



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B29C 55/02, 47/06, C08J 5/18, B32B 27/32, 27/20 // C08L 23:10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/46367</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Dezember 1997 (11.12.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02629</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Mai 1997 (22.05.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 22 082.3 31. Mai 1996 (31.05.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BRÜCKNER MASCHINENBAU GMBH [DE/DE]; Königsberger Strasse 5-7, D-83313 Siegsdorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKART, Ludwig [DE/DE]; Saalachstrasse 35, D-83278 Traunstein (DE). SAHR, Ulrich [DE/DE]; Sonntagshornstrasse 13, D-83278 Traunstein (DE). STOPPERKA, Klaus [DE/DE]; Ginsterweg 30, D-06849 Dessau (DE). SCHWUCHOW, Rainer [DE/DE]; Tettenmoos 6, D-83355 Grabenstätt (DE).</p> <p>(74) Anwälte: FLACH, Dieter; Prinzregentenstrasse 24, D-83022 Rosenheim (DE) usw.</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING FILLER-CONTAINING POLYMER FILM SUITABLE FOR PRINTING ON

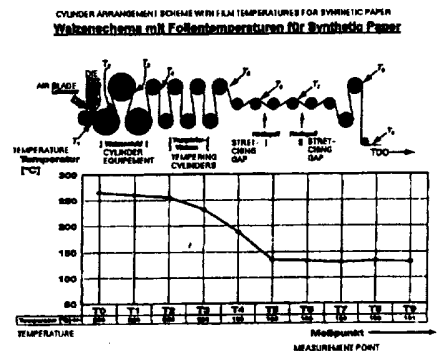
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER FÜLLSTOFFHALTIGEN BEDRUCKBAREN POLYMERFOLIE

(57) Abstract

The invention concerns a method of manufacturing pigment-containing single or multi-layer, biaxially oriented polymer film suitable for printing on (synthetic paper). In the method proposed, a melt of one or more mixtures composed of the film-forming polymer(s), pigments and fillers plus, optionally, other additives is extruded through one or more film dies, the extruded melt is allowed to solidify as a film to form a cast film and the temperature and thickness of the primary film thus formed controlled in such a way that it reaches the degree of crystallization required for subsequent stretching and a temperature suitable for such stretching, the primary film is sequentially or simultaneously stretched biaxially in the longitudinal and transverse directions; and the single- or multi-layer biaxially oriented film thus formed is cooled. In order to manufacture directly film with a thickness of up to 250 μm, the temperature of the primary film is controlled in the range between the solidification temperature and the temperature required for stretching in such a way that the primary film is never cooled below the temperature required for stretching, and the length of time between solidification and stretching is selected so that that crystallization of the film-forming polymer between the filler and pigment particles embedded in it is essentially completed before stretching is carried out.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer pigmenthaltigen bedruckbaren ein- oder mehrlagigen, biaxial orientierten Polymerfolie ("synthetischem Papier"), bei dem man die Schmelze eines Gemischs oder mehrerer Gemische aus dem oder den folienbildenden Polymeren, Pigmenten bzw. Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven durch eine oder mehrere Breitschlitzdüse(n) extrudiert, die extrudierte Schmelze folienartig zu einem Cast-Film erstarren läßt und die Temperatur und Dicke der daraus gebildeten Primärfolie so steuert, daß sie einen für die nachfolgende Verstreckung erforderlichen Kristallisationsgrad sowie eine für die nachfolgende Verstreckung geeignete Temperatur erreicht, die Primärfolie sequentiell nacheinander oder simultan in Längsrichtung und Querrichtung biaxial verstreckt und die gebildete ein- oder mehrlagige biaxial orientierte Folie nach dem Abkühlen gewinnt, bei dem man zur direkten Herstellung einer Folie mit einer Dicke von bis 250 μm die Temperatur der Primärfolie im Bereich zwischen der Erstarrungstemperatur und der für die Verstreckung erforderlichen Temperatur auf eine solche Weise steuert, daß die Primärfolie nie auf eine Temperatur unter der für die Verstreckung erforderlichen Temperatur abgekühlt wird und die Zeitspanne zwischen der Erstarrung und der Verstreckung so gewählt wird, daß die Kristallisation des folienbildenden Polymeren zwischen den eingelagerten Füllstoff- und Pigmentteilchen vor der Verstreckung im wesentlichen abgeschlossen ist.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5 Verfahren zur Herstellung einer füllstoffhaltigen bedruckbaren Polymerfolie

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur direkten Herstellung einer füllstoff- bzw. pigmenthaltigen bedruckbaren ein- oder mehrlagigen, biaxial orientierten Polymerfolie, insbesondere auf der Basis von Polypropylen, mit einer Dicke bis zu 250 µm.

15 Folien, die durch hohe Anteile an Füllstoffen und/oder Pigmenten sowie durch eine gezielte Erzeugung von mikroskopischen Vakuolen in der Folie opak und außerdem beschreib- und bedruckbar sind, werden auch als "synthetische Papiere" bezeichnet. Der Begriff "synthetisches Papier" wird fachsprachlich außerdem auch noch für nach den

20 traditionellen Verfahren der Papierherstellung unter Verwendung von Faserstoffen aus synthetischen Materialien hergestellte Papiere verwendet, um die es jedoch in der vorliegenden Anmeldung nicht geht. Folienartiges "synthetisches Papier" im Sinne der vorliegenden Anmeldung

25 wird im Hinblick auf den End-verwendungszweck in Form relativ dicker Folien benötigt, wobei die derzeit üblichen Produktionsqualitäten Dicken im Bereich von 60 bis 250 µm

aufweisen. Folienartiges "synthetisches Papier" basiert in der Regel auf Polypropylen als folienbildendes Polymer, weshalb die nachfolgenden Erläuterungen insbesondere auf Polypropylenfolien Bezug nehmen. "Polypropylen" im Sinne
5 der vorliegenden Patentanmeldung ist dabei ein kristallisierbares taktisches Polypropylen, insbesondere ein isotaktisches, homopolymeres Polypropylen, der Begriff schließt jedoch auch eine Verwendung oder Mitverwendung von syndiotaktischem Polypropylen und Copolymeren ein, die
10 zum überwiegenden Anteil aus Propyleneinheiten bestehen und ggf. bis hinauf zu 15 Gew.-% an anderen Olefinen wie Ethylen und α -Olefinen mit 4 - 8 Kohlenstoffatomen enthalten können, insbesondere für Deckschichten, die durch Coextrusion gebildet werden. Soweit die Lehren der vorlie-
15 genden Erfindung ferner auch auf andere Polymere übertragbar sind, was der Fachmann aufgrund seines Fachwissens im Einzelfall beurteilen kann, erfaßt die Lehre der vorliegenden Erfindung in ihren allgemeineren Aspekten auch andere Polymere als Polypropylen.

20

"Synthetisches Papier" auf der Basis von Polypropylen wird derzeit grundsätzlich nach Verfahren und unter Verwendung von Anlagen hergestellt, wie sie für die Herstellung von Polypropylenfolien für andere Verwendungszwecke üblich
25 sind, z.B. für die Herstellung transparenter Polypropylenfolien. Da biaxial verstreckte Polypropylenfolien für andere Einsatzzwecke jedoch üblicherweise mit geringeren Dicken benötigt und hergestellt werden als "synthetisches Papier", ist es zur Herstellung von "synthetischem Papier"
30 größerer Dicke erforderlich, im Anschluß an die vorausgehende übliche Herstellung von Polypropylenfolien die endgültigen Folienstärken durch nachgeschaltete Kaschierschritte, d.h. die Verbindung mehrerer Folienlagen, zu erzeugen. Das ist arbeits- und kostenaufwendig, wurde

jedoch bisher als unumgänglich angesehen.

Das auch zur Herstellung von hoch füllstoff- und pigment-
haltigen Polypropylenfolien, wie sie die Grundlage folien-
5 artiger "synthetischer Papiere" des Standes der Technik
bilden, angewandte Verfahren zur Herstellung von Poly-
propylenfolien umfaßt die folgenden grundsätzlichen
Schritte:

10 Es wird eine Schmelze des folienbildenden Polymeren, dem
ggf. Additive zur Verbesserung der Verarbeitung oder Hand-
habung der fertigen Folie zugesetzt sind, hergestellt, und
die Schmelze wird im Falle der Herstellung einer einlagi-
gen Folie durch eine einzige Breitschlitzdüse extrudiert.
15 Im Falle der Herstellung einer mehrlagigen Folie erfolgt
eine Koextrusion durch zwei oder mehr Breitschlitzdüsen.
Wenn eine füllstoff- und pigmenthaltige Folie gewünscht
wird, werden in die Schmelze auf an sich bekannte Weise
auch die Füllstoffe und/oder Pigmente eingearbeitet, wobei
20 häufig von einem Ausgangsgemisch von pigment- bzw. füll-
stoffhaltigen Granulaten (sogenannten Masterbatches) mit
reinen Polymergranulaten ausgegangen wird.

Bei einer alternativen Vorgehensweise, der sogenannten
25 "Direktadditivierung", wie sie in der deutschen Patent-
anmeldung 196 04 637.8 beschrieben wird, wird auf den
Einsatz von Masterbatches verzichtet. Es werden vielmehr
die Pigmente, insbesondere die nachfolgend beschriebenen
Pigmente bzw. Füllstoffe in oberflächenbehandelter Form,
30 der Schmelze in einem Doppelschneckenextruder zugesetzt
und während der Extrusion entgast sowie homogenisiert.

Als Füllstoffe bzw. Pigmente werden feinteilige Pulver
anorganischer Materialien wie SiO_2 , Calciumcarbonat, Dolo-

mit, Titandioxid, Kaolin, Talk, Bariumsulfat, Zinksulfid, Lithopone oder Gemische davon verwendet, die alle auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind. Die Begriffe "Füllstoffe" und "Pigmente" werden dabei in der vorliegenden Anmeldung in der Regel austauschbar benutzt und bezeichnen im wesentlichen die gleichen Bestandteile, auch wenn der Fachmann im Einzelfalle die spezielle Materialauswahl unter Berücksichtigung besonderer Teilcheneigenschaften treffen kann.

10

Die Schmelze wird durch die Breitschlitzdüse(n) unter Erzeugung eines sogenannten "Cast-Films" auf eine Kühlrolle ("Chill-Roll") extrudiert, auf der die Folie durch relativ starke, plötzliche Abkühlung erstarrt. Die Abkühlung wird beispielsweise im Falle der Herstellung von Polypropylenfolien dadurch bewirkt, daß man die Kühlwalze in Verbindung mit einem Wasserbad verwendet und die Folie anschließend zur Herstellung der eigentlichen Primärfolie für die nachfolgende weitere Verarbeitung mit Luft kühlt, wobei die Temperatur der Folie bis auf etwa 70°C abgesenkt wird. Die so erhaltene abgeschreckte Folie muß nunmehr jedoch für die nachfolgende biaxiale Verstreckung in einen Zustand gebracht werden, in dem sie den erforderlichen Kristallisationsgrad sowie die für die nachfolgende Verstreckung erforderliche Temperatur aufweist. Das geschieht bei dem traditionellen Verfahren und bei Verwendung des traditionellen, durch Polymerisation unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Polypropylens dadurch, daß man die vorher abgekühlte Folie wieder auf die Verstreckungstemperatur erhitzt, die in der Größenordnung von mindestens 120°C liegt. Bei Verwendung eines Polypropylens, das durch Polymerisation unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurde, können niedrigere Verstreckungstemperaturen im Bereich von 110 -

30

115°C angewandt werden. Da Polypropylen, insbesondere ein homopolymeres isotaktisches Polypropylen, relativ gut kristallisiert, so daß ein Kristallisationsgrad in der Größenordnung von 65% und mehr erreicht werden kann, andererseits jedoch die Kristallisationsgeschwindigkeit von Polypropylen relativ niedrig ist (Kristallitwachstum, ohne Nukleierung, in der Größenordnung von 0,33 µm/s), muß man der wiedererwärmten Folie ausreichend Zeit geben, um den für die nachfolgende Verstreckung erforderlichen Kristallisationsgrad zu erreichen. Das geschieht dadurch, daß man die Folie vor der Verstreckung über mehrere Temperierwalzen führt, auf denen es neben der Kristallisation der Folie auch zu einem Temperatur- und Spannungsausgleich innerhalb der Folie kommt. Naturgemäß dauern diese Vorgänge umso länger, je dicker die jeweilige Primärfolie ist, was dazu führt, daß, anlagen- und verfahrensbedingt, praktische Obergrenzen für die mögliche Dicke der Primärfolie existieren. Das ist einer der Gründe, weshalb man bisher zur Erzeugung dicker "synthetischer Papiere" auf ein nachfolgendes Kaschieren zurückgreifen mußte.

Das Verfahren zur Herstellung einer Polypropylenfolie wird dadurch abgeschlossen, daß man die Primärfolie auf an sich bekannte Weise entweder biaxial sequentiell nacheinander in Längsrichtung und Querrichtung oder simultan gleichzeitig in beide Richtungen verstreckt und die gebildete ein- oder mehrlagige biaxial orientierte Polypropylenfolie nach dem Abkühlen gewinnt, indem man sie normalerweise zu einer Rolle aufwickelt. Der hier pauschal als "Abkühlen" bezeichnete Vorgang dient dabei nicht nur der Senkung der Folientemperatur, sondern auch der Thermofixierung ihres inneren Gefüges sowie dem Spannungsausgleich durch Tempern.

Das traditionelle Verfahren hat im Falle der Herstellung von füllstoff- und pigmenthaltigen biaxial orientierten Polypropylenfolien eine Reihe von Nachteilen:

5 Ein grundsätzlicher Nachteil ist es, daß nach dem traditionellen Verfahren "synthetische Papiere" im Dickenbereich von 60 bis 250 µm nicht direkt in einem Herstellungsschritt von der Schmelze bis zur fertigen biaxial orientierten Folie herstellbar sind. Ein weiterer Nachteil
10 des traditionellen Verfahrens liegt in einem relativ hohen Energiebedarf, der dadurch erhöht wird, daß das Abschrecken des Cast-Films und die anschließende Wiedererwärmung als "Energievernichtung" sehr energieaufwendig sind. Auch der erforderliche Kaschierschritt ist nicht nur arbeit-
15 saufwendig, sondern erfordert neben zusätzlichen Investitionen einen neuerlichen Energieeinsatz.

"Synthetische Papiere" auf Polypropylenbasis des Standes der Technik weisen ferner gelegentlich auch noch den Nach-
20 teil auf, daß die Füllstoff- und Pigmentteilchen in der Oberfläche der Folie nicht sehr fest in die Polymermatrix eingebunden sind, was sich als sogenanntes "Auskreiden" äußern kann. Obwohl die Füllstoff- und Pigmentteilchen für die Bedruck- und Beschreibbarkeit der Folie ausschlag-
25 gebend sind und eine Korrelation zwischen ihrer Menge und der Druckqualität besteht, ist somit dem Füllstoff- und Pigmentanteil bei den herkömmlichen "synthetischen Papieren" auf Polypropylenbasis eine gewisse praktische Obergrenze gesetzt.

30 Zum Stand der Technik wird insbesondere auch noch verwiesen auf die EP 0 004 633 B2, EP 0 220 433 B1 und die FR-A-2 276 349 sowie die darin als Stand der Technik zitierten Literaturstellen.

Aus der DE-A-44 13 363 ist ferner der Vorschlag bekannt, bei der Herstellung einer monoaxial orientierten Polypropylenfolie ohne Füllstoffgehalt das Verstrecken, anders als bei der üblichen Arbeitsweise, so durchzuführen, daß man die gegossene Folie auf der Kühlwalze nur bis auf den Kristallisationstemperaturbereich abkühlt und dann direkt verstreckt. Aufgrund der relativ geringen Kristallisationsgeschwindigkeit einer Polypropylenfolie dürfte das Verfahren jedoch unter praktischen Bedingungen bestenfalls bei einer sehr geringen Foliengeschwindigkeit bzw. -dicke durchführbar sein.

Angesichts der geschilderten Nachteile des Standes der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer füllstoff- und/oder pigmenthaltigen bedruckbaren ein- oder mehrlagigen, biaxial orientierten Polymerfolie, insbesondere Polypropylenfolie, zu schaffen, das die Herstellung einer solchen Folie mit einer Dicke bis 250 µm direkt ohne Kaschierung ermöglicht und das sich außerdem dadurch auszeichnet, daß es einen verminderten Energiebedarf aufweist und die Herstellung eines hochwertigen "synthetischen Papiers" mit hohem Füllstoff- und/oder Pigmentanteil wenigstens in der zu bedruckenden oder zu beschreibenden Oberflächenschicht ermöglicht.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren, das die an sich bekannten Verfahrensschritte gemäß Oberbegriff von Patentanspruch 1 umfaßt, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Temperatur der Primärfolie im Bereich zwischen der Erstarrungstemperatur und der für die Verstreckung erforderlichen Temperatur auf eine solche Weise steuert bzw. regelt, daß die Primärfolie nie auf eine Temperatur unter der für die Verstreckung erforderlichen Temperatur abge-

kühlt wird und die Zeitspanne zwischen der Erstarrung und der Verstreckung so gewählt wird, daß die Kristallisation des folienbildenden Polymeren zwischen den eingelagerten Füllstoff- und Pigmentteilchen vor der Verstreckung im wesentlichen abgeschlossen ist.

Vorteilhafte apparative Ausgestaltungen dieses Grundverfahrens sind in den Unteransprüchen 2 und 3 wiedergegeben, und bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Hinblick auf die Herstellung von Folien auf der Basis von Polypropylen sind den Unteransprüchen 4 bis 9 zu entnehmen.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen für die anlagentechnische Durchführung sowie die Folienrezepturen unter Bezugnahme auf die Figuren noch näher erläutert, wobei auf den den Figuren entnehmbaren klaren technischen Offenbarungsgehalt ergänzend zu den nachfolgenden Textausführungen ausdrücklich Bezug genommen wird.

Es zeigen:

Figur 1 : eine schematische Darstellung einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Verwendung eines Walzenstuhls, in Verbindung mit einem zugehörigen Temperaturprofil für die Folientemperatur;

Figur 2 : eine gegenüberstellende Diagrammdarstellung des Temperaturverlaufs in einer Folie bei der Herstellung nach dem in Figur 1 gezeigten erfindungsgemäßen Verfahren und

nach einem traditionellen Verfahren;

Figur 3 : eine schematische Darstellung einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens für geringere Folienstärken unter Verwendung einer Kühlwalze ohne Wasserbad, in Verbindung mit einem zugehörigen Temperaturprofil für die Folientemperatur;

10

Figur 4 : schematische Darstellungen des Grundaufbaus ein-, zwei- und dreilagiger erfindungsgemäßer Folien.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der in dieser Form dem Stand der Technik nicht entnehmbaren Erkenntnis, daß sich füllstoff- und pigmenthaltige Primärfolien, insbesondere Polypropylenfolien, von "normalen", also füllstofffreien Polypropylenfolien in einer Reihe von wesentlichen Eigenschaften so stark unterscheiden, daß unter Einhaltung von praxisnahen verfahrens- und anlagentechnischen Randbedingungen die Folienherstellung nach einem Verfahren möglich ist, das sich von dem traditionellen Verfahren zur Herstellung einer biaxial orientierten Polypropylenfolie in einigen entscheidenden Schritten unterscheidet.

Es zeigte sich nämlich, daß sich die durch die Anwesenheit großer Mengen an Füllstoffen und Pigmenten geänderten inneren Eigenschaften der Primärfolie vorteilhaft in dem Sinne nutzen lassen, daß man eine sehr viel dickere Primärfolie als im Falle des reinen Polypropylens herstellen kann, wenn man gleichzeitig, unter zusätzlicher Energieeinsparung, auf den üblichen Abkühl- und Erwärmungsschritt

30

verzichtet und die Primärfolie kontrolliert "von oben", d.h. von der Erstarrungstemperatur der Schmelze in der Größenordnung von etwa 250°C, direkt allmählich auf eine Temperatur abkühlt, mit der die Primärfolie der ersten Verstreckung zugeführt werden kann, nämlich eine Temperatur von etwa 130 bis 135°C bei Einsatz von Ziegler-Natta-Polypropylen. Bei homopolymeren Polypropylenen, die unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurden und die einen Kristallitschmelzpunkt von z.B. etwa 145°C aufweisen können, werden die Primärfolien vor Eintritt in den Reckspalt sogar bis auf 110 - 115°C abgekühlt. Indem man vermeidet, daß die Temperatur der Primärfolie vor dem Verstrecken ein Temperaturminimum mit Temperaturen unter der Verstreckungstemperatur durchläuft, werden insbesondere bei der Abschreckung dickerer Folien zu beobachtende innere Spannungen vermieden, es kann zu einem guten Spannungs- und Temperatúrausgleich auch innerhalb einer dickeren Folie kommen, und durch die Anwesenheit der Füllstoffteilchen, die als Kristallisationskeime wirken, kommt es nach Erreichen desjenigen Temperaturbereichs, in dem die Folie kristallisiert, zu einer schnellen und vollständigen Kristallisation des Polypropylenpolymeren, so daß die Primärfolie direkt in Längs- und anschließend in Querrichtung oder simultan in beide Richtungen biaxial verstreckt werden kann. Indem man auf die erfindungsgemäße Weise eine verstreckbare Primärfolie einer Dicke von 2,0 bis 6,0 mm verarbeiten kann, kann ein "synthetisches Papier" auf Polypropylenbasis in einer Dicke von 60 bis 250 µm direkt hergestellt werden.

30

Anlagentechnisch erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren den Ersatz der üblichen Kühlwalze ("Chill-Roll") durch einen Walzenstuhl mit temperaturgesteuerten Walzen. Indem die aus der Schmelze erzeugte Primärfolie durch den Spalt

eines Walzenstuhls geführt wird, an den sich weitere Walzenpalten zur Kalibrierung der Foliendicke und zum Temperatureausgleich anschließen können, wird die Primärfolie gleichmäßig, ohne daß nennenswerte Temperaturminima durchlaufen und innere Spannungen aufgebaut und fixiert werden, bis auf denjenigen Temperaturbereich abgekühlt, in dem die Folie kristallisiert. Der für die Verstreckung erforderliche Kristallisationsgrad wird in einer relativ kurzen Zeit bzw. bei den üblichen Primärfoliengeschwindigkeiten im Bereich von 30 bis 70 m/min auf einem relativ kurzen Weg, der zu keinerlei Problemen bei der Dimensionierung der Anlage führt, erreicht.

Figur 1 zeigt in schematischer Darstellung die eben geschilderte Verfahrensvariante unter Verwendung eines Walzenstuhls in Verbindung mit einem zugehörigen Temperaturprofil für die Folientemperatur bei Einsatz von Polypropylen, das unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt wurde. Bei Verwendung von Polypropylen, das unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurde, können die Temperaturen im Bereich T5 bis T9 bis auf 110°C bzw. 115°C abgesenkt werden. Ein Verfahren der gezeigten Art kann beispielsweise so durchgeführt werden, daß man mit einer Primärfolie mit einer Dicke von 5,4 mm und einer Abzugsgeschwindigkeit von 11,5 m/min in die Verstreckung geht und, nach der biaxialen Verstreckung, eine Endfolie einer Dicke von 0,20 mm mit einer Geschwindigkeit von 53 m/min aufwickelt.

Die Abkühlung "von oben her" kann insbesondere dann, wenn man ein "synthetisches Papier" geringerer Stärken aus dünneren Primärfolien im Stärkebereich von 0,6 bis 2,0 mm durch biaxiale Verstreckung herstellt, apparativ auch dadurch erreicht werden, daß man das traditionelle Verfah-

ren unter Verwendung einer Kühlwalze abwandelt, indem man beispielsweise das Wasserbad wegläßt und die Temperatur der Kühlwalze entsprechend hoch hält, so daß die Folientemperatur bis zum Erreichen der Verstreckungstemperatur von 130 bis 135°C bzw. 110 bis 115°C ebenfalls kein Temperaturminimum durchläuft. Eine derartige Verfahrensvariante ist zusammen mit dem zugehörigen Temperaturprofil für die Folientemperatur in Abbildung 2 gezeigt. Als "Folientemperatur" wird dabei der Wert für das Temperaturprofil über die Foliendicke bezeichnet. Sie ist zu unterscheiden von der sogenannten "Kontakttemperatur", die die Temperatur der Walze bzw. der Luft auf der anderen Seite der Walze bezeichnet. Es ist dabei erkennbar, daß bei dieser Verfahrensvariante eine geringere Anzahl an Temperierwalzen erforderlich ist als beim herkömmlichen Verfahren, damit die Folie mit einer ausreichenden Temperatur in den Reckspalt gelangt. Die Temperatur der Kühlwalze wird für die Durchführung dieser Verfahrensvariante bei den üblichen Cast-Film-Geschwindigkeiten von 30 bis 70 m/min auf eine Temperatur im Bereich von 45 bis 90°C eingestellt, was dazu führt, daß es im Kontakt mit dieser Kühlwalze zu einer Abkühlung der Folie um weniger als 100°C nur bis etwa auf 180°C kommt. Die weitere kontrollierte Abkühlung wird dadurch erreicht, daß man die Folie über temperaturgesteuerte Temperierwalzen führt und die Dicke der Folie überwacht, die im Hinblick auf die Abkühlgeschwindigkeit und den für den inneren Temperatur- und Spannungsausgleich erforderlichen Zeitbedarf von Bedeutung ist.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Ausnutzung der Tatsache, daß durch die Anwesenheit von Füllstoffen bzw. Pigmenten, die grundsätzlich irgendwelche der oben genannten üblichen Füllstoffe und Pigmente sein können,

wobei ein feinteiliges Lithopone, Calciumcarbonat und Titandioxid bevorzugt sind, die Rekristallisationstemperatur gegenüber reinem Polypropylen deutlich erhöht wird.

5 Indem man durch geeignete Additive die Kristallisationsgeschwindigkeit des Polypropylens zwischen den Füllstoffteilchen möglichst hoch hält, wird zusätzlich sichergestellt, daß der für die Verstreckung erforderliche Kristallisationsgrad schnell erreicht werden kann, ohne
10 daß anlagentechnisch größere Probleme auftreten. Ein Additiv, das sich für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft auswirkt, ist ein Polypropylenwachs, wenn es in Mengen im Bereich von etwa 5 bis 10 Massen-%, bezogen auf alle folienbildenden Bestandteile,
15 zugesetzt wird. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines relativ hochmolekulargewichtigen Polypropylenwachses ("PP-Wachses") mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittel des Durchschnittsmolekulargewichts M_w) von mehr als 8.000 g/mol, insbesondere im Bereich von 12.000 bis 50.000
20 g/mol. Zwei geeignete, derzeit bevorzugte Typen von Polypropylen-Wachsen sind die nachfolgenden Typen A und B, die die folgenden wesentlichsten Eigenschaften aufweisen:

25 Typ A: homopolymeres Polypropylenwachs
Molmasse M_w ca. 36.000 g/mol
Kristallinität: 55,6% (Differential Scanning Calorimetry, DSC)
Kristallinität: 70% (Röntgenanalyse)
Schmelzpunkt F_m (DSC): 158 - 162°C
30 Tropfpunkt (Ubbelohde): 165 - 170°C
Schmelzviskosität (200°C): 800-1200 mm²/s
Kristallisationstemperatur T_{rek} : 114°C

Typ B: homopolymeres Polypropylenwachs
Molmasse M_w ca. 17.000 g/mol
Kristallinität: 47,5% (DSC)
Kristallinität: 65% (Röntgenanalyse)
5 Schmelzpunkt F_m (DSC): 156 - 160°C
Tropfpunkt (Ubbelohde): 158 - 165°C
Schmelzviskosität (200 °C): 90 - 125 mm²/s
Kristallisationstemperatur T_{rek} : 110°C

10 Die Anwesenheit der genannten Polypropylenwachse in der Folie wirkt sich viskositätsvermindernd aus, was sich bezüglich der Benetzung und somit der Einbettung der Pigmentteilchen vorteilhaft auswirkt und eine höhere Beweglichkeit der kristallisierenden Polypropylen-Makromoleküle bewirkt, was unterhalb der Rekristallisationstemperatur von etwa 135°C bzw. etwa 110°C einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit entspricht.

Es ist bekannt, daß es beim biaxialen Verstrecken von füllstoffhaltigem Polypropylen dazu kommt, daß sich innerhalb der Folie, ausgehend von der Grenzfläche Polymer/Füllstoffteilchen, mikroskopische Vakuolen bilden, die die Opazität der Folie erhöhen und in Verbindung mit den Füllstoffteilchen den schließlich erhaltenen opaken Charakter der Folie ausmachen. Diese Vakuolenentstehung ist deshalb möglich, weil die Füllstoff- und Pigmentteilchen in der Polymermatrix relativ schwach eingebunden sind, d.h. nur durch Nebenvalenz- und ggf. Wasserstoffbrücken-Bindungen an die Polymermatrix gebunden sind.
20
25
30 So erwünscht die Vakuolenbildung im Folieninneren ist, weist sie im Bereich der Oberfläche doch den Nachteil auf, daß die schwache Einbindung der Füllstoff- und Pigmentteilchen zu einer unzureichenden Oberflächengüte führt, die sich insbesondere in Form eines verstärkten Abriebs

("Auskreidung") äußert. Diesem Nachteil kann erfindungs-
gemäß dadurch entgegengewirkt werden, daß man die Füll-
stoffteilchen zusätzlich durch geeignete Zusätze kovalent
an die Polymermatrix bindet. Ein geeignetes Additiv für
5 eine Polypropylenfolie ist beispielsweise ein mit Mal-
einsäureanhydrid gepfropftes Polypropylenwachs ("MSA-PP-
Wachs").

Ein geeignetes, derzeit bevorzugtes derartiges MSA-PP-
10 Wachs weist die folgenden Eigenschaften auf:

	Schmelzpunkt (Differential-Scanning-Calorimetry, DSC):	155-156°C
	Tropfpunkt (nach Ubbelohde):	162-165°C
15	Kugeldruckhärte bei 23°C:	1474-1480 bar
	Schmelzeviskosität (bei 190°C):	143-145 mm ² /s
	Gehalt an Maleinsäureanhydrid:	2,0-2,5 Massen-%
	durchschnittliches Molekulargewicht	
	Gewichtsmittel M_w :	19.800 g/mol
20	Zahlenmittel M_n :	9.600

Der Maleinsäureanhydridteil des gepfropften Polypropylen-
wachses kann im Sinne einer Säurefunktion mit den Füll-
stoff- und Pigmentteilchen reagieren und diese kovalent
25 einbinden. Das führt dazu, daß die Haftung der Füllstoff-
und Pigmentteilchen aufgrund der sehr viel festeren Ein-
bindung stark verbessert wird. Das führt zu einer höheren
Abriebfestigkeit, einer verbesserten Oberflächenrauhig-
keit, einer besseren Benetzbarkeit der Oberfläche, einem
30 verbesserten Auflösungsvermögen beim Druck und erhöht auch
die Biegesteifigkeit der Folie.

Da sich die Vorteile eines Zusatzes eines MSA-PP-Wachses
insbesondere in der Oberfläche der Folie auswirken, wird

das MSA-PP-Wachs insbesondere denjenigen Polymerlagen zuge-
setzt, die die bedruck- und beschreibfähigen Oberflächen
bilden. Es ist dabei besonders vorteilhaft, das MSA-PP-
Wachs einer oder zwei relativ dünnen Deckschichten zu-
5 zusetzen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch
Koextrusion erzeugt werden können. In einem solchen Falle
kann die Kernschicht die erwünschte Fähigkeit zur Vakuolen-
bildung aufweisen, ohne daß bei der Oberflächengüte
Nachteile auftreten. Ein Zusatz des MSA-PP-Waxes kann
10 jedoch auch bei einschichtigen pigmenthaltigen dicken
Polypropylenfolien vorteilhaft sein, indem die Oberflä-
chengüte verbessert wird, was sich als eine bessere Be-
druckbarkeit auswirken kann, und die höhere Festigkeit der
Einbindung der Pigmentteilchen ermöglicht einen höheren
15 Zusatz an Pigmentteilchen, ohne daß gleichzeitig die Ab-
riebfestigkeit nachteilig beeinflußt wird. Durch den hö-
heren Pigmentanteil tritt die Bedeutung der Vakuolen für
die Opazität der Folie zurück. Die durch die festere Ein-
bindung der Füllstoffteilchen erhöhte Biegesteifigkeit der
20 Folie kann für bestimmte Anwendungen einen weiteren Vor-
teil darstellen.

Nachfolgend werden für die Durchführung des erfindungs-
gemäßen Verfahrens geeignete vorteilhafte Folienrezepturen
25 für einlagige bzw. mehrlagige (zweilagige und dreilagige)
Folien, wie sie schematisch in Figur 3 dargestellt sind,
beschrieben.

Beispiel 1

30

Eine Zusammensetzung für die Herstellung einer einlagigen
Folie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthält:

60,0 Massen-% isotaktisches Polypropylen mit einem
Molekulargewicht (M_w) von etwa 300.000 g/mol,

25	Massen-% CaCO_3 ,
7,0	Massen-% TiO_2
0,5	Massen-% MSA-PP-Wachs
7,5	Massen-% PP-Wachs Typ A

5

Der Bestandteil CaCO_3 kann dabei auch durch einen gleichen Anteil an z.B. Lithopone ersetzt werden.

Das Calciumcarbonat wurde in Form eines feinen Pulvers mit
10 einer Korngrößenverteilung im Bereich von 0,2 bis 16 μm
mit einem Maximum der Korngrößenverteilung bei etwa 3 μm
eingesetzt.

Das Titandioxid wies eine Korngröße im Bereich von 0,18
15 bis 1,8 μm auf, wobei ein Maximum für die Korngrößenver-
teilung bei ca. 0,5 μm lag.

Beispiel 2

20 Zur Herstellung eines Zweilagfilms mit einer Kernschicht
und einer unsymmetrisch angeordneten koextrudierten ein-
zelnen Deckschicht einer Dicke von etwa 10 % der Gesamtfo-
lien wurden folgende Zusammensetzungen verwendet:

25	Kernschicht:	77,5 Massen-% Polypropylen
		15,0 Massen-% Calciumcarbonat (oder Litho- pone, BaSO_4 oder Talkum)
		2,5 Massen-% TiO_2
		5,0 Massen-% PP-Wachs
30	Deckschicht:	57,0 Massen-% Polypropylen
		27,5 Massen-% CaCO_3 (oder Lithopone)
		7,5 Massen-% TiO_2
		0,5 Massen-% MSA-PP-Wachs
		7,5 Massen-% PP-Wachs

Unter Verwendung der gleichen Zusammensetzungen für die Kernschicht und die Deckschichten kann auch eine dreilagige koextrudierte Folie mit zwei Deckschichten hergestellt werden, wobei die Deckschichten Dicken aufweisen, die zusammen etwa 6 bis 15 % der Gesamtfolie ausmachen.

5

5

10

Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer pigmenthaltigen bedruckbaren ein- oder mehrlagigen, biaxial orientierten Polymerfolie, bei dem man
- die Schmelze eines Gemischs oder mehrerer Gemische aus dem oder den folienbildenden Polymeren, Pigmenten sowie ggf. weiteren Additiven durch eine oder mehrere Breit-schlitzdüse(n) extrudiert,
 - die extrudierte Schmelze folienartig zu einem Cast-Film erstarren läßt und die Temperatur und Dicke der daraus gebildeten Primärfolie so steuert, daß sie einen für die nachfolgende Verstreckung erforderlichen Kristallisationsgrad sowie eine für die nachfolgende Verstreckung geeignete Temperatur erreicht,
 - die Primärfolie sequentiell nacheinander oder simultan in Längsrichtung und Querrichtung biaxial verstreckt und
 - die gebildete ein- oder mehrlagige biaxial orientierte Folie nach dem Abkühlen gewinnt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Temperatur der Primärfolie im Bereich zwischen der Erstarrungstemperatur und der für die Verstreckung erforderlichen Temperatur auf eine solche Weise steuert, daß die Primärfolie nie auf eine Temperatur unter der für

die Verstreckung erforderlichen Temperatur abgekühlt wird und die Zeitspanne zwischen der Erstarrung und der Verstreckung so gewählt wird, daß die Kristallisation des folienbildenden Polymeren zwischen den eingelagerten Füllstoff- und Pigmentteilchen vor der Verstreckung im wesentlichen abgeschlossen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Herstellung einer Folie mit einer Dicke im Bereich von 60 bis 250 µm die Temperatur der Primärfolie zwischen ihrer Erstarrung und der Verstreckung dadurch steuert, daß man die Folie durch den Walzenspalt wenigstens eines Walzenstuhls mit beheizten Walzen sowie anschließend ggf. noch über Temperierwalzen führt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Herstellung einer Folie einer Dicke bis zu 250 µm die Temperatur der Folie zwischen ihrer Erstarrung und der Verstreckung dadurch steuert, daß man die Folie im Kontakt mit einer üblichen Kühlwalze nur auf eine Temperatur abkühlt, die um 50 bis 80°C über der für die nachfolgende Verstreckung erforderlichen Temperatur liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das folienbildende Polymer ein Polypropylen-Polymer ist, das von 10 bis 40 Massen-%, bezogen auf die Gesamtheit aller folienbildenden Bestandteile, eines Füllstoffs bzw. Pigments enthält, die aus einer Gruppe ausgewählt sind, die aus feinteiligem Calciumcarbonat, Dolomit, SiO₂, Titandioxid, Kaolin, Talk, Bariumsulfat, Lithopone oder Gemischen davon besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch**

gekennzeichnet, daß das Polymer ein kristallisierbares Polypropylen-Homopolymer ist, das als Pigmente Calciumcarbonat und Titandioxid sowie wenigstens ein weiteres Additiv in Form eines Polypropylenwachses in Mengen von 4 bis 8 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Folie oder der jeweiligen Folienlage, enthält, und daß man die Primärfolie so abkühlt, daß sie eine Verstreckungstemperatur von 130-135°C bzw. 110-115°C bei einer Primärfoliengeschwindigkeit im Bereich von 10-70 m/min innerhalb von 1 s bis 100 s erreicht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß diejenige Lage der Folie, die für ein nachfolgendes Bedrucken vorgesehen ist, als weiteres Additiv ein mit Maleinsäureanhydrid gefropftetes Polypropylenwachs ("MSA-PP-Wachs") in einer Menge von 0,3 bis 0,8 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Folienlage, die dieses MSA-PP-Wachs enthält, enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die herzustellende Folie eine einlagige Folie einer Dicke im Bereich von 60 bis 250 µm aus einem kristallisierbaren Polypropylen-Homopolymer ist, das, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Folienbestandteile, 20 bis 35 Massen-% Pigment, 5 bis 10 Massen-% eines isotaktischen Polypropylen-Wachses sowie 0,2 bis 1,0 Massen-% eines mit Maleinsäureanhydrid gefropften Polypropylenwachses enthält.

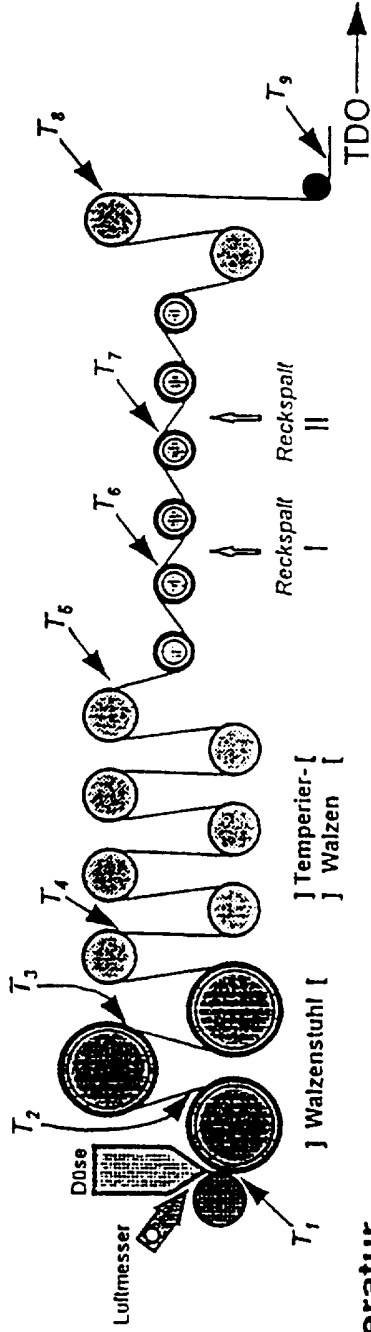
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die herzustellende Folie eine zwei- oder dreilagige Folie einer Dicke im Bereich von 60 bis 250 µm mit einer Kernschicht aus einem kristallisierbaren

Polypropylen-Homopolymer, die, bezogen auf das Gesamtgewicht aller die Kernschicht bildenden Folienbestandteile, 12,5 bis 30 Massen-% Pigment und 5 bis 10 Massen-% eines isotaktischen Polypropylen-Wachses enthält, sowie einer
5 oder zwei coextrudierten äußeren, bedruckbaren Deckschicht(en) aus einem kristallisierbaren Polypropylen-Homopolymer ist, die, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller die jeweilige Deckschicht bildenden Folienbestandteile, 25 bis 35 Massen-% Pigment, 4 bis 10 Massen-%
10 eines isotaktischen Polypropylen-Wachses sowie 0,2 bis 1,0 Massen-% eines mit Maleinsäureanhydrid gefropften Polypropylenwachses enthalten, wobei die Dicke der Kernschicht im Bereich von 60 bis 98% der Dicke der gesamten Folie liegt.

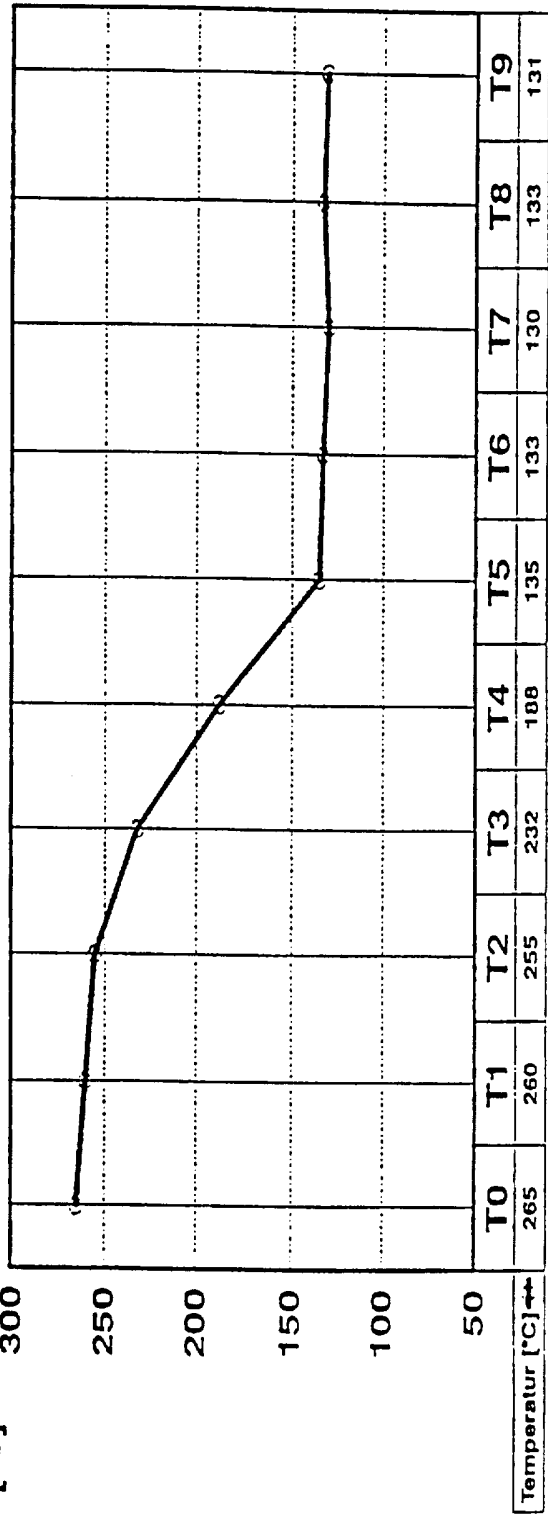
15

9. Verfahren nach Anspruch 5, 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pigment bzw. der Füllstoff Calciumcarbonat oder Lithopone und/oder Titandioxid ist und das isotaktische Polypropylenwachs ein Gewichtsmittel des Durchschnittsmolekulargewichts M_w im Bereich von 12.000 bis
20 50.000 g/mol aufweist und in Mengen von 5 bis 7,5 Massen-% verwendet wird.

Walzenschema mit Folientemperaturen für Synthetic Paper



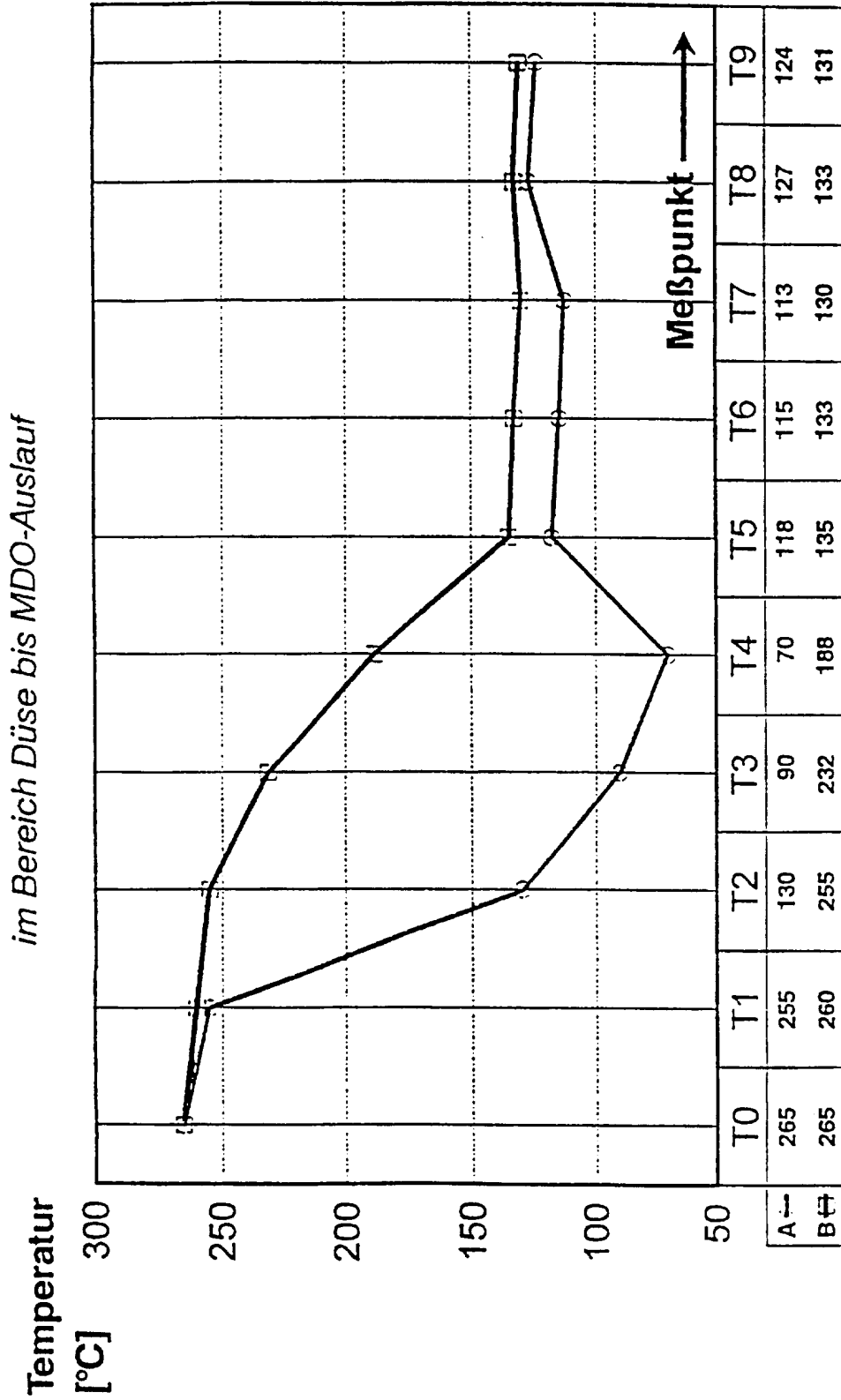
Temperatur [°C]



Meßpunkt

FIGUR 1

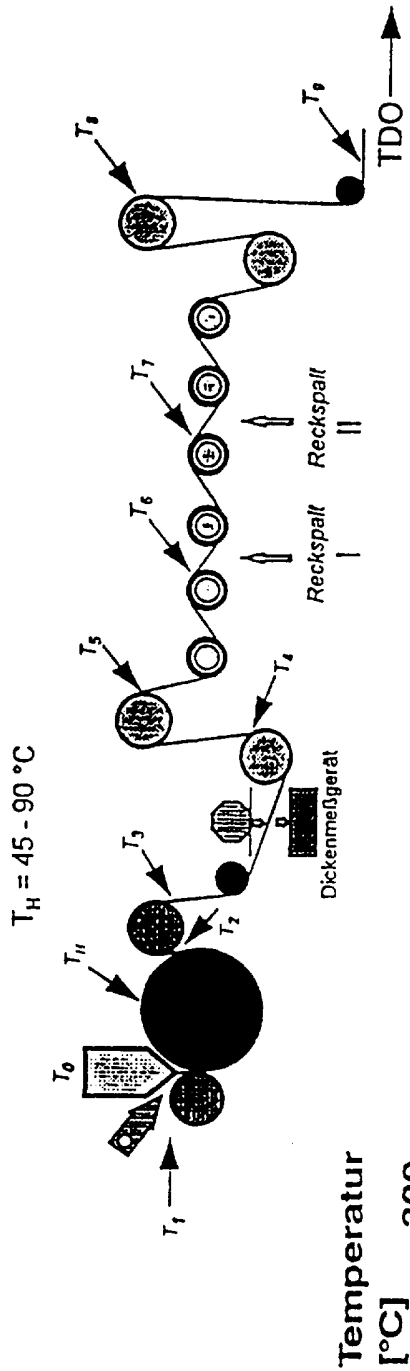
Vergleich der Folienkerntemperaturen für Synthetisches Papier



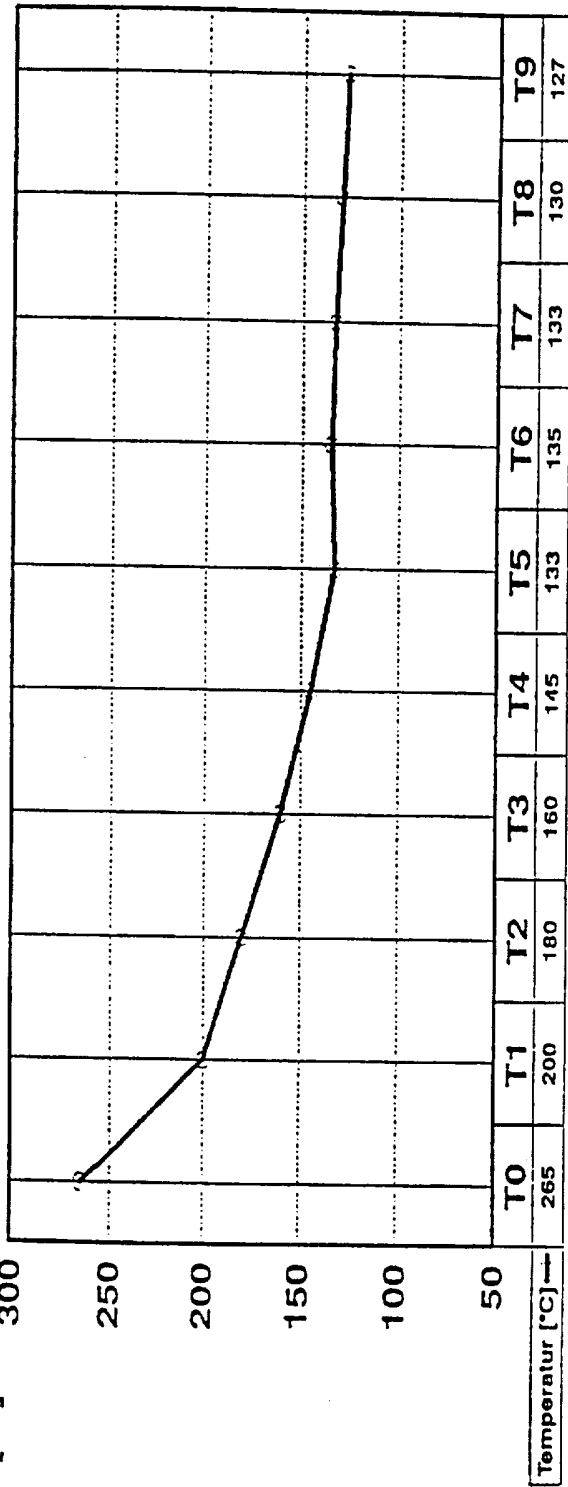
A : Chill-Roll mit Wasserbad; Dicke des Castfilmes: <1,0 mm
 B : Walzenstuhlordnung; Dicke des Castfilmes: 1,0 - 5,5 mm

FIGUR 2

Walzenschema mit Folientemperaturen für Synthetic Paper



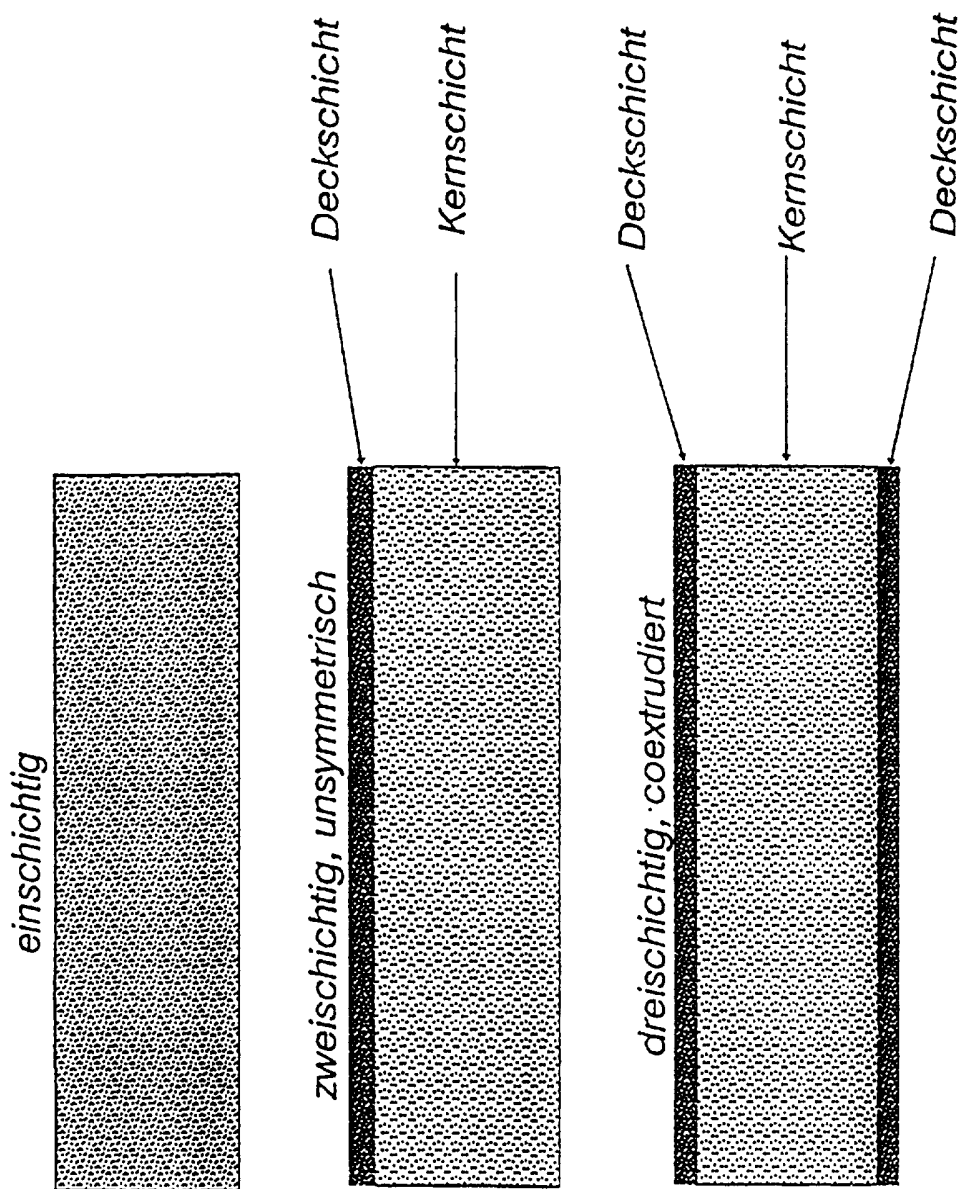
Temperatur
[°C]



Meßpunkt

FIGUR 3

Synthetisches Papier



FIGUR 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/02629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B29C55/02 B29C47/06 C08J5/18 B32B27/32 B32B27/20
//C08L23:10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B29C C08J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 27 40 237 A (TORAY INDUSTRIES) 23 March 1978 see the whole document ---	1-9
A	DE 25 28 563 A (MONTEDISON SPA) 15 January 1976 see the whole document & FR 2 276 349 A cited in the application ---	5-9
A	DE 24 58 822 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO; OJI YUKA GOSEISHI KK) 19 June 1975 see the whole document ---	6-8
A	DE 14 94 187 A (MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA) 2 January 1969 see the whole document ---	4
-/--		

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 1997

Date of mailing of the international search report

06. 10. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No PCT/EP 97/02629
--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	US 5 552 011 A (LIN ALLEN F) 3 September 1996 see the whole document	5
A	EP 0 408 971 A (HOECHST AG) 23 January 1991 see the whole document	5

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02629

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2740237 A	23-03-78	JP 53037774 A FR 2364752 A GB 1586205 A	07-04-78 14-04-78 18-03-81

DE 2528563 A	15-01-76	BE 830725 A FR 2276349 A GB 1508874 A JP 51019051 A NL 7507565 A	29-12-75 23-01-76 26-04-78 16-02-76 30-12-75

DE 2458822 A	19-06-75	JP 50090644 A CA 1029146 A FR 2254680 A GB 1491458 A NL 7416250 A,B, US 3922427 A	19-07-75 04-04-78 11-07-75 09-11-77 19-06-75 25-11-75

DE 1494187 A	02-01-69	CH 408633 A FR 1298540 A GB 924461 A NL 265876 A SE 305948 B	30-11-62 11-11-68

US 5552011 A	03-09-96	NONE	

EP 0408971 A	23-01-91	DE 3923425 A DE 59008623 D ES 2070216 T	24-01-91 13-04-95 01-06-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02629

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 B29C55/02 B29C47/06 C08J5/18 B32B27/32 B32B27/20
 //C08L23:10

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
 IPK 6 B29C C08J B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 27 40 237 A (TORAY INDUSTRIES) 23.März 1978 siehe das ganze Dokument ---	1-9
A	DE 25 28 563 A (MONTEDISON SPA) 15.Januar 1976 siehe das ganze Dokument & FR 2 276 349 A in der Anmeldung erwähnt ---	5-9
A	DE 24 58 822 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO;OJI YUKA GOSEISHI KK) 19.Juni 1975 siehe das ganze Dokument ---	6-8
A	DE 14 94 187 A (MONTECATINI SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA) 2.Januar 1969 siehe das ganze Dokument ---	4
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06. 10. 97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02629

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	US 5 552 011 A (LIN ALLEN F) 3.September 1996 siehe das ganze Dokument ---	5
A	EP 0 408 971 A (HOECHST AG) 23.Januar 1991 siehe das ganze Dokument -----	5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 97/02629

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2740237 A	23-03-78	JP 53037774 A	07-04-78
		FR 2364752 A	14-04-78
		GB 1586205 A	18-03-81

DE 2528563 A	15-01-76	BE 830725 A	29-12-75
		FR 2276349 A	23-01-76
		GB 1508874 A	26-04-78
		JP 51019051 A	16-02-76
		NL 7507565 A	30-12-75

DE 2458822 A	19-06-75	JP 50090644 A	19-07-75
		CA 1029146 A	04-04-78
		FR 2254680 A	11-07-75
		GB 1491458 A	09-11-77
		NL 7416250 A,B,	19-06-75
		US 3922427 A	25-11-75

DE 1494187 A	02-01-69	CH 408633 A	
		FR 1298540 A	30-11-62
		GB 924461 A	
		NL 265876 A	
		SE 305948 B	11-11-68

US 5552011 A	03-09-96	KEINE	

EP 0408971 A	23-01-91	DE 3923425 A	24-01-91
		DE 59008623 D	13-04-95
		ES 2070216 T	01-06-95
