



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8601009**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Vinilydeenchloride-samenstelling en daarvan vervaardigde film.**

⑤1 Int.Cl⁴.: C08L 27/08, C08K 5/05, C08K 5/15, B32B 27/08.

⑦1 Aanvrager: W.R. Grace & Co. te New York, New York, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octroobureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8601009.

②2 Ingediend 21 april 1986.

③2 Voorrang vanaf 15 juli 1985.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 755033 .

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 2 februari 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N

- Vinilydeenchloride-samenstelling en daarvan vervaardigde film -

Gebied van de uitvinding

De uitvinding heeft betrekking op films, vervaardigd van vinylideenchloride polymeren of copolymeren . In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze en
5 samenstelling voor verlagen van de zuurstofpermeabiliteit en vergroten van de thermische stabiliteit van één-laags en meer-laags verpakkingsfilm met een geplasticeerde laag van vinylideenchloride-copolymerfilm.

Achtergrond van de uitvinding

10 Thermoplastische verpakkingsfilms, vervaardigd van vinylideenchloride copolymeer, hierna algemeen aangeduid als "saran", zijn een groot aantal jaren gebruikt voor het verpakken van voedselprodukten, welke omvatten kaas, vers en verwerkt
15 vlees, en een grote verscheidenheid van andere food en non-food produkten. Voorbeelden van dergelijke films worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 2.919.059 . Dit octrooischrift beschrijft laminaatfilms van cellofaan-saran-polyetheen en poly-
20 etheen-saran-polyetheen, die zijn vervaardigd door behandelen van het polyetheen-filmoppervlak voor vergroten van de kleef-schuifsterkte, zodat een laminaat of meer-laagsfilm kan worden vervaardigd door gebruik te maken van de inherente aantrekkingskrachten in de vlak-tegen-vlak oppervlakken van aangrenzende
lagen van vooraf gevormde film.

Een latere en meer bevredigende werkwijze
25 voor vervaardigen van meer-laagsfilm met een laag van saran wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.112.181. In dit octrooischrift wordt een werkwijze voor co-extruderen van een buisfilm beschreven, waarin de wanden van de buis tenminste drie lagen hebben en een middenlaag een saran-laag is. De
30 buisfilm wordt vervolgens biaxiaal georiënteerd volgens de ingeslo-

ten belmethode.

Een andere bevredigende methode voor vervaardigen van een meer-laags saranfilm wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.741.253, dat specifiek een meer-
5 laags, biaxiaal georiënteerde film met een saran-barrièrelaag beschrijft. Deze film is vervaardigd door een extrusie-bekledingsproces, waarin een substraat van polyetheen of etheen-vinylacetaat copolymeer wordt ge-coextrudeerd in de vorm van een buis, ver-
10 knoopt door bestralen, opgeblazen tot een buis, een laag saran wordt door extrusie aangebracht op de opgeblazen buis en vervolgens wordt een andere laag van etheen-vinylacetaat copolymeer op de saran aangebracht. Na koelen wordt deze meer-laags buis-structuur opgeblazen en opgerold. Op een later ogenblik wordt de buis opgeblazen, door een heetwaterbad gestuurd, waarin ze
15 wordt verhit tot de orientatietemperatuur en wanneer ze uit het bad is getrokken, wordt ze opgeblazen tot een bel, waardoor de film biaxiaal wordt georiënteerd. De bel wordt snel gekoeld om de orientatie te zetten. Deze werkwijze geeft een krimpbare barrièrefilm met lage zuurstofpermeabiliteit. Ook worden de
20 voordelen van een verknoopte film verschaft, zonder de saranlaag te onderwerpen aan bestraling, die saran kan degraderen.

De barrièrelaag in het hiervoor genoemde octrooischrift is een geplasticeerd copolymeer van vinylideen-
25 chloride en vinylchloride. Het copolymeer is een mengsel van 10% suspensie-gepolymeriseerd en 90% emulsie-gepolymeriseerd copolymeer. Het emulsie-gepolymeriseerde copolymeer bevat ongeveer 70% vinylideenchloride en 30% vinylchloride en het suspensie-gepolymeriseerde copolymeer bevat ongeveer 80% vinylideenchloride en 20% vinylchloride. Dergelijke copolymeren worden geleverd door
30 de Dow Chemical Company in Midland, Michigan.

Om met succes te kunnen worden geextrudeerd met commerciële snelheden moet het hiervoor beschreven mengsel van vinylideenchloride copolymeren gestabiliseerd en geplasti-

ceerd worden. Een geslaagde stabilisator-weekmakercombinatie is epichloorhydrin/bisfenol, een epoxyhars verkocht als Epon-hars 828 door de Shell Chemical Company, en 2-ethylhexyldifenylfosfaat, verkocht als Santicizer-141 door Monsanto Chemical Co. Andere bekende stabilisatoren zijn geepoxydeerde lijnolie en geepoxydeerde sojabonenolie en citraten. Een geslaagde en bevredigende weekmakerverpakking wordt bereid met behulp van ongeveer 4% van het Epon 828 en ongeveer 2% van het Santicizer-141 in het hiervoor beschreven mengsel van vinylideenchloride copolymeren.

10 In het Canadese octrooischrift 968.689, wordt het effect van weekmakers op de barrière-eigenschappen van een saran barrièrelaag in een meer-laags thermoplastische verpakkingfilm beschreven. In de eerste plaats vermeldt het Canadese octrooischrift, dat homopolymeren van vinylideenchloride niet kunnen worden omge-
15 zet in film volgens gebruikelijke extrusiemethoden, omdat ze zeer snel ontleden bij de extrusietemperatuur. In de tweede plaats is het mogelijk, door copolymeriseren van vinylideenchloride met kleine hoeveelheden van één of meer andere monomeren zoals vinylchloride, methylacrylaat enz., copolymeren te bereiden die, bij
20 mengen met geschikte weekmakers, tot films geëxtrudeerd kunnen worden, die door verstreken kunnen worden georiënteerd tot krimp-bare film. De georiënteerde films zijn thermisch krimpbaar en worden op grote schaal toegepast voor verpakkingdoeleinden, in het bijzonder voor verpakken van voedsel. Zoals vermeld, moeten
25 vinylideenchloride copolymeren geplasticeerd worden, zodat ze bevredigend geëxtrudeerd en verstrekt kunnen worden tot georiënteerde films. Naarmate de hoeveelheid weekmaker groter is, kan het polymeer gemakkelijker worden geëxtrudeerd en georiënteerd en is de bestandheid tegen verkeerd gebruik van het eindproduct beter.
30 Anderzijds stijgt de zuurstofpermeabiliteit van het eindproduct ook bij stijgend weekmakergehalte en voor vele doeleinden, in het bijzonder voor verpakken van voedsel, is het vitaal, dat de zuurstofpermeabiliteit laag is. In recente jaren zijn de eisen in de

verpakkingsindustrie steeds groter geworden en voor de commerciële praktijk van het ogenblik wordt een permeabiliteit verwacht kleiner dan $100 \text{ cm}^3 / 24 \text{ uur} / \text{m}^2 / \text{atmosfeer}$ en een permeabiliteit kleiner dan 50 is zeer gewenst.

5 Bijgevolg is een doelstelling van de uitvinding het verschaffen van een vinylideenchloride copolymeersamenstelling, die geëxtrudeerd kan worden met verminderd weekmakergehalte en, bijgevolg, verlaagde en verbeterde zuurstofpermeabiliteit.

10 Door verlagen van de zuurstof- en gaspermeabiliteit wordt de dikte van barrièrelagen en , bijgevolg, de hoeveelheid vereist saran voor een barriërefilm, verminderd. Daar ook de dikte van saranlagen kan worden verminderd, is een andere doelstelling van de uitvinding het verschaffen van een film, waarin de saranlaag dik genoeg is om een effectieve gasbarrière te zijn, 15 maar dun genoeg, dat omze niet in significante mate nadelig wordt beïnvloed door bestraling, die wordt gebruikt voor verknopen van lagen , die verknoopbaar zijn en grenzen aan de saranlaag in een meer-laags film.

20 Nog een andere doelstelling van de uitvinding is het verbeteren van de thermische stabiliteit van vinylideenchloride copolymeren en verminderen van de neiging tot degraderen bij extruderen.

25 Tot de weekmakers voor thermoplasten, die worden vermeld in algemene artikelen en in literatuurverwijzingen, behoort glycerol of glycerine. In feite wordt in "Whittington's Dictionary of Plastics", Technomic Publishing Company, Inc., West Port, Connecticut, 1978, op blz. 152, glycerol genoemd en daarover wordt de volgende opmerking gemaakt: "Its uses in the plastics industry include the manufacture of alkyd resins (esters of glycerol and phthalic anhydride); the plasticization of 30 cellophane; and the production of urethane polymers". Glycerine is ook toegepast als weekmaker voor etheen-vinylalkohol copolymeren

en glycerolverbindingen zoals glycerolmono-oleaat zijn toegepast als warmte-stabiliserende toevoegsels voor vinylideenhalogenide polymeren, als beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.274.999 . Ook in het Amerikaanse octrooischrift 4.115.334 wordt
5 een antistatische samenstelling beschreven van een polybasisch zuur met een mono- of diglyceride en een vinylideenchloride copolymeer als antistatisch middel. Hoewel een glycerolderivaat in de vermelde specifieke gevallen is toegepast, is een unieke combinatie beschreven en bijgevolg , is een andere doelstelling
10 van de uitvinding het verschaffen van een verbeterde stabilisator-weekmakercombinatie voor saran, waarin alleen glycerol wordt gebruikt.

Samenvatting van de uitvinding

Verrassenderwijze werd ontdekt, dat het
15 toevoegen van glycerine enkele synergistische verbeteringen geeft bij extruderen van vinylideenchloride copolymeren en daarvan vervaardigde films. De versterkte plasticering maakt vermindering mogelijk van gebruikelijke weekmakers, welke vermindering de zuurstofbarrière-eigenschappen verbetert. Bovendien resulteert te
20 verbeterde plasticering in het genereren van mindere afschuif-warmte tijdens het verwerken, hetgeen voert tot mindere degradatie van het polymeer. Dit maakt vermindering of modificering mogelijk van de toevoegsels, die normaal vereist zijn voor verhinderen van door warmte geïnduceerde degradatie, welke kan
25 voeren tot verdere zuurstofbarrièreverbeteringen. Bovendien wijst alles erop, dat glycerine niet innig mengt met het vinylideenchloride copolymeer, maar een tweede, afzonderlijke fase vormt. Dit verbetert verder de zuurstofbarrière, omdat enkel innig gemengde vloeibare toevoegsels een negatieve invloed schijnen te
30 hebben op zuurstofbarrière-eigenschappen. De som van deze effecten maakt het mogelijk extrusiesnelheden en orientatiesnelheden te handhaven met verbeteringen in zuurstofbarrière-eigenschappen. Op een zelfde wijze kunnen extrusiesnelheid en orientatie-

snelheden worden verbeterd , waarbij de vereiste zuurstofbarrière wordt verschaft door een dunne laag van vinylideenchloride copolymeer.

Gebbruikelijke methoden voor bepalen van
5 de thermische stabiliteit voor extruderen van vinylideenchloride copolymeermengsels met weekmakers en stabilisatoren omvat verwerken van het mengsel tussen een paar verhitte walsen of in een verhitte mengkamer. De tijd, vereist voor afschuiven en door temperatuur geïnduceerde degradatie voor vormen van een merkbaar zwart geworden
10 polymeer is een maat voor de doelmatigheid van een weekmaker/ stabilisatorcombinatie voor bevorderen van thermische stabiliteit. Commercieel aanvaardbare vinylideenchloride copolymeer weekmaker/stabilisatorcombinaties moeten thermische stabiliteitstijden hebben van 10-15 min in een mengkamer zoals een Brabender
15 menger bij 200°F.

Onverwacht werd gevonden, dat het toevoegen van ongeveer 1 gew.% glycerine aan een mengsel van 4 gew.% Epon 828 en 2% Santicizer 141 de thermische stabiliteit verbetert van 15 min tot 40+ min. Bovendien maakt het toevoegen van 1 gew.%
20 glycerine vermindering van Epon 828 en Santicizer 141 mogelijk tot 1 gew.%, elk en met behoud van de thermische stabiliteit van 15 min. Het Santicizer 141 kan in enkele gevallen ook worden weggelaten. De zuurstofbarrière verbeterde van 10-11 cm³/m²/24 uren/ atmosfeer per mil dikte tot 5-6 cm³/m²/24 uren/atmosfeer per mil.

25 Bijgevolg is volgens één aspect de uitvinding een extrudeerbare vinylideenchloride polymeersamenstelling, die 1,0 tot 4 % epichloorhydrin/bisfenol A epoxyhars, 0 tot 2,0 % Santicizer-141 , 0,5 tot 2,0 % glycerine en voor de rest één of
30 meer vinylideenchloride copolymeren bevat. Andere geepoxydeerde oliën zijn lijnolie en geepoxydeerde sojabonenolie, die opgenomen kunnen worden in hoeveelheden tot 8 gew.%.

Volgens een ander aspect betreft de uitvinding

een meer-laags polymere film , die eerste en tweede oppervlakte-
lagen bevat met een vinylideenchloride copolymeerlaag tussen
de oppervlaktelagen , waarbij de vinylideenchloride copolymeer-
laag glycerine bevat als hiervoor omschreven.

5 Volgens nog een ander aspect betreft de
uitvinding een werkwijze voor verlagen van de zuurstofpermeabiliteit
en verbeteren van de thermische stabiliteit van een polymere
vinylchloridefilm, die is geplasticeerd met een epoxyhars, welke
werkwijze omvat de trappen van bereiden van een mengsel, dat
10 een vinylideenchloride copolymeer en een epoxyhars bevat en
toevoegen van 0,5 tot 1,5 % glycerine, mengen van het mengsel
en vervolgens extruderen van het mengsel tot een film.

Volgens nog een aspect kunnen de hiervoor
beschreven mengsels bevatten 2-ethylhexyldifenylfosfaat en/of
15 tetra-natriumpyrofosfaat, magnesiumoxyde, geëpoxydeerde lijnolie,
geëpoxydeerde sojabonenolie en andere weekmakers. Nog andere
aspecten van de uitvinding omvatten bestralen van een meer-laags
film met glycerine in de saranlaag als hiervoor beschreven,
voor verknopen van de verknoopbare lagen. Dergelijke verknoopbare
20 lagen kunnen oppervlaktelagen of inwendige lagen zijn, naast
de saranlaag en worden bij voorkeur gekozen uit de groep, die
bestaat uit etheen-vinylacetaat copolymeren, vertakt polyetheen,
lineair polyetheen met lage dichtheid en zeer lage dichtheid,
en mengsels daarvan.

25 Definities

Als hier gebruikt hebben de volgende termen
de hierna vermelde betekenissen:

"Polymeer" is het produkt van de polymerisatie
en omvat , maar is niet beperkt tot homopolymeren, monopolymeren,
30 copolymeren, interpolymere, terpolymeren, blokcopolymeren , ent-
copolymeren en additiecopolymeren.

"Weekmaker" is een stof of materiaal , opge-

nomen in een film of filmlaag, voor vergroten van de flexibiliteit, verwerkbaarheid of extrudeerbaarheid van de film. Deze stoffen omvatten zowel monomere weekmakers als polymere weekmakers en zijn in het algemeen die materialen, welke functioneren tot
5 verminderen van de normale intermoleculaire krachten in een hars, en het mogelijk maken dat de macromoleculen vrijer over elkaar bewegen. Andere bekende weekmakers met gebonden epoxygroepen zoals epichloorhydrin/bisfenol A epoxy, geepoxydeerde lijnolie en
10 geepoxydeerde sojabonenolie werken ook als weekmaker door verminderen van intermoleculaire krachten en werken eveneens als reinigers voor HCl.

"Georienteerd" of "orientatie" hebben betrekking op het proces van verstrekken van een heet kunststofvoorwerp, gevolgd door koelen voor richten van een moleculaire configuratie
15 en daardoor verbeteren van de mechanische eigenschappen. Verstrekken in één richting wordt uniaxiaal oriënteren en in twee richtingen biaxiaal oriënteren genoemd. In thermoplastische films die georienteerd zijn, is er een inwendige spanning, die achterblijft in het kunststofvel, welke kan worden weggenomen
20 door herverhitten van het vel tot een temperatuur boven die, waarbij het werd georienteerd. Het materiaal wil krimpen tot de oorspronkelijke afmetingen, die het had voordat het door verstrekken werd georienteerd.

"Vinylideenchloride polymeer" of "vinylideenchloride copolymeer" of "saran" heeft betrekking op vinylideenchloride, dat gecopolymeriseerd is met tenminste één ander vinyltype monomeer, dat omvat vinylchloride en methylacrylaat.

"Barrière" heeft betrekking op een eigenschap van thermoplastische materialen, welke aangeeft, dat het betreffende
30 materiaal een zeer lage permeabiliteit voor gassen heeft. De voornaamste barrièrematerialen, waarnaar hier wordt verwezen, zijn de vinylideenchloride copolymeren, aangeduid als "saran" en gehydrolyseerde etheen-vinylacetaat copolymeren, aangeduid door

de afkortingen: "Eval" of "Evoh" of "Heva".

Gedetailleerde beschrijving

Uit het hiervoor besproken Canadese octrooi-
schrift 968.689 en Amerikaanse octrooi-
5 schrift 3.741.253 is bekend, dat een betrekkelijk hoog weekmaker-stabilisatorgehalte
in de saran barrièrelaag vereist is , teneinde orientatie en
extrusie te kunnen uitvoeren met commerciële snelheden. Het
Canadese octrooi-schrift 968.689 vermeldt bijvoorbeeld, dat
10 weekmaker in het traject van 7 tot 12 gew.% voor dit doel nood-
zakelijk is . In het Amerikaanse octrooi-schrift 3.741.253
is het laagste genoemde bleekmaker-stabilisatorgehalte 2% Epon
hars, gecombineerd met 2 % Santicizer-141 in voorbeeld III. In
de conclusies van het Amerikaanse octrooi-schrift 3.741.253 wordt
15 het traject voor opnemen van een epoxyhars genoemd in conclusie
3, waar een traject van 2 tot 10 gew.% wordt vermeld. In
tegenstelling daarmee werd ontdekt, dat het epoxygehalte kan wor-
den verlaagd tot 1% , bij toepassing in combinatie met 0,5 tot
1,5% glycerine. Dit is totaal onverwacht, daar in de commerciële
20 film van dit ogenblik, vervaardigd volgens het Amerikaanse
octrooi-schrift 3.741.253 , de optimale balans tussen extrudeer-
baarheid, orientatie en barrière-eigenschappen wordt verkregen
uit ongeveer 4% epoxygehalte en ongeveer 2% Santizizer-141 gehalte.
De indicatie is, dat het weekmaker-stabilisatorgehalte verlaagd
25 kan worden tot slechts 25% van de hiervoor vereiste hoeveelheid,
door opnemen van glycerine.

Als controle werd een film vervaardigd
volgens het Amerikaanse octrooi-schrift 2.741.253, welk octrooi-
schrift als hier opgenomen dient te worden beschouwd en, tenzij
anders vermeld, zijn de filmmonsters in de voorbeelden, die
30 nu volgen, allen drie-laags films vervaardigd volgens dit proces.
De buitenlagen blijven dezelfde en veranderingen hebben enkel
plaats in de samenstelling van een inwendige of saranlaag.

Op het ogenblik wordt aangenomen, dat het toevoegen van glycerine een synergistisch effect heeft op weekmakers, waardoor hun permeabiliteit in de saranhars sterk wordt vergroot en dat glycerine alleen, in enkele gevallen, een geschikte en bevredigende weekmaker kan zijn. Eén van de verklaringen daarvan is, dat glycerine één van de weinige materialen is, dat een oplosbaarheidsparameter heeft groter dan van saran en dat de aanwezigheid daarvan oorzaak is, dat de weekmakers effectiever in het vinylideenchloride copolymeer worden opgenomen, zodat de barrière door vinylideenchloride niet wordt gedegradeerd. Aanwijzingen op dit ogenblik zijn, dat andere poly-hydroxylverbindingen zoals ethyleenglycol, prop-leenglycol, di-ethyleenglycol, butaantriol, mannitol en glycerol evenals glycerine gunstige resultaten geven, maar niet in dezelfde mate.

Een ander voordeel van de verbeterde barrière-eigenschappen als gevolg van de uitvinding is, dat wanneer een dunnere saranbarrièrelaag wordt gebruikt, er minder saran blootstaat aan bestraling, wanneer een door bestraling verknoopte meer-laags film gewenst is. Saran heeft de neiging donker te worden en te degraderen bij stralingsdoseringen boven 4 megarad. Daar de aan straling blootgestelde massa saran kleiner is, zijn vele verknoopte filmcombinaties beschikbaar, die tot nu toe niet mogelijk waren.

Een significant resultaat van de uitvinding is, dat de barrière-eigenschappen en thermische stabiliteit van de saranfilms gelijktijdig worden verbeterd, zoals blijkt uit tabel A, welke een saranlaag-harssamenstelling vermeldt met de resulterende thermische stabiliteit en zuurstoftransmissiesnelheid van drie filmmonsters.

Tabel A

	<u>Referentiefilm</u>	<u>Film 1</u>	<u>Film 2</u>	
	Saranhars (gew.%) (Dow XU32019.00)	94	97	96
5	Epon 828 (gew.%)	4	2	2
	Santicizer 141(gew.%)	2	1	1
	<u>Glycerine (gew.%)</u>	0	0	1
	Thermische stabiliteit(min)	26	14	24
10	Zuurstoftransmissie snelheid (cm ³ /m ² /24 uren/ atm. per mil)(ASTM D 3985-81)	3,9	1,9	1,8

De referentiefilm had een zuurstoftransmissie-
snelheid van 3,9 en het harsmengsel van de saranlaag had een
thermische stabiliteit van 26 min, hetgeen de tijd is in de
Brabender Plastigraph mengkamer bij 300°F , welke nodig is om
het mengsel merkbaar donker te doen worden . Verlaging van het
weekmaker/stabilisatorgehalte van een totaal van 6% tot het
3% niveau van film 1 vermindert de zuurstoftransmissie tot 1,9,
maar de thermische stabiliteit daalt tot 14 min. Door toevoegen
van 1% glycerine aan de film-1-samenstelling , als vermeld in
de film-2-kolom, stijgt de thermische stabiliteit dramatisch met
10 minuten , terwijl de zuurstoftransmissiesnelheid nog verder
daalt tot 1,8. Derhalve is een meer thermisch stabiele film met
betere barrière-eigenschappen het verrassende resultaat van
toevoegen van de glycerine.

In tabel B is de saranlaag-harssamenstelling
met verschillende poly-hydroxylverbindingen vermeld, en de ther-
mische stabiliteit van elke samenstelling. In elk monster zijn
de Epon 828 en Santicizer-141 niveau's op 1% elk gehouden en de
saranhoeveelheid is constant op 97%.

Tabel B

		Harsmengsel monsters							
<u>Ingredienten(gew.%)</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
5	1)Propyleenglycol	1,0							
	2)Diethyleenglycol		1,0						
	3)1,4 buteendiol			1,0					
	4)1,2,4 buteentriol				1,0				
	5)1,3 buteendiol					1,0			
10	6)Mannitol						1,0		
	7)Glycerine							1,0	
	8)Epon 828	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	9)Santicizer-141	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	10)Saran(Dow 926)	97	97	97	97	97	97	97	97
15	Thermische stabiliteit (min)	8	10	10	14	8	8	16	6

Weer is, zoals uit tabel B blijkt, de thermische stabiliteit veel groter door het opnemen van ongeveer 1,0% glycerine, ongeveer met 10 minuten meer dan het monster 8 zonder enig poly-hydroxyl toevoegsel.

Het effect van gebruikelijke minerale toevoegsels is aangegeven in tabel C en hieruit blijkt een verrassende verbetering in thermische stabiliteit, resulterend uit de combinatie van tetranatriumpyrofosfaat en glycerine.

Tabel C

		<u>Nummer van harsmengsel monster</u>			
<u>Ingredient(gew.%)</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
30	Magnesiumoxyde	1,0	1,0		
	Tetranatriumpyrofosfaat			1,0	1,0
	Glycerine	0	1,0	0	1,0
	<u>Basis saranhars</u>	99	98	97	98
	<u>Thermische stabiliteit(min)</u>	10	18	10	42+

De basis saranhars bevatte 2% Epon 828, 1% Santicizer-141 en 97% Dow 926 hars. De combinatie van glycerine en tetranatriumpyrofosfaat vertoonde een buitengewone stijging van de thermische stabiliteit, vergeleken bij de andere combinatie.

5 In het bijzonder moet worden opgemerkt, dat de thermische stabiliteit steeg in beide monsters, namelijk 2 en 4, waar glycerine was opgenomen in het mengsel.

Tabel D toont het effect van glycerine in combinatie met gebruikelijke saranstabilisatoren. De resultaten zijn gepaard voor drie combinaties, met en zonder glycerine.

Tabel D

Ingredient (gew.%)	Harsmengsel monster					
	1a, 1b		2a, 2b		3a, 3b	
Epon 828	4	4	0	0	0	0
15 Geepoxydeerde lijnolie	0	0	4	4	0	0
Geepoxydeerd sojabonenolie	0	0	0	0	2	2
Santicizer-141	2	2	1	1	2	2
Glycerine	0	1	0	1	0	1
Saran (Dow 926)	94	93	94	93		
20 <u>Saran (Dow U65401.00)</u>					97	96
<u>Thermische stabiliteit</u>	16	34+	12	16	14	20

De vergelijking toont, dat in alle gevallen de thermische stabiliteit door toevoegen van glycerine wordt verhoogd, maar dat de verhoging zeer geprononceerd is voor monster 1b, waar het glycerine wordt opgenomen in combinatie met Epon 828.

Het effect op de thermische stabiliteit door variëren van het glycerinegehalte, waarbij het basis saranharsmengsel hetzelfde blijft, is getoond in tabel E.

Tabel E

<u>Ingredient (gew.%)</u>	<u>Harsmengsel</u>					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Glycerine	0	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Basis saranharsmengsel	100	99,9	99,5	99,0	98,5	98,0
<u>Thermische stabiliteit</u>	14	16	20	32	54+	64+

5

10

15

Het basis saranharsmengsel bevatte 4% Epon 828, 2% Santicizer-141, 10% Dow 468 (saran) en 84 Dow 926 (saran). De continue verbetering in thermische stabiliteit, wanneer glycerine wordt toegevoegd, wordt duidelijk gedemonstreerd en de gunstige stijging, resulterend van 0,5 tot 1,5% concentraties, is opmerkelijk. Bij concentraties boven 2% gaat het oppervlak van verkregen film olieachtig aanvoelen, zodat optimale concentratie van glycerine voor filmdoeleinden in het traject van ongeveer 0,5 tot ongeveer 2,0% blijkt te zijn.

20

25

In tabel F is een momentele commerciële film, vervaardigd volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.741.253 opgenomen als film 1 en films, bestemd voor commerciële toepassing, zijn vermeld als films 2 tot 5. Elk van de films 2 tot 5 bevat 1% glycerine en film 5 bevat bovendien 1% tetranatriumpyrofosfaat. De resultaten tonen de verbeterde barrière-eigenschappen en thermische stabiliteit, die mogelijk is gemaakt door het toevoegen van glycerine.

Tabel F

<u>Ingredient (gew.%)</u>	<u>Film</u>				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Epon 828	4	1	2	4	3
Santicizer-141	2	1	1	0	0
Glycerine	0	1	1	1	1

30

(Vervolg tabel F)

Tetranatriumpyrofosfaat	0	0	0	0	1
Saran (Dow 468)	10	10	10	10	10
<u>Saran (Dow 926)</u>	86	87	86	85	85
5 Thermische stabiliteit (min)	14	14	16	28	30+
Zuurstoftransmissie (cm ³ /m ² /24 uren/atm per mil)	10,6	5,6	5,2	6,5	4,6

10

In elke film, die glycerine bevatte, is de zuurstoftransmissie duidelijk verbeterd vergeleken bij film 1, die geen glycerine bevat en een opmerkelijke verbetering van de thermische stabiliteit van films met meer dan 1% Epon 828 is toegelicht.

15

Het blijkt derhalve, dat de werkwijze en het produkt volgens de uitvinding superieure resultaten geven.

20

- C O N C L U S I E S -

1. Extrudeerbare vinylideenchloride polymeer-samenstelling, met het kenmerk, dat deze

(a) 1,0 tot 8,0 gew.% van een weekmaker;

(b) 0,5 tot 2,0 gew.% glycerine; en

5 (c) voor de rest tenminste één vinylideen-chloride copolymeer bevat.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze bevat 1,0 tot 4,0% van een weekmaker uit de groep, die bestaat uit epichloorhydrinen/bisfenol A epoxyhars; geepoxydeerde lijnolie en geepoxydeerde sojabonenolie.

10

3. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze bevat 1,0 tot 4,0 gew.% 2-ethylhexyldifenyfosfaat.

15

4. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze 0 tot 4,0 % tetranatriumpyrofosfaat bevat.

5. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze volgens gewicht bevat: 2% epichloorhydrinen/bisfenol A hars; 1% 2-ethylhexyldifenyfosfaat; 1% tetranatriumpyrofosfaat; en 1% glycerine.

20

6. Meer-laags polymeerfilm, met het kenmerk, dat deze bevat

(a) eerste en tweede oppervlaktelagen ; en

(b) een vinylideenchloride polymeerlaag,

aangebracht tussen de oppervlaktelagen, welke bevat

25

(1) 1,0 tot 4,0% epichloorhydrinen/bisfenol A epoxyhars;

(2) 0,5 tot 2,0 % glycerine; en

(3) voor de rest tenminste één vinylideen-

chloride polymeer bevat.

30

7. Film volgens conclusie 6, met het kenmerk,

dat de vinylideenchloridelaag 0 tot 4,0 % tetranatriumpyrofosfaat bevat.

8. Film volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de vinylideenchloridelaag 1 tot 4 gew.% 2-ethylhexyldifenylfosfaat bevat.

9. Film volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de oppervlaktelagen polyolefinmaterialen bevatten.

10. Film volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de polyolefinmaterialen zijn gekozen uit de groep, die bestaat uit: etheen-vinylacetaat copolymeren, vertakt polyetheen met lage dichtheid, lineair polyetheen met lage dichtheid en polyetheen met zeer lage dichtheid en mengsels daarvan.

11. Film volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat tenminste één laag van de meer-laags film biaxiaal georiënteerd is.

12. Film volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat elk van de onder (b) in (1) tot (3) van conclusie 6 genoemde ingrediënten wordt opgenomen, elk met ongeveer 1 gew.%.

13. Film volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat twee lagen van de meer-laags film georiënteerd zijn.

14. Film volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de meer-laags film verknoopt is tot een dosering kleiner dan 4,0 MR.

15. Werkwijze voor verlagen van de zuurstofpermeabiliteit en verbetering van de thermische stabiliteit van een geplasticeerde vinylideenchloride polymeerfilm, met het kenmerk, dat deze omvat de trappen van:

(a) bereiding van een mengsel, dat een vinylideenchloride copolymeer en epoxyhars bevat;

(b) toevoegen aan het mengsel van glycerine tot 0,5-1,5% daarvan;

(c) mengen van het mengsel; en

(d) extruderen van de gemengde hars ter vorming

van een film.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de extrusietrap uitgevoerd wordt door extrusie-
bekleden van het gemengde mengsel op een polymere substraatfilm.

5 17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de extrusietrap wordt uitgevoerd door co-extruderen
van de laag gemengd mengsel tussen twee andere polymere lagen.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, waarin
10 het vinylideenchloride polymeer een copolymeer is van vinylchloride
en vinylideenchloride met 5 tot 40 gew.% vinylchloride, de epoxy-
hars is epichloorhydrin/bisfenol A en 1,0 tot 4,0 % 2-ethylhexyl-
difenylfosfaat is opgenomen.

19. Werkwijze volgens conclusie 17, met het kenmerk, dat deze omvat de trap van bestralen van de meer-laags
15 film tot een doseringsniveau kleiner dan 4,0 MR.

20. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat deze de trap van toevoegen van tetranatriumpyrofosfaat
tot ongeveer 1% van het mengsel omvat.

20 kenmerk, dat het vinylideenchloride copolymeermengsel meer dan
één vinylideenchloride polymeer bevat.