



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 14 610 T2 2005.01.05

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 105 435 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 14 610.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP99/05943

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 941 611.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/09596

(86) PCT-Anmeldetag: 13.08.1999

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 24.02.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.06.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 04.02.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 05.01.2005

(51) Int Cl.⁷: C08J 7/06
B32B 33/00

(30) Unionspriorität:

135228 17.08.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Treofan Germany GmbH & Co.KG, 66539
Neunkirchen, DE

(72) Erfinder:
PRASAD, Ravi, Corvallis, US

(74) Vertreter:

Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON POLYOLEFINGEGENSTÄNDEN MIT EINER POLYSILICATE ENTHALTENDER SPERRSCHICHT UND DIE SO HERGESTELLTEN GEGENSTÄNDE

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**Sachgebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ganz allgemein auf die Herstellung beschichteter Polymerprodukte und insbesondere von Produkten mit Sperrsichten.

Grundlagen der Erfindung

[0002] Polymerprodukte wie Folien und Flaschen werden verbreitet für Verpackungen verwendet, insbesondere als Lebensmittelverpackung. Allen unveränderten Polymerprodukten fehlen jedoch die für Verpackungszwecke erforderlichen Barriereeigenschaften gegenüber Gasen und Feuchtigkeit.

[0003] Daher wurden Mehrschichtfolien mit verbesserten Barriereeigenschaften gegenüber Gasen und Feuchtigkeit entwickelt. Im US-Patent Nr. 5,192,620 (Chu et al.) wird zum Beispiel zur Herstellung einer Folie mit Feuchtigkeitsbarriereeigenschaften eine Polypropylenfolie mit einem Gemisch aus einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und Polyvinylalkohol beschichtet und anschließend metallisiert. Im US-Patent Nr. 5,491,023 wird das Aufbringen einer Polyvinylalkohol-Schicht auf die Oberfläche eines Polyolefinträgers beschrieben, der durch ein mit Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen verändert wurde.

[0004] Leider kam es bei manchen Schichten, die zur Verbesserung Barriereeigenschaften gegenüber Gasen und Feuchtigkeit auf Kunststoff-Folien aufgebracht wurden, zu Problemen bei der Haftung auf dem Träger. Zur Lösung dieser Probleme wurden schon verschiedene Methoden herangezogen. Bis heute hat jedoch keine dieser Methoden zu einem effizient herzustellenden Produkt mit geeigneten Barriereeigenschaften geführt.

Zusammenfassende Darstellung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung bezieht sich einerseits auf ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Polymerprodukts. Zu diesem Verfahren gehört die Coextrusion eines ausgewählten Polyolefins und eines mittels Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefins, wobei ein polymerer Träger mit einer durch Maleinsäureanhydrid modifizierten Oberfläche entsteht. Die Maleinsäureanhydrid-Oberfläche des polymeren Trägers wird oberflächenbehandelt, und die Polysilicatsperrsicht wird auf den behandelten polymeren Träger aufgebracht.

[0006] Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt auch eine biaxiale Orientierung des Trägers vor dem Aufbringen der Sperrsicht.

[0007] Ferner betrifft die Erfindung die Herstellung eines beschichteten Polymerprodukts, das aus einem Träger aus coextrudiertem, durch Maleinsäureanhydrid modifiziertem Polypropylen und einem ausgewählten Polyolefin sowie aus einer Polysilicatschicht auf der Oberfläche des coextrudierten Trägers besteht.

[0008] Weitere Aspekte der Erfindung sind der genauen Beschreibung der Erfindung zu entnehmen.

Genaue Beschreibung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerprodukts mit einer Sperrsicht. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es ohne separate Aufbringung einer Grundierung (zum Beispiel einer Lösungsmittelschicht) zu einer starken Haftung der Sperrsicht auf dem Träger kommt. Daher erweist es sich auch bei der Herstellung der beschichteten Produkte als vorteilhaft.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist einerseits ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Polymerprodukts durch Coextrusion eines ausgewählten Polyolefins und eines modifizierten Polyolefins. Als modifiziertes Polyolefin eignet sich ein hydrophiles Polyolefin. Am besten ist das modifizierte Polyolefin vor der Modifizierung mit dem ausgewählten, unveränderten Polyolefin identisch. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polyolefin ein Polypropylen-Homopolymer oder -Copolymer. Es können aber auch ohne weiteres andere geeignete Polyolefine ausgewählt werden. Beispiele für andere geeignete Polyolefine sind unter anderem Polyethylen, Polyester, Polybuten, Polycarbonat, Polyacrylnitril und Oleincopolymere einschließlich Cycloolefin-copolymere (COC), zum Beispiel ein Copolymer von Ethylen und Norbornen (US-Patent Nr. 5,087,677).

[0011] Das modifizierte Polyolefin ist bevorzugt ein durch Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen. Das durch Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylen kann nach einem beliebigen Verfahren hergestellt werden, zum Beispiel nach dem im US-Patent Nr. 3,433,777, US-Patent Nr. 4,198,327 oder im US-Patent Nr. 5,153,074 beschriebenen Verfahren. Ein handelsübliches, durch Maleinsäureanhydrid modifiziertes Polypropylen oder Propylencopolymer hat folgende physikalische Eigenschaften: Dichte: 0,90 (ASTM D1505), Vicat-Erweichungspunkt: 143°C (ASTM D1525), Shore-Härte: 67°C (ASTM 2240), Schmelzpunkt: 160°C (ASTM D2117). Alternativ können diese modifizierten Polyolefine mit anderen Mitteln hergestellt oder käuflich erworben werden (zum Beispiel von Uniroyal [Polybond], Mitsui [Attmar] oder Dow [Primacor]).

[0012] Polyolefin und hydrophiles, modifiziertes Po-

lyolefin werden mit den herkömmlichen Mitteln coextrudiert. So liegen zum Beispiel die geeigneten Extrusionstemperaturen im Bereich von 180°C bis 240°C, und der dabei entstehende, coextrudierte Träger ist 20 mil bis 50 mil dick. Zu den geeigneten Mitteln gehören zum Beispiel Coextrusionsadapter oder Mehrkanaldüsen.

[0013] Der dabei entstehende polymere Träger wird mit einer Schicht aus modifiziertem Polyolefin und einer Schicht aus unverändertem Polyolefin versehen. Diese modifizierte Polyolefinschicht wird vor dem Aufbringen der Sperrsicht vorbehandelt. Bevorzugt gehört zu dieser Vorbehandlung eine Oberflächenbehandlung zur Förderung der Haftung der Sperrsicht am Träger. Geeignete Oberflächenbehandlungen wie Coronabehandlung, Flammbehandlung, Plasmabehandlung, chemische Behandlung und Coronaentladung sind in Fachkreisen bekannt. Am wünschenswertesten ist eine Oberflächenbehandlung zur Erhöhung der Oberflächenenergie auf ca. 45 bis ca. 60 Dyn/cm gemäß ASTM-Norm D2578-84.

[0014] Wahlweise kann der polymere Träger vor der Behandlung und vor dem Aufbringen der Sperrsicht orientiert werden. Wünschenswert ist eine biaxiale Orientierung durch aufeinanderfolgende Streckung. Der Träger kann zum Beispiel bis zu fünfmal in Maschinenrichtung und bis zu zehnmal in Querrichtung gestreckt werden, so daß eine Trägerdicke im Bereich von ca. 0,5 mil bis ca. 2 mit, und bei einer wünschenswerten Ausführungsform 0,75 mil, entsteht.

[0015] Als Sperrsicht eignet sich eine anorganische Schicht, bevorzugt eine Polysilicatschicht. Unter den in Fachkreisen bekannten Polysilicatschichten können geeignete Polysilicatschichten ausgewählt werden.

[0016] Ein Beispiel für eine geeignete Beschichtung wird in WO 97/47694 (18. 12. 1997) beschrieben. Hierbei handelt es sich um eine Dampfsperrsichtlösung, die einen in einem anorganischen Bindemittel dispergierten, anorganischen Schichtmineralfüllstoff enthält. Bevorzugt ist der Füllstoff ein anorganisches Schichtmineral, und das Bindemittel ist ein Alkalimetallpolysilikat. Der Gewichtsanteil des geschichteten anorganischen Füllstoffs in den anorganischen Bestandteilen der getrockneten Beschichtung variiert von 0 bis 99%. Geeignete anorganische Mineralstoffe werden unter Phyllosilicaten, Illitmineralien und geschichteten Doppelhydroxiden ausgewählt. Am meisten bevorzugt ist das geschichtete Material Vermiculit. Zu den geeigneten Bindemitteln gehören unter Lithiumpolysilikat, Natriumpolysilikat, Kaliumpolysilikat und Copolysilikatgemischen dieser Verbindungen ausgewählte Metallpolysilicate.

[0017] Eine andere geeignete Polysilicatbeschich-

tung wird in WO 97/44379 (27. 11. 1997) beschrieben. Hierbei handelt es sich um Lithium-Kalium-Copolysilicate der Formel $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_4)_y$, in welcher x der Stoffmengenanteil von Li_2O , y das Molverhältnis von SiO_2 zu M_2O und M_2O $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}$ ist. Bei diesem Copolysilikat liegt y zwischen 1 und 10, wenn x < ca. 1. Wünschenswerterweise variiert x von ca. 0,5 bis < 1 und y von 1 bis ca. 10. Am meisten bevorzugt beträgt x 0,5 bis < 1, während y > 4,6 ist und einen Wert von bis zu ca. 10 haben kann. Der Feststoffgehalt dieser Beschichtungen beträgt gewöhnlich bis zu ca. 25 Gewichtsprozent, kann aber entsprechend den Erfordernissen eingestellt werden.

[0018] Eine weitere geeignete anorganische Beschichtung wird in WO 97/47695 (18. 12. 1997) beschrieben. Diese Veröffentlichung beschreibt eine Dampfsperrsichtlösung, die ein Metallpolysilikat und transparentes, nichtkristallines Titandioxid (TiO_2) enthält und zur Beschichtung von Polymerprodukten aus Poly(ethylenterephthalat) besonders gut geeignet ist.

[0019] Die Metallpolysilicate entsprechen im wesentlichen den in WO 97/44379 definierten Metallpolysilicaten. Es empfiehlt sich, dass geeignetes nanokristallines Titandioxid mit einem Gewichtsanteil bis zu ca. 25% des gesamten Feststoffgehalts in der Lösung vorliegt. Bevorzugt beträgt der Anteil an Titandioxid ca. 2 bis ca. 9 Gewichtsprozent des gesamten Feststoffgehalts. Es empfiehlt sich, dass das nichtkristalline Titandioxid eine mittlere Teilchengröße unter ca. 100 nm, bevorzugt unter ca. 50 nm hat. Jede der beiden handelsüblichen kristallinen Formen von Titandioxid – Anatas und Rutil – kann Verwendung finden.

[0020] Weitere geeignete Polysilicatbeschichtungen können ohne weiteres durch einen Sachkunden ausgewählt werden.

[0021] Bei den für die Erfindung geeigneten Polysilicatbeschichtungen handelt es sich daher wünschenswerterweise um Alkalimetallpolysilicate, die unter wäßrigem Lithiumpolysilikat, Natriumpolysilikat oder Kaliumpolysilikat und Copolysilikatgemischen dieser Materialien ausgewählt werden. Ein Beispiel für ein handelsübliches Produkt, das unter dem Warenzeichen Inobond® Li 2043 vertrieben wird (van Baerle & Cie), ist eine wäßrige, kolloidale Suspension von Lithiumpolysilikat, die ca. 24,5 Gewichtsprozent Siliciumoxid und ca. 3 Gewichtsprozent Lithiumoxid enthält. Ein weiteres geeignetes Produkt kann unter dem Markennamen K-4009 von van Baerle & Cie bezogen werden. Hier handelt es sich um eine wäßrige, kolloidale Suspension von Kaliumpolysilikat, die ca. 26,8 Gewichtsprozent Siliciumoxid und ca. 13 Gewichtsprozent Kaliumoxid enthält. Diese Bestandteile werden zur Einstellung des gewünschten Feststoffgehalts einer erfindungsgemäßen Beschichtungslösung.

sung mit Wasser gemischt. Nach dem Rühren kann das Sperrsichtgemisch auf einen wie hier beschrieben hergestellten polymeren Träger aufgebracht werden.

[0022] Die Sperrsicht kann mit allen geeigneten Verfahren direkt auf den behandelten polymeren Träger aufgetragen werden. Dabei können unter anderem Walzenauftrag, Sprühbeschichten und Tauchbeschichten zur Anwendung kommen. Zu den herkömmlichen Methoden der Walzenbeschichtung gehören unter anderem Rakelbeschichtung, Walzenauftrag, Umkehrwalzenbeschichtung, Direktwalzenbeschichtung, Beschichten mit der Luftmesserstreichenmaschine, Walzenrakelstreichenmaschine und mit der Glättsschaber-Streichenanlage, das Gravurstreichenverfahren und das Beschichten mit der Breitschlitzdüse. Allgemeine Beschreibungen dieser Beschichtungsmethoden finden sich in Werken wie Modern Coating and Drying Techniques (Herausgeber E. Cohen und E. Gutoff, VCH-Verlag, New York 1992) und Web Processing and Converting Technology and Equipment (Herausgeber D. Satas, Van Nostrand Reinhold, New York 1984). Dreidimensionale Produkte können einer Sprüh- oder Tauchbeschichtung unterzogen werden. Die Beschichtungsverfahren stellen keine Einschränkung der vorliegenden Erfindung dar. Sie können vielmehr durch eine fachkundige Person unter den angegebenen und unter anderen bekannten Methoden ausgewählt werden.

[0023] Nach dem Beschichten muß das beschichtete Produkt bei einer gewählten Temperatur (mindestens Raumtemperatur) getrocknet werden. Bei der Wahl der Trocknungstemperatur richtet man sich nach der gewünschten Trocknungsdauer. Mit höheren Temperaturen lassen sich kürzere Trocknungszeiten erreichen, was aber nicht notwendig ist, wenn auch längere Zeit getrocknet werden kann. Die Temperatur des Trockenofens und die Trocknungszeit können von fachkundigen Personen problemlos eingestellt werden. Innerhalb eines Temperaturbereichs von 25 bis 200°C hat die Trocknungstemperatur auf den Wirkungsgrad der getrockneten Dampfsperrschicht keinen Einfluß.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, eine ca. 200 nm bis ca. 500 nm dicke Polysilikatschicht auf den polymeren Träger aufzubringen. Es wird allerdings erwartet, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch über 500 nm dicke Beschichtungen hergestellt werden können. Das auf diese Weise hergestellte beschichtete Produkt weist daher bessere Barriereeigenschaften gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit auf als mit anderen Methoden hergestellte Produkte.

[0025] Wahlweise können als Schutzschicht dienende Deckschichten adhäsiv auf die oben beschriebene Sauerstoffsperrsicht laminiert oder mit ande-

ren geeigneten Mitteln aufgebracht werden. Solche Deckschichten können die Barriereeigenschaften gegenüber Sauerstoff oder andere wünschenswerte Eigenschaften wie zum Beispiel die Feuchtigkeitsbarriereeigenschaften weiter verbessern. Die Deckschicht ist entweder eine dünne Beschichtung (gewöhnlich, aber nicht unbedingt 1 bis 10 nm dick) oder eine laminierte Folie. Dünne Beschichtungen können durch die verschiedensten Beschichtungsverfahren aufgebracht werden: Walzenauftrag, Sprühbeschichten, Tauchbeschichten. Beim Walzenauftrag arbeitet man zur Zeit bevorzugt mit Geschwindigkeiten unter 800 Fuß/min. Am wünschenswertesten sind Geschwindigkeiten unter ca. 500 Fuß/min. Laminate lassen sich mittels Schmelzextrusionskaschieren auf der Sperrsicht oder durch Klebbondieren einer zweiten Folie herstellen. Laminate bieten Schutz gegen Biegebeanspruchung. Das Leistungsvermögen geht nicht so stark zurück, wenn die Oberfläche laminiert ist. Ferner erhöht die Deckschicht Biegefesteitigkeit (die Dampfsperre bleibt nach dem Biegen erhalten) und Feuchteresistenz (Aufrechterhaltung der Dampfsperre bei hoher relativer Feuchte).

[0026] Als Deckschichten empfehlen sich wasserlösliche Deckschichten. Am meisten bevorzugt eignen sich diese Deckschichten zur Verwendung über Beschichtungen flexibler Träger, die für die Verpackung von Lebensmitteln vorgesehen sind. Siehe zum Beispiel die in 21 CFR § 175.210 ff. (wird durch Bezugnahme aufgenommen) beschriebenen Materialien. Geeignete Deckschichten können durch einen Sachkundigen ohne weiteres ausgewählt werden. Zur Zeit werden bevorzugte Deckschichtmaterialien unter Polymethacrylat, Celluloseacetat und Cellulosenitrat ausgewählt. Weitere Beispiele für geeignete Laminate sind orientiertes Polypropylen (OPP) einschließlich metallisiertes OPP. Eine Bezugsquelle für handelsübliches OPP ist Mobil Chemical, Films Division Bicor 70MB-HB.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mit den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte beschichtete Produkte. Bei diesen Produkten handelt es sich bevorzugt um Folien, am meisten bevorzugt um biaxial orientierte Polypropylenfolien. Allerdings lassen sich auch andere beschichtete Produkte wie Flaschen, Kunststoffbehälter, Gefäße, Blisterpackungen und Deckfolien ohne weiteres mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind diese Produkte Folien oder Flaschen für die Aufbewahrung von Lebensmitteln.

[0028] Die Erfindung stellt also auf ein beschichtetes Polymerprodukt aus einem Träger bereit, bestehend aus coextrudiertem, mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem Polypropylen und einem ausgewählten Polyolefin sowie aus einer Polysilikatbeschichtung auf der Oberfläche des coextrudierten Trägers. Die

erfindungsgemäßen beschichteten Polymerprodukte besitzen eine bessere Sauerstoffsperre als frühere mit Polysilicatbeschichtungen hergestellte Produkte.

[0029] Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung dieser Erfindung, ohne ihren Anwendungsbereich einzuschränken. Fachkundige Personen werden erkennen, daß obwohl in diesen Beispielen spezifische Reagenzien und Bedingungen aufgeführt werden, Änderungen vorgenommen werden können, die im Sinn und Umfang dieser Erfindung eingeschlossen sein sollen.

Beispiel 1: Kontrollfolie

[0030] Es wurde eine Polypropylenfolie durch Coextrusion eines Polypropylen-Homopolymers mit einem Polypropylen-Polyethylen-Copolymer auf einer Seite hergestellt. Diese Folie wurde bei 120°C ca. vier- bis fünfmal in Maschinenrichtung und danach bei 174°C ca. neun- bis zehnmal in Querrichtung gestreckt.

[0031] Nach herkömmlichen Verfahren wurde eine Sperrsicht aus einem Lithium-Kalium-Copolysilicat – $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ – hergestellt. Der Gesamtfeststoffgehalt dieser Copolysilicat-Lösung betrug 12 Gewichtsprozent. Der Stoffmengenanteil von Li_2O , x, und das Molverhältnis von SiO_2 zu den vereinigten Alkalimetalloxiden, y, betragen 0,5 bzw. 3,64. Als Lithiumpolysilicat wurde die Lithiumpolysilicat-Lösung Inobond® Li 2043 (van Baerle) mit 3,0 Gewichtsprozent Li_2O und 24,5 Gewichtsprozent SiO_2 verwendet. Als Kaliumpolysilicat kam die Kaliumsilicat-Lösung K-4009 (van Baerle) mit 13,0 Gewichtsprozent K_2O und 26,85 Gewichtsprozent SiO_2 zur Anwendung. 53,1 g Inobond® Li 2043 Lösung wurden unter dauerndem Rühren mit 108,1 g destilliertem Wasser verdünnt und danach mit 38,8 g K-4009-Polysilicat versetzt.

[0032] Diese Folie wurde auf dem Homopolymer coronabehandelt und mittels Walzenbeschichtung (Gravurverfahren) mit dem Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrmaterial beschichtet, so daß die Beschichtung nach dem Trocknen 0,5 µ Schichtdicke aufwies.

[0033] Die Sauerstoffdurchlässigkeit der beschichteten Folie betrug bei 1 Bar, 23°C und 50% relativer Feuchte 900–1000 ccm/m²/Tag.

Beispiel 2

[0034] Es wurde eine Polypropylenfolie durch Coextrusion eines Polypropylen-Homopolymers mit einem Polypropylen-Polyethylen-Copolymer auf einer Seite der Homopolymerschicht und einem durch Aufpolymerisieren einer Acrylsäure-Funktionalität modifizierten Polypropylen (POLYBOND 1002, Uniroyal) auf der anderen Seite hergestellt. Diese Folie wurde bei 120°C ca. vier- bis fünfmal in Maschinenrichtung und

danach bei 174°C ca. neun- bis zehnmal in Querrichtung gestreckt. Die Folie wurde auf der Seite mit dem modifizierten Polypropylen coronabehandelt und mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrmaterial beschichtet. Die Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Folie betrug bei 1 Bar, 23°C und 50% relativer Feuchte 700–850 ccm/m²/Tag.

Beispiel 3

[0035] Es wurde eine Polypropylenfolie durch Coextrusion eines Polypropylen-Homopolymers mit einem Polypropylen-Polyethylen-Copolymer auf einer Seite der Polypropylen-Homopolymerschicht und Ethylen-Vinylalkohol (SOARNOL) auf der anderen Seite hergestellt. Die Folie wurde bei 120°C ca. vier- bis fünfmal in Maschinenrichtung und danach bei 174°C ca. neun- bis zehnmal in Querrichtung gestreckt. Die SOARNOL-Schicht ließ sich nicht strecken und lag zerrissen auf der Homopolymerschicht. Diese Folie erwies sich als nicht beschichtbar. Nach Meinung des Erfinders ist das darauf zurückzuführen, weil der Versuch gemacht wurde, die Vinylalkohol-Komponente öfter als ca. fünf- bis sechsmal zu strecken. Diese Beschichtung eignet sich für Folien, die weniger Orientierungsschritte benötigen sowie für Folien und andere Träger, die nicht orientiert werden müssen.

Beispiel 4

[0036] Es wurde eine Polypropylenfolie durch Coextrusion eines Polypropylen-Homopolymers mit einem Polypropylen-Polyethylen-Copolymer auf einer Seite der Polypropylen-Homopolymerschicht und einem durch Aufpolymerisieren von Maleinsäureanhydrid-Gruppen modifizierten Polypropylen (POLYBOND EXP 97-60-35, Uniroyal) auf der anderen Seite hergestellt. Die Folie wurde bei 120°C ca. vier- bis fünfmal in Maschinenrichtung und danach bei 174°C ca. neun- bis zehnmal in Querrichtung gestreckt. Diese Folie wurde auf der Seite mit dem modifizierten Polypropylen coronabehandelt und mit dem in Beispiel 1 beschriebenen Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrmaterial beschichtet.

[0037] Die Sauerstoffdurchlässigkeit dieser Folie betrug bei 1 Bar, 23°C und 50% relativer Feuchte 3–15 ccm/m²/Tag.

[0038] Alle in dieser Beschreibung erwähnten Publikationen werden durch Bezugnahme aufgenommen. Obgleich die Erfindung anhand einer besonders bevorzugten Ausführungsform beschrieben wurde, versteht sich, daß Abänderungen möglich sind, ohne vom Sinn dieser Erfindung abzuweichen. Solche Abänderungen sollen von den beigefügten Patentansprüchen abgedeckt sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Polymerartikels, bestehend aus folgenden Schritten:

- (a) Koextrusion eines ausgewählten Polyolefins und eines mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefins und damit Herstellung eines Polymersubstrats mit einer modifizierten Maleinsäureanhydrid-Oberfläche und einer Polyolefin-Oberfläche;
- (b) Behandlung der Maleinsäureanhydrid-Oberfläche des Polymersubstrats zur Ermöglichung der Aufnahme einer Polysilikat-Sperrsicht; und
- (c) Aufbringen einer Polysilikat-Sperrsicht auf das oberflächenbehandelte Polymersubstrat.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in einem weiteren Schritt das Polymersubstrat vor der Oberflächenbehandlung biaxial orientiert wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei das Substrat innerhalb des Orientierungsschritts in weiteren Schritten bis auf das Fünffache in Maschinenrichtung und bis auf das Zehnfache in Querrichtung verstreckt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Polyolefin ein Polypropylenhomopolymer oder -copolymer ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Polysilikat-Sperrsicht direkt auf eine Oberfläche des Polymersubstrats aufgebracht wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die genannte Polysilikat-Sperrsicht ein Lithiumpolysilikat enthält.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die genannte Polysilikat-Sperrsicht ein Lithium-Kalium-Copolysilikat enthält.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei in einem weiteren Schritt über der Polysilikat-Sperrsicht noch eine Deckschicht aufgebracht wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei die Deckschicht aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Polymethacrylat, Celluloseacetat und Cellulosenitrat besteht.

10. Ein beschichteter Artikel, der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt wird.

11. Beschichteter Polymerartikel bestehend aus

- (a) einem Polymersubstrat aus einer coextrudierten, mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Polyolefinschicht und einer ausgewählten Polyolefinschicht und
- (b) einer Polysilikatschicht auf der mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Schicht.

12. Der beschichtete Artikel gemäß Anspruch 11, wobei der genannte Artikel auch eine Deckschicht besitzt.

13. Der beschichtete Artikel gemäß Anspruch 12, wobei die Deckschicht aus einer Gruppe ausgewählt wird, die aus Polymethacrylat, Celluloseacetat und Cellulosenitrat besteht.

14. Der beschichtete Artikel gemäß Anspruch 11, wobei das Substrat durch eine Dicke von ca. 20 Mil bis ca. 50 Mil gekennzeichnet ist.

15. Artikel gemäß Anspruch 11, wobei der Artikel eine Folie ist.

16. Artikel gemäß Anspruch 15, wobei der Artikel biaxial orientiert ist.

17. Artikel gemäß Anspruch 15, wobei das Substrat vor der Beschichtung eine Dicke von ca. 0,5 Mil bis ca. 2 Mil aufweist.

18. Artikel gemäß Anspruch 11, wobei der Artikel eine Flasche ist.

19. Artikel gemäß Anspruch 11, wobei das ausgewählte Polyolefin Polypropylen ist.

20. Artikel gemäß Anspruch 11, wobei die genannte Polysilikatschicht ca. 200 nm bis ca. 500 nm dick ist.

21. Artikel gemäß Anspruch 11, wobei die genannte Polysilikatschicht ein Lithiumpolysilikat enthält.

22. Artikel gemäß Anspruch 11, wobei die genannte Polysilikatschicht ein Lithium-Kalium-Copolysilikat enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen