

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 164652 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2606/81

(51) Int.Cl.5

B 32 B 27/30

(22) Indleveringsdag: 15 jun 1981

(41) Alm. tilgængelig: 17 dec 1981

(44) Fremlagt: 27 jul 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 16 jun 1980 JP 80252/80

(71) Ansøger: *ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA; 2-6, Dojimahama 1-chome; Kita-ku, Osaka, JP

(72) Opfinder: Isao *Yoshimura; JP, Takao *Togashi; JP

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Lamineret varmemeforsegelig krympefolie

(56) Fremdragne publikationer

GB off.g.skrift nr. 2007685

(57) Sammendrag:

2606-81

Varmekrympende flerlagsfilm har mindst tre lag D/E/D, hvor

lagene D hver består af en harpiksblending bestående af 90-20 vægt-% af A) mindst én copolymer af ethylen med en vinylester, en umættet alifatisk carboxylsyre eller en alkylester deraf eller en metaltværbundet copolymer af ethylen med en sådan comonomer, 50-5 vægt-% af B) en blød elastomer ethylen- α -olefin copolymer (massefylde højst 0,91 g/cm³ og Vicatblødgøringspunkt højst 70°C) og 50-5 vægt-% af C) en krystallinsk propylen- eller buten-1-polymer eller en blanding deraf,

og laget E er en vinylidenchloridcopolymer med en topværdi for krystalsmeltning, målt ved DSC-metoden, mellem 140 og 155°C og en opløsningsviskositet mellem 1,05 og 0,85 cP, idet laget E er 5-25 μ m tykt og udgør 5-35% af flerlagsfilmens totaltykkelse.

DK 164652 B

fortsættes

2606-81

På et af eller begge lagene D kan der være yderligere lag D eller lag bestående af en eller flere harpikser valgt blandt A og C.

Filmen udviser skrumpeegenskaber ved lav temperatur (skrumpling og skrumpespænding), sejhed ved lav temperatur, gode forseglingsegenskaber (forseglingstyrke over for olie, forseglingstyrke over for varme og styrke ved fald af pose ved lave temperaturer), gode gasbarriereegenskaber, transparens efter opvarmning, resistens mod aflaminering af lagene, lufttæthed i sammenklipset tilstand og uændrede glanseegenskaber på høje niveauer.

Opfindelsen angår en lamineret varmemeforseglet krympefolie af den i indledningen til krav 1 angivne art, nemlig en flerlagsfolie, der udviser varmekrympning ved lav temperatur, sejhed ved lav temperatur, forseglingsstyrke (forseglingsresistens over for olie, forseglingsresistens over for varme og forseglingsstyrke ved tab af sække ved lav temperatur), gode gasbarriereegenskaber, transparens efter varmekrympning, resistens mod delaminering af lagene, lufttæthed i den sammenhæftede tilstand og visuel glans på alle niveauer. Der er således tale om en såkaldt "krympefolie".

Man har i lang tid kendt varmekrympbare folier, der kan anvendes til tæt omhylling af handelsvarer. Der er opstået behov for, at disse folier skal udvise de ovenfor angivne egenskaber, der ikke kendetegner de enkelte harpikser, som folien består af. Man kan opfylde disse behov ved på disse folier at udfælde en passende kombination af lag af andre harpikser med de ønskede egenskaber, hvorved der fremkommer flerlagsfolier, der kombinerer de forskellige egenskaber, de tilførte harpikslag har med de egenskaber, der hidrører fra de oprindelige lag. Megen forskning er for tiden rettet mod udvikling af laminerede folier, der har disse kombinerede egenskaber.

De folieegenskaber, der må forventes at opfylde markedets behov, er meget forskelligartede og i voksende grad præciseret. Derimod har de egenskaber, der kollektivt kan afledes fra flerlagsfolierne med lag af harpikskomponenter deres egne grænser. Hertil kommer, at udvælgelsen af harpikser til dannelsen af flerlagsfolier har forskellige begrænsninger. Den uopfyldte afstand mellem markedets behovene og egenskaberne af de eksisterende folier bliver stadig større. Under de foreliggende omstændigheder findes der et stort behov for tilvejebringelse af flerlagsfolier, der er i stand til at opfylde markedets nøjagtige

behov.

For så vidt angår folier, der anvendes til lukkede pakninger af fedtholdige næringsmidler, såsom f.eks. råt kød, behandlet kød og ost, er krympeegenskaberne ved lav temperatur (krympning og krympespænding) og gode gasbarriereegenskaber særlig vigtige. Dette skyldes, at sådanne fedtholdige næringsmidler i mange tilfælde har uregelmæssig form, såsom fremstående hjørner og ben, og emballeringsmaterialer eller folier der skal slutte tæt om varer, skal udvise en høj grad af krympning i forbindelse med høj krympespænding. Hvis krympningen først finder sted ved høje temperaturer, bliver farven og kvaliteten af de næringsmidler, der emballeres, forringet, eller folierne bliver rynkede og får et nedhængende udseende hidrørende fra ujævn krympning, der er et resultat af ujævn temperaturfordeling. Disse defekter kan være synlige på overfladen af emballerede produkter. Det kræves derfor af de ved lav temperatur krympbare folier at de forbliver stabile ved deres normale opbevaringstemperaturer, at de samtidigt er i besiddelse af gode krympeegenskaber i et lavtemperaturområde, men i øvrigt er uafhængige af særlige temperaturbetingelser. Gode gasbarriereegenskaber af folierne er også nødvendige for at sikre forlænget konservering af omhyllede handelsvarer. Krympeomhyllingen af fedtholdige næringsmidler forudsætter således denne særlige egenskab.

Hvis en folie, der har de to sæt af egenskaber, der er beskrevet i det foregående, mangler transparens og højglans eller taber transparens (uklarhedsdannelse) efter varmekrympning, bliver udseendet af de emballerede produkter forringet (produktværdi). I tilfælde af en folie, hvis forseglingsstyrke, hvis resistens mod lagaflamning, lufttæthed i sammenhæftet tilstand eller den til håndtering ved lave temperaturer nødvendige sejhed er defekt, er folien uegnet som et omhyllingsmateriale til

konservering af næringsmidler i længere tid. På markedet udgør den kollektive opfyldelse af alle disse egenskaber derfor et væsentligt kvalitetskrav. For producenter af laminerede folier, er konstruktion af foliematerialer, der tilfredsstiller alle disse egenskaber, yderst vanskelig i teknisk henseende. Fabrikanterne kan således være nødsaget til at give afkald på nogle af disse væsentlige egenskaber ved fremstillingen af deres folier.

Folier af typen vinylidenchlorid-harpiks, har vundet udbredt anvendelse på grund af deres overlegne gasbarriereegenskab. De er ikke fejlfri, idet de har mangler hvad angår krympning ved lav temperatur, sejhed ved lav temperatur, varmemeforseglingssegenskaber osv. Man kan forsøge at afbøde denne ulempe ved at laminere lag af andre harpikser på sådanne folier og ved at supplere deres oprindelige gasbarriereegenskab med egenskaberne af sådanne andre harpikser. For at tildele folierne gode krympnings-egenskaber ved lav temperatur (trækkeegenskab ved lav temperatur), er anvendelse af coekstrudering og fortsat trækning et uundgåeligt krav. Anvendelsen af denne proces medfører det særlige problem, at harpikserne af de netop tilførte lag skal udvise tilpasningsevne til coekstrudering med oprindeligt anvendte harpikser af vinylidenchloridtypen og til trækning ved lav temperatur. Især mangler harpikser af vinylidenchloridtypen termisk stabilitet og tillader smelteekstrudering i et snævert lavtemperaturområde. Der er yderligere det problem, at adhæsionen med lag af nedre harpikser er ringe, hvorved trækkeevne på grund af fremskridende krystallisation er stærkt forringet, samt problemet med stor varmeudveksling under trækningen, osv. Udvalgelsen af andre harpikser, der tildels den laminerede folie af harpikser af vinylidenchloridtypen ønskede krympeegenskaber ved lav temperatur, bliver således yderst vanskelig på grund af mange begrænsninger, som skal overvindes. Dette forklarer, hvorfor fabrikanter må opgive nogle af de væsentlige

egenskaber ved fremstillingen af deres folier.

Fra GB 2 007 685A kendes en koldttrukket flerlagsfolie med en trækstyrke på ikke under 49 MPa og en uklarhed på højst 4,0%, hvilken folie består af en homogen blanding af en eller flere af kombinationerne af komponenter (A), (B) og (C), nemlig (A+B), (B+C) og (A+B+C), hvori

(A) er valgt blandt LD polyethylen og copolymere af ethylen med monomere vinyl vinylestere, umættede alifatiske monocarboxylsyrer og alkylestere af nævnte monocarboxylsyrer, der alle er copolymeriserbare med ethylen,

(B) er en elastomer med en densitet på højst 0,91 g/cm² og fremstillet af en ethylen- α -olefin copolymer, og

(C) er mindst en af medlemmerne af en gruppe bestående af krystallinsk polypropylen, HD polyethylen og krystallinsk polybuten-1.

Denne kendte folie kan have form af et laminat med indhold af andre harpikser. Laminatet kan fremstilles ved co-ekstrudering af blandingen som ovenfor defineret med andre harpikser, f.eks. valgt blandt polyvinylidenchlorid, copolymere af polyvinylidenchlorid med andre monomere, polyamider, polyestere og andre polyolefiner.

Ved denne kendte teknik kan dog ikke fås flerlagsfolier, der udviser gasbarriere-egenskaber uden siksak-uklarhed. I modsætning hertil har den laminerede varmemeforseglelige krympefolie ifølge opfindelsen god gasbarriereegenskaber.

Opfindelsen er baseret på et omfattende studium gennem lang tid med henblik på at overvinde de vanskeligheder, der hidtil er forekommet i forbindelse med laminerede folier.

Det er opfindelsens formål at angive en lamineret folie, der udviser gode krympeegenskaber ved lav temperatur, herunder en permeabilitet på ikke over 200 ($\text{cm}^3/25 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$), målt ved 23 °C (beregnet for barrierelagets tykkelse), en termisk krympning på ikke under henholdsvis 18 og 25 % ved 70 °C x 4 sekunder og 80 °C x 4 sekunder og en maksimal krympespænding på mindst 100 g/mm^2 i temperaturintervallet mellem 60 og 80 °C, at tilvejebringe en hidtil ukendt eliminering af det specifikke, skadelige fænomen, der kaldes siksak-uklarhed, at tilvejebringe en lamineret folie af en harpiks af vinylidenchloridtypen, der udviser en Dart-slagstyrke (en egenskab, der repræsenterer en sejhed ved lav temperatur, målt ved 5 °C for en folietykkelse af 60 μm) på ikke under 150 kg/cm, en værdi, der næppe er opnåelig ved nogen hidtil kendt folie af denne art, at tilvejebringe en lamineret folie, der udviser forseglingsstyrkeegenskaber (forseglingsresistens over for olie, forseglingsresistens over for varme og forseglingsresistens ved fald af pose), resistens mod lag-aflaminering, transparens efter krympning, lufttæthed i den sammenhæftede tilstand, højglans og andre egenskaber på niveauer, der er fuldt tilfredsstillende til praktisk anvendelse, og at tilvejebringe en udformning, der muliggør økonomisk og stabil produktion af laminerede folier, der opfylder de ovenfor angivne kriterier.

Det har vist sig, at opfindelsen opfylder det ovenfor angivne formål.

Den laminerede folie ifølge opfindelsen er således ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Forskellige udførelsesformer er genstand for underkravene.

Opfindelsen illustreres i det efterfølgende ved hjælp af tegningen, hvor

fig. 1 er et ternært diagram, der viser den procentiske sammensætning af harpiks D, der er anvendelig til kombination med harpiksen af vinylidenchlorid-typen ved dannelsen af mangelagsfolien ifølge opfindelsen,

5

fig. 2 og 3 er fotografier, der viser de forstørrede tværsnit af laminerede folie, hvorved fig. 2 repræsenterer et normalt produkt (forsøgsprøvestykke nr. 46, der beskrives i et arbejdsseksempel i henhold til opfindelsen), og hvorved fig. 3 repræsenterer et siksak-deformeret produkt (forsøgsprøvestykke nr. 49, der beskrives i et sammenligningsforsøg),

10

fig. 4 er et ternært diagram, der viser den procentiske sammensætning af den specifikke harpikskomponent, Dx, der er udvalgt fra harpiks D,

15

fig. 5 og 6 er grafiske afbildninger, der sammenligner den laminerede folie ifølge opfindelsen og en kommercielt tilgængelig folie, hvad angår krympeegenskaber ved lav temperatur, idet fig. 5 repræsenterer de pågældende data om termisk krympning, og fig. 6 repræsenterer de pågældende data om krympespænding.

20

Fig. 1 er en diagrammatisk afbildning af de i tabel 1 viste bedømmelsesresultater, dvs. resultaterne af den omfattende bedømmelse af de fundamentale egenskaber, såsom tilpasningsevne til coekstrudering, krympning ved temperatur, forseglingsstyrkeegenskaber og Dart-slagstyrke, hvilke er nødvendige for færdiggørelsen af folier ifølge opfindelsen. I dette diagram er de procentiske sammensætninger af de komponentharpikser, der har vist sig at være helt tilfredsstillende, angivet ved markeringen $\odot$, de, der har vist sig at være ret tilfredsstillende, angivet ved markeringen $\bigcirc$, de, der har vist sig at være utilfredsstillende, angivet ved markering Δ , og de, der har vist sig at være i høj grad utilfredsstillende, ved

25

30

35

markeringen X.

I henhold til de på fig. 1 viste data ses det, at harpiks D for at være anvendelig til kombination med harpiksfolien af vinylidenchloridtypen ved dannelsen af folien ifølge opfindelsen skal være en blanding af de tre harpikser A, B og C. Hvis harpiks D mangler en vilkårlig af de tre harpikser A, B eller C, ses det yderligere, at den udviser utilfredsstillende egenskaber.

10 Når de procentiske sammensætninger af komponenterne af harpiks D, der er anvendelig til kombination med harpiksen af vinylidenchloridtypen, afbildes i et ternært diagram, ses det af diagrammet, at de, der er bedømt som
15 tilfredsstillende, falder inden for det femkantede areal, der dannes ved at forbinde de fem punkter:

- (a) (90, 5, 5)
- (b) (45, 5, 50)
- 20 (d) (20, 30, 50)
- (e) (20, 50, 30)
- (f) (45, 50, 5)

med rette linier.

25 Med andre ord er harpiks D en blanding af harpiks A repræsenteret ved en copolymer af ethylen og en monomer, der er udvalgt fra den gruppe, der består af vinylestere, umættede, alifatiske carboxylsyrer og alkylestere af
30 umættede, alifatiske carboxylsyrer, eller en metaltværbundet copolymer af ethylen og den angivne udvalgte monomer (ethyleniske ionomer) eller en blanding af sådanne copolymere. Harpiks B er repræsenteret ved en ethylen- α -olefinisk copolymer, og harpiks C er repræsenteret ved en
35 krystallinsk polypropylen eller krystallinsk polybuten-1- eller en blanding af de to polymere, kombineret i sådanne mængder, at andelen af harpiks A falder inden for inter-

vallet mellem 90 og 20 vægt-%, at andelen af harpiks B falder inden for intervallet mellem 50 og 5 vægt-%, og at andelen af harpiks C falder inden for intervallet fra 50 til 5 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af de tre harpikser.

Sammenlignet med den kendte, blandede harpiks, der er beskrevet i japansk, offentliggjort patentansøgning nr. 55071/1979, har denne harpiks, harpiks D, meget snævre grænser, hvad angår andelene af dens komponentharpikser. Når harpiks D anvendes i kombination med harpiksen af vinylidenchloridtypen (VDC) i en mangelagskonstruktion karakteriseret som D/(VDC)/D, har det vist sig, at dens tilpasningsevne til coekstrudering og trækning ved lav temperatur er tilfredsstillende. Som følge deraf udviser den fremstillede laminerede folie gode krympeegenskaber ved lav temperatur.

Komponentharpikserne, nemlig harpikser A, B og C, der er specificeret i det foregående, viser sig at være mere effektive ved produktionen af folien ifølge opfindelsen, når de tilfredsstiller de yderligere krav, at harpiks A er en copolymer, der har et ethylenindhold inden for intervallet mellem 88 og 90 mol-% og har et smelteindeks mellem 0,2 og 10 g/10 minutter, at harpiks B er en blød elastomer, der har en massefylde på ikke over 0,91 g/cm³ og et Vicat-blødgøringspunkt på ikke over 70 °C eller fortrinsvis en termoplastisk elastomer, der består af 40 til 93 mol-% ethylen og 60 til 70 mol-% af en elastomer copolymer, der har et Vicat-blødgøringspunkt på ikke under 100 °C.

Det har vist sig, at en folie med en lagkonstruktion som repræsenteret ved D/(VDC)/D møder et vanskeligt problem.

Fig. 2 og 3 er fotografier, der viser forstørre tværsnit af laminerede folier, idet fig. 2 repræsenterer en normal

folie og fig. 3 folier, der er udsat for såkaldt siksak-deformation. Forskellen mellem de to folier består deri, at VDC-laget i folien illustreret i fig. 2 er fladt, mens folien vist på fig. 3 er deformeret i siksak-form.

5

Fænomenet siksak-deformation af et komponentlag afviger fra fænomenet omfattende sædvanlig uklarhedsdannelse, hvilket forekommer i form af pludselig ændring af farve i en folie, der udsættes for den varme ved krympning af folien. Ved dette fænomen forekommer uklarhedsdannelsen gennem hele folien på grund af den abnorme deformation af VDC-laget, som det ses på fig. 3. Her er betegnelsen "siksak-uklarhedsdannelse" anvendt til at skelne mellem dette særlige fænomen og det fænomen, der omfatter sædvanlig uklarhedsdannelse i harpiks.

15

Forekomsten af denne siksak-uklarhedsdannelse afhænger f.eks. af den mængde varme, som folien påvirkes med. Når en given folie krymper ret gradvist, udviser den ingen siksak-uklarhedsdannelse. Når den samme folie krymper pludseligt, undergår den siksak-uklarhedsdannelse. Dette er et særligt fænomen, som man hidtil intet har hørt om.

20

Den sande grund til siksak-uklarhedsdannelsen er ikke fuldstændigt opklaret. Forskellen, hvad angår termisk krympning (krympespænding), stivhed og adhæisionskraft, som muligvis forekommer mellem D-laget og VDC-laget, antages at være årsag til fænomenet.

25

I folier ifølge opfindelsen overvindes dette særlige fænomen ved at opfylde følgende to betingelser:

30

o Harpiks D bør udsættes for en mere nøjagtig begrænsning (den harpiks, der opfylder dette krav, vil for at kunne skelne mellem harpikserne blive benævnt Dx).

35

- o Harpiks VDC bør udsættes for en mere nøjagtig specifikation af egenskaberne (harpiks E tilfredsstiller dette krav).

5 Fig. 4 viser diagrammatisk den procentiske sammensætning af den specifikke komponentharpiks Dx, der er udvalgt fra harpiks D.

10 Fig. 4 viser de data, der er opnået ved at afbilde resultaterne af vurderingen af siksak-uklarhedsdannelsen, der er vist i tabel 2, under henvisning til den procentiske sammensætning af komponenterne i harpiks D.

15

20

25

30

35

Tabel 2

5	Forsøgs- prøve- stykke nr.	Harpiks D			Blandingsforhold vægtprocent			Siksak-uklarhed	
		A	B	C	A	B	C	Forsøg I	Forsøg II
10	3	A ₁	B ₁	C ₁	90	5	5	⊙	△
	33	"	"	"	80	10	10	⊙	△
	5	"	"	"	70	15	15	○	△
	34	"	"	"	65	5	30	○	△
	35	"	"	"	65	30	5	○	△
15	36	"	"	"	60	5	35	△	X
	37	"	"	"	60	15	25	○	△
	38	"	"	"	60	25	15	○	△
	39	"	"	"	60	35	5	△	X
	40	"	"	"	50	20	30	○	△
20	41	"	"	"	50	30	20	○	△
	42	"	"	"	45	20	35	△	X
	43	"	"	"	45	35	20	△	X
	19	A ₂	B ₁	C ₁	70	15	15	○	△
	44	"	"	"	60	20	20	○	△
25	27	A ₁	B ₂	C ₁	70	15	15	○	△
	30	A ₁	B ₁	C ₂	70	15	15	○	△

30

35

I henhold til de i fig. 4 og tabel 2 figurerende data ses det, at harpiks Dx på effektiv måde kan forhindre forekomsten af siksak-uklarhedsdannelse, når den produceres på den måde, at man som harpiks A udvælger en copolymer, der består af ethylen og en vinylester eller en alkylester af en umættet, alifatisk carboxylsyre, og hvis ethylenindhold ligger mellem 88 og 98 mol-%, og hvis smelteindeks ligger inden for intervallet mellem 0,2 og 10 g/10 minutter, at man som harpiks B udvælger en termoplastisk elastomer bestående af 40 til 93 mol-% ethylen og 60 til 7 mol-% af en copolymer, der er dannet hovedsageligt af propylen og buten-1, og som har en massefylde på ikke over $0,91 \text{ g/cm}^3$, et Vicat-blødgøringspunkt på ikke over 70°C og et smelteindeks inden for intervallet mellem 0,1 og 10 g/10 minutter, og at man som harpiks C udvælger en stiv polymer omfattende krystallinsk polypropylen, krystallinsk polybuten-1 eller en blanding af de to polymere og med et Vicat-blødgøringspunkt på ikke under 100°C , og at man blander de udvalgte harpikser A, B og C i sådanne mængder, at de procentiske sammensætninger af de som komponenter foreliggende harpikser falder inden for det pentagonale areal, der er dannet indeni det ternære diagram ved at forbinde de fem sæt af koordinater,

(a) (90, 5, 5)
(g) (65, 5, 30)
(h) (50, 20, 30)
(i) (50, 30, 20) og
(j) (65, 30, 5)

med rette linier.

Det kræves med andre ord, at harpiks Dx skal have et indhold af komponent A, der er ansvarlig for en andel mellem 90 og 50 %, et indhold af komponent B, der er ansvarlig for en andel mellem 30 og 5 %, og et indhold af

komponent C, der er ansvarlig for en andel mellem 30 og 5 %, baseret på den totale mængde af de tre komponenter, der sættes lig 100 %.

- 5 Ved kombinationen mellem Dx harpiks i henhold til den foregående beskrivelse og harpiks VDC kan fænomenet siksak-uklarhedsdannelse forhindres, og i det mindste når krympningen af folien skrider frem med en relativt ringe hastighed.

10

Tabel 3 indeholder resultaterne, der viser blandinger med ønskværdige procentdele af komponenterne af harpiks E udvalgt fra harpiks VDC til kombination med harpiks DX. De i tabel 3 angivne data er blevet opnået under anvendelse af det kriterium, at siksak-uklarhedsdannelsen forhindres, når den gennemføres, uanset om krympningen af folien forekommer gradvist eller pludseligt. Da de essentielle egenskaber af harpiks VDC, såsom gasbarriereegenskaben, krympningsegenskaberne og coekstruderbarheden, påvirkes ved at variere sammensætningen, er de også

15

20

25

30

35

Tabel 3

Forsøgs- prøve- stykke nr.	Harpiks E		Krympeegenskaber ved lav temperatur				Siksak- uklarhed		Total karakter		
	Symbol	DSC top- temperatur (°C)	Opløsn. visk. (c.p.)	Skrump- ning	Skrump- spænding	Dart slæg- styrke	Gasbar- riere- egenskab	Forsøg			
								I		II	
5	VDC-1	158	0,92	⊙	⊙	⊙	⊙	○	Δ	Δ	Δ
45	E ₁	155	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙
46	E ₂	146	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
47	E ₃	140	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	⊙
48	VDC-2	137	"	⊙	⊙	⊙	Δ	○	Δ	Δ	Δ
49	VDC-3	146	1,08	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	x	○	x
50	E ₄	"	1,05	⊙	⊙	⊙	⊙	○	○	○	○
46	E ₂	"	0,92	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
51	E ₅	"	0,85	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
52	VDC-4	"	0,82	-	-	-	-	-	-	-	x

Forsøgsstykke nr. 49 dannede film med vanskelighed, medmindre man tilsatte et blødgøringsmiddel i en mængde af 4% eller derover.

Forsøgsstykke nr. 52 bibeholdt lagkonstruktionen med vanskelighed.

Det fremgår af tabel 3, at harpiks E udviser fordele til anvendelse i folien ifølge opfindelsen, når den har en krystallinsk smeltetopværdi ved en temperatur inden for intervallet mellem 140 og 155 °C, målt ved DSC-metoden, og opløselighedsviskositet inden for intervallet mellem 1,05 og 0,85 cP.

Harpiks E er en copolymer, der har vinylidenchlorid som hovedkomponent, og hvilken som en supplerende komponent indeholder en monomer, såsom vinylchlorid eller vinylacetat, der er copolymeriserbar med vinylidenchlorid. Blandingsforholdet mellem de to komponenter kan bestemmes ved at udsætte E-lagsfolien for analyse. Hyppigst er den en copolymer af vinylidenchlorid og vinylchlorid.

Når den ethylen-vinylacetat-copolymere (EVA) indgår i harpiks E, er den lagadhærerende egenskab mellem E-laget og andre lag forbedret og ønskelig. For i dette tilfælde at opnå effekten ved tilsætning af EVA er det ønsket at anvende EVA i en mængde mellem 1 og 8 vægtdele, fortrinsvis i en mængde mellem 2 og 5 vægtdele, baseret på 100 vægtdele af den vinylidenchlorid-copolymere.

Tabel 4 indeholder resultaterne af en evaluering, der er gennemført for at påvise komponentlagene og deres tykkelsesegenskaber, der kræves til dannelsen af den mangelagsfolie, der skal beskyttes ved den foreliggende opfindelse.

30

35

Tabel 4

Forsøgs- prøve- stykke nr.	Lagkonstruktion	Lagtykkelse (μ)	Tykkelses- forhold af E-lag (%)	Krympeegenskaber ved lav temperatur		Sikksak- uklarhed		Gasbar- riere- egenskab	Dart- slag- styrke
				Skrump- ning	Skrumpe- spænding	Forsøg I	Forsøg II		
53	D ₃ /E ₂ /D ₃	25/10/25	16,7	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙	⊙
54	D ₃ /E ₂ /Dx ₁	25/10/25	"	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙	⊙
55	D ₃ /E ₂ /Dx ₁ /D ₃	25/10/7/18	"	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙	⊙
46	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	25/10/25	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
56	D ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	18/7/19/25	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
57	D ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /D ₃	18/7/10/7/18	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
58	D ₄ /D ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /D ₃	10/10/5/10/7/18	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
59	D ₄ /D ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /D ₃ /D ₄	10/10/5/10/5/10/10	"	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	*
60	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	17/3/20	7,5	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
61	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	27/5/28	8,3	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙
62	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	25/10/25	16,7	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
63	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	27/18/27	25,0	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
64	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	23/25/24	34,7	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
65	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	22/28/22	38,9	Δ	Δ	⊙	⊙	⊙	⊙
66	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	8/10/8	38,5	Δ	Δ	⊙	⊙	⊙	Δ
67	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	14/18/15	38,3	Δ	Δ	⊙	⊙	⊙	Δ
68	D ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /D ₃	9/5/18/5/10	38,3	Δ	Δ	⊙	⊙	⊙	Δ

* Evaluering udført fra D₃-siden.

I henhold til de i tabel 4 angivne data er de lagkonstruktioner, der er nødvendige til opfyldelse af opfindelsens formål, i det mindste D/E/D, D/E/Dx, D/E/Dx/D, f.eks. Mere effektive lagkonstruktioner er Dx/E/Dx, D/Dx/E/Dx/, D/Dx/E/Dx/D og D/D/Dx/E/Dx/D, hvor alle de anvendte E-lag på begge overflader støder op til Dx lag i stedet for D-lag.

Når to D lag er inkorporeret i en sammenføjet tilstand, som f.eks. i lagkonstruktionen D/D/Dx/E/Dx/D, er det nødvendigt, at det D lag, der danner det yderste overfladelag, skal have en harpikssammensætning, der er i stand til at frembringe sådanne egenskaber som olieresistens, varmeresistens og sejhed, hvilket er egenskaber, som man naturligvis måtte forvente af ethvert overfladelag, mens det andet D-lag kan være dannet af en harpiksblanding, der tilvejebringer andre egenskaber. Anvendelsen af to eller tre D lag tjener således specielt fordelagtige formål.

Skønt de mange forskellige D lag er forskellige fra hinanden, hvad angår harpikssammensætning (af komponentlagene) på 30 til 100 μ , der er et praktisk tykkelsesinterval for enhver varmekrympbar lamineret folie, kræves det, at D laget skal have en tykkelse på ikke under 5 μ for at tilvejebringe en tilfredsstillende gasbarriereegenskab. Når tykkelsen deraf er større end 25 μ , er den laminerede folie imidlertid af en meget høj kvalitet. Det er derfor klart, at tykkelsen af E laget bør ligge i intervallet mellem 5 og 25 μ , således at andelen af tykkelsen af E laget falder inden for intervallet mellem 5 og 25 %, baseret på den totale tykkelse af alle de anvendte lag. Når andelen deraf overskrider 35 %, fremkommer der den ulempe, at folien mister evnen til at frembyde tilfredsstillende krympeegenskaber.

En yderligere forbedring af den omhandlede folie, især til opfyldelse af det fjerde og femte formål af opfindelsen opnås ved en i det efterfølgende beskrevet udførelsesform.

5

Ifølge denne særlige udførelsesform har det vist sig hensigtsmæssigt at tilføre et overfladelag på i det mindste den ene eller begge ydre overflader af den laminerede folie.

10

Harpiks D udviser fremragende adhæsionsevne til olefiniske harpikser og kan derfor overtrækkes med en polymer eller en blandet polymer udvalgt fra komponenterne af harpiks A og harpiks C.

15

Tabel 5 viser data, der viser betydningen af den rolle, som spilles af overfladelaget og af tykkelsessammensætningen af de komponenter, der anvendes i overfladelaget, svarende til denne udførelsesform af opfindelsen.

20

25

30

35

Tabel 5

Forsøgs- prøve- stykke nr.	Lagkonstruktion (forseglingsside) ←	tykkelse (μ)	A,C lag- tykkel- sesfor- hold (%)	Forseglingsstyrke- egenskaber					Høj- glans hed	Uklar- hed	*
				Krympe- ning	Krymp- spænding	Resi- stens mod varme	Resi- stens mod olie	Forseg- lings- styrke ved fold af pose			
70	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	16/8/16	-	⊙	⊙	○	Δ	○	○	○	○
71	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	1/15/8/16	2,5	⊙	⊙	○	Δ	○	○	○	○
72	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	2/14/8/16	5	⊙	⊙	○	○	○	○	⊙	○
69	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	15/10/10/25	25	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
73	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	25/7.5/10/20	40	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
74	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	27/6/10/20	42,9	Δ	Δ	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
75	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /A ₄	10/15/10/15/10	33,3	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
76	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /A ₇	10/15/10/15/10	33,3	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
77	C ₁ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /C ₁	5/20/10/20/5	16,7	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
78	A ₄ /D ₁ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /D ₁ /A ₄	10/15/5/10/5/10/5/25	25	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
79	A ₇ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /A ₇	5/20/10/15/10	33,3	⊙	⊙	○	Δ	○	⊙	⊙	⊙

' Evaluering gjort fra forseglingssiden

Det ses af de på tabel 5 angivne data, at den fremstil-
lede folie er yderligere forbedret i forhold til folien
uden overfladelag af en ethylenisk, isomer harpiks, og
folien udviser fortsat transparens og højglans og forseglingsresistens over for f.eks. varme og olie.

Overfladelaget bør have en tykkelse på mindst 2 μ . Når tykkelsen overskrider 25 μ , fremkommer der imidlertid den ulempe, at folien forringes, hvad angår krympningsegenskaber ved lav temperatur. Det ses yderligere, at overfladelaget fungerer mest effektivt i folien, når forholdet mellem tykkelsen deraf og den totale tykkelse af alle lagene af folien, 30 til 100 μ , ligger mellem 4 og 40 %.

Tabel 6 indeholder resultaterne af den totale bedømmelse foretaget på typiske laminerede folier svarende til den første og anden udførelsesform af opfindelsen, hvad angår alle de folieegenskaber, som har betydning ved udøvelse af opfindelsen. Af sammenligningsgrunde er til evalueringen anvendt typiske folie, der ikke svarer til lagkonstruktionerne ifølge opfindelsen, samt typiske kommercielt tilgængelige folier, i forbindelse med hvilke det var tilstræbt, at de skulle opfylde det samme formål.

De i tabel 6 omhandlede data tjener til at vise, at de egenskaber, der er evalueret i tabel 1 til 5, simpelt hen er dem, der repræsenterer de egenskaber, som folien ifølge opfindelsen er i stand til at opfylde.

Tabel 6

Forsøgs- prøve- styrke nr.	Lagkonstruktion → (forseglingsside)	Tykkelse (μ)	Krympeegenskaber		Gas- bar- riere- egen- skab	Siksak- uklarhed	Forselingsstyrke- egenskaber			Sammen- klips- nings- egen- skab	* Høj glans
			Krymp- ning	Krymp- temperatur			Resi- stens mod varme	Resi- stens mod olie	Forsel- lings- styrke ved fald af pose		
80	D ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /D ₃	15/5/10/5/25	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
81	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /A ₄	6/10/10/19/15	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
82	Dx ₁ /D ₃ /E ₂ /D ₃ /Dx ₁	15/5/10/5/25	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	⊙	Δ	⊙	⊙ 21
83	C ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /C ₃	10/10/10/10/20	Δ	Δ	⊙	⊙	⊙	⊙	Δ	Δ	⊙
84	EVA/VDC/EVA krydsforbundet	15/10/35	Δ	Δ	⊙	Δ	x	Δ	x	x	⊙
85	EVA/EVA/VDC/EVA/IR	13/3/9/3/32	Δ	⊙	⊙	x	x	Δ	⊙	⊙	⊙
86	EVA/EVA/VDC/EVA/EVA	15/5/10/5/45	x	x	⊙	x	x	Δ	x	Δ	⊙

EVA: Ethylen-vinylacetat-copolymer

VDC: Harpiks af vinylidenchlorid-typen

IR : Ionomer harpiks

* : Evaluering foretaget fra forseglingssiden

Det fremgår af de i tabel 6 angivne data, at folien ifølge opfindelsen er overlegen i forhold til den kommercielt tilgængelige folier, f.eks. vand angår krympeegenskaber ved lav temperatur, og at den udviser gode værdier for
5 mange egenskaber.

I fig. 5 og 6 sammenlignes folierne svarende til opfindelsen med kommercielt tilgængelig folier, hvad angår krympeegenskaberne ved lav temperatur, idet fig. 5 indeholder data, hvad angår krympning, og fig. 6 udviser data, hvad angår krympespænding.
10

En gennemgang af de på fig. 5 og 6 viste data viser, at mangelagsfolierne ifølge opfindelsen er karakteriseret ved, at de er bedre end kommercielt tilgængelig folier, hvad angår krympning ved lave temperaturer.
15

Tabel 7 sammenligner folien ifølge opfindelsen med kommercielt tilgængelig folier, hvad angår Dart-slagstyrke.
20

TABEL 7

Forsøgs- prøvestyk- ke nr.	Klassifikation af folier	Tyk- kelse Dart slagstyrke	
		(μ)	(kg.cm ved 5°C)
25	46	Folier ifølge opfindelsen 60	223
	80	Folier ifølge opfindelsen 60	196
	84	Kommercielt rekvirerbar	
30	folie A	60	127
	85	Kommercielt rekvirerbar	
	folie B	60	138

Det ses af tabel 7, at laminerede folier ifølge opfindelsen udviser højere Dart-slagstyrke end de kommercielt rekvirerbare folier. Denne bemærkelsesværdige Dart-slag-
35

styrke er aldrig opnået i forbindelse med nogen konventionel mangelagsfolier, der gør brug af en harpiks af vinylidenchloridtypen, og den er et af de karakteristiske træk ved folien ifølge opfindelsen.

5

Tabel 8 sammenligner folien ifølge opfindelsen med kommercielt tilgængelig folier, hvad angår tilpasningsevne til praktisk anvendelse.

10

15

20

25

30

35

Tabel 8

Forsøgs- prøvestykke Bedømmelses- fanømen	Film iflg. opfindelsen (nr. 80)	Film iflg. opfindelsen (nr. 81)	Kommercielt tilgænge- lig film A	Kommercielt tilgænge- lig film B	Bemærkning
(1)	Godt	Godt	Dårligt	Ret ringe	80°C x 4 sek.
(1)	Godt	Godt	Ring	Ring	90°C x 4 sek.
Udseende					
(2)	Godt	Godt	Ring (ret stor uklar- hedsdannelse)	Ring (uklarhedsdan- nelse)	90°C x 4 sek.
(3)	Uvæsentligt	Uvæsentligt	Ring	Ring	80°C x 4 sek.
Lufttæthed af forsegling	Ingen i 2 uger Ingen i 2 uger	Ingen i 2 uger Ingen i 2 uger	3 poser i 2 dage 1 pose i 1 uge	1 pose i 2 dage Ingen i 2 uger	80°C x 4 sek. 90°C x 4 sek.
Forseglings- styrke ved fald af pose	Der fremkommer hverken små huller eller brud (ved 10 fald)	Der fremkommer hverken små huller eller brud (ved 10 fald)	Der fremkommer små huller (ved 3 fald)	Der fremkommer brud (ved 5 fald)	90°C x 4 sek.

På basis af de i tabel 8 angivne data ses det, at folien ifølge opfindelsen er egnet som emballage, der krymper tilfredsstillende ved lave temperaturer og kommer i intim kontakt med deres indhold og udviser et godt udseende, sjældent er udsat for brud, når de håndteres og transporteres ved lave temperaturer og meddeler deres indhold en god konserveringsevne. Den er således de konventionelle, kommercielt tilgængelige folier langt overlegne ved praktisk anvendelse. Denne kendsgerning viser, at folien ifølge opfindelsen er velegnet til praktisk brug og opfylder markedets behov.

Tabel 9 indeholder resultaterne af bedømmelsen af folien, hvad angår gasbarriereegenskaberne.

I henhold til tabel 9 udviser de folier, der svarer til opfindelsen, gode gasbarriereegenskaber på det tidspunkt, hvor man fremstiller folien, og gasbarriereegenskaben forringes meget lidt ved ældning (højst 10 %). Denne egenskab sikrer lang præserving af indholdet af disse folier. Den kendsgerning, at blødgøringsmidlet foreligger i meget ringe mængde i folien, og at dette blødgøringsmiddel har meget ringe tendens til at bløde fra folierne, udgør endnu en fordel ved folien ved anvendelse til næringsmidler.

De forsøg, der har været gennemført af opfinderne, har vist, at de i det foregående angivne lagkonstruktioner og tykkelsessammensætninger, ligger inden for opfindelsens omfang, især giver sig udtryk i de følgende egenskaber. De numeriske værdier, der er angivet i parentes, repræsenterer fremragende resultater opnået ved den faktiske markedsevaluering.

- o Varmekrympning ved 70 °C: 18 til 30 % (23 til 30 %)
- o Varmekrympning ved 80 °C: 25 til 45 % (30 til 45 %)
- o Maksimal krympespænding ved temperaturer på 60 til

- 80°C: 100 til 200 g/mm² (125 til 200 g/mm²)
- o Dart-slagstyrke ved 5 °C og 60 µ: 150 til 250 kg.cm (180 til 250 kg.cm)
 - o Gasbarriereegenskab: 20 til 4 cm³/25µ/m².24 hr.atm. 23 °C (12-4 cm³/25µ/m².24 hr.atm. 23 °C) (beregnet or barrierelagstykkelse)
 - o Uklarhed [ASTM D1003-61 (1970)]: 15 til 3 % (10 til 3%)
 - o Glans ASTM D 527-67 : 55 til 80 (65 til 80)
- 10 Den laminerede folier ifølge opfindelsen fremstilles ved at ekstrudere et rørformet emne af flere koncentriske lag under anvendelse af f.eks. 2 til 5 ekstrudere. Tykkelsen af hvert komponentlag i folien kan indstilles og tilpasses ved at regulere den mængde af den relevante harpiks, der ekstruderes under co-ekstruderingen.

- Så snart som det rørformede eller -slangeformede emne udtræder fra ekstruderen, afkøles det, således at overfladetemperaturen af emnet falder til 20 °C. Derpå føres emnet i retning af trækkeenheden, og under passagen til trækkeenheden opvarmes det således, at overfladetemperaturen stiger til en tilstrækkelig lav temperatur mellem 40 og 65 °C. Det opvarmede emne udsættes for biaksial opblæsningstrækning ved en forlængelse af 200 til 450 % i hver retning, så der opstår en slangeformet, blæst folie.
- 20 Den rørformede folie foldes fladt og opsoles derpå i sin rørform på en spole. En anden mulighed er at åben den rørformede folie ved skæring langs en af dens foldede kanter og derpå at opspole den på en spole i den derved fremkomne strimmelform.

- Denne fremstillingsmetode er betinget af en bratkøling af emnet og af temperaturreguleringen før og efter trækningen. Det antages, at folien ifølge opfindelsen på grund af disse egenskaber ved fremstillingsmetoden i forbindelse med egenskaberne af harpikskombinationen opnår sådanne særlige varmekrympeegenskaber ved lav temperatur,

som hidtil ikke har kunnet opnås med de konventionelle folier i forbindelse med andre fremragende egenskaber.

Denne særlige trækkemetode, hvorved folien ifølge opfindelsen kan fremstilles, kræver stor omhu hvad angår folietrækning og temperaturregulering.

Harpiks A, der er en af komponenterne af harpikserne i D-laget, er en polymer med en hårdhed, der ligger mellem stivhed og fleksibilitet og en ret lav grad af krystallinitet. Det er således en copolymer af ethylen og en monomer, der er udvalgt fra den gruppe, der består af vinylestere, umættede alifatiske monocarboxylsyrer og alkylesterderivater af umættede, alifatiske monocarboxylsyrer eller en metaltværbundet copolymer af ethylen og den udvalgte monomer eller en blanding af sådanne copolymere. Konkrete eksempler på en sådan copolymer er ethylen-vinylacetat-copolymer (EVA), ethylen-ethyl-acrylat-copolymer (EEA), ethylen-methylmethacrylat-copolymer (EMMA), ethylen-acrylsyre-copolymer (EAA), ethylen-methacrylsyre-copolymer (EMA) og copolymere (ionomer harpiks) fremkommet ved i det mindste partiel ionomerisation af polymere med carboxylgruppe, hvilken carboxylgruppe fremstilles ved i det mindste partiel forsæbning af de ovenfor angivne copolymere.

I disse copolymere bør de andre monomere end ethylen udgøre en andel mellem 2 og 12 mol-%, fortrinsvis mellem 3 og 10 mol-%. Når mængderne deraf overskrider 2 mol-%, udviser harpikserne forseglingsegenskaber, fleksibilitet, transparens og forskellige styrkeegenskaber på forhøjede niveauer. Når mængderne deraf overskrider 12 mol-%, bliver harpiksernes ekstruderbarhed og blandbarhed med andre komponenter mangelfuld. Harpiksen bør have et smelteindeks mellem 0,2 og 10 g/10 minutter, fortrinsvis mellem 0,3 og 5 g/10 minutter. Når smelteindeks er under 0,2 g/10 minutter, udviser harpiksmaterialet forringet

blandbarhed og ekstruderbarhed. Når det overskrider 10 g/10 minutter, viser harpiksen som et basismateriale muligvis utilstrækkelig styrke, således at den folieboble, der trækkes, kan være udsat for brud. Blandt de forskellige copolymere, der er opregnet i det foregående, er EVA særlig egnet som et af komponentlagene i laminatet. Det er ønskeligt at have et vinylacetatindhold mellem 3 og 8 mol-%, fortrinsvis mellem 3 og 7 mol-%.

10 Harpiks B, der er en termoplastisk elastomer omfattende ethylen og en α -olefin-copolymer, er en ikke-stiv copolymer af ethylen og en eller flere α -olefiner, der er udvalgt fra gruppen af α -olefiner med 3 til 12 carbonatomer. Eventuelt kan denne copolymer yderligere copolymeriseres med en lille mængde af et carbonhydrid med polyenstruktur, såsom f.eks. dicyclopentadien, 1,4-hexadien eller ethyliden-norbornen. Konkrete eksempler på α -olefinen er propylen, buten-1-, hexen-1, hepten-1, 4-methyl-1-penten og octen-1. Blandt disse α -olefiner er propylen og buten-1 særligt ønskværdige. Det ønskes, at ethylenindholdet af den copolymere skal ligge mellem 40 og 93 mol-%, fortrinsvis mellem 75 og 95 mol-%.

Den copolymere har en massefylde på ikke over $0,91 \text{ g/cm}^3$ og et Vicat-blødgøringspunkt (målt under en belastning på 1 kg under anvendelse af metoden ASTM D-1525) på ikke over 70°C . Den copolymere af ethylen og en α -olefin, der skal anvendes i henhold til opfindelsen, kan analyseres kvalitativt ved hjælp af infrarød spektroskopi. En særligt ønskværdig copolymer dannes af ethylen og propylen eller buten-1. Den copolymere af ethylen og propylen er særlig foretrukket. I denne copolymer kan der eventuelt i inkorporeret form som en comonomer foreligge en lille mængde af en forbindelse, der har en dien-struktur. Det ønskes, at den copolymere skal have et smelteindeks mellem 0,1 og 10 g/10 minutter, fortrinsvis mellem 0,2 og 6 g/10 minutter. Den termoplastiske elastomer er ikke af

en sådan art, at den giver anledning til koldflydning. Denne harpiks besidder rigelig termoplasticitet, således at den kan ekstruderes til en folie.

5 Harpiks C er en polymer, der har ret stor stivhed og en ret høj krystallinitetsgrad. Det kan specifikt anføres, at den er dannet af krystallinsk polypropylen eller krystallinsk polybuten-1 med høj molekylvægt, hvilket er ønsket, hvis den skal udvise et Vicat-blødgøringspunkt på
10 ikke under 100 °C. Det krystallinske polypropylen, der er en af de forbindelser, der er anvendelig som harpiks C, er et krystallinsk polypropylen med høj isotakticitet og er tilgængeligt på markedet. Den bør være en homopolymer af propylen eller en copolymer af propylen og ikke mere
15 end 7 mol-% ethylen, buten-1 eller en anden α -olefin. Eventuelt kan man blande de ovenfor angivne polymere efter behov.

Det ønskes, at denne harpiks skal have et smeltestrømningsindeks mellem 0,5 og 20 g/10 minutter, fortrinsvis mellem 0,7 og 15 g/10 minutter.

Det pågældende polybuten-1 er en krystallinsk polymer med høj molekylvægt og et indhold af buten-1 på ikke under 93
25 mol-%. En anden comonomer kan foreligge inkorporeret tilstand. I modsætning til det flydende eller voksagtige polybuten-1 med lav molekylvægt er det ønskeligt, at denne polymer skal have et smelteindeks mellem 0,2 og 10 g/10 minutter. Blandt de comonomere, der er anvendelige
30 til inkorporering i dette polybuten-1, er det ønskværdigt hovedsageligt at anvende krystallinsk polypropylen. En blanding af krystallinsk polypropylen og krystallinsk polybuten-1 er også anvendelig. Ved siden af de ovenfor beskrevne polymere kan man i stedet for anvende enhver
35 stiv polymer eller additiver, der opfylder opfindelsens formål.

Smelteindeks (MI) og smeltestrømningsindeks (MFI). hvortil der er henvist i det foregående, skal bestemmes under betingelserne henholdsvis E og L, hvortil der er henvist i ASTM D 1238-73.

5

Opløsningsviskositeten som anvendt i henhold til opfindelsen er den relative viskositet, der bestemmes ved følgende metode:

- 10 (1) den mængde af en given copolymer af vinylidenchlorid-typen, som beregnes i henhold til følgende formel, skal afvejes nøjagtigt:

Den mængde, som skal tages

15

$$= 0,5326 \text{ (g)} \times \frac{100}{100 - \text{blødgøringsmiddelindhold (\%)}}$$

- 20 (2) I et bad med konstant temperatur holdt ved $150^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ opløses den ovenfor angivne prøve grundigt ved tilsætning af 20 ml o-dichlorbenzen.

- 25 (3) En 10 ml portion af den i henhold til det ovenfor angivne punkt (2) opnåede opløsning med en hel pipette til en Cannon-Fenske viskosimeter, hvorpå den indføres i en målesøjle, der holdes ved $120^\circ\text{C} \pm 0,05^\circ\text{C}$, og man lader den henstå der i 5 minutter.

- 30 (4) Den gas, der henstår, indtil mærket passerer, iagttages og noteres ved hjælp af et stopur.

- 35 (5) Rør-faktoren bestemmes separat ved hjælp af JIS-metoden, efter at et fikseret tidsrum er gået (af størrelsesordenen nogle sekunder). Opløsningsviskositeten (den relative viskositet) beregnes ved multiplikation under anvendelse af denne rør-faktor.

Krystallens smeltetoptemperatur som anvendt i forbindelse med opfindelsen er den temperatur, der bestemmes under anvendelse af et differentielt skanderende calorimeter (såsom det instrument, der er fabrikeret af Parken Elmer Corp. og markedsført under produktbetegnelsen MODEL DSC-1E), idet temperaturstigningen er fikseret på en værdi af 1 °C/minut.

De metoder og de skalaer, der anvendes til evaluering i forbindelse med opfindelsen, skal beskrives i det følgende.

1. Krympning:

Et prøvestykke af fil, udskåret til en størrelse af 10 x 10 cm holdes i fri tilstand i 4 sekunder i varmt vand, der er indstillet på en angivet temperatur. Det krympede prøvestykke måles for sin længde i begge retninger. Den lineære krympning, nemlig forholdet mellem de nye længder og de oprindelige længder, beregnes og noteres. Denne måling udføres på 10 prøvestykker for hver forsøgstemperatur. Gennemsnittet for de 10 par af forhold registreres. Krympningen udtrykkes som gennemsnittet af den længde- og tværgående skrumpning.

25 Evalueringsskala:

Den krympning, der er bestemt for hver forsøgstemperatur, som beskrevet i det foregående, evalueres i henhold til følgende skala:

70 °C
o: 23% eller derover
©: 18% eller derover og under 23%
Δ: 10% eller derover og under 18%
x: Under 10%

80 °C

30% eller derover

25% eller derover og under 30%

15% eller derover og under 25%

5

Under 15%

Derpå foretager man den kombinerede evaluering i henhold til følgende skala:

- 10 Når karaktererne for de to temperaturer begge er o :o
 Når en af karaktererne er o, og den anden er o eller o:o
 Når begge karaktererne er Δ :Δ
 Når begge karaktererne er x :x

15 Krympespænding:

(i henhold til den i ASTM D-2838-69 angivne metode)

- 20 Forsøgsprøvestykkerne, der hver måler 1 cm i bredden og 8 cm i længden, afskæres i længde- og bredderetningen af en given folie. Man holdt forsøgsprøvestykkerne i 5 sekunder i siliconeolie, der var indstillet på en angiven forsøgstemperatur. Efter 5 sekunders forløb måles forsøgsprøvestykkerne for krympespænding (med en spændepatronafstand på 50 mm). Man registrerede gennemsnittet af 10 par af krympespændingsværdierne opnået på basis af 10 forsøgstykker. Krympespænding udtrykkes som gennemsnittet af den længdegående og tværgående krympespænding.

30 Evalueringskala:

- ©: Det maksimum, der er vist mellem 60 og 80 °C, er 125 g/mm² eller derover
 o: Maksimumet er 100 eller derover og under 125
 35 Δ: Maksimumet er 50 eller derover og under 100
 x: Maksimumet er under 50

Forseglingsstyrkeegenskaber:

To lag af en given folie sammenholdes, sådan at det ene er ovenpå det andet, og de forsegles ved 260 °C i 0,8 sekunder. Den således fremstillede, forseglede folie anvendes til de følgende prøver:

(1) Resistens over for olie:

Fra den forseglede folie afskæres forsøgsstykker, der har en længde på 10 cm og en bredde på 1 cm, således at den forseglede del foreligger ved centret af længden i hvert forsøgsprøvestykke. De nedsænkes i spæk ved 35 °C og fjernes hurtigt, udsættes for en belastning på 20 g, nedsænkes derpå i varmt vand ved 95 °C, og man lader dem henstå deri, indtil de forseglede dele er separeret eller sønderbrudt. De intervaller for henstand i det varme vand, som kræves før separationen eller bruddet finder sted, iagttages og noteres (af størrelsesordenen nogle sekunder).

Gennemsnittet af de ti værdisæt beregnes og registreres.

Evalueringsskala:

25

⊙: 60 sekunder eller derover
o: 30 sekunder eller derover og under 60 sekunder
Δ: 10 sekunder eller derover og under 30 sekunder
x: Under 10 sekunder

30

(2) Resistens mod varme:

35

Fra den forseglede folie udskærer man forsøgsprøver, hvis længde er 10 cm, og hvis bredde er 1 cm, således at den forseglede del falder ved centret af længden af hvert prøvestykke. Forsøgsprøvestykkerne blev med en belastning af 40 g, hvormed de blev påvirket, nedsænket i varmt vand

ved 95 °C, og man lod dem henstå deri, indtil de forseglede dele er separeret eller sønderbrudt. De tidsrum, i hvilke henstanden i varmt vand fandt sted indtil separationen eller bruddet, iagttages og registreres (af størrelsesordenen nogle sekunder). Gennemsnittet af de 10 værdisæt beregnes og registreres.

Evalueringsskala:

- 10 ©: 40 sekunder eller derover
 o: 20 sekunder eller derover og under 40 sekunder
 Δ: 10 sekunder eller derover og under 20 sekunder
 x: Under 10 sekunder.

15 (3) Forseglingsstyrke ved fald af pose:

Poser af en given folie, der har en længde på 600 mm, og om i foldet bredde er 400 mm, fyldes med 4 kg koldt vand ved 10 °C og 1 kg fint knust is, hvorved åbningerne er tilbundet sådan, at der ikke kan forblive nogen luft i poserne. Poserne holdes under varmt vand ved 90 °C i 4 sekunder, så der forekommer krympning. De indføres i en beholder, der er fyldt med vand og is, og man lader dem henstå natten over i et værelse, der holdes ved 1 °C. Man undersøger derpå poserne for at bekræfte, at den deri foreliggende vandtemperatur er faldet til 2 °C. I et værelse, der er holdt på 2 °C, lader man poserne falde til gulvet fra en højde af 1 m, således at de forseglede overflader kolliderer vinkelret på gulvets overflade. Dette fald af poser fortsættes, indtil poserne sønderbrydes, eller der fremkommer små huller i dem. Man tæller faldene af hver pose. Gennemsnittet af de ti tællinger opnået for ti poser registreres.

Evalueringsskala:

- 5 $\odot$: 9 eller derover
 o: 6 til 8
 Δ : 3 til 5
 x: 2 eller derunder.

4. Dartslagsstyrke (i henhold til prøven ASTM D 1709-75):

- 10 I et værelse, der blev holdt på 5 °C, lader man et projektil, hvis diameter er 38 mm, falde fra en højde af 2 m på en given folie, der i forvejen blev holdt ved 5 °C i 24 timer, hvorved belastningen blev forøget eller formindsket med en inkrement på 80 g. Efter at man har ladet
- 15 projektilet falde totalt 20 gange, bestemmer man slagstyrke under anvendelse af den før angivne ASTM-metode. Den således fremkomne numeriske værdi proportioneres for en fikseret folietykkelse på 60 μ .

20 Evalueringsskala:

- 25 $\odot$: 180 kg.cm eller derover
 o: 150 eller derover og under 180
 Δ : 120 eller derover og under 150
 x: Under 120.

5. Tilpasningsevne til coekstrudering til folier:

- 30 En given folie evalueres, hvad angår ekstrudering ved lav temperatur, koldtrækningsevne, foliefarve, ujævn harpiksstrømning og resistens over for aflaminering af lag. Den samlede evaluering er baseret på de fire karakterer, man giver folien, på følgende måde:

- 35 Den kombination, hvorved mindst tre karakterer er $\odot$ og den resterende, hvis en sådan foreligger, er o: $\odot$.

Den kombination, hvorved mindst to karakterer er o, og de andre to er ©: o.

Den kombination, hvorved enhver af karaktererne er Δ: Δ.

5

Den kombination, hvorved enhver af karaktererne er x: x.

(1) Ekstrudering ved lav temperatur, koldtrækning:

- 10 Når en given lamineret folie fremstilles ved ekstrudering og koldtrækningsorientering som beskrevet ovenfor, gennemfører man evalueringen af denne egenskab ved at notere, om den gennemsnitlige temperatur af harpiksen ved løbens udgangsende er 190 °C, og om emnet umiddelbart før
- 15 koldtrækningsorientering har en temperatur mellem 40 og 45 °C.

Evalueringskala:

- 20 ©: Koldtrækningsorientering let opnået
 o: Koldtrækningsorientering opnået ret let
 Δ: Koldtrækningsorientering opnået med lidt vanskelighed
 x: Ingen koldtrækningsorientering opnået.

25 (2) Farve af folier:

- Den folie, der er fremkommet under anvendelse af de trin, der er beskrevet under (1) i det foregående, undersøges for uklarhed, og foliefarven evalueres på basis af uklar-
- 30 heden (metoden ligner den, der anvendes til undersøgelse af uklarhed).

Evalueringsskala:

⊙: Under 10%

o: 10% eller derover og under 20%

5 Δ: 20% eller derover og under 25%

x: 25% eller derover.

(3) Ujævn harpiksstrømning:

- 10 Fra den folie, der er fremkommet som angivet under (1) i det foregående, udskærer man prøvestykker med dimensionerne 50 cm x 50 cm, og de holdes i lysbanen gående fra en fluorescerende lampe til iagttagerens øje og underkastes en sensorisk prøve for at iagttage tilstanden, hvad
- 15 angår harpiksstrømning.

Evalueringsskala:

⊙: Totalt fravær af ujævn harpiksstrømning

20 o: Væsentligt fravær af ujævn harpiksstrømning

Δ: Rimelig tilstedeværelse af ujævn harpiksstrømning

x: Kraftig tilstedeværelse af ujævn harpiksstrømning.

(4) Resistens mod lag-aflaminering:

- 25 I en given folie af den styrke, hvormed harpikslaget af vinylidenchlorid-typen og de tilgrænsende lag aflamineres ved skrælning ved en vinkel på 180 °C. Denne prøve gennemføres ved en skrællehastighed af 200 mm/minut i et
- 30 værelse, hvis temperatur blev holdt på 20 °C.

Evalueringsskala:

⊙: 50 g/cm bredde eller derover

35 o: 25 eller derover og under 50

Δ: 10 eller derover og under 25

x: Under 10.

6. Siksak-uklarhedsdannelse:(1) Prøve I (under betingelser svarende til gradvis krympning):

5

Fra en given folie udskærer man forsøgsprøvestykker på 10 cm x 10 cm. De nedsænkes i en fri tilstand i varmt vand ved 90 °C i 5 sekunder, tages ud af det varme vand og afkøles øjeblikkeligt med vandværksvand. De krympede forsøgsstykker udskæres i retningen af tykkelsen, og tværsnittene inspiceres.

Evalueringsskala:

- 15 Ⓔ: Absolut ingen forekomst af siksak-deformation
 o: Ringe forekomst af siksak-deformation
 Δ: Forekomst af siksak-deformation i ret stor omfang
 x: Forekomst af siksak-deformation over hele tværsnittet.

20 (2) Prøve II (under betingelser svarende til pludselig skrumpling):

Metoden fra prøve I gentages med undtagelse af, at behandlingstemperaturen og -tiden ændres til henholdsvis 95 °C og 60 sekunder.

25

Evalueringsskala:

- 30 Ⓔ: Absolut ingen forekomst af siksak-deformation
 o: Ringe forekomst af siksak-deformation
 Δ: Forekomst af siksak-deformation i ret stor omfang
 x: Forekomst af siksak-deformation over hele tværsnittet.

35

7. Gasbarriereegenskab (i henhold til metoden fra ASTM D 1434-75):

5 Med et prøveapparat (produceret af MOCON Corp. og markedsført under produktbetingelsen model OX-TRAN-100) undersøger man en given folie for sin gasbarriereegenskab ved 23 °C. Den opnåede værdi beregnes for en fikseret barrierelagtykkelse på 25 µm.

10 Evalueringsskala:

- ⊙: $12 \text{ cm}^3/25 \text{ µm/m}^2 \cdot 24 \text{ h. atm ved } 23 \text{ °C}$ eller derunder
 o: Mere end 12 og 20 eller derunder
 Δ: Mere end 20 og 32 eller derunder
 15 x: Mere end 32.

8. Fluktuation i tykkelse og bredde:

20 En given folie, hvis længde er 500 m, måles for tykkelse og bredde ved punkter, der successivt er separeret ved fikserede intervaller på 5 m fra et givet oprindelsespunkt for at finde ud af, om de fundne værdier udviser nogen spredning.

25 Evalueringsskala:

(Fluktuation hvad angår tykkelse):

- ⊙: Under +1%
 30 o: +1% eller over og under +3%
 Δ: +3% eller over og under +5%
 x: +5% eller over.

(Fluktuation hvad angår bredde):

- 5 $\odot$: Under $\pm 1\%$
 o: $\pm 1\%$ eller over og under $\pm 3\%$
 Δ : $\pm 3\%$ eller over og under $\pm 5\%$
 x: $\pm 5\%$ eller over.

10 Den totale evaluering udføres på basis af kombinationen af de to karakterer, som man giver forsøgsprøvestykket, på følgende måde:

Den kombination, hvor de to karakterer begge er $\odot$: $\odot$.

15 Den kombination, hvor en karakter er o, og den anden karakter er $\odot$ eller o: o.

Den kombination, hvor begge de to karakterer er Δ : Δ .

20 Den kombination, hvor begge de to karakterer er x: x.

9. Glans:

25 En given folie undersøges for glans i henhold til metoden ASTM D 527-67, hvor vinklen er fikseret på værdien 20° .

Evalueringsskala:

- 30 $\odot$: 65% eller derover
 o: 55% eller derover og under 65%
 Δ : 45% eller derover og under 55%
 x: Under 45%.

10. Uklarhed:

35 En given folie undersøges for uklarhed i henhold til metoden ASTM D 1003-61 (1970).

Evalueringsskala:

- 5 ⓐ: Under 10%
 o: 10% eller derover og under 15%
 Δ: 15% eller derover og under 20%
 x: 20% eller derover.

11. Sammenklipningsegenskab:

- 10 En given foldet slange- eller rørformet folie, hvis tykkelse er 60 μ , og hvis foldede bredde er 400 mm, sammenklippes med et vakuumhæfteapparat (fremstillet af Reem Corp., og markedsført under varemærket Bag G) og nedsænket i varmt vand med temperaturen 90 °C i 4 sekunder. Der
- 15 indsprøjtes luft til den sammenklippede del af den rørformede folie ved en tryk, der har en stigningsrate på 1 kg/cm²/10 sekunder for at kunne iagttage det tryk, ved hvilket luft lækker gennem den sammenklipsede del. Gennemsnittet af 10 værdier fremkommet på basis af 10 forsøgsprøvestykker bliver registreret.
- 20

Evalueringsskala:

- 25 ⓐ: 1,5 kg/cm² eller derover
 o: 1,0 eller derover og under 1,5
 Δ: 0,5 eller derover og under 1,0
 x: Under 0,5.

- 30 Opfindelsen skal nu illustreres ved nogle eksempler. De harpikser, der er anvendt i eksemplerne, er vist i tabel A, B og C.

Tabel A

Symbol	Beskrivelse	Ethylen-indhold (mol-%)	Smelteindeks (g/10 min.)	Vicat-blødgøringspunkt (VSP: °C)	Massefylde (g/cm ³)
A ₁	Ethylen-vinylacetat-copolymer (EVA)	94,5	1,0	72	-
A ₂	Ethylen-methylmethacrylat-copolymer (EMMA)	90	1,8	-	-
A ₃	Ethylen-acrylsyre-copolymer (EAA)	92	2,0	-	0,93
A ₄	Partielt forsæbet ethylen-methylmethacrylat-copolymer (60% forsæbning) i nærværelse af Na ⁺ -ion — (neutralisationsgrad 30%)	94,3	1,0	67	-
A ₅	A 60 : 10 (vægt-%) blanding af A ₁ og A ₄	-	-	-	-
A ₆	A 30 : 10 (vægt-%) blanding af A ₁ og A ₄	-	-	-	-
A ₇	Ethylen-vinylacetat-copolymer (EVA)	96,5	0,8	78	-
B ₁	Ethylen-propylen-ethyliden-norbornen randomiseret copolymer termoplastisk elastomer (ethyliden, norbornen 2 vægtprocent)	83	0,45	40 max.	0,88
B ₂	Ethylen-buten-1 randomiseret copolymer elastomer	85	0,6	40 max.	0,88
C ₁	Krystallinsk polypropylen (PP)	4	MFR 7,0	143	0,88
C ₂	Krystallinsk polybuten-1 (PB-1)	4	MI 1,0	110	0,91

Tabel B

5	Symbol	Harpiks D			Proportion (vægt-%)		
		A	B	C	A	B	C
	D ₁	A ₁	B ₁	C ₁	90	5	5
10	D ₂	A ₁	B ₁	C ₁	80	10	10
	D ₃	A ₁	B ₁	C ₁	40	35	25
	D ₄	A ₁	B ₁	C ₁	40	20	40
	Dx ₁	A ₁	B ₁	C ₁	70	15	15
15							

20

25

30

35

Tabel C

	Symbol	Beskrivelse	DSC top-temperatur (°C)	Opløsnin-gens visko-sitet (c.p.)
5		Vinylidenchlorid-vinylchlorid-copolymer 100 dele		
	VDC-1	Epoxideret sojabønneolie 1 del	158	0,92
10		Acetyltributyl-citrat 1 del		
	VDC-2	"	137	0,92
	VDC-3	"	146	1,08
	VDC-4	"	146	0,82
15	E ₁	"	155	0,92
	E ₂	"	146	0,92
	E ₃	"	140	0,92
	E ₄	"	146	1,05
20	E ₅	"	146	0,85
		Vinylidenchlorid-vinylchlorid-copolymer 100 dele		
	E ₆	Epoxideret sojabønneolie 1 del	148	0,90
25		EVA (M.I. 75 g/10 min. VAc 40%) 2 dele		
		Vinylidenchlorid-vinylchlorid-copolymer 100 dele		
	E ₇	Epoxideret sojabønneolie 1 del	148	0,90
30		Acetyltributyl-citrat 0,5 dele		
		EVA (VAc 40%, M.I. 75 g/10 min.) 4 dele		

Eksempel 1

Man anvendte to ekstrudere. Ved den fremstillingsmetode, der er beskrevet ovenfor, fremstillede man et emne af en lagkonstruktion med strukturen $D_1/VDC-1/D_1$. Derpå blev emnet i den tilstand, hvor den netop var ved at skulle orienteres ved koldtrækning, opvarmet til 42 °C og udsat for trækning ved lav temperatur ved bobleorienteringsprocessen til 340% i længderetningen og 360% i bredderetningen til dannelse af en slangeformet folie med en foldet bredde på 400 mm og en tykkelse af 60 μ ($D_1/VDC-1/D_1 = 25/10/25$) (forsøgsprøvestykke nr. 1).

Den ovenfor beskrevne metode blev gentaget, idet andelene af typerne af harpiks A, harpiks B og harpiks C i harpiks D varierede som angivet i tabel 1. De således fremstillede folier blev registeret som forsøgsprøvestykker nr. 2-32. Disse forsøgsprøvestykker blev undersøgt for krympeegenskaber ved lav temperatur, forseglingsstyrkeegenskaber, Dart-slagstyrke og tilpasningsevne til co-ekstrudering og koldtrækningsegenskaber under anvendelse af de respektive metoder, der er beskrevet tidligere i denne beskrivelse. Baseret på resultaterne af prøverne blev de udsat for en total evaluering. Resultaterne er viet i tabel 1.

Det fremgår af tabel 1, at de i tilfælde af, at harpiks D skal være forligelig med harpikserne af vinylidenchloridtypen, kræves, at den skal være en blanding af tre harpikser, harpiks A, B og C, og at en blanding af to vilkårlige af de tre før angivne harpikser er mangelfulde, hvad angår tilpasningsevne til co-ekstrudering og koldtrækning eller forseglingsstyrke.

Fig. 1 viser grafisk resultaterne af den totale evaluering af tabel 1, hvad angår den procentiske sammensætning af de komponenter, der udgør de her omhandlede harpikser.

Af fig. 1, der repræsenterer de harpikskomponenter, der er forligelig med harpikserne af vinylidenchloridtypen i et tertiært koordinatsystem, der angiver sådanne komponenter i form af punkter (komponenterne A, B og C), ses det, at de komponenter, der tilfredsstiller kravene ifølge opfindelsen, skal falde inden for det pentagonale område, der dannes ved at forbinde punkterne:

a: (90, 5, 5)
10 b: (45, 5, 50)
d: (20, 30, 50)
e: (20, 50, 30) og
f: (45, 50, 5)

15 med rette linier. De grafiske data viser verbalt, at komponent A skulle være ansvarlig for en andel inden for intervallet mellem 90 og 20 vægt-%, komponent B for en andel inden for intervallet mellem 50 og 5 vægt-% og komponent C for en andel inden for intervallet mellem 50 og 5 vægt-%, beregnet i forhold til den totale mængde af de tre komponenter, der sættes til 100 vægt-%.

Derpå gentog man de i tabel 1 viste prøver med undtagelse af, at harpiksen VDC-1 af vinylidenchloridtypen blev ændret til E₂. Som resultat heraf viste det sig, at de fysiske egenskaber ændrede sig ved at krydse de fem sider af det pentagonale areal på fig. 1.

30

35

TABEL 1

Forsøgs- prøve- styrke nr.	Harpiks D			Proportion (vægt-pct.)			Krymp- ning		Krymp- spænding		Forsøg- lings- styrke- egen- skaber		Dart slag- styrke	Tilpasningsevne til co-ekstrudering og kold trækning	Total evaluering
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C			
2	A ₁	B ₁	C ₁	95	0	5	-	-	-	-	-	-	-	x	x
3	A ₁	B ₁	C ₁	95	5	0	0	0	Δ	Δ	x	Δ	0	Δ	x
1	A ₁	B ₁	C ₁	90	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	A ₁	B ₁	C ₁	70	3	27	0	0	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ
5	A ₁	B ₁	C ₁	79	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	A ₁	B ₁	C ₁	70	27	3	0	0	Δ	Δ	Δ	Δ	0	Δ	Δ
7	A ₁	B ₁	C ₁	55	20	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	A ₁	B ₁	C ₁	50	0	50	-	-	-	-	-	-	-	x	x
9	A ₁	B ₁	C ₁	50	50	0	0	0	Δ	Δ	x	Δ	0	Δ	x
10	A ₁	B ₁	C ₁	45	5	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	A ₁	B ₁	C ₁	45	50	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	A ₁	B ₁	C ₁	40	20	40	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	A ₁	B ₁	C ₁	40	35	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	A ₁	B ₁	C ₁	20	30	50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	A ₁	B ₁	C ₁	20	50	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	A ₁	B ₁	C ₁	15	30	55	Δ	Δ	Δ	Δ	0	Δ	Δ	Δ	Δ

TABEL 1 (forts.)

Forsøgs- prøve- styrke nr.	Harpiks D			Porportion (vægt-pct.)			Krympeegenskaber ved lav temperatur		Forsøg- lings- styrke- egen- skaber		Dart slag- styrke	Tilpasningsevne til co-ekstrudering og kold trækning	Total evaluering
	A	B	C	A	B	C	Krymp- ning	Krymp- spænding	Δ	styrke			
17	A ₁	B ₁	C ₁	13	55	32	○	○	Δ	⊙	Δ	Δ	Δ
18	"	"	"	0	40	60	-	-	-	-	x	x	x
19	A ₂	B ₁	C ₁	70	15	15	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
20	"	"	"	50	35	15	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
21	"	"	"	40	20	40	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
22	A ₃	B ₁	C ₁	70	15	15	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
23	"	"	"	40	20	40	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙
24	"	"	"	30	30	40	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
25	A ₅	B ₁	C ₁	70	15	15	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
26	A ₆	B ₁	C ₁	40	20	40	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
27	A ₁	B ₂	C ₁	70	15	15	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
28	"	"	"	60	10	30	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
29	"	"	"	40	20	40	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
30	A ₁	B ₁	C ₂	70	15	15	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙
31	"	"	"	40	20	40	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙
32	"	"	"	30	40	30	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

Eksempel 2

En slangeformet folie med en foldet bredde på 400 mm og en tykkelse på 60 μ ($D_2/VDC-1/D_2 = 25/10/25$) fremkom under anvendelse af den metode, der er beskrevet ovenfor (forsøgsprøvestykke nr. 33)

Den samme metode blev gentaget, idet andelene og typerne af harpiks A, B og C i harpiks D blev varieret, som angivet i tabel 2. De således fremstillede folier blev registreret som forsøgsprøvestykker nr. 34-44. De blev undersøgt for siksak-uklarhedsdannelse, idet forsøgsprøvestykker nr. 3, 5, 19, 27 og 30 fra eksempel 1 blev undersøgt på lignende måde af sammenligningshensyn.

Af tabel 2 fremgår det, at der ikke forekom nogen siksak-uklarhedsdannelse i prøve I (betingelser for gradvis krympning), og at der forekom siksak-uklarhedsdannelse i prøve II (betingelser for hurtig skrumpning).

Fig. 4 viser grafisk resultaterne af prøve I for siksak-uklarhedsdannelse angivet i tabel 2, i forhold til de procentiske komponenter, hvoraf harpiks D består.

Af fig. 4, der repræsenterer de komponenter af harpiks Dx, der på effektiv måde kan forhindre fænomenet siksak-uklarhedsdannelse under betingelser svarende til gradvis skrumpning, hvorved komponenterne af harpiks A (der kan dannes af en vinylester og en copolymer af ethylen og en alkylester af en umættet, alifatisk carboxylsyre) og af harpikserne B og C i et tærnært koordinatsystem viser sådanne komponenter i form af punkter (komponenter A, B og C), ses det, at de komponenter, der fremstiller kravene ifølge opfindelsen, bør falde inden for det penta-gonale areal, der dannes ved at forbinde punkterne:

- a: (90, 5, 5)
 g: (65, 5, 30)
 h: (50, 20, 30)
 i: (50, 30, 20) og
 5 f: (65, 30, 5)

med rette linier.

10 Disse grafiske data viser verbalt, at komponent A bør være ansvarlig for en andel inden for intervallet mellem 90 og 50 vægt-%, komponent B mellem 30 og 5 vægt-% og komponent C mellem 30 og 5 vægt-%, baseret på, at den totale mængde af de tre komponenter er sat lig 100 vægt-%.

15 Derpå blev prøverne vist i tabel 2 gentaget, med undtagelse af at harpiksen VDC-1 af vinylidenchloridtypen blev ændret til E_2 . Som resultat deraf viste det sig, at de fysiske egenskaber ændredes, når man krydsede de fem
 20 sider af det pentagonale område på fig. 1.

Eksempel 3

25 En tubulær folie med en lagkonstruktion $Dx_1/E_1/Dx_1$ 400 mm i foldet bredde og 60 μ i tykkelse ($Dx_1/E_1/Dx_1 = 25/10/25$) fremkom under anvendelse af den metode, der er beskrevet tidligere i beskrivelsen (forsøgsprøvestykke nr. 45).

30 Man gentog den samme metode, idet man varierede andelene og typerne af komponenterne af harpiks E, som angivet i tabel 3. De således fremstillede folier blev registreret som forsøgsprøvestykker nr. 46 - 52. De blev undersøgt for krympning ved lav temperatur, Dart-slagstyrke, gas-
 35 barriereegenskaber, siksak-uklarhedsdannelse og fluktuationer i tykkelse og bredde, idet forsøgsprøvestykke nr. 5 fra eksempel 1 på lignende måde blev undersøgt af sam-

menligningsgrunde. Baseret på resultaterne af disse forsøg blev forsøgsprøvestykkerne underkastet en total evaluering. Resultaterne er vist i tabel 3.

- 5 Det ses af tabel 3, at en passende selektion af DVC-harpikser er essentiel med henblik på tilfredsstillelse af prøve I (under betingelser svarende til gradvis krympning) og prøve II (under betingelser svarende til hurtig skrumpning), hvad angår siksak-uklarhedsdannelse.

10

- Det kan specifikt anføres, at det er tydeligt, at harpiks E, der tilfredsstiller kravene i forbindelse med opfindelsen, har en maksimal værdi for krystal-smeltning ved en temperatur inden for intervallet mellem 140 og 155 °C, målt ved DSC-metoden, og en opløsningsviskositet inden for intervallet mellem 0,85 og 1,05 cP.

15

- Forsøgsprøvestykkerne nr. 46 og 49, der havde været udsat for prøve II for siksak-uklarhedsdannelse, blev udskåret i tykkelsesretningen. Deres tværsnit, især af harpikslagene af vinylidenchloridtypen og de dertil stødende lag, blev fotograferet i forstørret målestok. Fotografierne er vist på henholdsvis fig. 2 og 3. En sammenligning mellem de to fotografier afslører, at harpikslaget af vinylidenchloridtypen er fladt på fig. 2, og at det er deformeret i et siksak-mønster på fig. 3.

20

25

Eksempel 4

- 30 En slangeformet folie med en lagkonstruktion af $D_3/E_2/D_3$ 400 mm i foldet bredde og 60 μ i tykkelse ($D_3/E_2/D_3 = 25/10/25$) fremkom under anvendelse af den metode, der er beskrevet tidligere i beskrivelsen (forsøgsprøvestykke nr. 55).

35

Den samme metode blev gentaget, idet antallet af ekstrudere varierede mellem 2 og 4, efter behov, med henblik på

opnåelse af folielagskonstruktioner som angivet i tabel 4. De således fremkomne folier blev registreret som forsøgsprøvestykker nr. 54 - 68. De blev undersøgt for krympeegenskaber ved lav temperatur, siksak-uklarhedsdannelse, gasbarriereegenskaber og Dart-slagstyrke, idet forsøgsprøvestykke nr. 46 på lignende måde blev undersøgt af sammenligningsgrunde. Resultaterne er vist i tabel 4.

Det ses af tabel 4, at kombinationen af komponenter, der er i stand til at bestå både prøve I og II for siksak-uklarhedsdannelse, er kombinationen Dx/E/Dx.

En sammenligning mellem resultaterne fra forsøgsprøvestykke nr. 53 med resultaterne fra forsøgsprøvestykkerne nr. 5 og 43 er angivet i tabel 2 afslører, at harpiks E på mere effektiv måde end harpiks Dx er i stand til at forhindre siksak-uklarhedsdannelse.

Når tykkelsen af laget af harpiks E er under 5 μ , er laget mangelfuldt, hvad angår gasbarriereegenskaber. Når andelen af tykkelsen af laget af harpiks E i forhold til den totale tykkelse af alle komponent-lagene overskrider 35%, er laget af ringe kvalitet, hvad angår krympeegenskaber ved lav temperatur og Dart-slagstyrke. Det kræves således, at tykkelsen af laget af harpiks E skal ligge mellem 5 og 25 μ m, og at det komponentlag, der skal kombineres, skal frembringe en tykkelse af en sådan størrelse, at andelen af lag af harpiks E i forhold til den totale tykkelse af alle komponentlagene skal ligge mellem 5 og 35%.

Eksempel 5

En slangeformet folie med en lagkonstruktion af A/Dx/E/Dx, 400 mm i foldet bredde og 60 μ i tykkelse fremkom ved at anvende tre ekstrudere og ved at følge den metode, der er beskrevet ovenfor (forsøgsprøvestykke nr.

69).

Man gentog den samme metode, idet antallet af ekstrudere varierede mellem 2 og 4, men henblik på opnåelsen af folier med lagkonstruktioner som angivet i tabel 5. De blev registreret som forsøgsprøvestykker nr. 70 - 79. Folierne blev undersøgt for skrumpeegenskaber ved lav temperatur, forseglingsstyrke, glans og uklarhed. Resultaterne er vist kollektivt i tabel 5.

10

Det fremgår tydeligt at tabel 5, at folierne med lagkonstruktionen Dx/E/Dx ikke er helt tilfredsstillende, hvad angår forseglingsstyrke, og at styrken forbedres ved, at man yderligere i folierne inkorporerer et overfladelag af harpiks C. Det ses, at glans og uklarhed af folierne forbedres ved at inkorporere et overfladelag af harpiks A.

15

For at overfladelaget skal kunne fremvise sin effekt i fuldt omfang, kræves, det, at det skal have en tykkelse på ikke mindre end 2 μm . Når tykkelsen overskrider 25 μm , bliver skrumpeegenskaberne ved lav temperatur imidlertid forringet. Det fremgår tillige klart, at overfladelaget opfylder sin funktion mest effektivt, når forholdet mellem tykkelsen af dette lag og den totale tykkelse, 30 til 100 μm , af alle komponentlagene, falder inden for intervallet mellem 5 og 40%.

20

25

Eksempel 6

Folier ifølge opfindelsen og varmeskrumpbare emballeringsfolier af mangelagstypen, som for tiden kan rekvireres på markedet, blev undersøgt for alle egenskaberne under anvendelse af de pågældende metoder, der er beskrevet tidligere i beskrivelsen. Man evaluerede resultatet af forsøgene. Resultaterne er vist i tabel 6.

35

De har anvendte folier var som følger:

- o Kommercielt produkt fra fabrikant A (forsøgsprøvestykke nr. 84)
- 5 o Kommercielt produkt fra fabrikant B (forsøgsprøvestykke nr. 85)
- 10 o Kommercielt produkt fra Asahi-Dow, Ltd. (forsøgsprøvestykke nr. 86)
- o Folier ifølge opfindelsen fra Asahi-Dow, Ltd. (forsøgsprøvestykke nr. 80 og 81).
- 15 Resultaterne af tabel 6 viser, at folierne ifølge opfindelsen får bedre karakter, hvad angår alle evaluerings-egenskaberne end de kommercielle produkter, hvilket viser, at folierne ifølge opfindelsen er overlegne i sammenligning med de kommercielle produkter.
- 20 Blandt de data, der er angivet i tabel 6 under de forskellige størrelser, der underkastes en evaluering, er de pågældende data om skrumpeegenskaber ved lav temperatur (skrumpning og skrumpespænding) og Dart-slagstyrke for
- 25 forsøgsprøvestykkerne nr. 46 og 80 angivet i fig. 5, fig. 6 og tabel 7.
- De folier, der fremstilledes ved som erstatning at avende harpiks E_7 af vinylidenchloridtypen i stedet for E_2 i
- 30 forsøgsprøvestykkerne nr. 80 og 81, udviser de samme egenskaber som forsøgsprøvestykker nr. 80 og 81 vist i tabel 6. Aflamineringen af lagene i E_7 og Dx_1 var meget bedre end for forsøgsprøvestykkerne nr. 80 og 81.
- 35 De resultater, der foreligger i tabel 7, angiver, at mangelagsfolierne i henhold til opfindelsen udviser en højere grad af Dart-slagstyrke end de kommercielt rekvi-

rerbare folier, hvilket viser, at folierne ifølge opfindelsen er anvendelige.

- 5 Den høje Dart-slagstyrke, der udvises af folierne ifølge opfindelsen, har aldrig kunnet opnås med nogen af de konventionelle mangelagsfolier under anvendelse af harpikser af vinylidenchloridtypen. Denne udgør en af egenskaberne af folierne ifølge opfindelsen.

10 Eksempel 7

- 15 De kommercielle produkter A og B og folierne ifølge opfindelsen (forsøgsprøvestykker 80 og 81) blev udsat for praktiske emballeringsprøver, idet resultaterne af prøven blev sammenlignet. Betingelserne for evaluering var som følger:

(Betingelser for emballering i marken)

- | | | |
|----|----------------------|--|
| 20 | o Størrelse af pose | 400 mm i foldet bredde x
900 mm i længde |
| | o Størrelse af prøve | 20 poser hver |
| 25 | o Indhold | Råt oksekød (15 kg kødstykke/pose) |
| | o Art af forsegling | (1) Aluminiumtrådklipsning (10 poser) |
| 30 | | (2) Varmeforseglings (10 poser) (med en åbning, hvori der er syet læg tre gange) |

- o Opvarmningsbetingelser (1) 80 °C x 4 sekunder for
forsegling ved sammen-
klipsning
- 5 (2) 90 °C x 4 sekunder for
varmeforsegling
- Egenskaber, der evalueres, og betingelser)
- 10 o Udseende af emballage (visuel evaluering)
 - (1) Tilstand af rynker og nedhængende udseende frem-
bragt på emballagen
 - 15 (2) Udseende af indholdet gennem emballagen
 - (3) Forekomst af fald efter to dages henstand
- 20 o Lufttæthed af pose ved forseglet del - en given embal-
lage blev holdt i et rum ved 1 °C, og man lod den hen-
stå deri, indtil vakuumet var forsvundet. Det antal
dage, som gik forud for elimineringen af vakuumet, og
det antal poser, der tabte deres vakuum, blev noteret
med henblik på evalueringen.
- 25 o Styrke i forbindelsen med fald af poser - i et værel-
se, hvis temperatur blev holdt ved 1 °C, lod man en
given emballage, hvis temperatur i forvejen var ind-
stillet på 1 °C, falde til jorden fra en højde af 1 m.
- 30 Man gentog dette hændelsesforløb omfattende, at posen
faldt til jorden, indtil der fremkommer små huller i
posen, eller posen sønderbrydes. Man noterede antallet
af fald med henblik på evaluering.
- 35 De opnåede resultater er vist i tabel 8.

De resultater, der foreligger i tabel 8, viser, at folierne ifølge opfindelsen i det tilfælde, at de anvendes til omhylling af genstande, såsom rått kød, der ikke kan tåle varme, skrumper stramt omkring indholdet ved lave temperaturer til frembringelse af emballager, der har et godt udseende, modstår chok, hvad angår håndtering og transport ved lave temperaturer og bibeholder indholdet i frisk tilstand i lange tider, hvilket viser, at folierne i høj grad er anvendelige til emballering.

10

Eksempel 8

Man reproducerede folien fra forsøgsprøvestykke nr. 80 fra eksempel 6, idet additivet til harpiks E blev varieret. Den reproducerede folie blev udsat for en forlænget prøve for gasbarriereegenskab, for at notere muligt ændringer af folien under ældningen (forsøgsprøvestykke nr. 87). Metoden blev gentaget på forsøgsprøvestykker nr. 46, 80, 81 og 88. Resultaterne er vist i tabel 9.

20

Folierne bibeholdt deres høje kvalitet, hvad angår gasbarriereegenskab fuldstændigt intakt efter to ugers ældning ved 25 °C.

25

30

35

Tabel 9

Forsøgs- prøve- stykke nr.	Lagkonstruktion	Tykkelse (μ)	Gasbarriereegenskab *1	
			Øjeblikkeligt efter dannel- sen af film	Efter æld- ning *2
46	Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁	25/10/25	8,8	8,8
80	D ₃ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /D ₃	15/5/10/5/25	9,6	9,6
81	A ₄ /Dx ₁ /E ₂ /Dx ₁ /A ₄	6/10/10/19/15	9,2	9,2
87	D ₃ /Dx ₁ /E ₆ /Dx ₁ /D ₃	15/5/10/5/25	9,6	9,6
88	A ₄ /Dx ₁ /E ₇ /Dx ₁ /A ₄	6/10/10/28/6	10,5	10,5

*1 - Permeabilitet over for oxygen, $\text{cm}^3/25 \mu/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr. atm}$
ved 23 °C (beregnet for barrierelagstykkelsen)

*2 - To ugers ældning ved 25 °C.

I henhold til tabel 9 udviser folierne ifølge opfindelsen en gasbarriereegenskab af høj kvalitet fra umiddelbart efter foliedannelsen, og de udviser tillige den egenskab, at de degarderes meget lidt under ældningen (højst 10%). Denne gode retention af den høje gasbarriereegenskab udgør en af egenskaberne ved folierne. Denne egenskab medfører lang præservering af indholdet deraf. Den kendsgerning, at der kun findes blødgøringsmidler i meget små mængder i komponentlagene fra begyndelsen, og at der i meget ringe grad er mulighed for blødning fra et lag til et andet, er vigtigt i forbindelse med næringsmidler, som emballeres med en folie ifølge opfindelsen.

P a t e n t k r a v :

1. Lamineret varmemeforsegelig krympefolie, der består af
5 mindst to lag (D) med gode lav-temperatur-varmekrympende
egenskaber og et mellemlag (E) med gode gasbarriereegen-
skaber, k e n d e t e g n e t ved, at lagene (D) hvert
har en tykkelse på 5-25 μm og består af en blanding af
følgende harpikser:

10

Harpiks A, der er en copolymer af ethylen og en monomer
udvalgt fra den gruppe, der består af vinylestere, umæt-
tede, alifatiske carboxylsyrer og alkylestere af umæt-
tede, alifatiske carboxylsyrer eller en metaltværbundet
15 copolymer af ethylen og den angivne udvalgte monomer
eller en blanding af sådanne copolymere,

20

harpiks B, der er en blød copolymer elastomer, dvs. en
ethylen- α -olefin-copolymer med en massefylde på ikke over
0,91 g/cm^3 og et Vicat-blødgøringspunkt på ikke over 70
°C,

25

harpiks C, der er krystallinsk polypropylen eller kry-
stallinsk polybuten-1 eller en blanding af de to poly-
mere, idet forholdet A:B:C i vægt-% svarer til den del af
diagrammet i fig. 1, som falder inden for det femkantede
areal, der dannes ved at forbinde de fem punkter:

30

- (a) (90,5,5)
- (b) (45,5,50)
- (d) (20,30,50)
- (e) (20,50,30)
- (f) (45,50,5)

35

med rette linier,

og at laget (E) har en tykkelse på 5-25 μm , der udgør 5-35% af den totale tykkelse på 30-100 μm af samtlige lag, og består af en copolymer af vinylidenchloridtypen, som udviser en topværdi for krystal-smeltning ved en temperatur mellem 140 og 155 $^{\circ}\text{C}$, målt ved DSC-metoden, og en opløsningsviskositet inden for intervallet mellem 1,05 og 0,85 cP.

2. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den yderligere omfatter et lag, der består af harpiks A eller C eller begge dele, sammenhængende med den ene eller begge ydre overflader af laminatet.

3. Folie ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at harpiks A er en copolymer med et ethylenindhold mellem 88 og 98 mol-% og med smelteindeks fra 0,2 til 10 g/10 minutter.

4. Folie ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at harpiks B er en termoplastisk elastomer, dvs. en blød copolymer bestående af 40 til 93 mol-% ethylen og 60 til 7 mol-% af en α -olefin, fortrinsvis propylen eller buten-1, hvilken elastomer har en smelteindeks mellem 0,1 og 10 g/10 minutter.

5. Folie ifølge ethvert af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at harpiks C er en stiv polymer med et Vicat-blødgøringspunkt på ikke under 100 $^{\circ}\text{C}$.

6. Folie ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at D-laget består af 50 til 90 vægt-% harpiks A, der er en copolymer af ethylen og en vinylester eller en alkylester af en umættet, alifatisk carboxylsyre, 5 til 30 vægt-% harpiks B og 5 til 30 vægt-% harpiks C.

FIG. 1

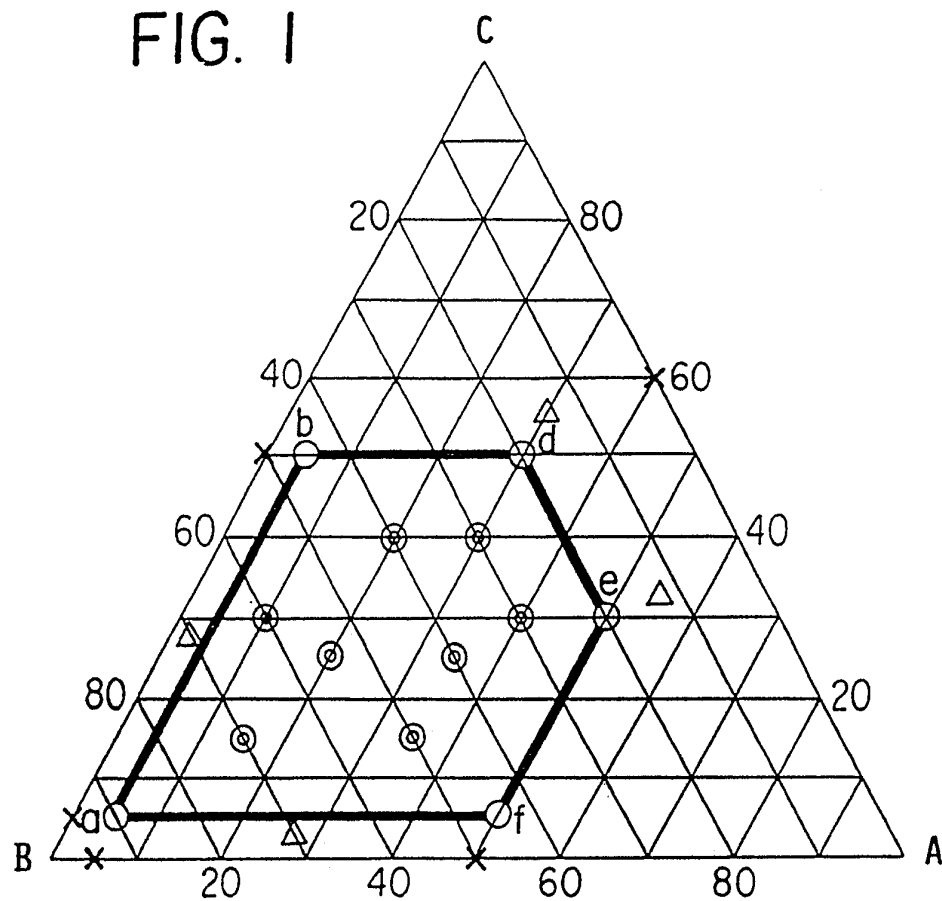


FIG. 4

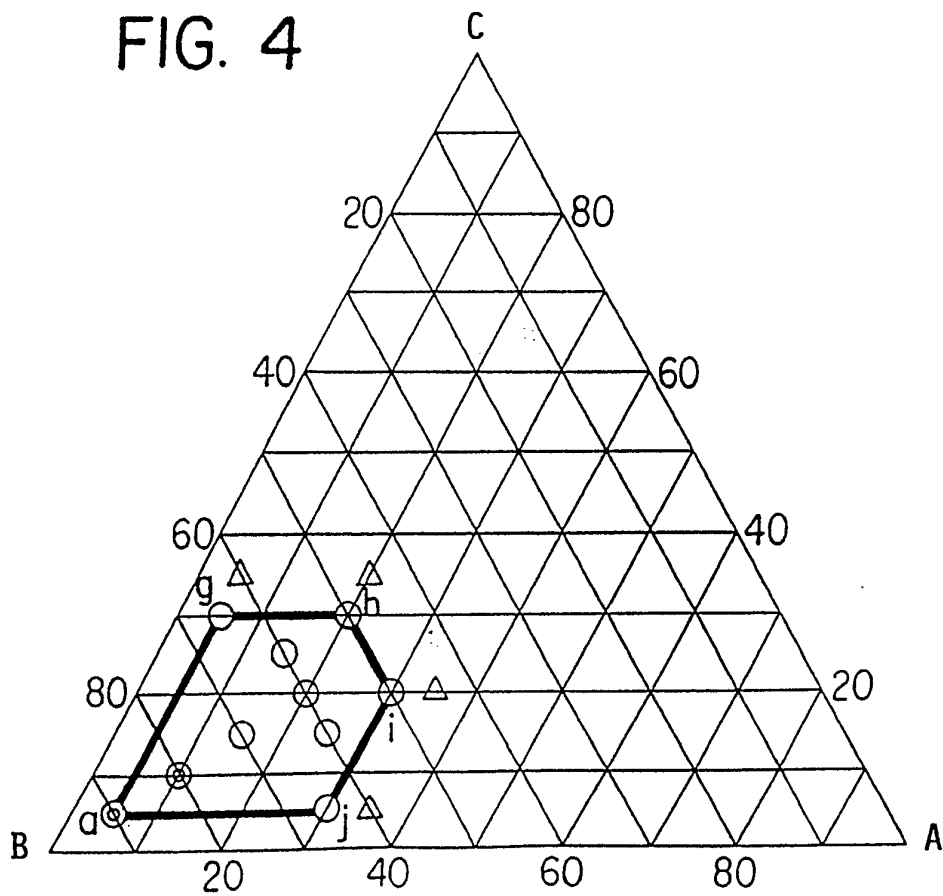


FIG. 2

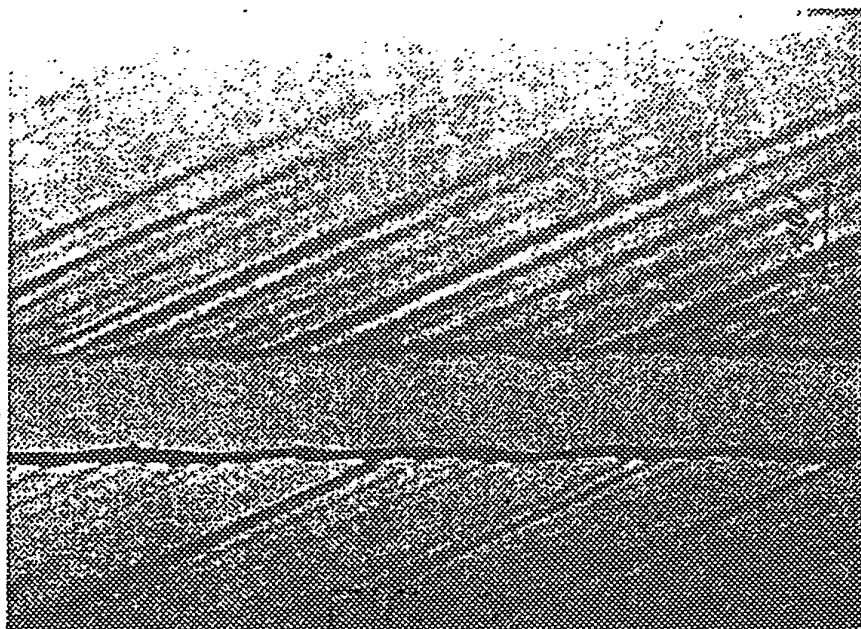


FIG. 3



FIG. 5

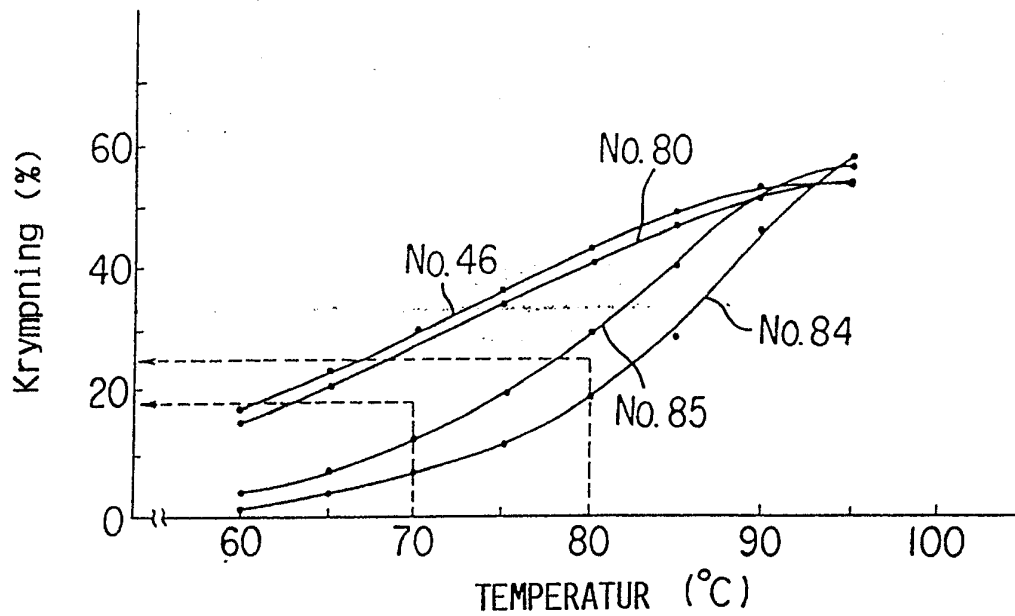


FIG. 6

