

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2001 - 2323

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 32 B 27/30

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22.06.2001**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.06.2000**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2000/10030879**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.03.2002**
(Věstník č. 3/2002)

(71) Přihlašovatel:

WOLFF WALSRÖDE AG, Walsrode, DE;

(72) Původce:

Sperlich Bernd, Walsrode, DE;

Wagner Helmut, Bomlitz, DE;

Schwarz Willi, Bomlitz, DE;

Wunderlich Hans, Bomlitz, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Snímatelné, svařitelné polyolefinové vícevrstvé
folie a jejich použití jako balicí folie**

(57) Anotace:

Řešení se týká dloužených polyolefinových vícevrstevných folií s nejméně jednou snímatelnou krycí vrstvou, u kterých krycí vrstva, případně krycí vrstvy, mají sílu 0,5 až 5 µm a vykazují podíl vinylacetátu v rozmezí 2 až 30 % hmotnostních. Dále se týká jejich použití pro účely balení.

JUDr. Miroslav VŠETECŇKA
advokát
120 00 Praha 2, Našim 7

Snímatelné, svažitelné polyolefinové vícevrstvé folie a jejich použití jako balicí folie

Oblast techniky

Předložený vynález se týká dloužených polyolefinových vícevrstvých folií s nejméně jednou snímatelnou vrstvou.

Dosavadní stav techniky

Svažené švy dloužených polyolefinových folií, obzvláště biaxiálně orientovaných polypropylenových folií mají často vyšší mechanickou pevnost než folie samotná, takže se při otvírání svaženého balení roztrhne nejenom svažený šev, nýbrž se nekontrolovaně trhá celá folie. Z tohoto důvodu se používají snímatelné svařované vrstvy, které mají na jedné straně dobré vlastnosti pro svaření a na druhé straně umožňují kontrolované otevření balení. Důležitým znakem takových snímatelných svažitelných vrstev je, že toto chování se udržuje při pokud možno velkém teplotním rozsahu svařovacího nástroje a pevnost svaženého švu je v tomto teplotním rozmezí pokud možno konstantní. Přitom nesmí být pevnost svaženého švu u dloužených folií příliš vysoká, protože tyto folie mají nepatrnou odolnost proti dalšímu trhání a již při malém poškození se nekontrolovaně trhají.

Ve spisu US-A 4 666 778 se popisují transparentní, snímatelné folie s vysokou pevností svaženého švu. Snímatelné vrstvy mají sílu 40 μm a více. Tak silné svařovací vrstvy jsou pro orientované folie nevýhodou, protože tak nejsou vhodné pro mnohá použití, kde se aplikují tenké

folie.

EP-A 0 692 373 popisuje snímatelné folie s nekompatibilními polymery ve snímatelné krycí vrstvě. Tím se ale folie zakalí, což je pro mnohá použití nevýhodou.

Vzniká tedy úkol dát k dispozici dlouženou polyolefinovou vícevrstvou folii, která je po svaření za rozdílných teplot snímatelná a vykazuje tak velký rozsah snímatelnosti. Kromě toho musí mít folie v tomto rozsahu snímatelnosti pokud možno konstantní pevnost svařeného švu.

Podstata vynálezu

To se podle vynálezu podařilo s orientovanou polyolefinovou vícevrstvou folií s nejméně jednou snímatelnou krycí vrstvou, která se vyznačuje tím, že krycí vrstva případně krycí vrstvy mají sílu 0,5 až 5 μm a sestávají zcela nebo částečně z kopolymeru ethylenu a vinylacetátu a celkový podíl vinylacetátu v této krycí vrstvě činí nejméně 3 % hmotnostní a nejvýše 30 % hmotnostních.

Folie podle vynálezu je nejméně dvouvrstvá a zahrnuje jako základní vrstvu vždy polyolefinovou vrstvu a nejméně jednu snímatelnou krycí vrstvu, s výhodou oboustranné krycí vrstvy, které mohou mít stejnou nebo rozdílnou sílu a/nebo složení. V případě trojvrstvé folie a jedné jednostranné snímatelné krycí vrstvy se jedná u proti sobě ležících krycích vrstev s výhodou o svařitelné, nesnímatelné krycí vrstvy. Mezi početné materiály, které se mohou použít pro svařitelné, nesnímatelné folie patří s výhodou následující :

- statistické kopolymery propylen-ethylen

- statistické kopolymery propylen-olefin (1)
- statistické terpolymery propylen-ethylen-olefin
- směsi dvou nebo tří výše uvedených polymerů.

Obzvláště výhodný je kopolymer propylen-ethylen, vyznačující se tím, že obsahuje 1,0 až 10,0 % hmotnostních polyethylenů. Hustota svařovacích vrstvených polymerů by měla být s výhodou v rozmezí 0,895 až 0,960 g/cm³ a teplota tání krystalitu podle typu v rozmezí 125 až 148 °C.

Celková síla folie může kolísat v širokých mezích. Folie podle vynálezu má celkovou sílu 5 až 200 μm, přičemž 10 až 100 μm je výhodné a 15 až 40 μm je obzvláště výhodné. Síla snímatelné krycí vrstvy (vrstev) je s výhodou v rozmezí 0,5 až 5 μm, obzvláště 0,6 až 2 μm, přičemž oboustranně nanesené krycí folie mohou být z hlediska tloušťky a složení stejné nebo rozdílné.

Polyolefin sestává v zásadě nebo úplně z nějakého polypropylenů. S výhodou se použije isotaktický polypropylen s hustotou 0,90 až 0,91 g/cm³, indexem toku taveniny 1 až 4 g/10 minut při teplotě 230 °C/21,6 N (podle DIN 53 735). Dále může folie obsahovat také aditiva jako kluzné prostředky a antistatika.

Kluzné prostředky jsou amidy vyšších alifatických kyselin, estery vyšších alifatických kyselin, vosky a kovová mýdla a rovněž polydimethylsiloxany. Účinné množství kluzného prostředku je v rozmezí 0,01 až 3 % hmotnostní, s výhodou 0,02 až 1 % hmotnostní. Obzvláště vhodná je přísada amidu vyšší alifatické kyseliny v rozmezí 0,01 až 0,25 % hmotnostních. Obzvláště vhodný amid alifatické kyseliny je amid kyseliny erukové.

Výhodnými antistatickými aditivy jsou alkalické alkylsulfonáty, to znamená ethoxylované a/nebo propoxylované polydiorganosiloxany (polydialkylsiloxany, polyalkylfenylsiloxany a podobně) a/nebo terciární aminy s v podstatě přímým, nasyceným alifatickým řetězcem, s alifatickým zbytkem s 10 až 20 uhlíkovými atomy, který je substituován *omega*-hydroxy-(C₁-C₄)-alkylovými skupinami, přičemž obzvláště vhodnými v alkylovém zbytku jsou N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylaminy s 10 až 20 uhlíkovými atomy, s výhodou s 12 až 18 uhlíkovými atomy. Účinné množství antistatika leží v rozmezí 0,05 až 0,5 % hmotnostních. Dále je vhodný glycerinmonostearát a používá se jako antistatikum v množství 0,03 až 0,5 % hmotnostních.

Vnější vrstvy obsahují s výhodou 0,02 až 1,0 % antiblokačních prostředků, obzvláště výhodně 0,05 až 0,2 %. Vhodnými antiblokačními prostředky jsou anorganické přísady jako oxid křemičitý, uhličitan vápenatý, křemičitan hořečnatý, křemičitan hlinitý, fosforečnan vápenatý a podobně a/nebo zesítené polymerní částice, jako příkladně zesítené polymetakryláty nebo zesítené polyalkylsiloxany a/nebo nekompatibilní organické polymery jako polyamidy, polyakryláty, polymetakryláty, polyestery, polykarbonáty a podobně, s výhodou se použije oxid křemičitý. U těchto distančních přísad ve formě částic je střední velikost částic mezi 1 a 10 μm , obzvláště 2 až 5 μm .

V jedné výhodné formě provedení sestává snímatelná vrstva v podstatě ze směsi kopolymeru ethylenvinylacetátu a druhého polymeru, přičemž kopolymer ethylenvinylacetát má obsah vinylacetátu 5 až 30 % hmotnostních a MFI mezi 1 a 30 g/10 minut (ASTMD 1238).

Ethylenvinylacetátové kopolymery se zpravidla mísí s druhým polymerem tak, aby obsah vinylacetátu ležel mezi 3 a 30 % hmotnostních. Druhý polymer v tomto případě sestává z ethylenových sekvencí. Výhodné jsou HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE. Obecně obsahují tyto polymery ethylenu nepatrný podíl < 10 % hmotnostních, s výhodou 1 až 8 % hmotnostních komonomeru. Jako komonomery jsou vhodné olefiny se 3 až 10 uhlíkovými atomy, přičemž jako komonomery jsou výhodné propen, 1-buten a/nebo 1-hexen.

V další výhodné formě provedení sestává snímatelná vrstva v podstatě z kopolymerů ethylenvinylacetát s obsahem vinylacetátu 3-30 % a MFI mezi 1 a 30 g/10minut (ASTM D 1238).

Folie podle vynálezu se mohou vyrábět obvyklými způsoby jako je laminování, potahování nebo koextruze taveniny. Po extruzi a zpevnění nedlouženého filmu (tuhý film) na lícím válci se film ve směru běhu (podélně) dluží s koeficientem prodloužení 4/1 až 7/1 při teplotě 120 °C-150 °C. Poměr dlužení v příčném směru je s výhodou mezi 8/1 a 12/1 a příčné dlužení filmu se s výhodou provádí při teplotě mezi 130 °C a 170 °C. Následující tepelná fixace se provádí s výhodou při teplotě o 1 °C-40 °C pod teplotou dlužení. K zajištění afinity v zásadě nepolárního povrchu folie k potiskovacím barvám je podle okolností nutné podrobit folii předúpravě koronou (jiskřením). Přitom se vzdušný kyslík ukládá na povrchu folie ve formě karbonylových, epoxidových, etherových nebo alkoholových skupin. Dalšími metodami předúpravy polypropylenové folie je zpracování plamenem, plasmou a fluorem.

Dalším předmětem vynálezu je použití folie podle vynálezu jako balicí folie.

Folie podle vynálezu se vyznačuje dobrými vlastnostmi při snímání. Pevnost svařeného švu se udržuje při velkém teplotním rozmezí na konstantní úrovni, čímž se dosahuje širokého rozmezí zpracování na balicím stroji. Zároveň vykazuje folie nízkou teplotu nastartování svaření, takže mohou být vůči teplotě šetrně baleny i tepelně citlivé potraviny. Překvapivě bylo objeveno, že snímatelná krycí vrstva folie podle vynálezu je svařitelná nejen sama se sebou, nýbrž se svaří také i s jinými povrchy z obvyklých svařovacích materiálů, jako příkladně kopolymerů propylenu a ethylenu a toto svaření je snímatelné.

Dalším předmětem vynálezu je její použití jako balicí folie, příkladně pro potraviny.

Zkušební metody :

Stanovení pevnosti svařeného švu :

Ke stanovení se na sebe položí dva pruhy o šířce 15 mm a při dané teplotě se svaří při době svařování 0,5 sekundy a svařovacím tlaku 50 N/cm^2 . Následně se měří síla potřebná k oddělení svařeného švu.

Příklady provedení vynálezu

Obě vnější vrstvy se složkami uvedenými v Tabulce 1 se nanesou na monoaxiálně dlouženou základní folii z polypropylenu o hustotě $0,91 \text{ g/cm}^3$ a tavném indexu $3,0 \text{ g/10 minut}$ při $230 \text{ }^\circ\text{C}/21,6 \text{ N}$ a následně se dlouží, takže se získá kompozit-

ní folie s podélným dloužením v poměru 5 : 1 a příčným dloužením v poměru 10 : 1.

Celá folie má sílu 25 μm a obě vnější vrstvy mají sílu vždy 1 μm .

Tabulka 1

Příklad	Složky 1.vnější vrstvy ¹	Složky 2.vnější vrstvy ¹
1	99 % kopolymeru ethylen-vinylacetát ²	99 % kopolymeru ethylen-vinylacetát ²
2	99 % kopolymeru ethylen-vinylacetát ²	99 % kopolymeru ethylen-vinylacetát ³
3	50 % LDPE 49 % kopolymeru ethylen-vinylacetát ⁵	50 % LDPE 49 % kopolymeru ethylen-vinylacetát ⁵
4(srovnávací příklad)	99 % kopolymeru ethylen-propylen ³	99 % kopolymeru ethylen-propylen ³

1) Vedle složek uvedených v tabulce obsahují vnější vrstvy vždy 0,3 % hmotnostních N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-(C₁₂-C₁₆)-alkylaminu, 0,6 % hmotnostních polydimethylsiloxanu o hustotě 0,985 g/cm³ při teplotě 20 °C a viskozitě 10⁶ mPas a 0,1 % hmotnostních oxidu křemičitého se střední velikostí částic 4 μm

2) 5 % obsahu monomeru vinylacetátu, MFI = 7,5 g/10 minut (ASTM D 1238), hustota : 0,925 g/cm³

3) 4,5 % obsahu monomeru ethylenu, MFI = 5 g/10 minut (230 °C, 2,16 kp/cm²), hustota : 0,90 g/cm³

4) MFI = 7,5 g/10 minut (ASTM D 1238), hustota : 0,9155 g/cm³)

5) 20 % obsahu monomeru vinylacetátu, MFI = 20 g/10 minut (ASTM D 1238), hustota : 0,940 g/cm³

Tabulka 2

	Pevnost svařeného švu v N/15 mm při uvedených teplotách svařování					
Př.	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
1	0,1(S) ²	0,6 (S)	0,6 (S)	0,7 (S)	0,7 (S)	0,7 (S)
2	0	0	0	0,5 (S)	0,6 (S)	0,5 (S)
3	0,7 (S)	0,7 (S)	0,7 (S)	0,7 (S)	0,6 (S)	0,7 (S)
4 ¹	0	0	0,3 (S)	2,5(T) ³	2,7 (T)	2,7 (T)

1 srovnávací příklad

2 (S) snímatelné (svažené části folie se mohou mechanicky oddělit, aniž by se přitom folie trhala (jak při pomalém tak i při pudkém stažení)

3 (T) folie se trhá (svažené části folie se nemohou mechanicky oddělit, aniž by se folie trhala)

Z tabulky 2 vyplývá, že v příkladech 1 až 3 je pevnost svařeného švu v rozmezí 40 °C přibližně konstantní (mezi 0,6 a 0,7) a v žádném případě se folie během strhávání svařeného švu nepoškozuje. To znamená, že chování při strhávání je velmi spolehlivé a je možné uplatnit široké podmínky zpracování na balicím stroji. Příklad 3 ukazuje, že také při sva-

řování s vnější vrstvou z kopolymeru ethylen-propylen je možné zaznamenat snímatelnost, zatímco ve srovnávacím příkladu 4 je pevnost svařeného švu již při teplotě 120 °C tak vysoká, že se svařená folie při otevírání svařeného švu trhá (pevnost svařeného švu je zde vyšší než pevnost folie při trhání). Folie je zde snímatelná pouze při teplotě 110 °C.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Dloužená polyolefinová vícevrstvá folie s nejméně jednou snímatelnou krycí vrstvou,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že krycí vrstva případně krycí vrstvy mají sílu 0,5 až 5 μ m a vykazují podíl vinylacetátu v rozmezí 3 až 30 % hmotnostních.
2. Vícevrstvá folie podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že snímatelná krycí vrstva sestává ze směsi polyethylenu a kopolymeru vinylacetátu a ethylenu.
3. Vícevrstvá folie podle nároku 2,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že kopolymer ethylenu a vinylacetátu obsahuje podíl vinylacetátu 5 až 30 %.
4. Vícevrstvá folie podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že snímatelná krycí vrstva sestává z kopolymeru vinylacetátu a ethylenu.
5. Vícevrstvá folie podle nároku 4,
v y z n a č u j í c í s e t í m, že kopolymer ethylenu a vinylacetátu obsahuje podíl vinylacetátu 3 až 30 %.
6. Vícevrstvá folie podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že polyolefin je biaxiálně orientovaný polypropylen.
7. Použití vícevrstvé folie podle některého z předcházejících nároků jako balicí folie.