

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT

(11) 163217 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 3685/86

(22) Indleveringsdag: 01 aug 1986

(41) Alm. tilgængelig: 07 feb 1987

(44) Fremlagt: 10 feb 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 aug 1985 NL 8502191

(51) Int.Cl.5

B 29 C 47/00

B 29 C 55/04

B 29 D 7/00

// B 29 K 23:00

B 29 L 7:00

(71) Ansøger: *STAMICARBON B.V.; Mijneweg 1; 6167 AC Geleen, NL

(72) Opfinder: Theodorus Jacobus van der *Molen; NL

(74) Fuldmægtig: Firmæt Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af støbt film af polyethylenholdige polymerer med lav massefylde

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag

3685-86

Støbt film på basis af polyethylen med lav vægtfylde fremstilles ved at ekstrudere den smeltede polymer ved temperaturer af smelten ved mundstykkeåbningen under 200°C. Film, der er fremstillet på denne måde, har speciel monoaksial orientering, som følge af hvilken de mekaniske egenskaber er forbedret.

DK 163217 B

- Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde ved fremstilling af støbt film, eventuelt i form af flerlagsfilm, af et polymermateriale, der indeholder mindst 50 vægt% polyethylen med en massefylde under 940 kg/m^3 og har et smelteindeks på 2-100 dg/min, ved hvilken polymermaterialet i smeltet tilstand ledes via en ekstruder gennem et rektangulært mundstykke og derpå afkøles og opvikles, idet der gøres brug af en eller flere kølevalser.
- 10 En sådan fremgangsmåde til fremstilling af støbt film er velkendt i sig selv og er beskrevet f.eks. i "Petrothene Polyolefins a processing guide" (en udgivelse fra the National Distillers and Chemical Corporation 1971, 4. udgave).
- 15 Støbt film af polyethylen med lav massefylde anvendes i stor målestok som indpakningsmateriale. Hovedkravene, der skal tilfredsstilles af indpakningsmateriale, er inden for områderne mekaniske egenskaber, såsom stivhed, iturivningsstyrke, trækstyrke og modstandsevne mod punktering.
- 20 Afhængigt af anvendelsen må der også ofte opfyldes krav vedrørende optiske egenskaber, såsom lav transparens, lav uklarhed og høj glans.
- 25 Film, der skal forarbejdes til indpakningsmateriale for eksempel, må have gode iturivningsegenskaber samtidig med, at dens stivhed og trækstyrke desuden skal være høj, især til anvendelser, hvor filmen forarbejdes med stor hastighed.
- 30 Fra "Petrothene Polyolefins a processing guide" er det kendt, at de bedste optiske egenskaber opnås, når polymersmelten forarbejdes ved de højst mulige temperaturer. En temperatur på 280°C er ikke exceptionel.
- 35 Formålet med den foreliggende opfindelse er at angive en fremgangsmåde af den nævnte art, som giver en film, der har gode mekaniske egenskaber, især høj stivhed og trækstyrke, egnet til f.eks. anvendelse ved høj hastighed.

Dette formål opnås ved en fremgangsmåde af den i krav 1's indledning omtalte art, som er ejendommelig ved, at man forarbejder polymermaterialet ved anvendelse af en temperatur af smelten på stedet for mundstykkets åbning, der er lavere end 5 200°C, og at man anvender en mundstykkeåbning på 1,5-10 mm til dannelse af en film, som røntgendiffraktionsanalyse viser har et intensitetsforhold $\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \geq 20$ og en vinkel α mellem

gennemsnitsretningen af orienteringen af polymermolekylerne og filmens ekstrusionsretning $\leq 20^\circ$. 10

Når forarbejdning finder sted under betingelserne ifølge opfindelsen, manifesterer der sig overraskende specielle orienteringsvirkninger, som bibringer filmen gode mekaniske egenskaber, såsom god trækstyrke og høj stivhed. Denne virkning 15 forøges ved temperaturer af smelten på stedet for mundstykkets åbning under 180°C, især under 160°C og specielt under 150°C.

Orienteringsvirkningerne udtrykkes som forholdet mellem intensitetsmaksimum og intensitetsminimum ($\frac{I_{\max}}{I_{\min}}$) og vinklen 20 mellem den gennemsnitlige molekylnetning og ekstrusionsretningen (α). Disse bestemmes ved hjælp af røntgendiffraktionsanalyse. For orienteret film fremstillet ifølge opfindelsen er $\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \geq 20$, og $\alpha \leq 20^\circ$, især henholdsvis ≥ 50 og $\leq 15^\circ$.

25 Polymermaterialer, der er egnede til forarbejdning til støbt film ifølge opfindelsen, indeholder mindst 50 vægt% polyethylenhomo- og/eller -copolymer med lav massefylde. Ved polyethylen med lav massefylde forstås i almindelighed ethylenhomo- eller -copolymer med en massefylde under 940 kg pr. m³. 30 Massefylden kan være så lav som 870 kg/m³, men i almindelighed være over 890 kg/m³, især over 900 kg/m³. Ved et højt indhold af polær comonomer kan massefylden dog stige til mere end 940 kg/m³. Homopolymer af polyethylen med lav massefylde, copolymerer af ethylen og en eller flere C₃-C₁₈-1-alkener som comonomer, copolymerer af ethylen med en eller flere polære comonomerer, men også blandinger af polyethylenhomo- og/eller co- 35

nomerer, men også blandinger af polyethylenhomo- og/eller copolymerer eller blandinger med f.eks. polyethylen med høj massefylde (dvs. en massefylde over 940 kg/m^3) og/eller polypropylen kan anvendes med godt resultat. Disse blandinger af polyethylenhomo- og/eller -copolymerer med polyethylen med høj massefylde og/eller polypropylen indeholder fortrinsvis mindst 70 vægt%, i forhold til den samlede polymer, af polyethylenhomo- og/eller -copolymer med lav massefylde. Til fremstilling af film med gode optiske egenskaber anbefales det at gå ud fra copolymer af ethylen med en eller flere $\text{C}_3\text{-C}_{18}\text{-1-alkener}$, især med en massefylde under 922 kg/m^3 , eller f.eks. ethylen-vinylacetat copolymer eller ethylen-methacrylat copolymer.

Desuden kan forskellige additiver være til stede, f.eks. stabiliseringsmidler, smøremidler, fyldstoffer, farvende stoffer og voksarter. Hvis der gøres brug af ethylencopolymer med en eller flere $\text{C}_3\text{-C}_{18}\text{-1-alkener}$, kan f.eks. fluorcarbonelastomerer tilsættes for at forhindre eller undertrykke smeltebrud.

Vægtmængden af additiver i forhold til vægtmængden af polymer vil i reglen ikke overstige 20% og fortrinsvis ikke overstige 10%.

Smelteindekset af disse polymermaterialer, bestemt ifølge ASTM D 1238, har de sædvanlige værdier på mellem 2 og 100 dg/min. I betragtning af den lave forarbejdningstemperatur anbefales det dog at vælge et smelteindeks, der ikke er lavere end 8 dg/min. Den fordelagtige virkning på de mekaniske egenskaber af forarbejdning ved lav temperatur falder ved et smelteindeks over 75 dg/min. og er mest udtalt ved et smelteindeks på højst 50 dg/min.

Fordelen ved opfindelsen er, at også polymermaterialer med forholdsvis højt smelteindeks kan forarbejdes til støbt film med gode mekaniske egenskaber.

En anden fordel er, at der fås i høj grad monoaksialt orienteret film, uden at en udvidelse af anlægget er nødvendig.

Dette illustreres af den væsentlige stigning i trækstyrken i maskinretningen.

5 Støbt film fås ved at lede en polymer smelte gennem et rektangulært mundstykke, efterfulgt af afkøling via en eller flere kølevalser og opvikling. Der anvendes en mundstykkeåbning på 1,5 - 10 mm. Det har vist sig, at de mekaniske egenskaber af filmen især forbedres, hvis der anvendes en mundstykkeåbning på mindst 2 mm og højst 5 mm.

10 I mange tilfælde skal indpakningsfilm også tilfredsstille ikke blot krav vedrørende mekaniske egenskaber, men også krav vedrørende optiske egenskaber. De optiske egenskaber af filmen forbedres, når der gås ud fra et polymermateriale, som har et
15 smelteindeks på mindst 10 dg/min., især mindst 14 dg/min.

Ved fremstilling af støbt film gøres der i almindelighed brug af en såkaldt luftkniv. Denne tjener til at forbedre varmeoverførselen fra filmen til kølevalsen og til at forhindre indslutning af luft.
20

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan luftkniv også anvendes.

25 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er egnet især til fremstilling af flerlagsprodukter såsom flerlagsfilm, ekstrusionsbelagte og ekstrusionslaminerede materialer, men kan også anvendes til enkeltlagsfilm.

30 Opfindelsen belyses i det følgende under henvisning til nogle eksempler. Det illustreres, at fremgangsmåden ifølge opfindelsen fører til film, der har høj stivhed (afspejlet i et højt elasticitetsmodul) og høj trækstyrke og iturivningsstyrke samt gode optiske egenskaber. De mekaniske egenskaber af filmen er således væsentligt forbedret uden væsentlig forringelse af de optiske egenskaber.
35

EKSEMPLER OG SAMMENLIGNINGSEKSEMPLER 1 - 23.

5 Støbt film blev fremstillet under betingelser som vist i tabellen. De anvendte polymermaterialer var:

- A. Ethylenhomopolymer med en massefylde på 921 kg/m^3 og et smelteindeks på $8,5 \text{ dg/min}$.
- 10 B. Ethylenhomopolymer med en massefylde på 929 kg/m^3 og et smelteindeks på 9 dg/min .
- C. Ethylenhomopolymer med en massefylde på 931 kg/m^3 og et smelteindeks på 10 dg/min .
- 15 D. Polymeren ifølge C blandet med 6 vægt% af det samlede polymermateriale af ethylenhomopolymer med en massefylde på 962 kg/m^3 og et smelteindeks på 11 dg/min .
- E. Ethylenhomopolymer med en massefylde på 929 kg/m^3 og et smelteindeks på $10,5 \text{ dg/min}$.
- 20 F. Ethylenhomopolymer med en massefylde på 921 kg/m^3 og et smelteindeks på 16 dg/min .
- G. Polymeren ifølge F blandet med 3 vægt% af det samlede polymermateriale af ethylen-octen copolymer med en massefylde på 903 kg/m^3 og et smelteindeks på 3 dg/min .
- 25 H. Polymeren ifølge F blandet med 3 vægt% af det samlede polymermateriale af ethylen-octen copolymer med en massefylde på 911 kg/m^3 og et smelteindeks på 3 dg/min .
- 30

Ekstrusionsapparatet, der blev anvendt, var en Barmag med en sneglediameter på 75 mm og et forhold mellem længde og diameter på 27. Længden af det rektangulære mundstykke var 65 cm.

35

Smeltetemperaturen ved mundstykkeåbningen blev bestemt ved infrarød måling eller ved hjælp af et termoelement. Der blev foretaget følgende bestemmelser på filmen:

5 Elasticitetsmodul ifølge ASTM D 1922.

10 Flydestyrke, E 25 og trækstyrke ifølge ISO R 527 (flydestyrken i maskinretningen, der er defineret som den top, der forekommer i den kraft, der er nødvendig til at trække filmen, kan ikke bestemmes på grund af fravær af toppen; derfor anføres også $\Sigma 25$, den kraft, der påføres filmen ved et trækforhold på 25x).

15 Punkteringsresistens, bestemt af den energi, der kræves til at drive et pressestempel gennem filmen med en hastighed af 50 mm/min.

Resistens mod iturivning med indskæring ifølge en fremgangsmåde afledt af DIN 53363, men med indskæringen i midten af filmen ved en træk hastighed på 2,5 cm/min.

20 Glans ifølge ASTM D 523.

Uklarhed ifølge ASTM D 1003.

Transparens ifølge metoden fra Electro Evans Ltd.

25 // står for maskinretningen.

⊥ står for tværretningen.

30

35

Røntgendiffraktionen blev målt under anvendelse af CuK α -stråling (50 kV, 35 mA, Ni-filter) og et Statton kamera. Afstanden mellem filmprøve og fotografisk plade var 5 cm. Tætheden blev målt over diametrene af de ringformede absorptionsbånd ved meridianretningen og ved den højeste intensitetsretning. Forskellene i intensitet bestemmes ved scanning som en funktion af refraktionsvinklen af røntgenstrålen. Til tæthedsmålingen blev der gjort brug af et Enraf nonius mikrodensitometer, model 1, og fremgangsmåden beskrevet i C.G.Vonk & A.P.Pijpers, Jr. Appln. Cryst. 14, 8 (1981). Der blev anvendt en korrektion for amorf baggrundsstråling. Samme metode blev anvendt i europæisk patentansøgning nr. 156.130.

NOTER:

1. Ikke målt.
- 15 2. Indskæringen blev ikke revet yderligere itu, således at der forekom trækfænomener.
3. På grund af den høje uigennemsigthed kan værdien for transparensen ikke bestemmes pålideligt.
4. α kan kun bestemmes pålideligt, hvis $\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \geq 10$.
- 20 5. $\frac{I_{\max}}{I_{\min}}$ 100 betegnes som ∞ . Dette er en følge af den lave værdi af $I_{\min}$.

TABEL.

	Sammen- lign. eks.1	Eks.2	Eks.3	Sammen- lign. eks.4	Eks.5	Sammen- lign. eks.6	Eks.7
Polymermateriale	A	A	A	A	A	B	B
Temperatur af smelte, °C	231	150	152	205	144	231	165
Spaltebredde, mm	0,5	1,5	1,5	0,5	1,5	0,5	3
Filmtykkelse, µm	30	30	30	25	30	30	35
Produktion, kg/h	60	60	60	20	20	60	60
Temperatur af luftkniv, °C	25	25	ingen	25	ingen	25	ingen
Elasticitetsmodul, N/mm ²	// 108	240	166	136	183	152	235
	⊥ 115	195	174	139	172	152	225
Flydestyrke, N/mm ²	// -	-	-	-	-	-	-
	⊥ 7,5	9,5	8,5	7	9	9	13,5
Σ25, N/mm ²	// 8,5	34	23	9,5	22,5	12	19,5
	⊥ 7,5	8	7,5	7	8	8,5	9
Resistens mod punktering, J/m	827	721	664	574	676	365	237
Iturivningsstyrke med indskæring, kJ/m ²	// 264	330	302	308	316	313	317
	⊥ 95	62 2.	264 2.	110	123 2.	131	141
Trækstyrke, N/mm ²	// 18,5	49,5	41	22	40,5	23	39,5
	⊥ 10,5	8	8	14	7,5	13	6,5
Glans, o/oo	82	47	61	90	61	79	63
Uklarhed, %	2,3	10,5	5,5	1,1	5,5	3,8	7
Transparens, EEL	7	19	10,5	3	15	7,5	14
I maks./min.	1,5	∞	∞	2,1	∞	1,8	∞
α, grader	0 4.	0	16	0 4.	14	0 4.	20

(forts.)

	Sammen-			Sammen-			Eks.15
	Eks.8	lign. eks.9	Eks.10	Eks.11	Eks.12	Eks.13	
	B	C	C	C	D	E	F
Polymermateriale	142	230	152	142	142	151	232
Temperatur af smelte, °C	2	0,5	3	2	2	1,5	0,5
Spaltebredde, mm	30	30	30	35	35	30	30
Filmtykkelse, µm	60	60	60	60	60	60	60
Produktion, kg/h	5	25	ingen	5	ingen	ingen	25
Temperatur af luftkniv, °C	380	175	265	311	312	245	117
Elasticitetsmodul, N/mm ²	1	172	276	283	365	278	121
Flydestyrke, N/mm ²	//	-	-	-	-	-	-
Σ25, N/mm ²	1	10,5	14	-	-	12,5	7,5
	//	11,5	20,5	34	22,5	26	8
	1	9	10,5	9,5	-	10	7
Resistens mod punktering, J/m	235	249	119	95	89		
Iturivningsstyrke med indskæring, kJ/m ²	// 421	303	252	276	304	331	217
	1 33	136	140	41	191	80 2.	81
Trækstyrke, N/mm ²	// 49	18	39	45	39	42,5	15,5
	1 13,5	13,5	9	-	13	14,5	8
Glans, o/oo	47	73	62	41	52	45	92
Uklarhed, %	15	4,4	6,7	16	11	10,6	0,9
Transparens, EEL	19	11	8	n.r.d. 3.	13	19,5	4,5
I maks./min.	∞	3,2	∞	∞	∞	n.m. 1.	2,0
α, grader	0	14 4.	20	13	20	n.m. 1.	0 4.

(forts.)

	Sammen-				Sammen-			
	Eks.16	Eks.17	Eks.18	Eks.19	Eks.20	Eks.21	Eks.22	Eks.23
	F	F	G	G	G	H	H	H
Polymermateriale								
Temperatur af smelte, °C	145	145	232	145	143	231	145	143
Spaltebredde, mm	3	2	0,5	3	2	0,5	3	2
Filmtykkelse, µm	35	30	30	30	30	30	30	30
Produktion, kg/h	60	60	60	60	60	60	60	60
Temperatur af luftkniv, °C	ingen	ingen	25	ingen	ingen	25	ingen	25
Elasticitetsmodul, N/mm ²	161	182	104	189	231	103	188	238
	160	178	107	173	174	107	168	194
Flydestyrke, N/mm ²	-	-	-	-	-	-	-	-
	9	9	7	7,5	9	7	8,5	9
Σ25, N/mm ²	22,5	17,5	8	19	26	8	18,5	19,5
	8	7,5	7	6	7,5	7	7,5	7,5
Resistens mod punktering, J/m								10
Iturvinningsstyrke med indskæring, kJ/m ²	322	312	240	319	324	232	308	328
	183	369	94	241	194	103	318	134
Trækstyrke, N/mm ²	42	32,5	16,5	36,5	41,5	17	38	43
	9,5	10,5	12	8,5	9,5	11,5	6,5	7
Glans, o/oo	71	71	92	76	73	92	77	59
Uklarhed, %	4,7	4,4	1,2	5	4,6	1,1	3,9	7,3
Transparens, EEL	6	5,5	3,8	4,5	8	7	3	10
I maks./min.	∞	∞	2,1	∞	∞	2,0	∞	∞
α, grader	18	20	0 4.	20	14	0 4.	19	14

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde ved fremstilling af støbt film, eventuelt i
5 form af flerlagsfilm, af et polymermateriale, der indeholder
mindst 50 vægt% polyethylen med en massefylde under 940 kg/m^3
og har et smelteindeks på 2-100 dg/min, ved hvilken polymerma-
terialet i smeltet tilstand ledes via en ekstruder gennem et
10 rektangulært mundstykke og derpå afkøles og opvikles, idet der
gøres brug af en eller flere kølevalser, k e n d e t e g n e t
ved, at man forarbejder polymermaterialet ved en temperatur af
smelten på stedet for mundstykkeåbningen lavere end 200°C , og
at man anvender en mundstykkeåbning på 1,5-10 mm til dannelse
15 af en film, som røntgendiffraktionsanalyse viser har et inten-
sitätsforhold $\frac{I_{\max}}{I_{\min}} \geq 20$ og en vinkel α mellem gennemsnitsret-
ningen af orienteringen af polymermolekylerne og filmens ek-
strusionsretning $\leq 20^\circ$.
2. Fremgangsmåde ifølgende krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
20 at man anvender et polymermateriale af en copolymer af ethylen
og en eller flere polære comonomerer.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t
ved, at man anvender et polymermateriale af en copolymer af
25 ethylen med en eller flere 1-alkener med 3-18 carbonatomer.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at
copolymerens massefylde er lavere end 922 kg/m^3 .

30

35