auffrischung" durch eine erneute Corona- oder Flammbehandlung vor den verschiedenen Verarbeitungsschritten oft notwendig.

[0007] Der Abfall der Vorbehandlung läßt sich nicht durch höhere, d.h. intensivere in-line Vorbehandlungen verbessern. Zu hohe oder zu lange Vorbehandlungen schädigen die Folienoberfläche, z.B. durch mechanische Aufrauung oder einen erosiven Abtrag der Oberfläche und können zu einer zusätzlichen unerwünschten Vorbehandlung der Folienrückseite (Rückseiteneffekt) führen. Außerdem wurde festgestellt, daß höhere Ausgangswerte der Oberflächenspannung vergleichsweise noch schneller abfallen, so daß insgesamt keine längere Haltbarkeit erzielt werden.

[0008] Neben dem Abbau der aktivierenden Wirkung über die Zeit ist auch bekannt, daß die Wirkung der Oberflächenbehandlung durch erhöhte Temperaturen verloren geht. Beispielsweise reduziert sich die Oberflächenspannung einer mittels Niederdruck plasmabehandelten Polypropylenfolien von 72 auf < 28 mN/m, wenn die Folie nach der Vorbehandlung einige Minuten einer Temperatur von über 130°C ausgesetzt wird. Dieser Effekt verhindert, daß eine Folie in-line vor der Orientierung behandelt werden kann,

da diese Orientierung in Längs- und Querrichtung nur bei erhöhter Temperatur möglich ist.

#### Aufgabenstellung

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Folien zu schaffen; durch welches die Folienoberfläche aktiviert wird und die aktivierende Wirkung zeitlich und bei Einwirkung von erhöhten Temperaturen auf die Folie stabil bleibt. Damit soll auch ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, daß zu einer in-line Oberflächenbehandlung ausgebaut werden kann, bei dem eine biaxial verstreckte Folie vor ihrer Verstreckung in Längs- und Querrichtung entsprechend behandelt werden kann, ohne daß dabei die Wirkung der Oberflächenbehandlung verloren geht.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst, durch ein Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung eines Substrat aus thermoplastischem Polymer, bei welchem die Oberfläche des Substrats ganz oder teilweise derart einem Plasma ausgesetzt wird, daß sich die Oberflächenspannung der Substratoberfläche erhöht und diese Plasma-behandelte Oberfläche anschließend derart mit einem flüssigen Medium in Kontakt gebracht wird, daß ein anschließender Abfall der Oberflächenspannung auf weniger als 80% des Ausgangswertes verhindert wird.

[0011] Es wurde gefunden, daß sich die hohe Oberflächenspannung durch Kontakt der behandelten Oberfläche mit einem flüssigen Medium gegenüber einer Temperaturbelastung oder gegenüber langen Lagerzeiten stabilisieren lässt.

[0012] Flüssige Medien zur Stabilisierung sind einwertige-Alkohole mit sperrigen Substituenten, mehrwertige Alkohole (Diole, Triole etc.) oder Carbonylverbindungen. Es ist besonders bevorzugt diese flüssigen Medien mit einer katalytischen Menge einer Säure zu versetzen. Des weiteren können besonders vorteilhaft bifunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, um die erhöhte Oberflächenspannung zu stabilisieren. Ist der Verbleib auf der Substratoberfläche unerwünscht, können sie mit Wasser und katalytischen Mengen Säure entfernt und damit die ursprünglich plasmaaktivierte Oberfläche wieder freigegeben werden.

[0013] Der Kontakt der plasmaaktivierten Oberfläche mit den flüssigen Medien lässt sich beispielsweise einfach realisieren, in dem man die Folie unmittelbar nach der Behandlung durch ein entsprechendes Bad führt, ähnlich der an sich bekannten Wasserbäder, die zur Abkühlung der Folie nach der Extrusion eingesetzt werden. Es wurde gefunden, daß die Verwendung von speziellen Bädern, die nur mit den beschriebenen flüssigen Medien befüllt sind, zu einer überraschenden Stabilisierung der Wirkung der Plasmabehandlung führt.

[0014] Die Plasmabehandlung erhöht zunächst in gewünschter und an sich bekannter Weise die Ober-

flächenspannung, z.B. bei einer Polypropylenfolie auf Werte von 60 bis 72 mN/m. Führt man die plasmabehandelte Folie anschließend durch ein Wasserbad ohne Zusatz beeinträchtigt die anschließende Einwirkung einer erhöhten Temperatur die Aktivierung erheblich, d.h. die Oberflächenspannung fällt auf mindestens 50% des ursprünglichen Wertes ab. Führt man die Folie durch ein entsprechendes Bad, dann kann die Oberflächenspannung derart fixiert werden, daß sie sich weder über die Zeit noch bei erhöhter Temperatur wieder signifikant erniedrigt und mindestens 80% des ursprünglichen Wertes stabil erhalten bleiben.

[0015] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt sicher, dass selbst bei Temperaturen, die für die Verstreckung von thermoplastischen Folien typischerweise notwendig sind, die Oberflächenaktivierung erhalten bleibt. Eine erneute Oberflächenaktivierung ist nicht mehr erforderlich.

[0016] Es wird vermutet, daß die reaktiven Gruppen, die durch die Plasmabehandlung auf der Substratoberfläche erzeugt werden, durch die Komponenten in den Bädern derart umgesetzt werden, daß es zu einer Einschränkung in ihrer Beweglichkeit kommt. Zur Fixierung besonders bevorzugte ein- und mehrwertige Alkohole sind beispielsweise tert. Butylalkohol, Diole (Ethylenglycol) oder Triole (Glycerin) bzw. Mischungen daraus. Geeignete Carbonylverbindungen sind beispielsweise tert. Butoxycarbonyl (tBOC), Benzoyloxycarbonyl (Cbz) oder Carbonyle, die mit den OH-Gruppen Halb- bzw. Voll-Acetale bilden.

[0017] Die zur Fixierung eingesetzten Verbindungen sind monomolekular und polymerisieren nicht. Gegebenenfalls können die zur Fixierung eingesetzten Gruppen auf einfache Weise, z.B. in einem angesäuerten Wasserbad, wieder entfernt werden, falls dies im Hinblick auf weitere Verarbeitungsschritte wünschenswert erscheint.

[0018] Plasmabehandlungsverfahren sind an sich im Stand der Technik bekannt und beschrieben. Für die vorliegende Erfindung sind insbesondere auch die in jüngster Zeit entwickelten Behandlungen mittels eines Atmosphärendruck-Plasmas geeignet, bei welchen eine Plasma-Entladung in einer Düse bei Atmosphärendruck erzeugt wird. Derartige Verfahren zur Oberflächenbehandlung sind beispielsweise in DE 19532412 C2 beschrieben, auf welche hiermit ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren kann erfolgreich zur Oberflächenbehandlung von verschiedenen Substraten aus thermoplastischem Polymer eingesetzt werden. Selbstverständlich können diese thermoplastischen Polymeren übliche Zusatzstoffe enthalten, wie beispielsweise Neutralisationsmittel, Stabilisatoren oder auch die Optik des Substrats beeinflussende Substanzen wie Farbpigmente, insbesondere Titandioxid, oder Füllstoffe welche die mechanische Festigkeit verbessern. Das Verfahren ist insbesondere für die Oberflächenbehandlung von

Folien geeignet, beispielsweise für Folien aus Polyolefinen, wie Polyethylenen oder Polypropylenen oder Block-, Pfropf- oder statistische Copolymerisate auf Basis von Polyethylen oder Polypropylen. Weiterhin können Folien aus Polyestern, z.B. PET, PBT, aus Polyurethanen, Ethylenvinylacetat-Mischpolymerisaten, Polyamiden, Polyethern, Polyvinylethern und Vinylchlorid-Polymerisaten aufgebaut sein. Die Folien können einschichtig oder mehrschichtig sein, wobei die Polymeren der Deckschichten nach den gewünschten Funktionalitäten ausgesucht werden. Als Substrate sind insbesondere mehrschichtige Polypropylenfolien geeignet, welche für verschiedenste Verpackungszwecke eingesetzt werden. Diese mehrschichtigen Polypropylenfolien weisen häufig Deckschichten aus Propylencopolymer oder Propylen-terpolymer auf, welche den Folien die gewünschte Siegelbarkeit verleihen. Aufbau und Zusammensetzung, insbesondere auch geeignete Zusatzstoffe für Polypropylenfolien, sind im Stand der Technik bekannt und mehrfach im Einzelnen in zahlreichen Patentschriften beschrieben.

[0020] Insbesondere hat sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Aktivierung der Oberflächen dieser Polypropylenfolien bewährt, insbesondere von biaxial orientierten Polypropylenfolien. Hier eröffnet sich die Möglichkeit eine Vorbehandlung derart mit den Orientierungsschritten zu kombinieren, daß auch nach der Aktivierung der Oberfläche eine Längs- und/oder Querstreckung durchgeführt werden kann, da die erfindungsgemäße Stabilisierung der funktionellen Gruppen die aktivierende Wirkung der Plasmabehandlung gegenüber den erhöhten Temperaturen bei der Orientierung stabilisiert.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Plasmabehandlungsstation derart in eine herkömmliche Anlage (z.B. Stenteranlage) zur Herstellung der biaxial orientierten Folien integriert, daß die Plasmabehandlung der unorientierten Vorfolie möglich ist und die unorientierte behandelte Vorfolie anschließend, d.h. nach der Behandlung durch ein entsprechendes Bad geführt wird. Die so behandelte und fixierte Folie wird dann der üblichen biaxialen Streckung, vorzugsweise zunächst in Längs- und dann in Querrichtung unterworfen. Gegebenfalls ist auch die analoge Anwendung dieses erfindungsgemäßen Verfahrens bei einer anschließenden Simultanverstretchung (LISIM®) möglich.

[0022] Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen zusätzlich erläutert:

#### Ausführungsbeispiel

Beispiel: 1 Herstellung einer biaxial orientierten Polypropylenfolie

[0023] Es wurde durch Extrusion und Abziehen auf einer Abkühlwalze eine transparente einschichtige Polypropylenfolie mit einer Gesamtdicke von 80 µm hergestellt. Diese Folie wurde auf einer Oberfläche

derart mit einem Atmosphärendruck-Plasma behandelt, daß die Oberflächenspannung der unmittelbar nach der Behandlung ca. 60 mN/m betrug. Die funktionalisierte Oberfläche dieser vorbehandelten Polypropylen-Homopolymer-Folie zeigt im XPS-Spektrum die Anwesenheit von Carbonylgruppen (Bild 1).

#### Beispiel 2: (Vergleichsbeispiel)

[0024] Nach der Plasmabehandlung wird die Folie gemäß Beispiel 1 für 25 min einer Temperatur von 150°C ausgesetzt und die Oberflächenspannung erneut bestimmt. Sie beträgt nach der Temperaturbelastung 28 mN/m und entspricht damit dem ursprünglichen Wert der unbehandelten Polypropylenfolie.

#### Beispiel 3:

[0025] Nach der Plasmabehandlung wird die Folie gemäß Beispiel 1 in einem Ethylenglycolbad geführt. Anschließend wird die Folie wie in Beispiel 2 beschrieben für 25 min einer Temperatur von 150°C ausgesetzt. Die Oberflächenspannung beträgt jetzt noch 56 mN/m. Dies ist für die nachfolgende Weiterverarbeitung ausreichend.

#### Beispiel 4:

[0026] Die Folie nach Beispiel 3 wird durch ein angesäuertes Wasserbad geführt und anschließend getrocknet. Auf diese Weise wurde die durch Ethylenglycol erzeugte fixierende Gruppe wieder aufgespalten und entfernt. Die Carbonylgruppen konnten im XPS Spektrum wieder nachgewiesen werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung eines Substrat im wesentlichen aus thermoplastischem Polymer, bei welchem die Oberfläche des Substrats ganz oder teilweise derart einem Plasma ausgesetzt wird, dass sich die Oberflächenspannung erhöht, dadurch gekennzeichnet dass die plasma-behandelte Oberfläche anschließend derart in Kontakt mit einem flüssigen Medium gebracht wird, daß die erhöhte Oberflächenspannung stabilisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Folie aus thermoplastischem Polymer ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus einem Propylenpolymer, einem Polyethylenpolymeren oder einem Polyester aufgebaut ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine ein- oder mehrschichtige Polypropylenfolie

ist.

ckung, Laminierung oder Kaschierung.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenaktivierung durch ein Atmosphärendruck-Plasma erfolgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Medium ein ein- oder mehrwertiger Alkohol oder eine Carbonylverbindung

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der einwertige Alkohol sperrige Substituenten wie die tertiär-Butylgruppe besitzt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der einwertige Alkohol weitere nicht alkoholische funktionelle Gruppen besitzt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol ein Diol, vorzugsweise ein Ethylenglycol, oder Propandiol, oder Triol, vorzugsweise ein Glycerinist

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol weitere nicht alkoholische Gruppen besitzt.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung weitere Substituenten oder funktionelle Gruppen besitzt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbonylverbindung ein Keton, vorzugsweise Methylketon ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Plasmabehandlung und nach dem Kontakt mit dem flüssigen Medium eine Orientierung der Folie in Längs- und/oder Querrichtung bei erhöhter Temperatur erfolgt.

14. Oberflächenbehandeltes Produkt im wesentlichen aus thermoplastischem Polymer herstellbar nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 13.

15. Folie herstellbar nach einem der Ansprüche 2 bis 13. Anspruch.

16. Verwendung einer Folie nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Metallisierung, Bedru-

## Anhängende Zeichnungen

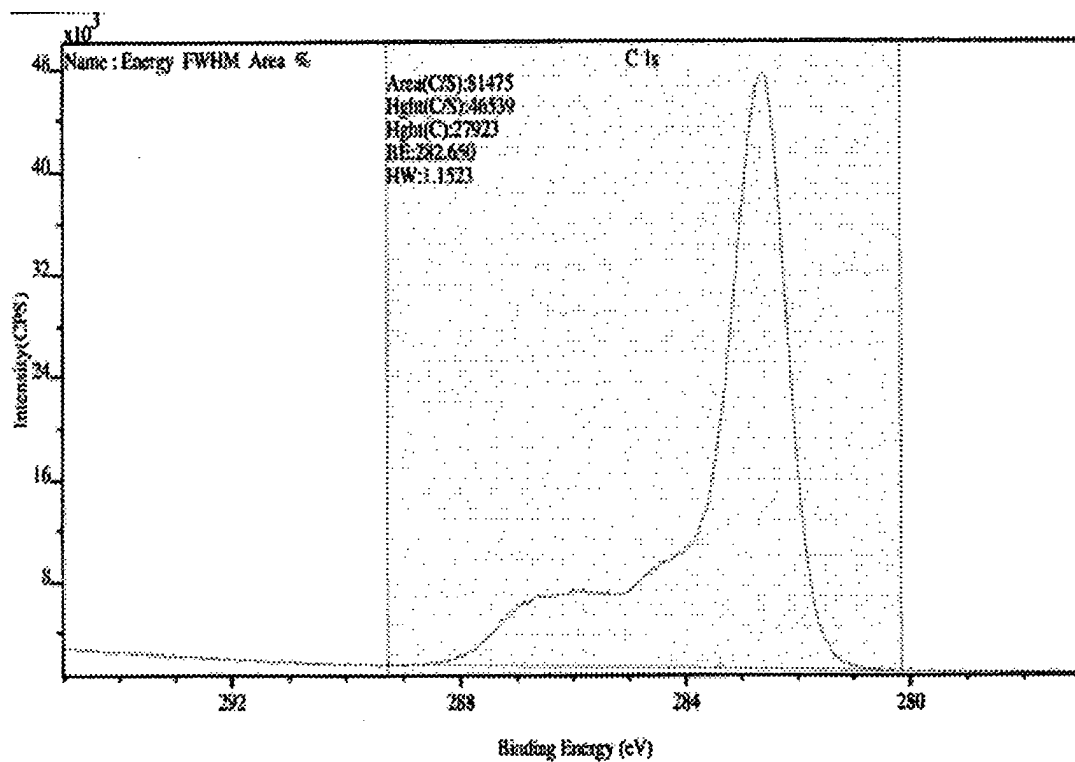


Bild 1 XPS-Spektrum (C1s) einer plasmabehandelten Polypropylen-Homopolymer-Folie