



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8201675**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Krimpfoelies van etheen/alfa-alken copolymeren.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C08L 23/04, C08J 5/18.
- ⑦1 Aanvrager: E.I. du Pont de Nemours and Company te Wilmington, Delaware, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.  
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU  
Joh. de Wittlaan 15  
2517 JR 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8201675.
- ②2 Ingediend 22 april 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 23 april 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 256812 .
- ⑥2 - -

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 16 november 1982.

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

---

Krimpfoelies van etheen/alfa-alkeen copolymeren.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op krimpfoelies op basis van geselecteerde lineaire copolymeren met lage dichtheid van etheen met bepaalde alfa-alkenen, welke foelies uitstekende optische eigenschappen en een goed evenwicht van andere fysische eigenschappen en krimp-  
5 eigenschappen bezitten.

Krimpfoelies van georiënteerd polyetheen en verschillende copolymeren van etheen zijn bekend, zie bijvoorbeeld  
10 de Amerikaanse octrooischriften 3.299.194 en 3.663.662.

Een polyalkeen krimpfoelie, die in hoofdzaak gebruikt wordt voor het omwikkelen van voedingsprodukten en verschillende verbruikersartikelen, dienen een goede optische doorzichtigheid te hebben; anders zal de aantrekkelijkheid  
15 voor de verbruiker van het verpakte artikel binnen de omwikkeling achteruit of verloren gaan. Voor praktische toepassingen dient de foelie binnen een temperatuurtraject van ongeveer 100 tot 120°C tot een mate van tenminste 15 % in de oriëntatierichting en met een voldoende kracht te  
20 krimpen om een nauwsluitend vel rond het binnen de omwikkeling opgesloten artikel te verschaffen. Ook dient de foelie goede mechanische eigenschappen, zoals treksterkte en modulus te hebben, zodat de foelie gerekt en vervolgens gekrompen wordt zonder scheuren, een goed fysisch contact  
25 met het verpakte artikel op alle tijdstippen zal houden en bij het hanteren niet gemakkelijk zal worden beschadigd.

Een bekende techniek voor de vervaardiging van etheenpolymeer krimpfoelies vereiste een verknoping van het polymeer voorafgaande aan de strekbehandeling om aan de  
30 foelie een grotere mechanische sterkte te verlenen. Deze verknoping werd gewoonlijk uitgevoerd door bestraling met deeltjes met grote energie of met gammastralen.

Teneinde een harssamenstelling te verkrijgen die foelies geeft met bevredigende eigenschappen voor krimpfoelie  
35 toepassingen zonder verknoping voorafgaande aan de strekbehandeling, was het in het algemeen tot dusverre noodzakelijk etheen polymeren met geringe en hoge dichtheid

8201675

te mengen. Het zou vanzelfsprekend gewenst zijn krimpfoelies te kunnen vervaardigen uit een enkele etheenpolymeers hars met geringe dichtheid. In dit verband betekend de uitdrukking "geringe dichtheid"  $0,940 \text{ g/cm}^3$  of minder en  
 5 "hoge dichtheid" betekend meer dan  $0,940 \text{ g/cm}^3$ .

Een recente commerciële aanbieding van de Dow Chemical Company, DOWLEX<sup>R</sup> "polyetheen" harsen met geringe dichtheid, wordt beschreven in een bulletin van Dow als geschikt voor het vervaardigen van blaasfoelies met uitstekende optische eigenschappen en betere sterkte eigenschappen. Evenwel geeft hetzelfde bulletin aan dat deze harsen niet geschikt zijn voor de vervaardiging van krimpfoelies, omdat zij minder zullen krimpen dan de gebruikelijke polyetheenfoelie met geringe dichtheid en binnen een nauwer  
 10 temperatuurtraject zullen inkrimpen. DOWLEX<sup>R</sup> harsen zijn in feite copolymeren van etheen met 1-octeen.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt nu een krimpfoelie verschaft met een grote optische doorzichtigheid, goede krimpeigenschappen en goede mechanische eigenschappen, welke foelie verkregen wordt door tenminste drie maal  
 20 de oorspronkelijke lineaire dimensie in tenminste één richting een film vervaardigd met de volgende homogene poly-meersamenstelling te strekken:

(1) 5-100 gew.% van tenminste één lineair copolymeer van etheen met tenminste een alfa-alken met 8 tot 18 koolstofatomen, welke copolymeer de volgende eigenschappen bezit:

- (a) een smeltindex van  $0,1-4,0 \text{ g/10 min}$ ,
- (b) een dichtheid van  $0,900$  tot  $0,940 \text{ g/cm}^3$ ,
- 30 (c) een spanningsexponent groter dan 1,3 en
- (d) twee verschillende kristalliet smeltgebieden beneden  $128^\circ\text{C}$  zoals bepaald door differentiele aftastcalorimetrie (DSC), waarbij het temperatuur-verschil tussen deze gebieden tenminste  $15^\circ\text{C}$  is en

(2) 0-95 gew.% van tenminste één polymeer gekozen uit de groep bestaande uit etheenhomopolymeren en copolymeren van etheen met een ethenisch onverzadigd comonomer, welk polymeer slechts één kristalliet smeltpunt heeft beneden  $128^\circ\text{C}$ , met dien verstande, dat de strekking wordt

uitgevoerd binnen het temperatuurtraject, dat begrensd wordt door de twee kristalliet smeltpunten van de lineaire copolymeren van etheen met alfa-alkenen met 8 tot 18 koolstofatomen van de voorafgaande alinea (1).

5 De tekeningen stellen DSC grafieken voor voor drie verschillende harsen. Figuur 1 is de grafiek voor poly-  
etheen, figuur 2 voor een lineair etheen/1-octeen-copoly-  
mer uit de handel en figuur 3 voor een mengsel van etheen-  
polymeren met hoge en lage dichtheid.

10 De voornaamste hars, die in de samenstellingen van de  
onderhavige uitvinding wordt gebruikt is een lineair co-  
polymeer van etheen met een alfa-alken. Gebruikelijke  
alfa-alkenen, die met etheen gecopolymeriseerd kunnen  
worden zijn 1-octeen, 1-deceen, 1-undecen, 1-dodeceen  
15 en 1-hexadecen. De copolymeren worden bereid bij een  
lage tot middelmatige druk (ongeveer 29,4 MPa) bij aanwe-  
zigheid van een coordinatiekatalysator volgens de alge-  
meen bekende techniek van de zogenaamde Ziegler en Natta  
processen. Gebruikelijke katalysatoren zijn verschillende  
20 organoaluminium-, organotitaan- en organovanadiumverbin-  
dingen en in het bijzonder met titaan gemodificeerde or-  
ganoaluminiumverbindingen. De bereiding van etheencopoly-  
meren met alfa-alkenen wordt bijvoorbeeld in de Amerikaanse  
octrooischriften 4.076.698 en 4.205.021 beschreven.

25 Tot geschikte, in de handel verkrijgbare copolymeren  
van etheen met hogere alfa-alkenen behoren de hiervoor  
vermelde DOWLEX harsen en het copolymeer dat de voorkeur  
verdient is dat met 1-octeen. Wanneer de hoeveelheid alfa-  
alken in het copolymeer of het molecuulgewicht van het  
30 alfa-alken toeneemt, neemt de dichtheid van het copoly-  
meer af. Voor 1-octeen zal de hoeveelheid van dit alfa-  
alken in het copolymeer gewoonlijk tussen ongeveer 3 en  
16 gew.% zijn. Echter zal de hoeveelheid van elk van deze  
comonomeren zodanig worden gekozen, dat geschikte waarden  
35 voor de smeltindex, de dichtheid en de spanningscomponent  
van het copolymeer worden verkregen. Deze hoeveelheden  
worden gemakkelijk vastgesteld uit bekende verbanden en  
kunnen experimenteel bevestigd worden door middel van  
standaard technieken. Zo wordt de smeltindex bepaald vol-

gens ASTM methode D1238 (conditie E) en de dichtheid volgens ASTM D1505. De spanningscomponent is de helling van de grafiek van de logaritme van de stromingssnelheid tegen de logaritme van de extrusiekracht. Aangezien de grafiek niet lineair is wordt de helling bepaald volgens  
 5 ASTM D1238 onder toepassing van gewichten van 2160 g en 640 g, beide bij 190°C.

De copolymeren dienen twee verschillende kristalliet smeltpieken te geven, hetgeen betekent, dat zij twee verschillende groepen kristallieten bezitten, elk met zijn  
 10 eigen verschillend smeltgebied. Voor etheen/1-octeen-copolymeren zullen dergelijke gebieden bij ongeveer 107°C en 125°C zijn. Figuur 1 is een gebruikelijke DSC grafiek van delta H in milliwatt tegen temperatuur in graad celcius  
 15 voor gebruikelijk polyetheen met een dichtheid van 0,917. Dit polymeer heeft slechts één piek, die bij ongeveer 107°C ligt. Een DSC grafiek voor DOWLEX 2045 etheen/1-octeen-copolymeer (d=0,920) wordt in figuur 2 voorgesteld. De hogere temperatuurpiek is in werkelijkheid een doublet  
 20 en de hogere smelttemperatuur van het doublet wordt als kenmerk van deze piek genomen. Figuur 3 is een DSC grafiek voor een mengsel van een lineair etheen/1-octeen-copolymeer met hoge dichtheid met het gebruikelijke polyetheen. De dichtheid van het mengsel is 0,926. Het blijkt, dat de  
 25 pieken van het mengsel overeenkomen met die van de DOWLEX harsen, die in figuur 2 zijn voorgesteld. DSC is een bekende techniek voor het meten van kristalliet-smelttemperaturen van polymeren. Lineaire copolymeren van etheen met 1-octeen of een ander alfa-alkeen, waarin het alfa-alkeen-comonomer in zodanig kleine hoeveelheden aanwezig is, dat  
 30 een tweede DSC piek niet wordt waargenomen, zijn voor de onderhavige uitvinding niet geschikt. Het bestaan van twee kristalliet-smeltgebieden in de etheen/alfa-alkeen-copolymeren is een meest opvallende kenmerk omdat foelies, die uit  
 35 copolymeren worden vervaardigd, tussen deze twee temperaturen georiënteerd kunnen worden. Krimpfoelies, die uit deze copolymeren worden vervaardigd, hebben uitstekende eigenschappen, die geheel vergelijkbaar zijn met die van krimpfoelies, die vervaardigd zijn uit mengsels van etheen-

polymeren met lage dichtheid en hoge dichtheid, zoals bijvoorbeeld de krimpfoelies beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.299.194.

Echter met gevolg dat de aanwezigheid van slechts  
 5 5 gew.% etheen/alfa-alkaencopolymeer van dit type in een mengsel met een gebruikelijk etheenhomopolymeer of copolymeer met slechts een kristalliet-smeltgebied beneden  $128^{\circ}\text{C}$ , soms de eigenschappen van het laatstgenoemde copolymeer zo aanzienlijk kan verbeteren, dat uitstekende krimpfoelies  
 10 met wenselijke fysische eigenschappen, met inbegrip van een grote optische doorzichtigheid, daaruit kunnen worden vervaardigd. Dergelijke gebruikelijke homopolymeren of copolymeren kunnen een hoge of lage dichtheid hebben, kunnen lineair of vertakt zijn en kunnen bij hoge druk of bij la-  
 15 ge druk zijn vervaardigd. De copolymeren kunnen copolymeren zijn met elk comonomeer, met inbegrip van bijvoorbeeld alfa-alkenen, vinylsters, alkylacrylaten en methacrylaten en acrylonitril. Vele van dergelijke polymeren zijn in de handel verkrijgbaar van verschillende bronnen. De mengsels  
 20 kunnen volgens elke gebruikelijke techniek, die in staat is een gelijkmatig, homogeen materiaal voort te brengen, bereid worden.

Een film wordt uit de hiervoor vermelde copolymeren of mengsels volgens een geschikt smeltextrusieproces vervaar-  
 25 digd. De foelie is buisvormig of vlak. De foelie wordt gestrekt, bij voorkeur biaxiaal, in het vlak van de film tot tenminste drie maal en bij voorkeur tenminste vijf maal in elke richting. Een doelmatige werkwijze die extrusie en orientatie van polymeerfoelies combineert, wordt in het  
 30 Amerikaanse octrooischrift 3.141.912 beschreven.

Bij blootstelling aan een temperatuur van ongeveer 100 tot  $120^{\circ}\text{C}$  zal een georiënteerde vrije film tenminste ongeveer 15 % krimpen en deze krimp zal vergezeld gaan van een aanzienlijke kracht, gewoonlijk tenminste 1400 KPa.  
 35 De krimpfoelies, die de voorkeur verdienen, zullen tenminste 30 % krimpen bij een temperatuur juist beneden de hogere kristalliet smeltpiek, tenminste 15 % bij  $100^{\circ}\text{C}$ . De krimpkracht bij  $100^{\circ}\text{C}$  dient groter te zijn dan ongeveer 350 KPa. De troebeling dient minder te zijn dan 4 %, in het bijzonder  
 40 minder dan 2 %. De glans dient groter te zijn dan 90,

8201675

bij voorkeur groter dan 110.

Een geringe mate van verknoping kan na het strekken, maar voor het krimpen desgewenst worden ingevoerd. Deze verknoping kan met een minimale hoeveelheid straling van hoge energie, gewoonlijk minder dan 8 Mrad, zoals bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.663.662 worden bewerkstelligd. Bestraalde georiënteerde foelies hebben een verbeterde smeltsterkte en zijn minder gevoelig voor temperatuurverschillen in de krimp tunnel.

10 De onderhavige uitvinding wordt nu door de volgende representatieve voorbeelden toegelicht, waarin alle delen en verhoudingen gewichtsdelen en verhoudingen zijn. In alle gevallen was de dikte van de krimpfoelie ongeveer 0,025 mm.

Alle gegevens, die in eenheden anders dan SI eenheden 15 zijn verkregen, zijn omgezet tot SI eenheden.

De krimp van georiënteerde foelies werd bepaald door een vastgestelde lengte, gewoonlijk 100 mm, af te tekenen op een strook vrije foelie in een bad met een temperatuur van 100°C gedurende 10 seconden en de krimp als het per- 20 centage lengteverandering berekenen.

De krimpkracht werd bepaald volgens ASTM 2838. Modulus, treksterkte en rek bij breuk werden bepaald volgens ASTM D412.

De in de voorbeelden gebruikte etheenarsen zijn in 25 tabel A vermeld.

Tabel A

<u>Hars</u>	<u>Smelt temp. °C</u> (vlg.s.DSC)	<u>Dichtheid</u> <u>g/cm<sup>3</sup></u>	<u>Spannings</u> <u>exponent</u>	<u>Smelt</u> <u>index</u>	<u>1-octeen</u> <u>%</u>	<u>Beschrijving</u>
A	124, 107	0,920	1,4	1,0	14	lineair copolymeer met lage dichtheid
B	126	0,950	1,8	0,45	1,7	lineair copolymeer met lage dichtheid
C	103	0,917	-	4,0	-	vertakt homopolymeer met lage dichtheid
D	126	0,940	1,9	0,45	3,6	lineair copolymeer met lage dichtheid -

Voorbeeld I.

Een georiënteerde buisvormige foelie werd vervaardigd volgens de werkwijze van het Amerikaanse octrooischrift 3.141.912 met een extrusie-inrichting van 5 cm, toegepast bij een temperatuur van 230°C en met een toevoersnelheid van 0,9 kg etheenpolymeerhars per uur werd een foelie vervaardigd met een snelheid van 2,7 m/min. De hete buisvormige foelie werd afgeschrikt, opnieuw op 115 tot 120°C verhit en opgeblazen bij een inwendige druk van 2 kPa. Het opblazen werd geregeld met een afschrikking tot een vijfvoudige rek in de dwarsrichting. De opname walsen werden zodanig toegepast, dat een vijfvoudige rek in de lengterichting werd verkregen.

Een krimpfoelie vervaardigd uit hars A volgens de onderhavige uitvinding werd vergeleken met een bekende krimpfoelie vervaardigd uit een mengsel van de harsen B en C (in een respectievelijke verhouding van 26:74) volgens het Amerikaanse octrooischrift 3.299.194. De foelies werden rond voorwerpen geplaatst, met een hete draad gesloten en in een op 167°C gehouden tunnel gekrompen. Het uiterlijk van de verpakkingen was in beide gevallen identiek. De eigenschappen van beide krimpfoelies zijn in tabel B vergeleken. Alle eigenschappen anders dan troebeling en glans zijn als een verhouding gegeven: machinerichting/dwarse richting.

Tabel B

Type hars <sup>‡</sup>	A	B + C (26:74)
MODULUS, MPa	295/260	360/330
Treksterkte, MPa	115/108	69/56
5 Rek, %	240/195	152/128
Scheursterkte, g/mm	1480/1280	267/462
Krimp (100°C) %	19/25	27/30
Krimpkracht (100°C) kPa	1810/3590	2960/3450
10 Troebeling, %	3,5	3,6
Glans	85	93

‡ Zie tabel A voor de beschrijving van de hars.

Voorbeeld II.

Harsmengsels werden bereid zoals aangegeven in tabel C, in een standaard mengextrusie-inrichting met enkele worm door smelten gemengd en onder smelten tot films van 5 x 5 cm geëxtrudeerd. Deze werden bij 120°C in elke richting in een laboratorium strekinrichting (T.M. Long Co., Inc., Somerville, N.J.) tot het vijfvoudige gestrekt.

De fysische eigenschappen van de foelies van de onderhavige uitvinding (A/B en A/D mengsels) worden in tabel C vergeleken met die van bekende foelies vervaardigd uit etheenpolymeermengsels (B/C en C/D mengsels). De verbetering van de fysische eigenschappen, in het bijzonder de optische eigenschappen, in de films van de onderhavige uitvinding is duidelijk.

Tabel C

<u>Harsmengsel*</u>					
Component type					
met hogere dichtheid**					
5	%	B	D	B	D
		26	37	20	30
Component type					
met lagere dichtheid**					
	%	C	C	A	A
		74	63	80	70
<u>Foelie-eigenschappen</u>					
10	Modulus, MPa	367	458	583	508
	Treksterkte, MPa	82	64	106	119
	Rek, %	80	106	131	114
	Scheursterkte, g/mm	295	336	380	380
	Krimp (100°C) %	8	8	6	10
15	Krimpkracht (100°C) kPa	1170	965	1420	1240
	Troebeling, %	6,5	4,3	3,8	2,4
	Glans	65	66	73	121

\* De verhoudingen werden zodanig gekozen dat een dichtheid van het mengsel van  $0,926 \text{ g/cm}^3$  werd verkregen.

20 \*\* Zie tabel A voor de beschrijving van de hars.

Voorbeeld III.

Georiënteerde foelies werden vervaardigd uit mengsels van de harsen A en C (zie tabel A). De strekbehandeling werd bij 110-112°C uitgevoerd onder toepassing van dezelfde techniek en dezelfde apparatuur zoals in voorbeeld II. De fysische eigenschappen van de gestrekte films zijn in tabel D vermeld. Het blijkt, dat alle eigenschappen veranderen naarmate de hoeveelheid van het gebruikelijke polyetheen met lage dichtheid (hars C) toeneemt. De meest opvallende verandering is de grote afname van de krimpkracht met behoud van het hoge krimpniveau.

Tabel D

Hoeveelheid van hars C in A/C harsmengsel,					
5	<u>%</u>	0	25	50	75
<u>Foelie-eigenschappen</u>					
	Modulus, MPa	364	273	240	240
	Treksterkte MPa	144	69	42	30
	Rek, %	129	162	144	131
10	Scheursterkte, g/mm	104	510	580	260
	Krimp (100°C) %	16	20	16	18
	Krimpkracht (100°C) kPa	2250	2100	1670	1210
	Troebeling, %	1,0	1,7	2,4	1,6
	Glans	140	139	119	100

C O N C L U S I E S

1. Krimpfoelie vervaardigd door een foelie vervaardigd uit de volgende homogene polymeer samenstelling tot tenminste drie maal de oorspronkelijke lineaire dimensie  
 5 ervan in tenminste één richting te strekken:

(1) 5-100 gew.% van tenminste één lineair copolymeer van etheen met tenminste één alfa-alkeen met 8 tot 18 koolstofatomen, welk copolymeer de volgende eigenschappen bezit:

- 10 (a) een smeltindex van 0,1-4,0 g/10 min,  
 (b) een dichtheid van 0,900 tot 0,940 g/cm<sup>3</sup>  
 (c) een spanningsexponent groter dan 1,3 en  
 (d) twee verschillende kristalliet-smeltgebieden  
 beneden 128°C zoals bepaald door differentiële  
 15 aftastcolorimetrie (DSC), waarbij het temperatuurverschil tussen deze gebieden tenminste 15°C bedraagt en

(2) 0-95 gew.% van tenminste één polymeer gekozen uit de groep bestaande uit etheenhomopolymeren en copolymeren van etheen met een ethenisch onverzadigd comonomer, welk polymeer slechts één kristalliet-smeltpunt beneden 128°C heeft,  
 met dien verstande, dat de strekking wordt uitgevoerd binnen het temperatuurtraject, dat begrensd wordt door de  
 20 twee kristalliet-smeltpunten van het etheencopolymeer met alfa-alkeen met 8 tot 18 koolstofatomen van de voorafgaande alinea (1).

2. Foelie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze vervaardigd is uit een copolymeer van etheen met  
 30 1-octeen.

3. Foelie volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de hoeveelheid 1-octeen ongeveer 3-16 gew.% is.

4. Foelie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de foelie vervaardigd is uit een mengsel van een copolymeer van etheen met 1-octeen met twee kristalliet-smeltpunten met een copolymeer van etheen met 1-octeen met  
 35 slechts één kristalliet-smeltpunt volgens differentiële

aftastcalorimetrie.

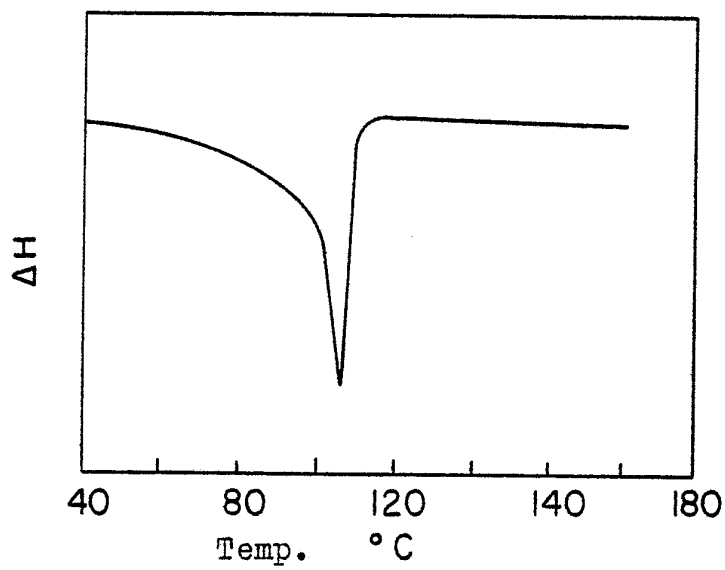
5. Foelie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de foelie biaxiaal tot tenminste vijf maal in elke richting gestrekt is.

5 6. Foelie volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat de foelie na de strekbehandeling, maar voorafgaande aan de krimpbehandeling, blootgesteld is aan straling met grote energie in een hoeveelheid van minder dan ongeveer 8 Mrad.

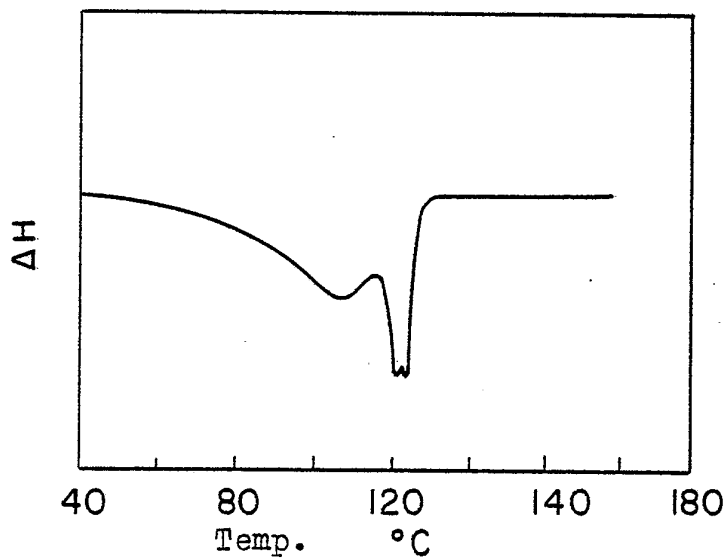
10 7. Werkwijze voor het omwikkelen van een voortbrengsel in een georiënteerde polyalkeenfoelie en het door verhitting krimpen van de foelie voor het verschaffen van een nauwsluitende omwikkeling rond het voortbrengsel, met het kenmerk, dat men een foelie volgens conclusie 1 toepast.

15 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat men als foelie een copolymeer van etheen met 1-octeen toepast.

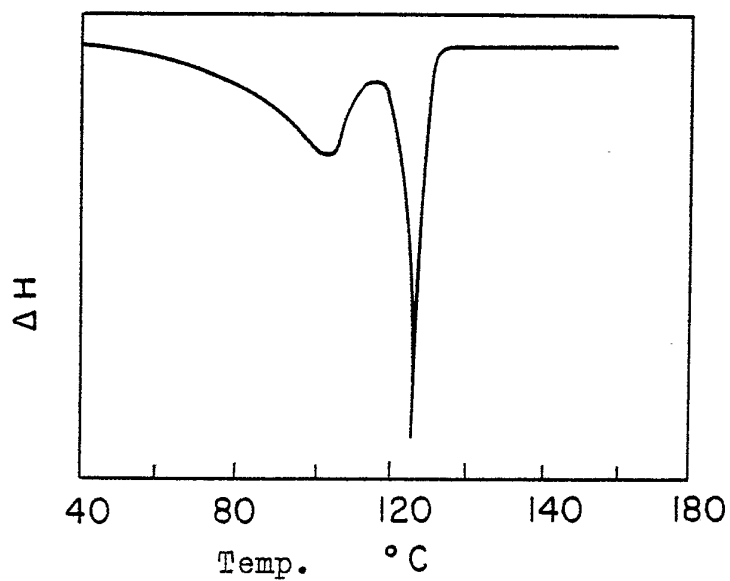
=====



**FIG. 1**



**FIG. 2**



**FIG. 3**