



(21) Patentansøgning nr.: 1040/87

(51) Int.Cl.5

B 32 B 27/08

B 32 B 27/30

(22) Indleveringsdag: 27 feb 1987

(41) Alm. tilgængelig: 03 nov 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 29 aug 1994

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 28 feb 1986 US 834694, 21 mar 1986 US 842600, 21 mar 1986 US 842321

(73) Patenthaver: *W.R. Grace & Co.-Conn.; 1114 Avenue of the Americas; New York; N.Y. 10036, US

(72) Opfinder: **Gautan P. *Shah; US, Ennis M. *Fant; US**

(74) Fuldmægtig: **Budde, Schou & Co. A/S**

(54) Flerlags emballagefolie, især til levnedsmidler.

(56) Fremdragne publikationer

EP offenti.skr. nr. 151462

(57) **Sammendrag:**

1040-87

En flerlagsfolie, der er anvendelig til emballering af levnedsmidler, omfatter et kernelag af ethylen-vinylalkohol-copolymer, to indre klæbestoflag og to ydre lag omfattende polymermaterialer eller blandinger deraf, såsom lineært lavdensitets-polyethylen, eller blandinger deraf med lineært mediumdensitetspolyethylen og ethylen-vinylacetat-copolymer eller polyethylen med meget lav densitet. Ethylen-propylen-copolymer, polypropylen og blandinger deraf kan også anvendes i de ydre lag. Der kan eventuelt inkluderes polyamidlag på hver overflade af kernelaget. Ved orientering af den coekstruderede flerlagsfolie fås en varmekrømpelig folie.

Fig.1.

1040-87

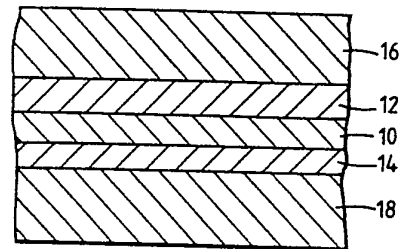
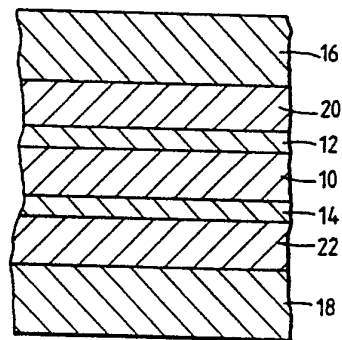


Fig.2.



0

Den foreliggende opfindelse angår generelt emballagefolier og især folier, der er anvendelige til emballering af levnedsmidler.

5 Termoplastiske folier, især folier af polyolefin-materialer, er blevet anvendt til at emballere forskellige artikler, herunder fordærvelige levnedsmidler, som kræver beskyttelse mod omgivelserne, bestandighed mod grov fysisk og miljømæssig behandling under oplagring og forsendelse, og et æstetisk og tiltrækkende udseende. 10 Optiske egenskaber, såsom høj glans, høj klarhed og lavt slør bidrager til, at forbrugeren finder produkter, der er indpakket i sådanne emballagematerialer, tiltrækkende. Gode optiske egenskaber muliggør også passende inspektion af det emballerede produkt under distribution og af slutbrugeren på købstidspunktet. 15

Oxygenbarriereegenskaber er nødvendige for at give det emballerede produkt lang holdbarhed, når der er tale om levnedsmidler, og forskellige materialer er blevet anvendt til at give lavere gaspermeabilitet og derved nedsætte foliens oxygengennemgang. F.eks. har 20 ethylenvinylalkohol-copolymer (EVOH) være kendt i nogen tid som et godt oxygenbarrieremateriale og er blevet anvendt i flerlagsemballagefolier som beskrevet nedenfor i flere patentpublikationer. EVOH har også vist sig at 25 være en god barriere mod lugte og dufte.

God varmemeforseglingsstyrke er en nødvendig egenskab af termoplastiske folier, der anvendes til formål, hvor et indeholdt produkt belaster varmemeforseglingen, såsom den tværgående forsegling af poser og 30 anden emballage fremstillet ud fra sådan folie. Det er derfor fordelagtigt at have en emballagefolie, som har forbedret varmemeforseglingsstyrke ved givne forseglingstemperaturer og et lavere interval af varmemeforseglingstemperaturer.

35 En termoplastisk folie kan gøres krympelig ved orientering af folien under dens fremstilling. Denne krympelighed gør det muligt for folien at krympe eller,

0

hvis den fastholdes, at tilvejebringe en krympespænding i emballagefolien ved udsættelse for varme, f.eks. i et varmt vandbad eller ved udsættelse for varm luft. Ved en typisk proces strækkes fremstillet folie i enten maskinretningen eller vinkelret på maskinretningen eller i begge retninger, dvs. henholdsvis længderetningen og tværretningen, i forskellig grad for at give folien en ønsket grad af krympelighed ved efterfølgende opvarmning. Efter denne strækningsproces afkøles folien hurtigt, således at den fremkomne folie får latent krympelighed. Krympelig folie giver et tæt glat udseende af et produkt, der er emballeret i en sådan folie, og giver produktet en vis yderligere bestanddighed mod hårdhændet behandling.

Det er undertiden også ønskeligt at orientere emballagefolien og derefter varmefiksere folien ved at bringe folien op på en temperatur nær dens orienteringstemperatur. Dette giver en film med væsentlig mindre krympelighed under bibeholdelse af mange af fordelene ved orientering, herunder forbedret modulus og forbedrede optiske egenskaber.

Endelig er det almindelig praksis ved emballering af visse varer, herunder levnedsmidler, at anvende det, der er almindeligt kendt som formfyldnings-forseglingsudstyr. Ved et vertikalt formfyldnings-forseglingsarrangement føres fleksibelt emballeringsmateriale fra en rulle til en rørdannende anordning, hvor der ud fra ark materialet dannes et vertikalt nedhængende, opad åbent rør, der har overlappende længdekanter. Disse overlappende kanter forsegles derefter til hinanden i længderetningen ved hjælp af velkendte anordninger, og enden af røret lukkes sammen ved hjælp af et par af tværgående varmeforseglingsanordninger, der har en vis indbyrdes afstand i lodret retning. På dette stadium er røret fyldt med en afmålt mængde af produktet, der skal emballeres. En anden varmeforseglingsoperation, som typisk gennemføres efter at det fyldte rør er blevet

0

ført et stykke nedad, fuldender indeslutningen af produktet. Samtidig med eller kort efter trinnet med varmemeforsegling i tværretningen overskæres røret fuldstændigt i tværretningen ved hjælp af kendte skæreanordninger på et stykke, der ligger mellem de tværgående varmemeforseglinger, der har en vis indbyrdes afstand i lodret retning. Derefter føres røret nedad, og den nævnte cyklus gentages successivt til dannelse af et stort antal individuelt emballerede produkter.

10

Alternativt kan en enkelt tværgående varmemeforseglingsanordning omfattende et par af forseglingskæber med en vis indbyrdes afstand i vandret retning anvendes til dannelse af to vertikalt nærliggende varmemeforseglinger, som samtidig eller derefter adskilles ved en linie, som vertikalt ligger mellem varmemeforseglingerne.

15

Fleksibelt emballeringsmateriale, som er anvendeligt til denne og andre anvendelser, skal typisk opfylde strenge krav, som stilles af det særlige levnedsmiddel eller andet produkt, der skal emballeres. I nogle tilfælde, f.eks. når der er tale om stærkt sure levnedsmidler, såsom tomatpasta og andre tomatprodukter, skal emballagen være i stand til at beskytte levnedsmidlet passende efter emballeringen og under distributionen, indtil det emballerede produkt når slutbrugeren på salgstidspunktet.

20

Desuden indføres produkter som de ovenfor beskrevne undertiden i det formede rør ved relativt høje temperaturer på ca. 93°C. Den formede emballage skal være i stand til at modstå de stadig relativt høje temperaturer af levnedsmidlet umiddelbart efter emballeringen og de efterfølgende afkølingsprocesser, hvor emballagen bringes ned på stuetemperatur eller et andet ønsket temperaturområde.

25

Det fleksible materiale skal også have tilstrækkelig bestandighed mod hårdhændet fysisk og mekanisk behandling hidrørende fra hele formfyldnings-forseglingssystemet eller

30

35

et andet emballagesystem og den efterfølgende hårdhændede behandling, som emballagen kan blive udsat for under distributionen.

EP 151.462 beskriver et flerlags emballagemateriale, som omfatter et intermediært lag af et forsæbet produkt af en ethylen-vinylacetat-polymer, overfladelag på begge sider af det intermediære lag, der hver især er sammensat af lineært lavdensitetspolyethylen, og to klæbeharpikslag, der binder overfladelagene til de intermediære lag, idet klæbeharpiksen er en modificeret olefinisk polymer indeholdende carboxylgrupper, der er tilvejebragt ved at kombinere en ethylenisk umættet carboxylsyre eller -anhydrid med den olefiniske polymer.

Som anført senere i den foreliggende beskrivelse bliver orientering af folierne tiltagende vanskelig for tykkelser større end 0,05 mm og meget vanskelig eller upraktisk for tykkelser større end 0,1 mm. I EP 151.462 side 11, 13 og 15 findes diskussioner af foretrukne tykkelser. Ved at kombinere, hvad der er beskrevet her, kunne der teknisk fremstilles et materiale så tyndt som 26 μm . Når man imidlertid ser på de foretrukne tykkelser af overfladelagene, er disse mellem 25 og 60 μm for hvert overfladelag (side 11 i skriftet). Derfor er overfladelagene alene fortrinsvis mindst 51 μm tykke og op til 152 μm tykke. Desuden er klæbelagene hver især fortrinsvis mellem 2 og 10 μm tykke (side 13), og kernelaget af EVOH er fortrinsvis mellem 2 og 20 μm tykt (side 15).

Eksempel 1 og 2 beskriver et materiale med en tykkelse på 82 μm . Eksempel 3 beskriver et materiale med en tykkelse på 103 μm . Eksempel 4 og 5 beskriver materiale, med tilsvarende tykkelser som materialet ifølge eksempel 3. Eksempel 6-8 beskriver materialer med tilsvarende tykkelser som materialet ifølge eksempel 1.

Det omtalte skrift refererer ikke til en orienteret eller krympelig folie. Problemerne med at orientere en folie og den ønskede tykkelse af et materiale, der skal orienteres,

berøres således ikke i det nævnte skrift. EP 151.462 vedrører et andet teknisk problem, nemlig især såkaldte "bag-in-box"- eller "bag-in-carton"-folier, til hvilke der stilles specielle krav, og er især rettet på at tilvejebringe folier, der har en høj bøjningsbestandighed ("flexing endurance"), hvilket - som det fremgår af skriftet - skal forstås på den måde, at den omhandlede folie har høj bestandighed mod dannelse af nålestikshuller ("pinholes") i gasbarrierelaget, når den udsættes for gentagne bøjninger.

10 Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes en flerlags emballagefolie, der er karakteriseret ved gode oxygenbarriereegenskaber og har et æstetisk tiltalende udseende med gode optiske egenskaber, såsom klarhed.

Flerlagsfolien kan være en relativt tynd termoplastisk flerlagsfolie, der har fremragende sejhed og slidstyrke, og som kan coekstruderes fuldstændigt og derefter orienteres til dannelse af en krympelig folie med gode oxygenbarriereegenskaber. Emballagefolien ifølge opfindelsen er fortrinsvis i det væsentlige fri for hulrum i foliens barrieremateriale. 20 Den har gode varmemeforseglingsstyrkekarakteristika og kan varmemeforsegles ved relativt lave temperaturer.

Ifølge opfindelsen omfatter denne flerlags emballagefolie, især til levnedsmidler, et kernelag af ethylenvinylalkoholcopolymer, et klæbestof på hver side af kernelaget af en syremodificeret eller anhydridmodificeret polyolefin, og ydre lag, som kan være af lineært lavdensitetspolyethylen, og den er ejendommelig ved, at den er orienteret eller krympelig og i det væsentlige består af:

- a) et kernelag med en tykkelse på 2,5 til 50% af lagene
- 30 a) + b) + c) af en ethylen-vinylalkohol-copolymer,
- b) to ydre lag af et polymert materiale eller en blanding af polymere materialer valgt blandt et lineært lavdensitetspolyethylen; en blanding af lineært lavdensitetspolyethylen, lineært mediumdensitetspolyethylen og ethylen-vinylacetat-copolymer; en blanding af 35 lineært lavdensitetspolyethylen og polyethylen med

meget lav densitet; og polypropylen, en ethylen-propylen-copolymer eller en blanding deraf,

- c) to indre lag, hver især med en tykkelse på 5 til 15% af lagene a) + b) + c) og hver især bestående af et klæbende polymert materiale til binding af de ydre lag (b) til kernelaget (a) eller til de mellemliggende polyamidholdige lag (d), når sådanne er til stede, idet det nævnte polymere klæbestof er en syremodificeret eller syreanhydridmodificeret polyolefin, og
- 10 d) eventuelt to lag af polyamid, der hver især hæfter til de modstående respektive overflader af kernelaget og har en samlet tykkelse på 5 til 25% af hele folien, idet den samlede tykkelse af folien er 0,013 til 0,05 mm.

I modsætning til det fra EP 151.462 kendte emballagemateriale er emballagefolien ifølge den foreliggende opfindelse en folie til generelt brug og især til levnedsmidler, som kombinerer gode varmemeforseglingssegenskaber og god bestandighed mod hårdhændet behandling, sejhed, bestandighed mod oxygengennemtrængning og gode optiske egenskaber og har den særlige fordel i forhold til den nævnte kendte teknik, at den er orienteret til tilvejebringelse af en varmekrympelig folie. Folierne ifølge opfindelsen adskiller sig således fra folierne kendt fra EP 151.462 med hensyn til både anvendelse, egenskaber, tykkelse og sammensætning.

25 Den flerlags emballagefolie ifølge opfindelsen kan fremstilles ved coekstrudering af et kernelag a) omfattende en ethylenvinylcopolymer, to ydre lag b), der hver især omfatter et polymert materiale eller en blanding af polymere materialer, to indre lag c), der hver især omfatter et klæbende polymert materiale til at binde de ydre lag til kernelaget eller til de mellemliggende polyamidholdige lag, når sådanne er tilstede, idet det klæbende polymere materiale omfatter et syremodificeret eller syreanhydridmodificeret polyolefin, og eventuelt to polyamidlag d), der hver især

30 hæfter til de modstående respektive overflader af kernelaget, afkøling af den coekstruderede folie, og kollabering af den

35

afkølede folie.

Til orientering af folien foretages der endvidere opvarmning af den kollaberede folie til dens orienteringstempreaturområde efter eventuel bestråling af folien og strækning og orientering af den opvarmede folie.

Definitioner

Udtrykkene "mellemliggende lag", "indre lag" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at definere et lag i en flerlagsfolie, der på begge sider er hæftet til andre lag.

Udtrykket "orienteret" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at definere et polymert materiale, der er blevet opvarmet og strakt til udretning af den molekulære konfiguration, idet denne strækning gennemføres ved en stræknings- eller blæseproces. Et termoplastisk materiale, der kun er strakt i en retning, er uniaksialt orienteret, og et materiale, der er strakt i både længderetningen og tværretningen, betragtes som biaksialt orienteret.

Udtrykket "ethylenvinylalkoholcopolymer", "EVOH" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at omfatte forsæbede eller hydrolyserede ethylenvinylacetatcopolymerer og refererer til en vinylalkoholcopolymer, der har en ethylencomonomer og f.eks. er fremstillet ved hydrolyse af vinylacetatcopolymerer eller ved kemiske reaktioner med polyvinylalkohol. Hydrolysegraden er fortrinsvis mindst 50%, især mindst 85%. Ethylencomonomeren er i almindelighed til stede i en mængde på ca. 15 til ca. 65 molprocent.

Udtrykket "strækning" anvendes i den foreliggende beskrivelse til at definere en velkendt proces til strækning af coekstruderet og genopvarmet flerlagsfolie ved hjælp af spændramme- eller blæseprocesser.

0

Udtrykkene "ethylenpropylencopolymer", "EPC" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at betegne polypropylen, der er copolymeriseret med små mængder af ethylencomonomer.

5

Udtrykkene "lineært lavdensitetspolyethylen", "LLDPE" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at beskrive copolymere af ethylen med en eller flere comonomere, fortrinsvis valgt blandt C_4 - C_{10} - α -olefiner, såsom 1-buten, octen osv., hvori molekylerne af copolymererne omfatter lange kæder med få sidekædeforgreninger eller tværbundne strukturer. Denne molekyllære struktur står i modsætning til konventionelle lav- eller mediumdensitetspolyethylen, som er mere højfor-grenede end deres respektive modstykker. LLDPE kan også være karakteriseret ved de lavtryks/lavtemperaturprocesser, der anvendes til fremstilling af disse materialer. LLDPE som defineret i den foreliggende beskrivelse har sædvanligvis en densitet i området fra ca. 0,916 til ca. 0,925 g/cm³.

20

Udtrykkene "lineært mediumdensitetspolyethylen", "LLDPE" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at referere til copolymere som ovenfor beskrevet, der sædvanligvis har en densitet i området fra ca. 0,926 til ca. 0,941 g/cm³.

25

Udtrykkene "ethylenvinylacetatcopolymer", "EVA" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at referere til en copolymer dannet ud fra ethylen- og vinylacetatmonomere, hvori de ethylenafledte enheder i copolymeren er tilstede i overvejende mængder, fortrinsvis mellem ca. 60 og 98 vægtprocent, og de vinylacetatafledte enheder i copolymeren er tilstede i mindre mængder, fortrinsvis mellem ca. 2 og 40 vægtprocent af den samlede mængde.

30

35

Udtrykket "polyamid" refererer til polymere med høj molekylvægt, der har amidbindinger gennem molekyllækæden, og refererer mere specifikt til forskellige

syntetiske polyamider. Udtrykket refererer også til copolymere af polyamider, såsom polyamid-6 og polyamid-12.

Udtrykket "antiblokeringsmiddel" anvendes i den foreliggende beskrivelse til at beskrive stoffer, der nedsætter tilbøjeligheden af folier eller ark af polyolefinfolier til at hæfte til hinanden eller til andre overflader, når en sådan vedhæftning på anden måde er uønskelig. Typiske kemikalier som kolloidt siliciumdioxid, findelt siliciumdioxid, ler, silicone og visse amider og aminer er anvendelige til dette formål.

Udtrykkene "polyethylen med meget lav densitet", "VLDPE" og lignende anvendes i den foreliggende beskrivelse til at referere til lineære polyethylen-copolymere, der sædvanligvis har en densitet i området fra under ca. 0,910 g/cm³ til ca. 0,860 g/cm³.

Alle de i den foreliggende beskrivelse anførte procentvise sammensætninger er beregnet på vægtbasis, med mindre andet er anført.

Opfindelsen beskrives mere detaljeret i det følgende med henvisning til tegningen, på hvilken fig. 1 er et skematisk tværsnit af en foretrukken femlags udførelsesform for en flerlagsfolie ifølge opfindelsen, og fig. 2 er et skematisk tværsnit af en foretrukken syvlags udførelsesform for en flerlagsfolie ifølge opfindelsen.

Med specifik henvisning til tegningen viser fig. 1 et skematisk tværsnit af en foretrukken femlags udførelsesform for flerlagsfolien ifølge opfindelsen. Foliestrukturen er en flerlagsfolie, der har den generaliserede struktur A/B/C/B/A, hvor A er et ydre lag, B er et mellemliggende lag, og C er et kernelag af en ethylenvinylalkoholcopolymer. De ydre lag A udgør fortrinsvis hver især ca. 35% af den totale tykkelse af flerlagsfolien, de mellemliggende lag B udgør hver især ca. 10% af folietykkelsen, og kernelaget C udgør ca. 10% af den totale folietykkelse. Den totale tykkelse af flerlagsfolien er mellem 0,013 og 0,05 mm, mere

foretrukket mellem ca. 0,02 og 0,04 mm. Især er en flerlagsfolie ifølge opfindelsen ca. 0,025 mm tyk. Kernelaget 10 er som nævnt af en ethylenvinylalkoholcopolymer. Dette kernelag har fortrinsvis en tykkelse på mellem ca. 0,0013 og 0,025 mm, især en tykkelse på ca. 0,0025 mm. Tykkelser på mindre end ca. 0,0013 mm medfører en meget tynd folie, der kan udvise hulrum i kernelaget på grund af tilfældige variationer i lagtykkelsen. Tykkelser på over ca. 0,025 mm gør det på den anden side vanskeligt at strække folien og medfører også forøgede omkostninger på grund af den relativt kostbare barrierekomponent. Ethylenvinylalkoholcopolymerharpikser med et ethylenindhold på mellem ca. 28 og 49% er foretrukne. En sådan egnet EVOH er "EVAL H", der kan fås i handelen fra EVALCA.

15 Orientering af EVOH til fremstilling af en varmekrympelig folie har vist sig at være vanskeligt. Under strækningstrinnet til orientering af en sådan folie kan EVOH undertiden udvikle hulrum. Dette fænomen kan medføre en vis forringelse af oxygenbarriereegenskaberne, hvilket kan påvirke, dvs. reducere den effektive holdbarhed af levnedsmiddelprodukter, der er emballeret i EVOH-folien. Tilstedeværelsen af hulrum i EVOH-laget kan også medføre misfarvning af et levnedsmiddel, såsom behandlet kød, og forringer derfor udseendet og markedsværdien af et sådant emballeret levnedsmiddel.

Det er derfor ønskeligt ved visse anvendelser at blande EVOH af kernelaget med mellem 1 og 20% af en polyamidharpiks. Polyamidet kan være en polymer eller copolymer omfattende polyamid-comonomere. Når en sådan blanding anvendes, udgør EVOH fortrinsvis mellem ca. 80 og 99 vægtprocent af blandingen, og polyamidet udgør mellem ca. 1 og 20 vægtprocent af blandingen. Mere foretrukket omfatter blandingen ca. 90 vægtprocent af en ethylenvinylalkoholcopolymer og ca. 10% af et polyamid.

0

For at sikre passende vedhæftning af de ydre lag 16 og 18 til kernelaget 10 er der tilvejebragt mellemliggende klæbelag 12 og 14 i femlags-udførelsesformen (se fig. 1). Disse er syre- eller syreanhydridmodificerede polyolefiniske materialer, der kan binde kernelaget 10 til de ydre lag 16 og 18. Dette materiale er fortrinsvis en podecopolymer af et polyolefingrundlag, såsom polyethylen, med en umættet carboxylsyre eller -syreanhydrid, blandet med polyolefin, såsom polyethylen.

Valget af klæbende polymermateriale til de mellemliggende lag 12 og 14 afhænger af det polymere materiale eller den blanding af materialer, der er valgt til de ydre lag 16 og 18. Når der f.eks. er tale om en blanding af LLDPE/LMDPE/EVA i de ydre lag 16 og 18, er et særdeles egnet klæbestof "Plexar 2581" (Norchem), et klæbestof baseret på lineært lavdensitetspolyethylen. Generelt er foretrukne klæbestoffer sådanne, der har blandinger af en podecopolymer af et lineært lavdensitetspolyethylen og mindst et umættet kondenseret-ring-carboxylsyreanhydrid blandet med en eller flere harpikser, såsom lineært lavdensitetspolyethylen, selvom andre klæbestoffer, såsom klæbestoffer baseret på lavdensitetspolyethylen, også kan anvendes.

Når der anvendes ethylen-propylen-copolymer, polypropylen eller blandinger deraf som ydre lag, er et egnet polymert klæbestof "Modic P310H", et polypropylenbaseret modificeret klæbestof. Andre klæbestoffer, såsom "Admer QF500" (også et polypropylenbaseret modificeret klæbestof) fra Mitsui, er også egnede til anvendelse sammen med dette særlige blandingsmateriale.

Klæbestoflagene 12 og 14 vil hver især udgøre fra 5 til 15% af den totale tykkelse af femlagsfolien og mere foretrukket ca. 10% af den totale tykkelse af folien.

De ydre lag 16 og 18 kan også omfatte et LLDPE eller en blanding af LLDPE og VLDPE med fortrinsvis fra

ca. 70 til ca. 80 vægtprocent LLDPE og fra ca. 20 til ca. 30 vægtprocent VLDPE. Mere foretrukket omfatter denne blanding ca. 75 vægtprocent LLDPE og ca. 25 vægtprocent VLDPE.

- 5 Syvlags-foliestrukturen vedrører en flerlagsfolie med den generaliserede struktur A/B/C/D/C/B/A, hvor A er et ydre lag, B er et klæbestoflag, C er et mellemlag, og D er et barriere-kernelag af en ethylenvinylalkoholcopolymer.

I en syvlags-udførelsesform (se fig. 2) er kerne-
10 laget 10 ved begge overflader hæftet til mellemlag 12 henholdsvis 14, der er af polyamid og mere foretrukket en copolymer af polyamid-6 og polyamid-12. Forskellige polyamider er egnede i forbindelse med den foreliggende opfindelse, herunder polyamider med høj viskositet og
15 polyamid-copolymere. Polyamidet i de mellemliggende lag 12 og 14 giver en forøget styrke af den resulterende flerlags foliestruktur. En egnet, kommercielt tilgængelig polyamid-copolymer er "Grillon CA-6", der har en sammensætning af ca. 60 vægtprocent polyamid-6 og ca. 40 vægt-
20 procent polyamid-12. Denne harpiks kan fås fra Emser Industries. En anden egnet polyamid-copolymer er CR-9, der har 20-30 vægtprocent polyamid-6 og 70-80 vægtprocent polyamid-12. Polyamid-12 kan anvendes alene som polymert materiale i mellemlagene 12 og 14, og polyamid-6 kan også
25 anvendes alene, men er mindre foretrukket på grund af uforenelighed med ethylen-vinylalkohol-copolymeren af kernelaget 10 med hensyn til smeltetemperatur. Den totale tykkelse af polyamidlagene kan variere mellem 5 og 25% af den totale tykkelse af syvlagsfolien.

- 30 En fremgangsmåde til fremstilling af en sådan folie omfatter coekstrudering af et kernelag af ethylen-vinylalkohol-copolymer, to mellemlag af et polyamid, to lag af et polymert klæbestof og to yderlag, efterfulgt af hurtig afkøling af den coekstruderede folie, kollabering af den afkølede
35 folie, opvarmning af den kollaberede folie til dens orienteringstemperaturinterval og strækning og orientering af den

opvarmede folie.

Til en foretrukken syvlagsfolie, der har to identiske overfladelag, to identiske klæbestoflag og to identiske mellemlag og et kernelag af ethylen-vinylalkohol-copolymer, 5 dvs. en symmetrisk syvlagsstruktur, kræves mindst fem ekstrudere. Yderligere ekstrudere kan anvendes, hvis der ønskes en folie, der har ikke-identiske klæbestof- eller mellemlag. Materialerne coekstruderes som et relativt tykt rør eller "bånd", der har en begyndelsesdiameter, som afhænger af 10 diameteren af coekstruderingsmundstykket. Cirkulære coekstruderingsmundstykker er velkendte og kan anskaffes fra et anal producenter. Foruden rørformig coekstrudering kan der anvendes spaltmundstykker til coekstrudering af materialet i arkform.

15 Foretrukne materialer til de ydre overflader af en sådan syvlags orienteret folie er kombinationer af LLDPE med LMDPE og EVA eller med VLDPE.

Den førstnævnte blanding, indeholdende LLDPE, LMDPE og EVA, indeholder fortrinsvis små mængder af slip- og 20 antiblokerings-additiver. Fortrinsvis indeholder blandingen fra ca. 40 til ca. 60 vægtprocent LLDPE, ca. 20 til ca. 30 vægtprocent LMDPE, og ca. 20 til ca. 30 vægtprocent EVA. Mere foretrukket indeholder blandingen ca. 50% LLDPE, 25% LMDPE og ca. 25% EVA. En lille procentdel af EVA-delen inde- 25 holder de små mængder af slip- og antiblokeringsadditiver, der typisk tilsættes på et eller andet tidspunkt under blande- deprocessen før ekstruderingen af det blandede materiale. Flere antiblokeringsmidler står til rådighed til anvendelse i forbindelse med de ydre blandingslag 16 og 18. Særlig 30 anvendeligt er siliciumdioxid af μm -størrelse, såsom det, der kan fås fra Teknor Apex. Dette siliciumdioxid kan fås under betegnelsen "EPE-8160". Kommercielt tilgængeligt er også "Syloid" fra W.R. Grace og Co. I en syvlags-udførelses- form med den netop beskrevne trekomponentblanding udgør de 35 ydre lag 16 og 18 (se fig. 2) fortrinsvis hver især fra ca. 20 til 40% og mere foretrukket fra ca. 25 til ca. 35% af

den totale tykkelse af flerlagsfolien. Særlig foretrukket udgør hvert af de ydre lag 16 og 18 ca. 30% af den totale tykkelse af flerlagsfolien ifølge opfindelsen. En egnet LLDPE-harpiks er "Dowlex 2045" fra Dow Chemical Company, 5 der har et smelteflydningsindeks på ca. 0,7 til ca. 1,2 g/10 minutter (ASTM-D1238, E-28). Denne harpiks er en copolymer af ethylen og octen med en densitet ved 23°C på ca. 0,920 g/cm³. En anden egnet harpiks er "Exxon 3001".

Et egnet LMDPE er "Dowlex 2037", også fra Dow 10 Chemical Company, omfattende en copolymer af ethylen og octen med en densitet ved 23°C på ca. 0,935 g/cm³ og et smelteflydningsindeks på ca. 2,55 g/10 minutter (ASTM-D-1238, E-28). EVA af de ydre lag 18 og 20 har fortrinsvis et vinylacetatindhold på ca. 3,5 til 9 vægtprocent, især ca. 3,5 til 15 5 vægtprocent. En egnet EVA-harpiks til anvendelse ved den foreliggende opfindelse er "El Paso PE204-CS95", El Paso Polyolefins Company. Dette materiale har en densitet ved 23°C fra ca. 0,923 til ca. 0,9250 g/cm³ og et smelteflydningsindeks (ASTM-D-1238, E-28) på ca. 2,0 ± 0,5 g/10 minutter. 20 Vinylacetatindholdet i dette særlige EVA er ca. 3,6 vægtprocent.

I en alternativ udførelsesform kan de ydre lag 16 og 18 omfatte en ethylen-propylen-copolymer, polypropylen eller blandinger deraf. Polypropylenet kan være forblandet med 25 ca. 4 vægtprocent af et siliciumdioxidholdigt antiblokeringsmiddel, ca. 5 vægtprocent amid-voksarter og ca. 1% af et smøremiddel. Amid-voksarterne er smørende midler, der er velkendte som slipmidler. I en blanding udgør polypropylenkomponenten af hvert af de ydre lag 16 og 18 fortrinsvis fra ca. 30 4 til ca. 15 vægtprocent af de ydre lag 16 og 18 og mere foretrukket ca. 10 vægtprocent af de ydre lag af folien. Et egnet EPC er "Norchem PP3003GK". Et kommercielt tilgængeligt polypropylen til blanding med EPC er "Himont PD064". EPC-PP-blandingen af de ydre lag 16 og 18 udgør fortrinsvis mellem ca. 35 25 og 35% af den totale tykkelse af flerlagsfolien og mere foretrukket ca. 30% af den totale tykkelse af folien.

Ethylen-propylen-copolymer og polypropylen kan anvendes enkeltvis i overfladelaget uden blanding, men anvendelsen af polypropylen alene er mindre ønskelig. Blandingsforholdene mellem EPC og polypropylen kan varieres afhængigt af de 5 ønskede egenskaber eller slutanvendelsen af flerlagsfolien. F.eks. vil forøgelse af mængden af polypropylen i blandingen gøre folien stivere, men også forhøje foliens forseglingstemperatur. Omvendt vil en forøgelse af mængden af EPC i blandingen virke i retning af at nedsætte krympningstemperaturen 10 af den orienterede folie eller forøge krympningen ved samme temperatur og også nedsætte forseglingstemperaturen af folien.

De orienterede folier ifølge den foreliggende opfindelse er fortrinsvis tværbundne, især ved bestråling med 15 mellem ca. 3 og 13 megarad (Mrad) især mellem ca. 5 og 10 Mrad, før orienteringen af folien. Orienteringen udføres ved at strække filmen til et strækningsforhold mellem ca. 3,0 og 5,0 gange de oprindelige dimensioner af folien i længderetningen (maskinretningen) og tværretningen. Til orientering af 20 folien ved f.eks. en blæseproces opvarmes det coekstruderede og afkølede rør til sit orienteringstemperaturinterval. Disse intervaller er velkendte for mange polymere materialer og ligger i almindelighed under foliens smeltepunkt. Folierne ifølge opfindelsen opvarmes fortrinsvis til mellem 90 og 25 140°C, især mellem 105 og 115°C.

De orienterede flerlagsfolier ifølge opfindelsen har gode varmemeforseglingssegenskaber og god bestandighed mod hårdhændet behandling, hvilket gør disse folier anvendelige til emballering af levnedsmidler og andre produkter. Orienteringen af flerlagsfolierne giver sejhed og forbedret bestandighed mod oxygengennemtrængning, udover fordelene ved 30 en krympelig folie, der kan varmekrympes omkring et produkt, der skal emballeres. De orienterede folier ifølge opfindelsen har en tykkelse på 0,013 til 0,05 mm, især en tykkelse på ca. 0,025 mm, idet orienteringen af flerlagsfolierne bliver 35 tiltagende vanskelig ved tykkelser på over 0,05 mm og er

meget vanskelig eller upraktisk ved tykkelser på over ca. 0,1 mm.

Udførelsesformer for folien, der har ydre lag 16 og 18 omfattende EPC, polypropylen eller blandinger deraf er
5 fortrinsvis bestrålet.

Opfindelsen illustreres ved de følgende eksempler.

Eksempel 1

En prøvefolie fremstilles ved at blande 75% LLDPE
10 ("Dowlex 2045") og 25% VLDPE ("DFDA 1137") blandet med ca. 2% af et masterbatch-koncentrat indeholdende slip- og anti-blokeringsadditiver. Dette ydre blandingslag coekstruderes med et kernelag indeholdende en blanding af 90% EVOH ("EVAL H") og 10% af en polyamid-6/polyamid-12-copolymer ("Grillon
15 CA-6") og et mellemliggende klæbestof (Norchem-"Plexar 3150").

"Dowlex 2045" kan fås fra Dow Chemical Company. Dette er et særligt foretrukket LLDPE til anvendelse ved opfindelsen og er en copolymer af ethylen og octen og har en densitet ved 23°C på ca. 0,920 g/cm³ og et smelteflydnings-
20 indeks på ca. 0,7 til ca. 1,2 g/10 minutter (som målt ved ASTM-D-1238, E-28). LLDPE forøger foliens sejhed.

VLDPE har en foretrukken densitet på mellem 0,900 og 0,910 g/cm³. En foretrukken harpiks er "DFDA-1137" fra Union Carbide Corporation med en densitet på ca. 0,906 g/cm³,
25 et smelteindeks på 0,721 g/10 minutter og et smeltepunkt på 118°C. Dette materiale er en buten-baseret copolymer.

EVOH af kerneblandingslaget er "EVAL H" fra EVAL Company of America og har et ethylenindhold på ca. 38 vægtprocent og et smelteindeks på ca. 1,5 g/10 minutter. Andre
30 egnede EVOH-harpikser omfatter "EVAL E", "EVAL F" og "EVAL K" samt blandinger af disse og fortrinsvis sådanne blandinger af harpikser, der har et smelteindeks på ca. 1 til 4 g/10 minutter (ASTM D 1238). "Grillon CA-6" fra Emser Industries blandes med EVOH. "Grillon CA-6" er en polyamid-copolymer med
35 ca. 60 vægtprocent polyamid-6 og ca. 40 vægtprocent polyamid-12.

0

Selv om polyamid-12 ville være effektivt alene som blandingsmateriale i kernelaget, er dette et relativt kostbart materiale. Polyamid-6 alene ville være effektivt som blandingsmateriale, men med visse vanskeligheder ved forarbejdningen. Den nævnte særlige blanding har vist sig at være meget fordelagtig, idet den giver en kerneblanding, der har de gode barriereegenskaber, som er knyttet til EVOH, men har polyamidets forarbejdnings- og forlængelses-fordele. En anden egnet polyamid-copolymer er "Grillon CR-9", der har 20-30 vægtprocent polyamid-6 og 70-80 vægtprocent polyamid-12.

10

Det mellemliggende klæbestof, Norchem-"Plexar 3150", er en lavdensitetspolyethylen-baseret anhydridmodificeret harpiks fremstillet af Norchem.

Polymersmelten fra coekstruderingsmundstykket afkøles derpå og støbes til et fast bånd, der bestråles med ca. 8 Mrad bestråling. Båndet opvarmes derefter til ca. 110°C i en ovn og blæses til en boble. Boblen udvides til ca. 3,5 gange sine oprindelige dimensioner i både maskinretningen (længderetningen) og tværretningen, hvorefter luften slippes ud, og folien adskilles til enkelt-oprullede folieruller. Den færdige folie har en tykkelse på ca. 0,025 mm, og udover krympeegenskaberne, der er frembragt ved orienteringen, udviser den fremragende sejhed, gode optiske egenskaber, sammenbrændingsbestandighed, bestandighed mod udvidelse af flånger og varmemeforseglelighed. Folien udviser også god bestandighed mod hårdhændet behandling og den nødvendige stivhed og lave klæbrighed, der er nødvendig til emballeringsanvendelser, og den er i det væsentlige fri for hulrum i EVOH/polyamid-blandingslaget.

30

Eksempel 2

En anden prøvefolie fremstilles med lignende konstruktion som prøvefolien ifølge eksempel 1 og fremstilles ved en lignende proces. LLDPE, som anvendes i de ydre lag af prøven, er "Exxon LL-3001".

35

De fysiske egenskaber af de to prøvefolier er anført i tabel I nedenfor.

0

Tabel I

	<u>Egenskab</u>	<u>Eksempel 1</u>	<u>Eksempel 2</u>	<u>Testprocedure</u>
	<u>Trækstyrke, kPa</u>			
	Længderetning	65220	69500	ASTM D882-81
	Tværrretning	56950	64120	
5	<u>Brudforlængelse, %</u>	84	106	ASTM D882-81
	<u>Flængeudvidelse ved 23°C, g</u>			
	Længderetning	14,00	17,63	ASTM D1938-79
	Tværrretning	13,69	21,13	
10	<u>Fri krympning ved 116°C, %</u>			
	Længderetning	66	66	ASTM D2732-70
	Tværrretning	65	64	
	<u>Krympespænding ved 91°C, kPa</u>			
15	Længderetning	2010	2400	ASTM D2838-81
	Tværrretning	2480	2600	
	<u>Kugleslagstyrke ved 23°C, kg-cm</u>	11,1	13,6	ASTM D3420-80
	<u>Optiske egenskaber ved 23°C</u>			
20	Slør (%)	5,7	3,1	ASTM D1003, metode A
	Klarhed (%)	59,1	68,6	ASTM D1746
	Glans (45°)	71	85	ASTM 2457
	<u>Vanddamptransmission ved 38°C</u>			
	g/24 timer, 645 cm ² , 100% RF	0,97	0,82	ASTM F 372
25	mm	0,027	0,03	
	<u>Oxygentransmission ved 23°C</u>			
	cm ³ (STP/24 timer, m ² , ATM), 0% RF	9,5	8,6	ASTM D3985-81
30	mm	0,026	0,031	

35

0

Eksempel 3

En orienteret folie fremstilles ved at blande 50% LLDPE ("Dowlex 2045"), 25% LMDPE ("Dowlex 2037") og 17% EVA ("El Paso PE204-CS95") med et vinylacetatindhold på ca. 3,6%,
5 blandet med ca. 8% af et masterbatch-koncentrat, der indeholder slip og antiblokeringsadditiver blandet med EVA med et vinylacetatindhold på ca. 3,5%.

Det ydre blandingslag coekstruderes med et kernelag indeholdende EVOH ("EVAL-F"), mellemlag af en polyamid-6/polyamid-12-copolymer ("Grillon CA-6") og to klæbestoflag ("Plexar 2581").
10

Polymersmelterne coekstruderes gennem et flerlags coekstruderingsmundstykke og afkøles og udstøbes derefter til et fast rør, som bestråles med en stråling på ca. 8 Mrad.
15 Røret opvarmes derefter til ca. 110°C i en ovn og blæses derefter til en boble. Boblen ekspanderes til ca. 3,3 gange sin oprindelige dimension i maskinretningen (længderetningen) og ca. 3,5 gange sin oprindelige dimension i tværretningen, hvorefter luften lukkes ud og folien adskilles til enkelt-oprullede folieruller. Den færdige folie har en tykkelse på ca. 0,03 mm og udviser gode krympeegenskaber, sejhed og optiske egenskaber samt høje oxygenbarrierekarakteristika.
20

Før orienteringen er den totale vægtykkelse af røret ca. 0,36 mm, idet ca. 55% af strukturen udgøres af de ydre blandingslag, 20% af strukturen udgøres af de mellemliggende polyamidlag, 15% udgøres af klæbestoflagene, og 10% udgøres af EVOH-kernelaget.
25

Efter strækning og orientering har folien en total tykkelse på ca. 0,03 mm.

30 Prøvefolien fremstillet ved den ovenfor beskrevne proces har trækstyrker på 73290 kPa og 79630 kPa og en modulus på 694300 kPa og 738400 kPa i henholdsvis længderetningen og tværretningen (ASTM D882-81, 23°C).

Folien har en fri krympning fra 20 og 25% ved 93°C til 67 og 60% ved 116°C i henholdsvis længde- og tværretningen (ASTM D2732-70).
35

0

Krympespændingsværdierne varierer fra 2330 kPa og 3070 kPa ved 93°C op til 2930 kPa og 3120 kPa ved 116°C i henholdsvis længderetningen og tværretningen (ASTM D2838-81).

Prøvefolien udviser et slør på 2,6% ved 23°C
5 (ASTM D1003-61), en klarhed på 66,7% ved 23°C (ASTM D1746-70) og en glans på 91 under en vinkel på 45° ved 23°C (ASTM D2457-70).

Folien udviser også en oxygengennemgang ved 23°C og 0% relativ fugtighed på 1,9 cm³ STP/(24 timer, m², atmosfære) (ASTM D3985-81) og en oxygengennemgang ved 23°C og 100% relativ fugtighed på 369,3 cm³ STP/(24 timer, m², atmosfære) (ASTM Journal of Testing and Evaluation, Vol. 12, No. 3, maj 1984, s. 149-151).

Denne folie er især anvendelig til anvendelser, der
15 kræver god slagstyrke og bestandighed mod flængeudvidelse. Bindingsstyrken mellem lagene er faktisk større end styrken af lagene selv. Det antages, at de nyttige lugtbarriereegenskaber opnås ved anvendelsen af EVOH og mellemlag af polyamid.

20

Eksempel 4

En anden prøvefilm fremstilles ved samme metode som beskrevet ovenfor i eksempel 3, bortset fra at der anvendes en blanding af ethylen-propylen-copolymer og polypropylen til
25 de ydre lag 16 og 18 af folien. Desuden er klæbestoffet, som er indeholdt i lagene 20 og 22, "Modic P310H", et polymert polypropylenbaseret klæbestof. Ethylenvinylalkoholen af kerne-
laget 10 er "EVAL-K", der har et ethylenindhold på ca. 38 vægtprocent og et relativt højt smelteindeks.

30 Denne prøvefolie bestråles ikke som folien i eksempel 3.

Prøvefolien har en total tykkelse efter strækning og orientering på ca. 0,027 mm, og den relative tykkelse af de forskellige lag er i det væsentlige den samme som i prøve-
35 folien ifølge eksempel 3.

0

De fysiske egenskaber af den anden prøve ligner i det væsentlige egenskaberne beskrevet i eksempel 3, men med visse undtagelser.

Modulus ved 23°C er 1007300 kPa og 966600 kPa i
5 henholdsvis længderetningen og tværretningen. Denne prøvefilm udviser derfor meget mindre fleksibilitet og er stivere end prøven ifølge eksempel 3. Denne prøvefolie har også betydelig mindre klarhed end folien i eksempel 3. Oxygengennemgangen ved 23°C og 100% relativ fugtighed er i gennemsnit ca. 180 cm³
10 STP/(24 timer, m², atmosfære) taget som gennemsnit af tre prøver, hvilket er en betydelig forbedring i forhold til folien ifølge eksempel 3.

Folien har en fri krympning i området fra 20 og 25% ved 93°C til 46% ved 116°C (i henholdsvis længderetningen og tværretningen). Den frie krympning er således betydelig
15 mindre for denne folie end for folien ifølge eksempel 3.

Testmetoderne i eksempel 4 til bestemmelse af fysiske egenskaber er de samme som anført i eksempel 3.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v .

Flerlags emballagefolie, især til levnedsmidler, omfattende et kernelag af ethylenvinylalkoholcopolymer, et klæbestof på hver side af kernelaget af en syremodificeret eller anhydridmodificeret polyolefin, og ydre lag, som kan være af lineært lavdensitetspolyethylen, k e n d e t e g n e t ved, at den er orienteret eller krympelig og i det væsentlige består af:

- a) et kernelag med en tykkelse på 2,5 til 50% af lagene a) + b) + c) af en ethylen-vinylalkohol-copolymer,
- b) to ydre lag af et polymert materiale eller en blanding af polymere materialer valgt blandt et lineært lavdensitetspolyethylen; en blanding af lineært lavdensitets-polyethylen, lineært mediumdensitetspolyethylen og ethylen-vinylacetat-copolymer; en blanding af lineært lavdensitets-polyethylen og polyethylen med meget lav densitet; og polypropylen, en ethylen-propylen-copolymer eller en blanding deraf,
- c) to indre lag, hver især med en tykkelse på 5 til 15% af lagene a) + b) + c) og hver især bestående af et klæbende polymert materiale til binding af de ydre lag (b) til kernelaget (a) eller til de mellemliggende polyamidholdige lag (d), når sådanne er til stede, idet det nævnte polymere klæbestof er en syremodificeret eller syreanhydridmodificeret polyolefin, og
- d) eventuelt to lag af polyamid, der hver især hæfter til de modstående respektive overflader af kernelaget og har en samlet tykkelse på 5 til 25% af hele folien, idet den samlede tykkelse af folien er 0,013 til 0,05 mm.

2. Flerlags emballagefolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kernelaget a) har en tykkelse på 10 til 50% af lagene a) + b) + c).

Fig.1.

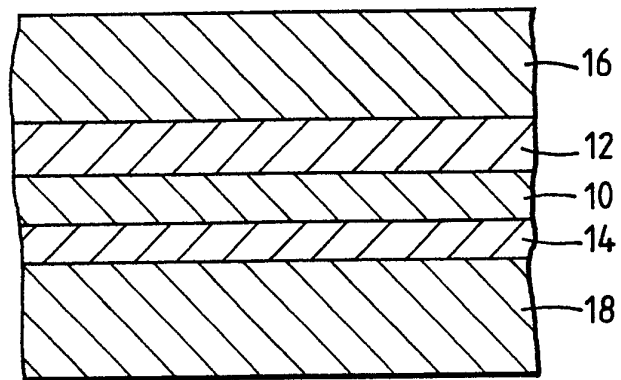


Fig.2.

