

①



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer:

0 132 563
B1

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.06.87

⑤

Int. Cl.⁴: **D 03 D 15/00**, **D 01 D 5/42**,
B 32 B 27/02, **B 32 B 27/08**,
B 32 B 27/32

②

Anmeldenummer: **84106599.8**

②

Anmeldetag: **08.06.84**

⑤

Verwendung von monoaxial verstreckten Bändchen aus Polypropylen oder Propylen-Äthylen-Copolymeren zur Herstellung von Geweben oder Gewirken.

③

Priorität: **27.06.83 DE 3323109**

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.85 Patentblatt 85/7

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.06.87 Patentblatt 87/23

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT SE

⑤

Entgegenhaltungen:
AT - B - 369 440
DE - A - 2 127 167
DE - U - 8 025 884
FR - A - 2 153 403
FR - A - 2 204 726
FR - A - 2 222 276
GB - A - 1 174 772
GB - A - 1 590 838

⑦

Patentinhaber: **Petrochemie Danubia Gesellschaft m.b.H., Danubiastrasse 21-25, A-2323 Schwechat-Mannswörth (AT)**

⑦

Erfinder: **Reither, Peter, Dipl.-Ing., Boschweg 1c, A-4020 Linz (AT)**

⑦

Vertreter: **Allgeuer, Dorothea et al, Chemie Linz AG Patentabteilung St. Peter-Strasse 25, A-4020 Linz (AT)**

EP 0 132 563 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung monoaxial verstreckter Bändchen aus Polypropylen oder Propylen-Äthylen-Copolymeren, die eine wesentlich geringere Spleissneigung besitzen als die bisher bekannten Bändchen, zur Herstellung von flexiblen Geweben oder Gewirken, in denen die Bändchen untereinander beweglich sind.

Flexible Gewebe oder Gewirke aus monoaxial verstreckten Bändchen aus thermoplastischen Kunststoffen finden eine immer breitere Verwendung in verschiedenen Anwendungsgebieten, wie z.B. Herstellung von Websachen, Flächegebilden sowie Einsatz beispielsweise als Geotextil und vieles mehr. Lockere Bändchengewebe oder -gewirke können beispielsweise als sog. Raschelgewebe der Aufbewahrung von verderblichen Stückgütern, insbesondere Obst und Gemüse, dienen. Hierbei sind Bändchen aus Polypropylen wegen ihrer guten Versteckbarkeit und der dafür erzielbaren hohen Festigkeit besonders geeignet, als Nachteil gilt allerdings die besonders ausgeprägte Spleissneigung von Gebilden aus Polypropylen, die monoaxial verstreckt sind, weil sie zum Auffasern der Bändchen und zu Störungen in den Verarbeitungsmaschinen, z.B. den Webstühlen, führt, was besonders dort störend auftritt, wo die Bändchen während des Webvorganges verdreht werden, da dort die Spleissgefahr besonders gross ist.

Es sind daher schon zahlreiche Vorschläge gemacht worden, die Spleissneigung von monoaxial verstreckten, bandartigen Gebilden aus Polypropylen herabzusetzen, wobei ausser verfahrenstechnischen Massnahmen, wie Verstrecken im kurzen Spalt (AT-A-369440) vor allem verschiedene Zusätze vorgeschlagen wurden, die die Spleissneigung vermindern sollen.

So wird gemäss DE-A-1813649 der Zusatz von Polyäthylen eines bestimmten Schmelzindexbereiches und einer Dichte von 0,916 bis 0,960 g/cm³, gemäss AT-A-292186 der Zusatz von Polyisobutylen eines hohen Molekulargewichtes, gemäss AT-A-295024 der Zusatz beider dieser Kunststoffe, gemäss DE-A-1807957 der Zusatz von Polyäthylen niedriger Dichte und gemäss AT-A-264815 der Zusatz eines Copolymeren von Alkylenen mit Vinylacetat oder Niederalkylacrylat empfohlen.

Andere Vorschläge beschäftigen sich mit dem Zusatz von mineralischen Füllstoffen, wie Talkum (AT-A-340310) oder Blähmitteln (GB-A-1174772 und AT-A-369440) zur Herabsetzung der Spleissneigung.

Andererseits ist es schon verschiedentlich, insbesondere im Verpackungssektor, vorgeschlagen worden, zusammengesetzte Folien aus verschiedenen Polyolefinen herzustellen, da sie sich von einheitlichen Polyolefinfolien durch verschiedene Eigenschaften, wie Griff, Knickfestigkeit usw. unterscheiden.

So wird gemäss AT-A-266696 ein mehrschichtiger und verstreckter Verpackungsfilm beschrieben, der aus einer Polypropylen-schicht besteht,

die durch je eine Polyäthylen- oder Äthylen-Vinylacetat-Copolymerschicht abgedeckt ist. Dieser Film soll aber nur dann eine befriedigende Querfestigkeit besitzen, wenn der Volumsanteil der Polypropylen-schicht nicht mehr als 20% beträgt. Ferner sind biaxial gereckte Polypropylenfolien bekannt, die auf wenigstens einer Seite mit einem filmbildenden, wenigstens 65 Gew.% Äthylen enthaltenden Polymer überzogen sind (AT-A-264144). Schliesslich beschreibt die EP-B-2606 verschweisssbare, biaxial gereckte Polypropylenfolien, die mit einer LLDPE-Schicht (linear low density polyethylene) versehen sind, die 2–10% der Gesamtdicke der Folie ausmacht. Es ist auch vorgeschlagen worden, einen Film mit rauher Oberfläche dadurch zu erhalten, dass zwei Folien koextrudiert, laminiert und gedehnt werden, wobei jene der beiden Schichten, die die Oberflächenschicht bildet, in geringerer Menge zugesetzt wird und beim Dehnen der laminierten Folie aufreisst (AT-A-368439).

Gemäss DE-A-2246051 ist die Herstellung eines luftdurchlässigen Verbundwerkstoffes vorgeschlagen worden, indem man monoaxial gereckte Bänder aus einem ersten Kunststoff, zum Beispiel aus HDPE (high density polyethylene) oder Polypropylen, die mit einem zweiten Kunststoff mit einer niedrigeren Schmelztemperatur ein- oder beidseitig beschichtet sind, in wenigstens zwei im Winkel zueinander verlaufenden Lagen gewebe- oder vliesartig in der Weise ablegt, dass die niedrig schmelzenden Deckschichten aufeinander zu liegen kommen, worauf diese Lagen durch Einwirkung von Hitze und Druck untereinander verschweisst werden. Die Basisschicht kann dabei u.a. aus Polypropylen, die Deckschicht aus LDPE (low density polyethylene) sein. Auch in der DE-A-1704429 ist die Herstellung verschweisster Bändchengewebe aus Mehrschichtfolienbändchen beschrieben, bei denen die Aussenschichten, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, verschweisst werden, während die Kernschicht, die z.B. aus Polyester oder Polyamid gebildet ist, unangegriffen bleibt.

Schliesslich sind aus der US-A-3187982 bandartige Filme oder Schläuche aus monoaxial orientierten, kristallinen Polyolefinen bekannt, deren eine Oberfläche durch eine Schicht aus einem thermoplastischen Material bedeckt ist, das einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt besitzt. Diese Filme sind vor allem als Aufreiszbändchen für Packungen aus thermoplastischen Kunststoffen geeignet. Die Herstellung dieser mindestens 1:7 verstreckten Bänder erfolgt durch Coextrusion nach dem Blasfolienverfahren, wobei die orientierbare Schicht meist die Innenschicht darstellt und anschliessende Verstreckung bei einer Temperatur, bei der sich der kristalline Kunststoff im Reckbereich, der Kunststoff des Überzuges jedoch im geschmolzenen Zustand befindet. Konkret beschrieben ist dieses Bandmaterial an Polyäthylen hoher Dichte als orientierbarer Kunststoff und Polyäthylen niedriger Dichte als Überzugspolymer, wobei nach der Verstreckung ein Bandmate-

rial entsteht, in dem beide Schichten je eine Dicke von 190µm aufweisen.

Von diesen Bändern wird die hohe Längsfestigkeit, die geringe Dehnbarkeit sowie eine geringe Neigung zur Fibrillierung hervorgehoben. Polypropylen, das wesentlich mehr zum Spleissen neigt als Polyäthylen hoher Dichte, ist zwar ebenfalls als mögliches Material für die verstreckbare Schicht erwähnt, jedoch sind keinerlei konkrete Angaben über die Eigenschaften von daraus gefertigten Bändern angegeben, sodass auch über eine ev. Verhinderung der Spleissneigung keine Aussagen gemacht werden.

Weiters wird in der FR-A 2204726 ein starres Gewebe beschrieben, bei dem Kett- und Schussfäden aus Bändern bestehen, die aus einer Folie bestehend aus Schichten von Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) und Polyolefinen, insbesondere Polyethylen hoher Dichte oder Polypropylen hergestellt werden, wobei sich die Schicht aus Polyethylen niedriger Dichte auf einer der Oberflächen befindet. Um die Stabilität dieses Gewebes zu verbessern, wird dieses auf eine Temperatur zwischen dem Erweichungspunkt und dem Schmelzpunkt des LDPE erhitzt, wodurch eine Verbindung an jenen Kreuzungsstellen erreicht wird, an denen Schichten von LDPE miteinander in Kontakt sind.

Ein ebenfalls starres Gewebe aus thermoplastischen Kunststoffen ist in der DE-A-2127167 beschrieben. Die darin verwebten Streifen weisen eine Oberflächenschicht aus thermoplastischem Kunststoff auf, dessen Schmelztemperatur niedriger ist als die des Basiskunststoffes. Auf jene Seite des Gewebes, auf der die Oberflächenschicht aus niedrig schmelzendem Kunststoff an praktisch allen Stellen vorhanden ist, werden eine oder mehrere Überzugsschichten aus demselben thermoplastischen Kunststoff aufgebracht und so eine feste Verbindung der Gewebefäden erreicht.

Es konnte nun überraschenderweise gefunden werden, dass aus Polypropylen monoaxial verstreckte Bändchen mit geringer Spleissneigung erhalten werden, die sich hervorragend zur Herstellung von flexiblen Geweben und Gewirken, in denen die Bändchen untereinander beweglich sind, eignen, wenn ein dünner Polypropylenfilm mit einem noch wesentlich dünneren, durch Coextrusion erzeugten Film aus Polyäthylen niedriger Dichte oder Copolymeren desselben, überzogen wird, wobei unter diesen Bändchen in erster Linie solche mit einer Gesamtdicke von unter 150µm zu verstehen sind. Wesentlich für eine eindwandfreie Haftung der beiden Schichten untereinander ist hierbei, dass der Polyäthylenfilm maximal 30% des Volumens des Polypropylenfilms ausmacht. Es war nicht vorhersehbar, dass derartig dünne Überszugsfilme die Spleissneigung von Polypropylen wirksam herabsetzen, zumal gemäss AT-A-266696 an Verpackungsfilmen bei höheren Polypropylenanteilen als 20 Vol.% eine geringere Querfestigkeit, bedingt durch die Spleissneigung des Polypropylens, festgestellt wurde.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach die Verwendung von monoaxial verstreckten Bändchen aus Polypropylen oder Propy-

len-Äthylen-Copolymeren mit einem Äthylenanteil von maximal 30 Gew.%, die an der Oberfläche mit Polyäthylen niedriger Dichte, das bis zu 10 Gew.% höhere alpha-Olefine einpolymerisiert enthalten kann oder aus einem Copolymeren des Äthylens mit Vinylacetat bedeckt sind, wobei die Bändchen an einer Seite mit der Polyäthylen-schicht in einer Dicke bedeckt sind, dass die Basis-schicht aus dem Propylenpolymeren im Bändchen mindestens 70 Vol.% ausmacht, zur Herstellung von flexiblen, nicht spleissenden Geweben oder Gewirken, in denen die Bändchen untereinander beweglich sind.

Als Polypropylen dienen hierbei in erster Linie jene Typen, die üblicherweise für die Herstellung von Bändchen eingesetzt werden. Es enthält je nach Verwendungszweck geringere oder höhere Mengen an den üblichen Verarbeitungsstabilisatoren, Antioxydantien, wie sterisch gehinderte Phenole und evtl. auch an UV-Stabilisatoren.

Das Propylenpolymere kann ferner, wenn vom Effekt her erwünscht, einen mineralischen Füllstoff, insbesondere einen solchen wie Talkum, der bereits zur Herabsetzung der Spleissneigung vorgeschlagen wurde, und/oder ein oder mehrere anorganische Pigmente enthalten. Schliesslich kann dem Propylenpolymeren bei der Herstellung ein Treibmittel zugesetzt werden, das beim Extrudieren ein Aufblähen der Polypropylenbasis-schicht bewirkt. Als Polymeres für den Überzug findet Polyäthylen niedriger Dichte, etwa einer solchen unter 0,94g/cm³ (LDPE), wie es mit dem sog. Hochdruckverfahren erhalten wird, Anwendung. Es können aber auch Äthylencopolymere mit geringen Mengen an einpolymerisierten alpha-Olefinen, das sog. LLDPE, zum Einsatz kommen. Ebenso geeignet sind Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, zweckmässigerweise solche mit einem Vinylacetatgehalt unter 20 Gew.%.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendeten Bändchen erfolgt durch Coextrusion nach den an sich bekannten Verfahren, wie Blasfolienverfahren oder Verfahren mit Breitschlitzdüse, wobei die Anwendung einer Breitschlitzdüse bevorzugt ist. Hierbei kann sowohl ein Chill-Roll-Verfahren als auch ein Verfahren mit direkter Wasserbadkühlung dienen. Die so hergestellte Folie wird sodann in Bändchen geschnitten, und die Bändchen werden anschliessend beispielsweise unter Anwendung eines Heissluftkanals verstreckt, wobei Verstreckungsgrade vom 4- bis etwa 12fachen in Frage kommen. Es ist aber auch eine Verstreckung im Kurzspalt anwendbar, jedoch im Hinblick auf eine Unterdrückung der Spleissneigung nicht erforderlich. Prinzipiell ist auch die umgekehrte Vorgangsweise, nämlich Verstrecken der Folie und anschliessendes Schneiden in Bändchen in Reckrichtung möglich.

Als Mass für die geringe Spleissneigung der erfindungsgemäss verwendeten Bändchen dient die Bestimmung der Weiterreissfestigkeit, die in Anlehnung an DIN 53859 durchgeführt wird. Bei dieser Bestimmung wird für Polypropylen eine Weiterreissfestigkeit von 30 bis 60 cN/mm ermittelt, die durch Modifizierung von Polypropylen

durch die genannten Zusätze gemäss Stand der Technik auf etwa 50 bis 80 cN/mm gesteigert werden kann. Die erfindungsgemäss verwendeten Bändchen besitzen hingegen eine Weiterreissfestigkeit von etwa 250 cN/mm und auch höher, was mehr als das 3fache jener Bändchen ist, die bisher als spleissarm gegolten haben. Durch die Verminderung der Spleissneigung sind solche Bändchen für die Erzeugung von sog. Rascheltgeweben oder Drehergeweben, bei denen die Bändchen im Zuge der Herstellung durch Verdrehen besonders beansprucht werden, geeignet. Diese eklatante Herabsetzung der Spleissneigung, gepaart mit einer Herstellung, die einfacher ist als die bisher übliche Herstellung aus modifizierten Polypropylenen, da damit die Bereitstellung einer gesonderter Type bzw. gesonderter Typen entfällt, stellt eine bedeutende Bereicherung der Technik dar.

In den nachfolgenden Beispielen soll die Durchführung vorliegender Erfindung näher erläutert werden.

Beispiel 1

Im Strangpressverfahren wurden über einen Zweischichtblasfolienkopf eine coextrudierte Zweischichtfolie hergestellt, wobei für die Basisschicht ein Polypropylen Homopolymerisat mit einem Schmelzindex (230/2,16) von 2,5 g/10 min und für die Deckschicht ein Polyäthylen niedriger Dichte (LDPE) mit einem Schmelzindex (190/2,16) von 0,8 g/10 min und einer Dichte (23°C) von 0,923 g/cm³, das mit einem Gleitmittel ausgerüstet war, diente.

Die Kühlung des Extrudates erfolgte über eine übliche Luftkühlung. Die dabei erhaltene Primärfolie hatte eine Dicke von 0,115 mm, wobei die Dicke der Polypropylenschicht 0,095 mm, jene der LDPE-Schicht 0,02 mm betrug. Diese Primärfolie wurde zu Bändern einer Breite von 8,8 mm geschnitten und in einem mittels Heissluft beheizten Reckofen bei einer Temperatur von 145°C und einem Reckverhältnis von 1:8,2 verstreckt. Diese Bändchen wurden anschliessend an den Reckvorgang einer Thermofizierung bei 130°C unterzogen, wobei ein Schrumpf von etwa 5% zugelassen wurde.

Die dabei erhaltenen Bändchen wiesen dann eine Dicke von 0,047 mm auf, wobei die Polypropylenschicht 0,037 mm dick war (78 Vol.%). Die Polyäthylenschicht war also 0,01 mm dick.

Diese Bändchen wiesen folgende Eigenschaften auf:

Reissfestigkeit	53,7 cN/tex
Reissdehnung	18%
Weiterreissfestigkeit nach DIN 53 859	255 cN/mm

Wird im Gegensatz dazu eine aus zwei Schichten des gleichen Polypropylens bestehende Folie einer Dicke von 0,115 mm hergestellt und werden die aus dieser Folie hergestellten Bändchen bei 155°C in gleichem Ausmass wie oben gereckt und bei 145°C fixiert, besitzt sie folgende Eigenschaften:

Reissfestigkeit	54,4 cN/tex
Reissdehnung	15%
Weiterreissfestigkeit	65 cN/mm

Die erfindungsgemäss beschichteten Bändchen hatten also etwa die 4fache Weiterreissfestigkeit wie jene, die nur aus Polypropylen coextrudiert wurden.

Beispiel 2

Aus dem gleichen Polypropylen wie in Beispiel 1 und einem linearen Polyäthylen niedriger Dichte (sog. LLDPE) mit einem Schmelzindex (190/2,16) von 1,0 g/10 min und einer Dichte (23°C) von 0,920 g/cm³ wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine Primärfolie einer Dicke von 0,105 mm erzeugt, wobei die Polypropylenschicht 0,085 mm ausmachte. Nach dem Schneiden und einer Reckung unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 wurden Bändchen einer Dicke von 0,042 mm erhalten. Die Polypropylenschicht war 0,032 mm dick, das sind 76 Vol.%, die LLDPE-Schicht hatte eine Dicke von 0,01 mm.

Diese Bändchen zeigten folgende Werte:

Reissfestigkeit	46,5 cN/tex
Reissdehnung	16%
Weiterreissfestigkeit	512 cN/mm

Die Weiterreissfestigkeit dieser Bändchen, die ein Mass für die Spleissneigung darstellt, beträgt also etwa das 7fache wie jene der Bändchen, die nur aus Polypropylen erzeugt wurden.

Patentansprüche

1. Verwendung von monoaxial verstreckten Bändchen aus Polypropylen-Äthylen-Copolymeren mit einem Äthylenanteil von maximal 30 Gew.%, die an der Oberfläche mit Polyäthylen niedriger Dichte, das bis zu 10 Gew.% höhere alpha-Olefine einpolymerisiert enthalten kann, oder aus einem Copolymeren des Äthylens mit Vinylacetat bedeckt sind, wobei die Bändchen an einer Seite mit der Polyäthylenschicht in einer Dicke bedeckt sind, dass die Basisschicht aus dem Propylenpolymeren im Bändchen mindestens 70 Vol.% ausmacht, zur Herstellung von flexiblen, nicht spleissenden Geweben oder Gewirken, in denen die Bändchen untereinander beweglich sind.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht aus Propylenpolymeren mindestens 75 Vol.% im Bändchen ausmacht.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht aus Propylenpolymer einen mineralischen Füllstoff und/oder ein Pigment enthält.

4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Basisschicht aus Propylenpolymer durch ein Treibmittel gebläht ist.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Bändchen eine Gesamtdicke unter 150 µm besitzen.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Bändchen eine Gesamtdicke von 25 bis 60 µm besitzen.

Claims

1. Use of monoaxially stretched tapes of polypropylene-ethylene copolymers having an ethylene content of at most 30% by weight, which are covered at the surface with low density polyethylene which may contain up to 10% by weight of copolymerized higher alpha-olefins, or with a copolymer of ethylene with vinyl acetate, the tapes being covered on one side with the polyethylene layer in a thickness such that the base layer of the propylene polymer accounts for at least 70% by volume of the tape, for the manufacture of flexible, non-fibrillating, woven or knitted fabrics, in which the tapes are movable relative to one another.

2. Use according to Claim 1, characterized in that the base layer of propylene polymer accounts for at least 75% by volume of the tape.

3. Use according to Claims 1 and 2, characterized in that the base layer of propylene polymer contains a mineral filler and/or a pigment.

4. Use according to Claims 1 to 3, characterized in that the base layer of propylene polymer is expanded by means of a blowing agent.

5. Use according to Claims 1 and 4, characterized in that the tapes have a total thickness of less than 150 µm.

6. Use according to Claim 5, characterized in that the tapes have a total thickness of 25 to 60 µm.

Revendications

1. Utilisation de petits rubans ou cordonnets à étirage monoaxial, constitués par des copolymères polypropylène-éthylène d'une proportion d'éthylène de 30% en poids au maximum, qui sont recouverts à leur surface par du polyéthylène de faible densité qui peut renfermer jusqu'à 10% en poids d'alpha-oléfines supérieures incorporées par copolymérisation ou un copolymère de l'éthylène avec l'acétate de vinyle, les petits rubans étant recouverts sur une face, la couche de polyéthylène a une épaisseur telle que la couche de base constituée par le polymère de propylène représente au moins 70% en volume dans le petit ruban; pour produire des tissus ou tricotés (tissus à mailles) flexibles, dépourvus de fibrillation, dans lesquels les petits rubans sont mutuellement mobiles.

2. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de base de polymères de propylène représente au moins 75% en volume dans le petit ruban.

3. Utilisation suivant les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la couche de base de polymère de propylène renferme une charge minérale et/ou un pigment.

4. Utilisation suivant les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche de base est obtenue à partir de polymère de propylène par soufflage au moyen d'un agent soufflant.

5. Utilisation suivant les revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les petits rubans présentent une épaisseur totale inférieure à 150 µm.

6. Utilisation suivant la revendication 5, caractérisée en ce que les petits rubans ont une épaisseur totale de 25 à 60 µm.