

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **17.05.2002**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.05.2001**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10124209**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.01.2003**
(Věstník č. 1/2003)

(21) Číslo dokumentu:

2002 - 1727

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 32 B 27/32

B 32 B 27/28

B 32 B 17/08

(71) Přihlašovatel:

WOLFF WALSRÖDE AG, Walsrode, DE;

(72) Původce:

Sperlich Bernd, Walsrode, DE;

Wunderlich Hans, Bomlitz, DE;

Wagner Helmut, Bomlitz, DE;

Schwarz Willi, Bomlitz, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polyolefinová fólie s odloupnutelnou krycí
vrstvou**

(57) Anotace:

Odloupnutelná biaxiálně orientovaná transparentní polyolefinová vícevrstvá fólie z alespoň tří vrstev zahrnuje transparentní polyolefinovou základní vrstvu, alespoň jednu odloupnutelnou krycí vrstvu z jednoho nebo více ethylenických polymerů nebo kopolymerů, a alespoň jednu mezivrstvu z propylenového kopolymeru nebo terpolymeru, odloupnutelná fólie je vhodná zejména jako obalové fólie.

Polyolefinová fólie s odloupnutelnou krycí vrstvou

Oblast techniky

Předložený vynález se týká protahovaných polyolefinových vícevrstevných fólií s alespoň jednou odloupnutelnou krycí vrstvou.

Dosavadní stav techniky

Tepelně spojované švy protahovaných polyolefinových fólií, zejména biaxiálně orientovaných polypropylenových fólií, mají často vyšší mechanickou pevnost než fólie samotná, takže při otevírání tepelně spojovaného obalu se roztrhne nejen tepelně spojovaný šev, ale nekontrolovaně se roztrhne celá fólie. Odloupnutelnými fóliemi se rozumí fólie, které je možno po tepelném spojení opět mechanicky oddělit bez poškození nebo zničení fólie samotné. Odloupnutelné tepelně spojované vrstvy musí mít dobré tepelně spojovací vlastnosti a současně umožňovat kontrolované otevření obalu. Důležitým znakem takového odloupnutelné tepelně spojované vrstvy je, aby toto chování nastávalo v co možná největším rozsahu teplot nástroje pro tepelné spojování, a aby pevnost tepelně spojovaného švu v tomto rozsahu teplot byla co nejkonstantnější. Přitom nesmí být pevnost tepelně spojovaného švu protahované polyolefinové fólie příliš vysoká, protože tyto fólie mají velmi malou odolnost proti dalšímu trhání, a již při nejmenším poškození se nekontrolovaně trhají. Dalším důležitým znakem je dobrá transparentnost fólie, která je pro četná použití požadována, aby byl výrobek zcela nebo částečně viditelný a popř. aby byly dobře čitelné nápisy. Příkladem je balení kompaktních disků.

Dalším důležitým znakem je dobrá tepelná odolnost tepelně spojovaného švu. Ta je nezbytná, protože zejména při výrobě pytlíků na vertikálních strojích pro výrobu pytlíků z hadic padá balený výrobek přímo po tepelném spojení švu dna přímo na tento, ještě horký, šev dna. Takto vznikající mechanické namáhání ještě horkého švu dna pytlíku přitom může vést nejen k poškození švu, ale dokonce k roztržení pytlíku.

US 4 666 778 popisuje transparentní, odloupnutelnou fólii s vysokou pevností tepelně spojovaného švu. Odloupnutelné vrstvy mají tloušťku 40 μm a více. Takovéto silné tepelně spojované vrstvy jsou pro orientované polyethylenové fólie nevýhodné, neboť pro mnohá použití, kde přicházejí na tenké fólie, již nejsou vhodné.

EP-A 0 692 373 a EP-A 0 781 652 popisuje opakní fólie s alespoň jednou odloupnutelnou krycí vrstvou. Pro mnohá použití je však požadována transparentní fólie.

US 5 500 265 popisuje odloupnutelnou fólii. Povlak sestává z akrylového polymeru nebo polyvinylidenového polymeru. Na této fólii je nevýhodné, že odstřižky se nemohou znovu vrátet jako recyklát. Její výroba je drahá, neboť povlákání se musí provádět ve zvláštním pracovním kroku po vyrobení fólie a většinou vyžaduje přídavný adhezni prostředek.

Vyvstává tedy úkol, poskytnout protahované polyolefinové vícevrstvé fólie s vysokou transparentností, které jsou odloupnutelné po tepelném spojení při různých teplotách a mají tedy široké rozmezí odloupnutelnosti. Kromě toho musí fólie mít v této oblasti odloupnutelnosti co nejkonstantnější pevnost tepelně spojovaného švu a vysokou tepelnou odolnost tepelně spojovaného švu.

Podstata vynálezu

Tento úkol je podle vynálezu řešen biaxiálně orientovanou transparentní vícevrstvou fólií z alespoň tří vrstev, vyznačující se tím, že zahrnuje následující uspořádání vrstev:

- a) transparentní polyolefinovou základní vrstvu,
- b) alespoň jednu odloupnutelnou krycí vrstvu z alespoň jednoho nebo více ethylenických polymerů nebo kopolymerů a
- c) alespoň jednu mezivrstvu z propylenového kopolymeru nebo terpolymeru.

Fólie podle vynálezu je alespoň třívrstvá a zahrnuje jako podstatné vrstvy vždy transparentní základovou vrstvu, která s výhodou sestává z polypropylenu, alespoň jednu mezivrstvu z propylenového kopolymeru nebo terpolymeru a alespoň jednu odloupnutelnou krycí vrstvu, s výhodou krycí vrstvy na obou stranách, které mohou být stejné nebo různé. V případě jednostranné odloupnutelné krycí vrstvy se jedná v případě protilehlé krycí vrstvy s výhodou o tepelně spojovatelnou krycí vrstvu. Mezi četnými materiály použitelnými pro tepelně spojovatelné vrstvy se s výhodou použijí:

- statistické kopolymery propylen-ethylen
- statistické kopolymery propylen-olefin(1)
- statistické terpolymery propylen-ethylen-olefin
- směsi dvou nebo tří výše uvedených polymerů.

Zvláště výhodně se kopolymer propylen-ethylen vyznačuje tím, že obsahuje 1,0 až 10 % hmotn. ethylenu. Hustota polymeru tepelně spojované vrstvy by měla s výhodou být v rozmezí 0,895 až 0,960 g/cm³ a teplota bodu tavení krystalitů, vždy podle typu, 120 až 150 °C.

V případě, že fólie podle vynálezu má dvě odloupnutelné krycí vrstvy, má fólie také dvě mezivrstvy, které se nacházejí vždy mezi krycí vrstvou a základní vrstvou. V případě, že fólie podle vynálezu má jen jednu odloupnutelnou krycí vrstvu, má fólie také jen jednu mezivrstvu mezi odloupnutelnou krycí vrstvou a základní vrstvou.

Celková tloušťka fólie může být různá v širokých mezích. Výhodné provedení má celkovou tloušťku 10 až 100 μm , s výhodou 15 až 40 μm . Tloušťka odloupnutelné krycí vrstvy (vrstev) je s výhodou v rozmezí 0,5 až 8 μm . Tloušťka mezivrstvy (mezivrstev) z propylenového kopolymeru nebo terpolymeru je s výhodou v rozmezí 0,5 až 5 μm .

Základní vrstva sestává s výhodou v podstatě nebo zcela z polypropylenu. S výhodou se použije izotaktický polypropylen s hustotou 0,90 až 0,91 g/cm^3 a indexem toku taveniny 1 až 4 $\text{g}/10 \text{ min}$ při 230 $^{\circ}\text{C}/21,6 \text{ N}$ (podle DIN 53 735). Dále může fólie obsahovat mazadla a antistatické přísady.

Mazadla jsou vyšší alifatické amidy, vyšší alifatické estery, vosky a kovová mýdla jakož i polydimethylsiloxany. Účinné množství mazadel je v rozmezí 0,01 až 3 % hmotn., s výhodou 0,02 až 1 % hmotn. Zvláště vhodná je přísada vyšších alifatických amidů v rozmezí 0,01 až 0,25 % hmotn. Zvláště výhodný alifatický amid je amid kyseliny erukové.

Výhodné antistatické přísady jsou alkalické alkansulfonáty, polyetherem modifikované, tzn. ethoxylované a/nebo propoxylované polydiorganosiloxany (polydialkylsiloxany, polyalkylfenylsiloxany a podobně) a/nebo nasycené alifatické, v podstatě s přímým řetězcem, terciární aminy s alifatickým zbytkem s 10 až 20 atomy uhlíku, substituované ω -hydroxy-(C_1 - C_4)-alkylovými skupinami,

příčemž zvláště vhodné jsou N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylaminy s 10 až 20 atomy uhlíku, s výhodou s 12 až 18 atomy uhlíku, v alkylovém zbytku. Účinné množství antistatické přísady je v rozmezí 0,05 až 0,5 % hmotn. Dále je vhodný glycerinmonostearát, použitý jako antistatická přísada v množství 0,03 až 0,5 % hmotn.

Podle výhodného provedení sestává odloupnutelná vrstva v podstatě z LLDPE, LDPE, MDPE, kopolymeru ethylen-vinylacetát, kopolymeru ethylen-methylakrylát, HDPE nebo jejich směsí. Uvedené ethylenické polymery mají s výhodou obsah ethylenu 80 až 100 % hmotn., s výhodou 95 až 100 % hmotn. Zejména jsou vhodné LDPE a LLDPE.

Podle jiného výhodného provedení sestává odloupnutelná vrstva v podstatě ze směsi alespoň jednoho propylenového kopolymeru nebo terpolymeru a alespoň jednoho ethylenického polymeru, jako např. LLDPE, LDPE, MDPE, kopolymeru ethylen-vinylacetát, kopolymeru ethylen-methylakrylát nebo HDPE. Uvedené ethylenické polymery mají s výhodou obsah ethylenu 80 až 100 % hmotn., s výhodou 95 až 100 % hmotn. Zejména je vhodný LDPE a LLDPE.

Propylenové kopolymery nebo terpolymery mají obecně index toku taveniny 1,5 až 30 g/10 min, s výhodou 3 až 15 g/10 min (podle DIN 53 735). Teplota bodu tavení je v rozmezí 120 až 140 °C.

Podle výhodného provedení sestává mezivrstva v podstatě z

kopolymeru propylenu a ethylenu nebo propylenu a butylenu nebo propylenu a jiného olefinu s 5 až 10 atomy uhlíku, nebo terpolymeru propylenu a ethylenu a butylenu nebo propylenu a ethylenu a jiného olefinu s 5 až 10 atomy uhlíku, nebo

směsi dvou nebo více uvedených kopolymerů a terpolymerů.

Propylenové kopolymery nebo terpolymery vykazují obecně index toku taveniny 1,5 až 30 g/10 min, s výhodou 3 až 15 g/10 min (DIN 53 735). Teplota bodu tavení je v rozmezí 120 až 140 °C.

Fólie podle vynálezu je možno vyrobit obvyklými způsoby jako například laminováním, povlékáním nebo ko-extruzí tavenin. Po extruzi a ztuhnutí filmu na licím válci se film protahuje ve směru chodu stroje (v podélném směru) s koeficientem protažení 4/1 až 7/1 při teplotě 120 až 150 °C. Poměr protažení v příčném směru je s výhodou mezi 8/1 až 12/1, a příčné protahování filmu se provádí při teplotě mezi 130 až 170 °C. Pro zajištění afinity prakticky nepolárního povrchu fólie k tiskovým barvám je účelné fólii podrobit o sobě známým způsobem předběžné úpravě korónovým výbojem. Přitom se na povrchu fólie ukládá vzdušný kyslík ve formě karbonylových, epoxydových, etherových nebo alkoholových skupin. Další metody předběžné úpravy představují předzpracování plamenem, plazmou a fluorem.

Podle výhodného provedení se základní vrstva a mezivrstva koextrudují plochou tryskou z příslušných tavenin, takto získaná fólie se odtahuje ke ztuhnutí na jednom nebo více válcích, fólie se následně protahuje ve směru chodu stroje, na mezivrstvu (mezivrstvy) se za působení tepla a tlaku nanáší odloupnutelná krycí vrstva (vrstvy), a takto získaná vícevrstvá fólie se protahuje kolmo ke směru chodu stroje. To má za následek, že základní vrstva a mezivrstva (mezivrstvy) jsou biaxiálně protaženy, odloupnutelná krycí vrstva (vrstvy) je však protažena jen napříč ke směru chodu stroje.

Fólie podle vynálezu se vyznačují dobrými odlupovacími vlastnostmi, dobrou tepelnou odolností tepelně spojovaného

švu a vysokou transparentností. Pevnost tepelně spojovaného švu je v širokém rozmezí teplot na konstantní úrovni, čímž je dosaženo širokého intervalu zpracovatelnosti na balicím stroji.

Zkušební metody:

Stanovení pevnosti tepelně spojovaného švu:

Pro stanovení pevnosti byly na sebe položeny dva 15 mm široké proužky a při příslušných teplotách tepelně spojeny s dobou spojování 0,5 s při tlaku spojování 50 N/cm^2 . Poté byla měřena síla potřebná k rozdělení tepelně spojovaného švu.

Stanovení tepelné odolnosti tepelně spojovaného švu:

Stanovení tepelné odolnosti tepelně spojovaného švu bylo prováděno na vertikálním stroji pro výrobu pytlíků firmy Bosch (typ SVZ 1650 AM). Přitom bylo baleno 500 g suchého hrášku rychlostí 50 cyklů za minutu při teplotě spojování 140°C (příčný profil tepelně spojovaného švu). Výška padání hrášku byla 1 m. Výsledek zkoušky je pozitivní, když se tepelně spojovaný šev nepoškodí nárazem hrášku.

Příklady provedení vynálezu

Obě vnější vrstvy obsahující složky uvedené v tabulce 1 byly nanесeny na monoaxiálně protaženou třívrstvou základní fólii a následně protaženy příčně ke směru chodu stroje, takže byla získána pětivrstvá kompozitní fólie s podélným protažením v poměru 5:1 a příčným protažením v poměru 10:1, přičemž obě vnější vrstvy byly protaženy jen příčně ke směru chodu stroje. Ko-extrudovaná třívrstvá fólie sestávala ze základní vrstvy z polypropylenu o hustotě $0,91 \text{ g/cm}^3$ a s indexem toku taveniny (MFI) $3,0 \text{ g/10 min}$ při $230^\circ\text{C}/21,6 \text{ N}$, a dvou vnějších vrstev z kopolymeru propylen-

ethylen s obsahem ethylenu 4,5 %, MFI 5 g/10 min (230 °C/2,16 kp/cm²) a s hustotou 0,90 g/cm³. Vnější vrstvy třívrstvé fólie tvořily v pětivrstvé kompozitní fólii mezivrstvy.

Pětivrstvá fólie měla po procesu protahování tloušťku 25 µm. Obě mezivrstvy (vnější vrstvy základní fólie) měly tloušťku vždy 1 µm. Obě vnější vrstvy pětivrstvé kompozitní fólie měly tloušťku vždy 3µm.

Tabulka 1

Příklad	Složky vnější vrstvy ¹⁾
P1	99 % kopolymeru ethylen-vinylacetát ²⁾
P2	99 % LDPE ³⁾
P3	70 % LDPE ³⁾ 29 % kopolymeru propylen-ethylen ⁴⁾
S4 (srovnávací)	99 % kopolymeru propylen-ethylen ⁴⁾
S5 (srovnávací) ⁵⁾	99 % LDPE ³⁾

- 1) Vedle složek uvedených v tabulce obsahují vnější vrstvy vždy 0,3 % hmotn. N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-(C₁₂-C₁₆)-alkylaminu, 0,6 % hmotn. polydimethylsiloxanu o hustotě 0,985 g/cm³ při 20 °C a s viskozitou 10⁶ mPas, a 0,1 % hmotn. oxidu křemičitého se střední velikostí částic 4 µm
- 2) obsah vinylacetátu v monomeru 5 %, MFI=7,5 g/10 min (ASTM D 1238), hustota 0,925 g/cm³
- 3) MFI=7,5 g/10 min (ASTM D 1238), hustota 0,9155 g/cm³
- 4) obsah ethylenu v monomeru 4,5 %, MFI=5 g/10 min (230 °C/2,16 kp/cm²), hustota 0,90 g/cm³
- 5) V příkladu 5 (srovnávací příklad) sestává základní fólie jen z jedné vrstvy (tloušťka vrstvy po protažení: 19 µm) polypropylenu o hustotě 0,91 g/cm³ a s indexem toku taveniny 3,0 g/10 min při 230 °C/21,6 N.

Tabulka 2

	Pevnost tepelně spojovaného švu v N/15 mm při následující teplotě tepelného spojování					
Příklad	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
P1	0,1 (odloupnutelný)	0,6 (odloupnutelný)	0,6 (odloupnutelný)	0,7 (odloupnutelný)	0,7 (odloupnutelný)	0,7 (odloupnutelný)
P2		0,3 (odloupnutelný)	0,5 (odloupnutelný)	0,5 (odloupnutelný)	0,8 (odloupnutelný)	0,7 (odloupnutelný)
P3		0,2 (odloupnutelný)	0,4 (odloupnutelný)	1,0 (odloupnutelný)	1,3 (odloupnutelný)	1,4 (odloupnutelný)
S4				1,0 (fólie se trhá)	1,6 (fólie se trhá)	2,1 (fólie se trhá)
S5		0,3 (odloupnutelný)	1,0 (fólie se trhá)	1,3 (fólie se trhá)	1,2 (fólie se trhá)	1,5 (fólie se trhá)

Tabulka 3: Tepelná odolnost tepelně spojovaného švu
(zatížení 500 g hrášku)

Příklad 1	nepatrné poškození tepelně spojovaného švu (dna pytlíku)
Příklad 2	nepatrné poškození tepelně spojovaného švu (dna pytlíku)
Příklad 3	žádné poškození tepelně spojovaného švu (dna pytlíku)
Příklad 4 (srovnávací)	žádné poškození tepelně spojovaného švu (dna pytlíku)
Příklad 5 (srovnávací)	silné poškození tepelně spojovaného švu (dna pytlíku), materiál prochází švem

Z tabulky 2 je zřejmé, že v příkladech 1 až 3 je pevnost tepelně spojovaného švu v rozmezí 40 °C přibližně konstantní a fólie v žádném případě není poškozena při rozdělování tepelně spojovaného švu. Příklady 4 a 5 ukazují, že tyto fólie se při rozdělování tepelně spojovaného švu ničí.

Tabulka 3 ukazuje tepelnou odolnost tepelně spojovaného

švu. V příkladech 1 až 3 nenastává u fólie podle vynálezu žádné nebo jen nepatrné poškození švu dna pytlíku. U fólie podle příkladu 4 (srovnávací příklad) nenastává sice také žádné poškození, tato fólie však není při žádné teplotě tepelného spojování odloupnutelná (viz tabulka 2). Fólie podle dalšího srovnávacího příkladu vykazuje špatnou tepelnou odolnost tepelně spojovaného švu.

PV 2002 - 1727
08.08.02

STANISLAV VARTAN
STANISLAV VARTAN
STANISLAV VARTAN

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Odloupnutelná biaxiálně orientovaná transparentní vícevrstvá fólie z alespoň tří vrstev, **vyznačující se tím**, že zahrnuje následující uspořádání vrstev:

- a) transparentní polyolefinovou základní vrstvu,
- b) alespoň jednu odloupnutelnou krycí vrstvu z alespoň jednoho nebo více ethylenických polymerů nebo kopolymerů, a
- c) alespoň jednu mezivrstvu z propylenového kopolymeru nebo terpolymeru.

2. Vícevrstvá fólie podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že transparentní základní vrstva sestává v podstatě z polypropylenu.

3. Vícevrstvá fólie podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že odloupnutelná krycí vrstva sestává v podstatě z LLDPE, LDPE, MDPE, kopolymeru ethylen-vinylacetát, kopolymeru ethylen-methylakrylát nebo HDPE.

4. Vícevrstvá fólie podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že odloupnutelná krycí vrstva sestává v podstatě ze směsi alespoň jednoho propylenového kopolymeru nebo terpolymeru a alespoň jednoho ethylenického polymeru.

5. Vícevrstvá fólie podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že mezivrstva sestává v podstatě z

kopolymeru propylenu a ethylenu nebo propylenu a butylenu nebo propylenu a jiného olefinu s 5 až 10 atomy uhlíku, nebo

terpolymeru propylenu a ethylenu a butylenu nebo propylenu a ethylenu a jiného olefinu s 5 až 10 atomy uhlíku, nebo směsi dvou nebo více uvedených kopolymerů a terpolymerů.

6. Způsob výroby vícevrstvé fólie podle alespoň jednoho z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že základní vrstva a mezivrstva se koextrudují plochou tryskou z příslušných tavenin, takto získaná fólie se odtahuje ke ztuhnutí na jednom nebo více válcích, fólie se následně protahuje ve směru chodu stroje, na mezivrstvu se za působení tepla a tlaku nanáší odloupnutelná krycí vrstva, a takto získaná vícevrstvá fólie se protahuje kolmo ke směru chodu stroje.

7. Použití vícevrstvé fólie podle některého z předcházejících nároků jako obalové fólie.