

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**

(11) **161064 B**

(21) Patentansøgning nr.: **4810/84**

(51) Int.Cl.⁵ **B 32 B 27/32**

(22) Indleveringsdag: **08 okt 1984**

(24) Løbedag: **17 feb 1983**

(41) Alm. tilgængelig: **08 okt 1984**

(44) Fremlagt: **27 maj 1991**

(86) International ansøgning nr.: **PCT/FI83/00013**

(86) International indleveringsdag: **17 feb 1983**

(85) Videreførelsesdag: **08 okt 1984**

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: ***Neste OY; Keilaniemi; 02150 Espoo, FI**

(72) Opfinder: **Christer *Bergstroem; FI**

(74) Fuldmægtig: **Dansk Patent Kontor A/S**

(54) **Polyolefinholdig kombinationsfolie**

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4810-84

Polyolefinholdig blandingsfolie med mindst ét polyolefinlag bestående af en polyolefin, som er modificeret ved podning med 0,01-10% umættet alkoxyasilan, har god klæbestyrke til polymerer, som indeholder polære grupper.

DK 161064 B

Den foreliggende opfindelse angår en polyolefinholdig kombinationsfolie, hvori mindst ét polyolefinlag har god klæbeevne til polymerer indeholdende polære grupper, såsom
5 polyamid, polyesterer og polyolefiner.

En af de velkendte ulemper ved polyolefiner, såsom polyethylen og polypropylen, er, at de har ringe klæbeevne til metaller samt til andre polymerer. Der er gjort mange forsøg på at forbedre klæbeevnen. Man har eksempelvis
10 forsøgt at behandle polyolefinernes overflade med syrer, med en flamme eller en coronaudladning, eller man har anvendt klæbemidler, såsom ethylen-acrylsyrecopolymerer, mellem polyolefinen og det pågældende substrat. Endvidere har man forbedret polyolefiners klæbeevne til polære
15 polymerer ved inkorporering af polymerer, som har god klæbeevne, eller ved at copolymerisere polyethylen med monomerer, som indeholder funktionelle grupper.

Forbedring af klæbeevnen ved hjælp af funktionelle grupper kan også opnås ved en pøse polyolefinkæderne med forskellige umættede polære forbindelser, såsom acrylsyre, methacrylsyre og derivater deraf, såsom salte, samt maleinsyreanhydrid.
20

Der stilles i dag meget store krav til produktemballering, især ved emballering af fødevarer i plastfolier. Folier, som kan anvendes til emballering af fødevarer, kan derfor
25 indeholde et stort antal separate lag, som hver især er udvalgt med henblik på at bibringe produkterne en bestemt egenskab, f.eks. uigennemtrængelighed for forskellige gasser og vanddamp, gennemtrængelighed for visse gasser, sammenføjelighed ved sømdannelse osv. I mange tilfælde
30 anvendes lag udelukkende til at bibringe lag med ringe klæbeevne, som f.eks. polyolefinlag, klæbeevne overfor andre lag, som indeholder polære polymerer.

De metoder, som anvendes til at forbedre polyolefinlags klæbeevne, er forbundet med mange ulemper. Eksempelvis er podning af maleinsyreanhydrid eller af acrylsyre på polyolefin risikabelt med henblik på anvendelse indenfor føde-
vareområdet, da disse stoffer må betragtes som giftige. Endvidere er f.eks. tilsætning af maleinsyreanhydrid i forbindelse med folieekstruderingsprocesser vanskelig og medfører anvendelse af opløsningsmidler.

- 10 Det er formålet med opfindelsen at tilvejebringe en kombinationsfolie, hvori mindst ét polyolefinlag har god klæbeevne til polymerer indeholdende polære grupper. Det er tillige formålet med opfindelsen at tilvejebringe et kombinationsfolieprodukt, hvori klæbelaget ikke indeholder
15 sundhedsfarlige stoffer, og som er let at fremstille. Det er desuden formålet med opfindelsen at tilvejebringe en kombinationsfolie, hvori klæbelagets egenskaber let kan reguleres under omdannelsesprocessen.

Dette opnås med kombinationsfolien ifølge opfindelsen, som
20 er ejendommelig ved, at polyolefinlaget er dannet af polyolefin, som er modificeret

- a) ved indblanding i polyolefinen af 0,1-10% umættet alkoxyasilan og 0,01-0,5% radikaldannere i sådanne forhold, at indpodning af silan ikke finder sted, og derefter
25 b) podet ved dannelsen af kombinationsfolien som er slutproduktet.

Alkoxyasilanen kan være en vilkårlig umættet alkoxyasilan, som er egnet til formålet. Som eksempler på sådanne alkoxyasilaner kan nævnes vinyltrimethoxyasilan, vinyltriethoxyasilan,
30 vinyl-tris(β -methoxyethoxy)silan eller γ -methacryloxypropyltrimethoxyasilan.

Podning af polyolefiner med silaner er i sig selv ikke noget nyt. Oprindeligt blev hydrolyserbare alkoxyasilaner udviklet med henblik på at forbedre blandbarheden af poly-

merer og uorganiske fyldstoffer, dvs. til at virke som koblingsmidler. I sådanne tilfælde hydrolyseres alkoxygrupperne i silanen til hydroxygrupper, hvorefter der
5 indtræder kondensation med hydroxygrupperne på overfladen af fyldstofferne. Foruden alkoxygrupperne indeholder disse silaner en eller flere grupper af en sådan kemisk beskaffenhed, at de let blandes med polymeren.

Da alkoxygrupperne eller silanerne kondenserer ved ind-
10 virkning af vand (og en katalysator, f.eks. dibutyltindilaurat), er silaner også blevet anvendt indenfor tværbindingsteknologien. Denne er baseret på podning af umættede alkoxysilaner ved hjælp af peroxid til polymeren, og der foregår ingen tværbinding, førend slutproduktet er færdig-
15 dannet, ved hjælp af vand eller damp. På denne måde er det muligt at maskinbearbejde polymeren ved høje temperaturer uden risiko for tværbinding, og tillige er tværbindingstrinet billigere med hensyn til energi samt investeringsomkostninger. Når der anvendes silaner til tværbin-
20 ding, skal der altid være en kondensationskatalysator til stede. Ved en af fremgangsmåderne sættes to polymerblandinger (LDPE podet med silan og LDPE indeholdende katalysator) til en konventionel ekstruder til kabelfremstilling, medens man ved en anden fremgangsmåde direkte sæt-
25 ter alle udgangsmaterialerne til en specielt udformet kabelekstruder, hvor podningen finder sted. Ved fremstillingen af kabler på denne måde har man iagttaget, at visse silanpodede LDPE-kvaliteter klæber godt til aluminium.

30 Imidlertid har polyolefiner, som er modificeret som beskrevet ovenfor, ringe klæbeevne til polymerer indeholdende polære grupper, og de er derfor ikke velegnede til anvendelse i et kombinationsfolieprodukt som det her omhandlede. Årsagen hertil er, at polymererne modificeret
35 som beskrevet ovenfor, har være udsat for bearbejdningstemperaturen i for lang tid, hvorved podningsreaktionen

er løbet til ende. I forbindelse med den foreliggende opfindelse har det vist sig, at ved fremstillingen af et silanmodificeret klæbelag skal varmebehandlingen gøres
5 mindst mulig, og podningen må først foregå i produktomdannelsenstrinet. Dette er en væsentlig og afgørende forskel fra den kendte silanpodningsteknik, og som følge heraf opnår man, at polyolefin modificeret ifølge opfindelsen med silan har god klæbeevne til polymerer, som indeholder
10 polære grupper.

Ved fremstilling af den modificerede polyolefin, som skal anvendes i kombinationsfolien ifølge opfindelsen, kan der som radikaldanner til podningen anvendes et vilkårligt egnet stof, som er i stand til at danne radikaler ved
15 procestemperaturen, dvs. at fremstillingen af kombinationsfolien, som udgør slutproduktet, men ikke under fremstillingen af råmaterialeblandingen. Som eksempler på egnede radikaldannere kan nævnes peroxidforbindelser, såsom dicumylperoxid. Den nødvendige mængde radikaldanner
20 ligger mellem 0,01 og 0,5 vægtprocent, beregnet på vægten af den modificerede polyolefin.

Råmaterialeblandingen fremstilles enten ved fremstilling af en mekanisk blanding af polyolefin, silan og peroxid eller ved at fremstille en compoundmasse ud fra disse
25 stoffer ved sammenblanding af den smeltede polyolefin, silanen og peroxidet. I første tilfælde kan fremstillingen gennemføres ved stuetemperatur ved sammenblanding af polyolefingranulat, flydende silan og peroxid og ved at foretage mekanisk blanding i tilstrækkelig lang tid til
30 dannelse af en ensartet blanding. I det sidste tilfælde skal der drages omsorg for, at temperaturen i blandingen ikke stiger så meget, at det anvendte peroxid begynder at sønderdele. I praksis skal blandingstemperaturen for compoundblandingen ligge mellem 115 og 170°C.

Den silanmodificerede polyolefins klæbeevne til polære polymerer kan reguleres ved at variere silanmængden, mængden af radikaldanner samt den temperatur og den tid, 5 som anvendes under slutproduktproduktionstrinet, hvorved man påvirker podningen af silanen. Det er således muligt at opnå en hvilken som helst ønsket grad af klæbeevne, afhængigt af den tilsigtede anvendelse.

Kombinationsfolien ifølge opfindelsen kan fremstilles på 10 forskellig måde. Eksempelvis kan silanmodificeret polyolefin kombineres i smeltet tilstand med en polymerfolie, som indeholder polære grupper. Ved en anden fremgangsmåde foreligger den modificerede polymer samt polymeren indeholdende polære grupper på smeltet form, og ved en tredje 15 fremgangsmåde kombineres en folie af polyolefin, som er modificeret ifølge opfindelsen, i smeltet tilstand med en folie af polymer, som indeholder polære grupper. I hvert enkelt tilfælde må silanpodningen ikke finde sted inden dette trin, hvor temperaturen og opholdstiden indstilles 20 således, at der er tilstrækkelig tid til, at silanen kan podes. I praksis er det nødvendige tidsrum for fremstillingen af det færdige slutprodukt mindre end 4 minutter, fortrinsvis 2-3 minutter.

Et laminatprodukt, som indeholder polyolefin modificeret 25 ifølge opfindelsen, kan anvendes på forskellige områder, hvor der kræves samtidig anvendelse af polyolefiner og polymerer indeholdende polære grupper i ét og samme kombinationsfolieprodukt. En måde til anvendelse af et polyolefinlag, som er modificeret ifølge opfindelsen, er 30 direkte at overtrække det med polyamid, polyester eller almindelig polyolefin. En anden måde er at anvende et silanmodificeret polyolefinlag som et mellemlag eller klæbelag ved overtrækning af rør, slanger, flasker eller andre genstande af polyamid. Endvidere kan nævnes 35 kombinationsfolier af polyamid og modificeret polyolefin, kombinationsfolier af polyester og modificeret polyolefin

samt kombinationsfolier af almindelig polyolefin og modificeret polyolefin. Det modificerede polyolefinlag kan i disse tilfælde enten være yderlaget, inderlaget eller
5 mellemlaget i et flerlagsprodukt, afhængigt af den tilsigtede anvendelse af produktet.

Den modificerede polyolefin, som skal anvendes i de polyolefinholdige laminerede produkter ifølge opfindelsen, kan enten være HD- eller LD-polyethylen, polypropylen
10 eller forskellige copolymerer af ethylen og propylen med f.eks. vinylacetat, eller blandinger af disse stoffer.

Opfindelsen illustreres nærmere i de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1

- 15 Ved hjælp af en Brabender-ekstruder med en snekkediameter på 19 mm, længde 20 L/D og kompressionsforhold 3/1 fremstilles bånd. Temperaturen er $130^{\circ}\text{C}/200^{\circ}\text{C}$, og snekken har en rotationshastighed på 20 omdr./min. Udluftningstiden er ca. 2 minutter. Den anvendte polyolefin er LD-polyethylen
20 ($0,922\text{ g/cm}^3$) med et smelteindeks på 4 g/10 min. Den anvendte radikaldanner er dicumylperoxid (DCP), og de anvendte silaner er vinyltrimethoxysilan (Sil-1), vinyltriethoxysilan (Sil-2), vinyl-tris(β -methoxyethoxy)silan (Sil-3) og γ -methacryloxypropylmethoxysilan (Sil-4).
- 25 Båndene presses til folier med en tykkelse på 1 mm ved 140°C . Derefter sammenpresses en polyamidfolie og den silanmodificerede polyolefinfolie. I tre tilfælde anvendes en polyesterfolie (PET) i stedet for polyamid. Ved sammenpressningen anvendes en temperatur på 200°C og et tryk på
30 7,8 MPa. Fra de således fremstillede plader udskæres fem forsøgsprøver med en bredde på 20 mm og en længde på 125 mm. Prøverne opbevares i 3 dage ved en temperatur på 23°C og en relativ luftfugtighed på 50%.

Belastningsstyrken, som er et udtryk for klæbeevnen, måles ved hjælp af et "Instron"-tensionstestapparat under anvendelse af en træk hastighed på 50 mm/min. Ud fra den optagne kurve aflæses den kraft, som er nødvendig for at adskille de forskellige lag, hvorved adhæsionen kan beregnes i Ncm^{-1} .

I nedenstående tabel anføres nogle forsøgsresultater, som er opnået med silanmodificerede polyolefiner. Som reference anvendes ikke-modificeret polyethylen.

10	Polymer	DCP, %	Silan, %		Smelte- indeks g/10 min.	Vægt- fylde, g/cm ³	Adhæsion, N/cm			Pres- nings- temp., °C
							Al	PA	PET	
	1. LDPE	0	0		3,9	0,920	0	0	0	200
	2. "	0,05	2,5	Sil-1	2,5	0,924	25	10	10	200
15	3. "	0,1	5,0	"	1,7	0,923	33	8	20	200
	4. "	0,05	2,5	Sil-2	2,8	0,922	30	2	-	200
	5. "	0,05	2,5	Sil-3	2,6	0,923	18	9	-	200
	6. "	0,05	2,5	Sil-4	3,9	0,923	0	5	-	200
	7. "	0,05	2,5	Sil-1	0,1	0,924	18	5	-	200
20	8. "	0,05	2,5	"	2,5	0,924	2	0	3	140
	9. "	0,05	2,5	"	2,5	0,924	94	13	40	300

Resultaterne viser, at adhæsionen af polyolefinen polyamid og polyester kan reguleres i et vist omfang ved f.eks. at variere silanmængden og presningstemperaturen. Ikke-modificeret polyolefin klæber slet ikke til polyamid- eller polyesterfolierne.

Eksempel 2.

Analogt med den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde fremstilles testfolier til afprøvning af klæbeevnen, idet der dog som den modificerede polyethylen anvendes HD-polyethylen og ethylen-vinylacetat-copolymer (EVA) med et vinylacetat-indhold på 20%. Disse foliers klæbeevne på polyamid afprøves, og der opnås følgende resultater:

	Polymer	DCP, %	Silan, %	Smelte- indeks, g/10 min.	Vægt- fylde, g/cm ³	Adhæsion, N/cm PA	Pres- nings- temp., °C
5	1. HDPE	0,05	2,5 Sil-1	0,1	0,957	0	200
	2. "	0,1	5,0 "	0,1	0,957	12	300
	3. EVA	0,05	2,5 "	0,1	0,949	34	200

Resultaterne viser, at HD-polyethylen kræver større mængde peroxid og silan og højere presningstemperatur end LD-polyethylen for at opnå god klæbeevne til polyamid.

Eksempel 3.

Ekstruderopholdstidens indflydelse på klæbeevnen for silanmodificeret LD-polyethylen undersøges. Der anvendes samme polyethylen som i eksempel 1. Endvidere anvendes 1,5%'s Sil-1 og 0,03% dicumylperoxid. Temperaturprofilen i Brabender-ekstruderen er 130°C/200°C, og ved ændring af snekkens rotationshastighed opnås opholdstider på 1, 2, 2,5, 3, 3,5, 4 og 6 minutter. Det fremgår af tegningen, at man med denne formulering opnår optimal klæbeevne til polyamid ved en opholdstid på 3 minutter.

Eksempel 4.

Til LD-polyethylenen anvendt i eksempel 1 sættes 2,5% Sil-1 og 0,05% DCP i form af en tørblending, og der fremstilles en blæst folie med en tykkelse på 50 μ .

Den anvendte ekstruder er en 45 mm 25 L/D Bandera-ekstruder. Begyndelsestemperaturen er 130°C, og sluttemperaturen er 200°C. Snekken har en omdrejningshastighed på 79 omdr./min., og dysestørrelsen er 150 mm/1 mm. Den fremstillede folies egenskaber måles og sammenlignes med de tilsvarende værdier for basispolymeren.

Egenskab	LDPE	LDPE
	-	2,5% Sil-1 0,05% DCP
Uklarhed, %	5,6	6,2
5 Glans, %	11,3	12,4
Maksimal trækstyrke, M.D./C.D., MPa	14,1/12,5	16,8/16,7
Flydespænding M.D./C.D., MPa	10,8/9,9	11,4/10,4
Maksimal forlængelse M.D./C.D., 10 %	340/470	490/610
Faldtest g/50% brud	82	69
Adhæsion Al/PA, N/cm	0/0	13/8

M.D. = maskinretning for folie

C.D. = tværretning for folie

- 15 Uklarhed - ASTM D 1003
 Glans - ASTM D 523
 Maksimal trækstyrke - ASTM D 882
 Flydespænding - ASTM D 882
 Maksimal forlængelse - ASTM D 882
 20 Faldtestværdi - ASTM D 1709

P A T E N T K R A V

1. Polyolefinholdig kombinationsfolie, i hvilken mindst ét polyolefinlag har god klæbeevne til polymerer,
5 som indeholder polære grupper, kendetegnet ved, at nævnte lag er dannet af polyolefin, som er modificeret
- a) ved indblanding i polyolefinen af 0,1-10% umættet alkoxyasilan og 0,01-0,5% radikaldannere i sådanne forhold, at indpodning af silan ikke finder sted, og derefter
10 b) podet ved dannelsen af kombinationsfolien som er slutproduktet.
2. Kombinationsfolie ifølge krav 1, kendetegnet ved, at silanen er vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, vinyltris(β -methoxyethoxy)silan eller γ -methacryloxypropyltrimethoxysilan.
15
3. Kombinationsfolie ifølge krav 1 eller 2, kendetegnet ved, at den indeholder et eller flere lag af polyamid, polyester, polyethylen eller polypropylen og et eller flere lag af modificeret polyolefin.

