



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2170/86

(51) Int.Cl.⁵ B 32 B 27/32

(22) Indleveringsdag: 09 maj 1986

(41) Alm. tilgængelig: 12 nov 1986

(44) Fremlagt: 16 sep 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 11 maj 1985 DE 3517082

(71) Ansøger: *WOLFF WALSRÖDE AG; D-W 3030 Walsrode, DE

(72) Opfinder: Ingo *Schinkel; DE, Juergen *Boehner; DE

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Varmforseglibare flerlagsfolier ud fra polyolefiner

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

2170-86

Som emballeringsmateriale kan anvendes varmforseglibare, i det mindste monoaksialt orienterede flerlagsfolier, der består af et basislag af en propylenpolymer og mindst ét forseglbart lag ud fra en kombination af

- a) 66,5 til 94,5 vægtprocent lineært, statistisk ethylen-copolymerisat med lav densitet (LLDPE),
 - b) 5 til 30 vægtprocent lavmolekylær, med LLDPE forenelig harpiks bortset fra en lavmolekylær harpiks ud fra α -olefiner med højst 3 carbonatomer,
 - c) 0,3 til 2 vægtprocent af en blanding af en polyethylen-voks og en oxazolin voks,
 - d) 0,2 til 1,5 vægtprocent polydiorganosiloxan og
 - e) eventuelt gangse additiver og hjælpestoffer,
- hvorhos summen af a) til d) altid skal være 100 vægtprocent.

Flerlagsfolien udviser en god optik og maskinbearbejdelse.

0

Den foreliggende opfindelse angår varmforseglbare, orienterede polyolefin-flerlagsfolier, der især er egnet som indpakningsfolier.

5

Flerlagsfolier ud fra polyolefiner, især ud fra et polypropylenbasislag og et varmforseglbart lag ud fra polyethylen eller polyethylencopolymerisater, er allerede kendt.

10

Således er der i DE-AS nr. 2.351.923 og i EP-OS nr. 002606 beskrevet varmforsegldygtige orienterede flerlagsfolier ud fra en polypropylenfolie og et varmforseglbart lag ud fra en lineær polyethylencopolymer med lav densitet. Disse flerlagsfolier skal udmærke sig ved et optisk fejlfrit udseende med hensyn til forseglingssømmene. Desuden kan de fremstilles ved coekstrudering, hvorved der kan opnås et bredere forseglingsområde. Disse flerlagsfolier er imidlertid uegnet til emballageformål, da de ikke blot udviser en fuldstændig ubrugelig friktionsadfærd på de automatiske indpakningsmaskiner men også, hvilket er endnu mere ufordelagtigt, hurtigt fører til optisk ringe emballager på grund af deres alt for dårlige ridsefasthed.

20

25

Formålet med opfindelsen er derfor at tilvejebringe flerlagsfolier, især indpakningsfolier, som ikke blot udviser en lav forseglingstemperatur og høj forseglingsstyrke men også en særdeles god optik og maskinbearbejdelse på gangse emballeringsmaskiner af forskellige typer.

30

Ifølge opfindelsen opfyldes dette formål ved tilvejebringelse af en varmforsegelbar, i det mindste monoaksialt orienteret flerlagsfolie, der består af en folie ud fra en propylenpolymer som basislag og i det mindste ét forseglbart lag ud fra en kombination af a) 66,5 til 94,5 vægtprocent, fortrinsvis 78 til 89,1 vægtprocent, af et statistisk, lineært ethylencopolymerisat med lav densitet (LLDPE),

35

0

- b) 5 til 30 vægtprocent, fortrinsvis 10 til 20 vægtprocent, af en lavmolekylær, med LLDPE forenelig harpiks med undtagelse af en lavmolekylær harpiks ud fra α -olefiner med højst 3 carbonatomer, såsom
- 5 lavmolekylær polyethylen eller polypropylen,
- c) 0,3 til 2 vægtprocent, fortrinsvis 0,5 til 1 vægtprocent, af en blanding ud fra en polyethylenvoks og en oxazolinvoks,
- d) 0,2 til 1,5 vægtprocent, fortrinsvis 0,4 til 1 vægtprocent, polydiorganosiloxan og
- 10 e) eventuelt gængse additiver og hjælpestoffer, hvorhos summen af a) til d) altid skal give 100 vægtprocent.

Basislaget i den her omhandlede forseglbare flerslagsfolie består af en propylenpolymer, som indeholder

15 højst 10 vægtprocent af en yderligere β -olefin med højst 8 carbonatomer, fortrinsvis ethylen. Der anvendes fortrinsvis en isotaktisk polypropylen med en densitet på 0,9 til 0,91 g/cm³ og et smelteindeks på 1 til 4 g/10 minutter ved 230°C/21,6 N (ifølge DIN 53 735).

20 Hovedbestanddelen (a) i det forseglbare lag er en lineær statistisk ethylencopolymer med lav densitet (LLDPE), der er opbygget af ethylen og højst 12 molprocent, fortrinsvis 2 til 8 molprocent, mindst én yderligere α -olefin med 3 til 10 carbonatomer, fortrinsvis

25 propylen, buten-1, penten, hexen, octen, nonen, decen og/eller 4-methylpenten-1, især 1-buten, hexen eller octen. Copolymerisationen sker ved polymerisationsbetingelser, ved hvilke der normalt fås polyethylen med højere densitet, dvs. ved lave tryk og temperaturer i nærværelse

30 af organometalliske katalysatorer. Fremgangsmåder til fremstilling af lineære ethylencopolymerisater med lav densitet er beskrevet i US patentskrifterne nr. 3.645.992 og nr. 4.011.382. Ethylencopolymerisaterne, som anvendes ifølge opfindelsen, skal have en densitet under 0,94 g/cm³, fortrinsvis en densitet på 0,900 til 0,925 g/cm³, især på

35 0,903 til 0,915 g/cm³.

0

Som lavmolekylære, med LLDPE forenelige harpikser kan der anvendes naturlige eller syntetiske harpikser med et blødgøringspunkt på 60 til 180°C, fortrinsvis 80 til 100°C. Forenelige harpikser er sådanne, som
5 kan tilblandes forseglingsslagsmaterialet i en koncentration op til 30 vægtprocent, uden at der indtræder en forringelse af de optiske egenskaber hos folien. Hertil kan der anvendes kolophonium, dammaraharpikser, terpentinharpikser, carbonhydridharpikser, ketonharpikser, phenolharpikser,
10 ser, chlorerede aliphatiske eller aromatiske carbonhydridharpikser. Disse harpikser er beskrevet i Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, bind 12, 1976, side 525 til 555.

Eksempler på naturlige harpikser er kolophonium
15 og dammaraharpikser, hvor førstnævnte udvindes ved fradestillation af terpentiniolie fra harpikserne fra fyr eller træstubbe. Herved forstås også kolophoniumestere samt modificeret kolophonium, såsom dehydrogeneret, hydrogeneret eller fraktioneret kolophonium.

20 Dammaraharpikser er ligeledes naturlige harpikser, der udgør farveløse til gule stoffer, som ligeledes udvindes ved levende harpiksdannelse.

Som carbonhydridharpikser betegnes polymerisater ud fra carbon og hydrogen, som udvindes ved kultjæredestillation ved krakningsprocesser af naphtha- eller gasolie
25 ud fra koksværksgas eller ud fra terpentiniolie. Typiske eksempler på sådanne harpikser er cumeronharpikser, jordolieharpikser, terpenharpikser, styrenharpikser og cyclopentadienharpikser. Ved cumeronharpikser forstås carbonhydridharpikser, der fås ud fra koksværksgas eller ved polymerisation af harpiksdannere, såsom de forekommer i stenkultjæredestillationer, hvorved der udvindes modificerede cumeronharpikser ved copolymerisation med phenol.

30 Ved krakning af naphtha- eller gasolie fås råstofbasen, ud fra hvilken jordolieharpikserne udvindes. Harpiksdannende forbindelser er blandt andet buten, butadien, pen-

0

ten, piperylen, isopren, cyclopentadien, dicyclopentadien, alkylbenzener, methyldicyclopentadien, methylin-
den, naphthalenstyrolinden, vinyltoluen og methylstyren.

5

Homopolymerer med ringe molekylvægt af styren og yderligere copolymere såsom α -methylstyren, vinyltoluen og butadien er ligeledes egnet som lavmolekylære harpikser.

10

Cyclopentadienharpikserne hidrører fra stenkulstjæredestillater og fraskilte jordoliegasser. Polymerisatorne fås ved, at de umættede forbindelser over længere tidsrum udsættes for høje temperaturer.

Terpenharpikserne udvindes ved polymerisation af terpenener, såsom af β -pinen, α -pinen, dipenten, limonen, myren, bormylen, camphen og lignende terpenener.

15

De chlorerede aliphatiske eller aromatiske carbonhydrider indeholder almindeligvis 30 til 70 vægtprocent chlor og er kendte under navnet chlorvoks eller udledes af diphenylchlorid, terphenyl eller blandinger deraf.

20

De nævnte carbonhydridharpikser kan også anvendes som modificerede produkter, hvorved det er muligt at foretage en modificering ved copolymerisation med specielle monomere eller ved reaktion med yderligere polymerisatorer, men især ved en hydrogenering eller en delhydrogenering af de umættede bestanddele i harpikserne, såsom f.eks. hydrogenerede polycycliske carbonhydridharpikser på basis af cyclopentadien.

25

Egnede er desuden phenolharpikser, der fås ved reaktion af phenoler og aldehyder. Foruden phenol kan også cresol, xylenol eller paraphenylphenol kondenseres med formaldehyd, furfurylaldehyd eller acetaldehyd.

30

Som komponent c) indeholder det forseglbare lag en blanding af en polyethylenvoks og en oxazolinovoks fremstillet ud fra stearinsyre og en aminoalkohol. Som aminoalkohol anvendes der fortrinsvis trishydroxymethylaminomethan. Begge blandingskomponenter kan anvendes inden for et bredt blandingsområde, fortrinsvis i et blandingsforhold på 1:1.

35

0

Det forseglbare lag indeholder desuden polydiorganosiloxaner eller blandinger deraf, som ved 25°C udviser en kinematisk viskositet på mindst 100 mm²/sekund. Egnede polydiorganosiloxaner er polydialkylsiloxaner, polyalkylphenylsiloxaner, olefinmodificerede siloxanolier, polyethermodificerede siloxanolier, olefin/polyethermodificerede siliconolier, epoxymodificerede siliconolier og alkoholmodificerede siliconolier. Polydialkylsiloxaner med fortrinsvis 1 til 4 C-atomer i alkylgruppen, især polydimethylsiloxan, er særligt egnet. Polydiorganosiloxanerne skal fortrinsvis have en kinematisk viskositet på mindst 10⁵ mm²/sekund ved 25°C, især mindst 10⁶ mm²/sekund.

En tilsætning til lagene af gængse additiver og hjælpestoffer, såsom f.eks. glidemidler, antiblokningsmidler og antistatika i gængse mængder er også mulig. Således kan der anvendes umættede fedtsyreamider, mættede fedtsyreamider, såsom stearinsyreamid, erucasyreamid, med polymeren i forseglingslaget uforenelige termoplastiske polymerer, såsom polyamid-12, uorganiske afstandsholdere, såsom SiO₂, CaCO₃, eller antistatiske forbindelser, såsom langkædede aliphatiske tertiære aminer, som eventuelt kan være enkelt umættet, f.eks. ethoxylerede tertiære aminer, såsom N,N-bis-(2-hydroxyethyl)(C₁₂₋₁₆)-alkylaminer.

De her omhandlede flerlagsfolier kan fremstilles ifølge gængse fremgangsmåder som laminering, coating eller smelte(co)ekstrusion, hvorved kombinationen, som det forseglbare lag består af, kan fremstilles ved mesterbatch, fortrinsvis dog ved direkte kompondering.

De her omhandlede flerlagsfolier er i det mindste monoaksialt orienteret. Folierne underkastes fortrinsvis en biaksial strækning, Længdestrækningen foretages i denne forbindelse fortrinsvis i forholdet 5:1 til 7:1 og tværstrækningen i forholdet 7:1 til 10:1.

De her omhandlede flerlagsfolier skal fortrinsvis have

0

en tykkelse på 20 til 50 μm , hvorved det forseglbare lag fortrinsvis har en tykkelse på 0,8 til 2 μm , især på 1 μm .

De her omhandlede flerlagsfolier egner sig især
5 som emballeringsmateriale, især som indpakningsfolie, og kan til dette formål betrykkes og forsynes med aftræksstrimler.

I de følgende eksempler anvendes der følgende afprøvningsmetoder til bestemmelse af værdierne.

10 Uklarheden bestemmes ifølge ASTM D 1003-52.

Til bestemmelse af foliens klarhed og glans anvendes der en fotoelektrisk glansmåler ifølge Dr. B. Lange, Berlin, som består af en lavvoltsglødelampe og en kondensor, som belyser prøven i en vinkel på 45° , og et andet i en vinkel
15 på 45° i forhold til måleplanet stående ben med hulblænde og fotocelle. Der er tilsluttet et fint regulerbart viserinstrument (mikroamperemeter), som desuden indeholder strømforsyningen og spændingskonstantholderen for glødelampen. Glansen defineres som den i en vinkel på 45° regulært
20 reflekterede lysandel i procent, beregnet på basis af et overfladeforsølvet spejl som 100%'s standard. Ved afprøvnings af glansen anbringes der på glansmåleren en poleret sort glasplade som mellemstandard, fordi sølvspejlstandarden ikke er bestandig ved anløbning på grund af luftforurening. Denne udviser nøjagtig 5% af glansen af en overfladeforsølvet spejlglasplade. Glansmålerens fotocelles galvanometervisning indstilles derfor med et reguleringspotentiometer over sortglasmellemstandarden med det
25 formål at forhøje skalainddelingens aflæsningsnøjagtighed. Den folie, der skal afprøves, lægges på tværs af bevægelsesretningen, i forhold til glansmålerens optiske akse, over matsort fotopapir plant under glansmåleren og måles på fem fejlfrie steder. Galvanometervisningen divideres med 10, og middelværdien beregnes. En folies klarhed er
30 defineret ud fra den efter foliens passage to gange i en vinkel på 45° tilbageblivende lysandel i procent, henført

0

til måleinstrumentets indstilling på 100% uden prøvefolie. Til dette formål anbringes glansmåleren uden prøvefolie på en poleret højglansforkromet jernplade, og glansmålerens fotocelles galvanometervisning indstilles ved hjælp af reguleringspotentiometeret på 100 skaladele. Af den folie, der skal afprøves, udskæres der tværs over banebredden i længderetningen ved hjælp af en metalskabelon fem prøvestrimler (3 x 15 cm), og disse anbringes efter hinanden over to, hver især 9 mm høje og 29,5 mm brede messinglister, der er anbragt i en afstand på 53 mm på den forkromede jernplade, hvorpå glansmåleren med åbning i bunden anbringes ovenpå. På galvanometeret kan nu foliens klarhed aflæses direkte i procent. Enkeltværdiernes middelværdi angives.

Til bestemmelse af forseglingsløsheden af styrke afprøves forseglingsstyrken ved lavt forseglingsstryk. I denne forbindelse forstås der ved forseglingsstyrke den kraft, der er nødvendig for under definerede betingelser ($0,35 \text{ N/cm}^2$, 0,5 sekunder og de i tabellen anførte temperaturer) at adskille den fremstillede forseglingsløshedsstyrke. Forseglingsstyrken angives i Newton og refererer til en 15 mm bred prøvestrimmel.

Til bestemmelse af ridsefastheden fastlægges den under anvendelse af en Ulbricht-kugle bestemte klarhed. Hertil måles en folies klarhed før og efter ridsning. Ridsningen sker ved hjælp af 40 g støvfrit siliciumcarbid, som inden for et defineret tidsrum strøs ud på en med 45° i forhold til horisontalen bøjet folie.

Eksempel 1-4

Til fremstilling af varmforseglsbare flerlagsfolier indarbejdes der i en lineær, statistisk ethylencopolymer, som indeholder ca. 4 molprocent octenenheder tilpolymeriseret, og som udviser en densitet på $0,911 \text{ g/cm}^3$, 0,5 vægtprocent polydimethylsiloxan med en kinematisk viskositet på $10^6 \text{ mm}^2/\text{sekund}$, 0,5 vægtprocent af 1:1-blanding af polyethylenvoks og en oxazolinovoks, 0,15 vægtprocent af et termoplastisk polyamid-12 som afstandsholder, 0,2 vægt-

0

procent stearinsyreamid, 0,2 vægtprocent erucasyreamid
og 0,5 vægtprocent N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-(C₁₂₋₁₆)-alkylamin og de i den følgende tabel anførte vægtprocenter
af en lavmolekylær, hydrogeneret polycyclisk carbonhydrid-
5 harpiks på basis af cyclopentadien ("ESCOREZ 5000"), og
forseglingsmaterialet påføres ifølge gængse metoder begge
overflader af en basisfolie ud fra polypropylen med en
densitet på 0,905 g/cm³, et smelteindeks på 3,3 g/10 minutter
ved 230°C, 21,6 N og et smelteområde fra 160 til
10 166, hvorpå det strækkes, således at der fås en sammen-
sat folie af LLDPE/polypropylen/LLDPE med en længdestræk-
ning i forholdet 5:1 og tværstrækning i forholdet 10:1
og en tykkelsesfordeling på 1 µm/18 µm/1 µm.

15

20

25

30

35

Tabel

Eksempel 1 Eksempel 2 Eksempel 3 Eksempel 4

LLPDE, vægt-%	95	90	80	100
Carbonhydridharpiks, vægt-%	5	10	20	-
Uklarhed %	1,9	1,9	1,8	1,8
Glans (GE)	88	88,2	89,4	88
Klarhed %	82,5	82,8	83,1	80,8
Ridsefasthed	1,0/37,3	1,15/25,5	1,38/24,3	0,7/40,1
Lavtryksforsegling				
Forseglingsstyrke (N/15 mm)				
80°C	1,4	1,6	2,0	0
85°C	1,9	2,0	2,1	0,8
90°C	2,2	2,3	2,4	1,4
100°C	2,1	2,2	2,6	1,8
110°C	2,1	2,2	2,2	1,8

*) Sammenligningseksempel

0

P a t e n t k r a v .

1. Varmforseglbar, i det mindste monoaksialt orienteret flerlagsfolie, k e n d e t e g n e t ved, at den består af et basislag ud fra en propylenpolymer og mindst et forseglbart lag ud fra en kombination af

5

- a) 66,5 til 94,5 vægtprocent af en lineært, statistisk ethylencopolymerisat med lav densitet (LLDPE),
 - b) 5 til 30 vægtprocent af et lavmolekylær, med LLDPE forenelig harpiks med undtagelse af en lavmolekylær harpiks ud fra α -olefiner med højst 3 carbonatomer,
 - c) 0,3 til 2 vægtprocent af en blanding af en polyethylen-voks og en oxazolinvoks,
 - d) 0,2 til 1,5 vægtprocent polydiorganosiloxan og
 - e) eventuelt gængse additiver og hjælpestoffer, hvor-
- hos summen af a) til d) altid skal give 100 vægtprocent.

10

15

2. Flerlagsfolie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at kombinationen indeholder 78 til 89,1 vægtprocent komponent a), 10 til 20 vægtprocent komponent b), 0,5 til 1 vægtprocent komponent c), og 0,4 til 1 vægtprocent komponent d).

20

3. Flerlagsfolie ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at komponent a) er opbygget af ethylen og højst 12 molprocent, fortrinsvis 2 til 8 molprocent, af mindst et yderligere α -olefin med 3 til 10 C-atomer.

25

4. Flerlagsfolie ifølge krav 1 til 3, k e n d e t e g n e t ved, at komponent a) er et copolymerisat af ethylen og propylen, buten-1, penten, hexen, octen, nonen og decen og/eller 4-methylpenten-1, fortrinsvis buten-1, hexen eller octen.

30

5. Flerlagsfolie ifølge krav 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at komponent a) har en densitet på $< 0,94 \text{ g/cm}^3$, fortrinsvis en densitet på 0,900 til $0,925 \text{ g/cm}^3$, især 0,903 til $0,915 \text{ g/cm}^3$.

35

0

6. Flerlagsfolie ifølge krav 1 til 5, k e n d e -
t e g n e t ved, at komponent b) har et blødgørings-
punkt fra 60 til 180°C, fortrinsvis fra 80 til 100°C.

5

7. Flerlagsfolie ifølge krav 1 til 6, k e n d e -
t e g n e t ved, at der som komponent b) anvendes kolo-
phonium, dammaraharpikser, terpentinharpikser, carbonhydrid-
harpikser, ketonharpikser, phenolharpikser, chlorerede
aliphatiske eller aromatiske carbonhydridharpikser.

10

8. Flerlagsfolie ifølge krav 1 til 7, k e n d e -
t e g n e t ved, at der som komponent b) anvendes modi-
ficerede carbonhydridharpikser, fortrinsvis hydrogenerede,
polycycliske carbonhydridharpikser på basis af cyclopenta-
dien.

15

9. Flerlagsfolie ifølge krav 1 til 8, k e n d e -
t e g n e t ved, at der som komponent c) anvendes en
blanding af en polyethylenvoks og en oxazolinovoks frem-
stillet ud fra stearinsyre og en aminoalkohol, fortrinsvis
trishydroxymethylaminomethan.

20

10. Anvendelse af flerlagsfolier ifølge kravene
1 til 9 som emballeringsmateriale, fortrinsvis som indpak-
ningsfolie.

25

30

35