



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **300452**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁶ B 32 B 15/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	950830	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	26.08.93, PCT/EP93/02298
(22) Inng. dag	02.03.95	(85) Videreføringsdag	02.03.95
(24) Løpedag	26.08.93	(30) Prioritet	03.09.92, DE, 4229419
(41) Alm. tilgj.	28.04.95		
(45) Meddelt dato	02.06.97		

(73) Patenthaver	BASF Lacke + Farben AG, D-48136 Münster, DE
(72) Oppfinner	Siegfried Krause, Münster, DE Leonidas Kiriazis, Münster, DE
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0306 OSLO

(54) Benevnelse Polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminat, samt dets anvendelse ved fremstilling av forpakkingsbeholdere

(56) Anførte publikasjoner GB 2027391

(57) Sammendrag Det beskrives polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminater hvor det som klebeformidler er anvendt polypropylen som er modifisert med karboksylgrupper og/eller anhydridgrupper. For fremstilling av polypropylenfolien anvendes polypropylen-random-kopolymerisater av 90 til 99 vekt%, fortrinnsvis 93 til 99 vekt%, propylen og 1 til 10 vekt%, fortrinnsvis 1 til 7 vekt%, komonomerer med en molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 2 til 10, fortrinnsvis fra 3 til 6, og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 1 til 20 g/10 min, fortrinnsvis i området fra 4 til 15 g/10 min. Anvendelsen av laminatene for fremstilling av forpakkingsbeholdere er også beskrevet.

Foreliggende oppfinnelse vedrører polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminater, hvorved det som klebeformidler anvendes polypropylen som er modifisert med karboksylgrupper og/eller anhydridgrupper, samt anvendelse av plastmetall-laminatene for fremstilling av forpakkingsbeholdere.

For fremstilling av en hermetikkboks eller en emballasje for anvendelse som forpakkingsmateriale, særlig for forpakkning av næringsmidler, belegges blikksorter av hvitblikk, kromatert stål såsom ECCS (electrolytic chromium-coated steel) og aluminium i plate- eller båndform. Lakkskiktet virker som beskyttelsesskikt ved på den ene side å beskytte metallet mot angrep fra fyllgodset og derav følgende korrosjon, og på den annen side forhindrer det korrosjonsprodukter fra metallet i å innvirke på fyllgodset. Selvfølgelig må det heller ikke skje noen innvirkning på eller forringelse av fyllgodset på grunn av lakkskiktet selv, f.eks. ved utløste lakkbestanddeler, hverken ved den i tilknytning til fyllingen gjennomførte sterilisering av fyllgodset eller ved den påfølgende lagring av den forpakkede vare, spesielt næringsmidler.

Videre må lakkene være slik oppbygget at de holder stand mot de mekaniske påkjenninger som opptrer ved den videre bearbeidelse av de belagte blikksorter til hermetikkbokser eller emballasje, f.eks. ved forming, stansing, betling, sikking osv. av blikket.

Dessuten må det på grunn av høye løsningsmiddelemisjoner ved tørking av lakkskiktet treffes foranstaltninger for å holde disse emisjoner og den dermed forbundne miljøbelastning så lav som mulig.

Som fordelaktig fremgangsmåte for belegning av blikk som anvendes spesielt for fremstilling av næringsmiddelforpak-

ninger, har foliebelegning av metallblikk vist seg å være. Således er det eksempelvis i DE-OS 3.128.641 beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av laminater for næringsmid-
delforpakninger, hvor metallblikket og en termoplastisk
5 harpiksfilm sammen med et mellom disse skikt anordnet klebestoff på basis av et karboksylgruppeholdig polyolefin oppvarmes til temperaturer over klebestoffets smeltepunkt, og som deretter sammen avkjøles under anvendelse av trykk, hvorved metall-plast-laminatet fremstilles.

10 Videre er det også fra DE-OS 2.912.023, GB-A-2027391 og EP-B-31701 kjent laminater og av disse laminater fremstilte næringsmiddel-forpakkingsbeholdere, spesielt poser.

15 Laminater av metallfolier med hhv. polyolefin- og polypropylenfolier, hvorved det for bedre klebing er anordnet et klebeformidlerskikt mellom metallfolien og polyolefinfolien, er kjent i stort antall. Som klebeformidler anvendes eksempelvis polarmodifiserte polypropylenere, som f.eks. er
20 podet med karboksylsyre eller karboksylsyreanhydrider. Slike laminater er beskrevet i f.eks. EP-A-101.250 og EP-A-312.306. Med polypropylendekkskikt og polypropylenklebeformidlere opptrer dog det problem at de plastfolier som er klebet til metallet, har en tendens til hvitbrudd. Ellers
25 oppviser polypropylen-plastfolier en større kjemikaliebestandighet enn polyetylenplastfolier.

For foreliggende oppfinnelse lå derved spesielt den oppgave til grunn å utvikle polypropylendekkskikt-klebeformidler-
30 metall-laminater som ikke oppviser hvitbrudd. Dessuten skulle naturligvis klebingen av plastdekkskiktet til metallfolien være utmerket. Selvfølgelig skulle den termoplastiske polypropylenfolie beskytte metallet optimalt mot angrep fra fyllgodset og derav resulterende korrosjon, samt
35 forhindre at korrosjonsprodukter fra metallet innvirker på fyllgodset. Videre skulle det selvfølgelig ikke, på grunn av plastfolien selv, f.eks. ved utløste lakkbestanddeler,

komme til noen innflytelse på eller forringelse av fyllgodset, hverken ved den i tilknytning til påfyllingen gjennomførte sterilisering eller pasteurisering av fyllgodset, eller ved den påfølgende lagring av det innpakkede gods, spesielt næringsmidler.

Denne oppgave blir nå overraskende løst ved polypropylenklebeformidler-metall-laminater av den innledningsvis nevnte art, hvilke laminater er kjennetegnet ved at det for fremstilling av polypropylenfolien anvendes polypropylenrandomiserte kopolymerisater av 90 til 99 vekt%, foretrukket 93 til 99 vekt%, propylen og 1 til 10 vekt%, fortrinnsvis 1 til 7 vekt%, kopolymerer med en molvektfordeling M_w : M_n i området fra 2 til 10, fortrinnsvis 3 til 6, og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 1 til 20 g/10 min, fortrinnsvis i området 4 til 15 g/10 min, hvorved det for fremstilling av polypropylenfolien anvendte polypropylen-randomiserte kopolymerisat eventuelt er erstattet med poly-propylenhomopolymerisat inntil 50 vekt%.

Oppfinnelsens gjenstand er dessuten anvendelse av de belagte metallblikk til fremstilling av forpakningsbeholdere. Fordelene med polypropylendekkskikt-klebeformidler-metall-laminatene ifølge oppfinnelsen kan hovedsakelig ses ved at laminatene ikke oppviser noen hvitbruddtendens.

Egnet for fremstilling av de belagte metallblikkene ifølge oppfinnelsen er blikk med en tykkelse på 0,04 til 1 mm av svartblikk, hvitblikk, aluminium og forskjellige jernlegeringer, som eventuelt er forsynt med et passiveringsskikt på basis av nikkel-, krom- og sinkforbindelser.

Metallblikkene belegges med en termoplastisk laminatfolie som består av et klebeformidlerskikt og av polypropylenfolien, hvorved det imidlertid er mulig å påføre på polypropylenfolien enda et eller flere ytterligere termoplastiske skikt. Foretrukket er dog et laminat som består av polypropylenfolien, klebeformidlerskiktet og metallblikket.

De termoplastiske polypropylener som anvendes som laminat-
enes dekkskikt er polypropylen-randomiserte kopolymerisater
i form av en folie eller en film. Herved kan det også dreie
seg om sammensatte folier og filmer (laminatfolier og
5 -filmer), som eksempelvis erholdes ved felles ekstrudering
av forskjellige polypropylen-randomiserte kopolymerisater.
Slike polypropylenfolier fremstilles ifølge kjente frem-
gangsmåter (blåseprosessen, "chill-roll"-prosessen osv.) av
granulater av polypropylener.

10 Egnet ifølge oppfinnelsen for fremstilling av polypropylen-
foliene for polypropylenfolie-klebeformidler-metall-lamina-
tene er statistiske polypropylen-kopolymerisater, som
erholdes ved statistisk kopolymerisering av 90 til 99
15 vekt%, fortrinnsvis 93 til 99 vekt%, polypropylen og 1 til
10 vekt%, fortrinnsvis 1 til 7 vekt%, komonomerer, respek-
tive beregnet på monomertotalvekten. De statistiske kopoly-
merer har en molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 2 til
10, fortrinnsvis 3 til 6, og en smelteindeks $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$
20 i området fra 1 til 20 g/10 min, fortrinnsvis i området fra
4 til 15 g/10 min (målt ifølge DIN 53735). Slike polyprop-
ylener samt fremgangsmåter for deres fremstilling er kjent.
De kan eksempelvis fremstilles ved den i DE-A-37 30 022 be-
skrevne polymerisasjonsfremgangsmåte under anvendelse av et
25 Ziegler-Natta-katalysatorsystem. Polypropylenkopolymerisa-
ene kan eksempelvis fremstilles i en gassfasepolymerisa-
sjonsfremgangsmåte ved temperaturer fra 20 til 160°C og ved
et trykk på 1 til 100 bar. Polymerisatenes molekylvekt lar
seg regulere ved alminnelig kjente forholdsregler, for
30 eksempel ved hjelp av regulatorer såsom hydrogen.

Egnede komonomerer er eksempelvis C_2 - og C_4 - til C_{12} - α -mono-
olefiner, spesielt C_2 - og C_4 - til C_6 - α -monoolefiner, såsom
eten, buten-1, 4-metylpenten-1, heksen-1, n-okten-1,
35 n-decen-1 og n-dodecen-1.

Som spesielt egnet kan herved nevnes polypropylen-randomi-

serte kopolymerisater av 1 til 4 vekt% etylen og 99 til 96 vekt% propylen, respektive beregnet på monomersammensetningens totale vekt, hvorved de randomiserte kopolymerisater oppviser en molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 3 til 6 og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 5 til 9 g/10 min (målt ifølge DIN 53735). Disse polypropylenkopolymerisater har et smelteområde på ca. 135 til 155°C (bestemt ved tynnskiktskromatografi, TLC). Ved anvendelse av plastfolier på basis av slike polypropylen er holdes plastfoliemetall-laminater som ikke oppviser noen hvitbrudd.

Spesielt foretrukket er videre polypropylen-randomiserte kopolymerisater av 90 til 97 vekt% propylen, 2 til 5 vekt% etylen og 1 til 6 vekt% buten-1, respektive beregnet på monomerenes totalvekt, som har en molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 3 til 6 og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 4 til 8 g/10 min. Slike polypropylen-randomiserte kopolymerisater har et smelteområde fra 120°C til 140 °C (bestemt ved tynnskiktskromatografi). Plastfoliene som kan fremstilles av disse polypropylen, fører til plastfolie-metall-laminater som heller ikke oppviser noen hvitbruddtendens.

Alle angitte verdier for smelteindeksen MFI henfører seg til måling ifølge DIN 53735.

De for fremstilling av plast-metall-laminatene ifølge oppfinnelsen anvendte polypropylen-kopolymerisater kan eksempelvis erholdes under handelsbetegnelsen Novolen® 3225 MCX og Novolen® 3520 LX fra firma BASF AG.

Selvfølgelig kan også blandinger av de nevnte polypropylen-kopolymerisater, fortrinnsvis 1:1-blandinger, ekstruderes sammen til en folie.

Ifølge foreliggende oppfinnelse kan det for fremstilling av polypropylenfolien anvendte polypropylen-randomiserte

kopolymerisat erstattes inntil 50 vekt% med polypropylen-homopolymerisat. I dette tilfelle ekstruderes altså en blanding av statistisk polypropylen-kopolymerisat og av polypropylen-homopolymerisat til en polypropylenfolie. Når
5 det i plastblandingen anvendes mer enn 50 vekt% polypropylen-homopolymerisat, oppviser de derav fremstilte metallplast-laminater en viss hvitbruddtendens. Egnede propylen-homopolymerisater har en molvektsfordeling $M_w : M_n$ i området fra 2 til 10, en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i
10 området fra 1 til 20 g/10 min (målt ifølge DIN 53735) og en isotaksi-indeks i området fra 80 til 99%, fortrinnsvis 90 til 98%.

Fortrinnsvis anvendes en blanding av det beskrevne statistiske polypropylen-kopolymerisat og et polypropylen-homopolymerisat med en molvektsfordeling $M_w : M_n$ i området fra 3 til 6 og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 4 til 15 g/10 min (målt ifølge DIN 53735). Isotaksi-indeksen for disse polypropylen-homopolymerisater ligger i området fra 80 til 99%, fortrinnsvis i området fra 90 til 98%.
20 Homopolymerisatene er kjent og kan eksempelvis fremstilles ved den i DE-A-3730022 beskrevne polymerisasjonsprosess.

Spesielt foretrukne er propylenhomopolymerisater med en
25 molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 3 til 5 og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 i området fra 20 til 12 g/10 min (DIN 53735).

Egnede propylenhomopolymerisater kan eksempelvis kjøpes
30 under handelsbetegnelsen Novolen® 1100 N og Novolen® 1125 N (BASF AG).

De beskrevne termoplastiske polypropylenplastfolier kan i tillegg inneholde vanlige additiver, såsom indre og ytre
35 glidemidler, antiblokkeringsmidler, stabilisatorer, antioksydanter, pigmenter, krystallisasjonshjelpemidler og lignende. Disse additiver anvendes i de for fremstillingen,

bearbeidelsen, konfeksjoneringen og anvendelsen nødvendige mengder i form av pulvere, puddere, perler eller direkte innarbeidet i polymeren. Nærmere angivelser angående de normalt anvendte mengder og eksempler på egnede additiver finnes eksempelvis i boken Gächter-Müller: Kunststoff-additive, Carl-Hanser-Verlag.

Spesielt fordelaktig er det når de termoplastiske polypropylenfolier inneholder inntil 0,5 vekt%, beregnet på foliens totalvekt, erukasyreamid og/eller oljesyreamid som glide-middel samt inntil 0,2 vekt%, beregnet på plastfoliens totale vekt, antiblokkeringsmiddel, fortrinnsvis silisiumdioksyd, samt eventuelt antioksydanter og eventuelt ytterligere bearbeidelsesstabilisatorer.

Som antioksydanter anvendes fortrinnsvis fenolderivater. Ytterligere egnede additiver er titandioksyd, kalsiumkarbonat, diatoméjord, kalsiumstearat samt primære og sekundære fettsyreamider. Som UV-stabilisatorer anvendes eksempelvis UV-stabilisatorer av HALS-typen.

Klebeformidlerskiktet som er anordnet mellom polypropylenbærerfolien og metallet kan likeledes inneholde de tidligere nevnte additiver. Fortrinnsvis innarbeides disse dog i polypropylenbærerfolien.

I metall-plastfolie-laminatene ifølge oppfinnelsen tilveiebringer klebeformidleren klebingen mellom metallblikket og plastfolien. Klebeformidlerplasten koekstruderes sammen med plasten for bærerfolien, hvorved den erholdte koekstruksjonsfolie ved hjelp av klebeformidlerskiktet deretter pålamineres på metallblikket. Som klebeformidlere anvendes polypropylenplaster modifisert med karboksylgrupper og/eller anhydridgrupper. Derved kan de som klebeformidlere anvendte polypropylenener også oppvise grupper som er hydrolyserbare til COOH-grupper.

Egnede klebeforbindende polypropylen er eksempelvis fremstillbare ved kopolymerisasjon av propylen med α, β -etylenisk umettede karboksylsyrer, de tilsvarende anhydri-
der eller de tilsvarende estere eller halvestere med 1 til
5 8 karbonatomer i alkoholresten. Som karboksylsyrer, hhv.
deres anhydri-der kommer akrylsyre, metakrylsyre, krotonsy-
re, itakonsyre, akonitsyre, maleinsyre, maleinsyreanhydrid,
zittrakonsyre, hhv. deres anhydrid, metylhydrogenmaleat og
metylhydrogenfumarat på tale. Foretrukket er akrylsyre og
10 metakrylsyre.

Egnede kopolymeriserbare estere er estere av α, β -etylenisk umettede karboksylsyrer med 1 til 8 C-atomer i alkoholres-
ten. Fortrinnsvis anvendes da n-butylakrylat.

15 Vanligvis ligger syrekonsentrasjonen i området fra 5 til 15%.

De syremodifiserte polypropylen samt fremgangsmåten for deres fremstilling er beskrevet eksempelvis i EP-A-312302.

Egnet for fremstilling av klebeforbinderskiktet er likele-
des polypropylen-podekopolymerisater, som kan fremstilles
ved poding av etylenisk umettede karboksylsyrer og deres
25 anhydri-der, såsom f.eks. maleinsyreanhydrid, på polypropyl-
en i vanlige blandere eller ekstrudere.

Podokopolymerisatene kan fremstilles ved at man omsetter basismaterialene med peroksyder eller utsetter dem for
30 sterke mekaniske påkjenninger, således erholder radikaler
og bringer dem i kontakt med egnede monomerer. Ifølge det
britiske patent 679.562 kan radikalene erholdes ved hjelp
av høyhastighetsrøring, risting, maling, elting, ultra-
lydsvingninger eller ved å passere gjennom filtre eller
35 kapillarrør med høye lineærhastigheter. Derved skjer
det en nedbygning av polymeren, hvorved reaktive radikaler
dannes, på hvilke en podereaksjon kan finne sted.

I vanlige ekstrudere kan en poding gjennomføres når man tilsetter til reaksjonsblandingen egnede initiatorer såsom organiske peroksyder og utfører omsetningen i en spesiell reaksjonssone, f.eks. som beskrevet i US-patentene 3.862.265, 3.953.655 og 4.001.172.

Radikalene kan fremstilles termisk, ved hjelp av energirik stråling eller mekanokjemisk, f.eks. i en skiveekstruder.

10 I DE-A-36 39 564 er det beskrevet en peroksydfri fremgangsmåte for fremstilling av podepolymerer av polyolefiner. Denne fremgangsmåte anvendes fortrinnsvis for fremstilling av klebeformidlere som anvendes i laminatene ifølge oppfinnelsen. Denne peroksydfrie fremgangsmåte har spesielt
15 den fordel at ingen uønskede nedbygnings- eller fornetningsreaksjoner finner sted. Videre forringer polymerene ved denne fremgangsmåte ikke farven eller lukten, dessuten avtar, ved anvendelse av peroksyder ved podereaksjonen, klebeevnen i de erholdte materialer i forhold til polare
20 substanser, såsom metaller.

Som etylenisk umettede karboksylsyrer og/eller deres derivater kommer spesielt de vanlige forbindelser, såsom maleinsyre, fumarsyre, itakonsyre, akrylsyre, akrylsyreanhydrid, metakrylsyre, krotonsyre, maleinsyreanhydrid, itakonsyreanhydrid i betraktning. Foretrukne forbindelser er maleinsyre, fumarsyre og spesielt maleinsyreanhydrid.

De monomerer som skal podes, anvendes normalt i konsentrasjoner på 0,01 til 0,5 vekt%, beregnet på polymerblandingen. Vanligvis blandes derved monomerene som skal podes, med den smeltede polymerblandingen, og podingen utføres i temperaturområder fra ca. 200°C til ca. 300°C i vanlige ekstrudere ved et trykk på 1 til ca. 500 bar.

35 Polypropylen er som er podet med etylenisk umettede karboksylsyrer eller karboksylsyreanhydrid, er eksempelvis

beskrevet i EP-A-385.645, US 4.957.820, US 4.980.210, EP-A-312.306 og EP-A-312.302.

5 Basispolypropylenene som det podes på, er vanlige polypropylen-homopolymerisater, polypropylen-randomiserte kopolymerisater, polypropylen-blokk-kopolymerisater eller polypropylen-randomiserte blokk-kopolymerisater. Således forstås ved polypropylen-randomiserte kopolymerisater statistiske kopolymerisater av propylen med 1 til ca. 10 vekt%
10 komonomerer. Egnede komonomerer er C₂- til C₁₂-, spesielt C₂- til C₆- α -monoolefiner.

Med de såkalte polypropylen-blokk-kopolymerisater menes blandinger av polypropylenhomopolymerisat og propylen-
15 komonomer-kautsjuk. I alminnelighet har de et kautsjukinnhold på 15 til 40%. De kan fremstilles ved at først homopolymeriseres propylen og i et andre trinn tilpolymeriseres en blanding av propylen og komonomerene til polypropylen-homopolymerisatet. Propylenetylen-blokk-kopolymerisater er eksempelvis beskrevet i EP-A-131.268. Med polypropylen-randomiserte blokk-kopolymerisater menes kopolymerisater hvis matriksmateriale består av propylen-randomisert kopolymerisat. Fra vanlige polypropylen-blokk-kopolymerisater som oppviser propylenhomopolymerisat som
20 matriksmateriale, adskiller de propylen-randomiserte blokk-kopolymerisater seg ved høyere fleksibilitet, seighet og bedre sveiseevne.

De som klebeformidlere egnede podepolymerisater kan eventuelt anvendes sammen med ikke-podede polypropylenene. For å
30 oppnå god klebing mellom polypropylen-dekkskiktene og metallet er det imidlertid nødvendig at innholdet av umettede karboksylsyrer eller deres derivater ligger ved minst 0,5%.

35 Spesielt foretrukket anvendes i laminatene ifølge oppfinnelsen klebeformidlere som inneholder et polypropylen-randomisert blokk-kopolymerisat podet med 0,1 til 0,5

vekt%, foretrukket 0,2 til 0,4 vekt% maleinsyreanhydrid, beregnet på monomer-totalvekten.

Foretrukket er videre klebeforbindere som inneholder et
5 polypropylen-randomisert blokk-kopolymerisat av 1 til 10
vekt%, foretrukket 1 til 7 vekt%, etylen og/eller C_4 - til
 C_{10} - α -monoolefiner, beregnet på monomertotalvekten, og
podet med 0,1 til 0,5 vekt%, fortrinnsvis 0,2 til 0,4 vekt%
maleinsyreanhydrid, beregnet på monomertotalvekten. Som
10 eksempler på egnede C_4 til C_{10} - α -monoolefiner kan nevnes
buten-1, 4-metylpenten-1, heksen-1, n-okten-1 og n-decen-1.

Fremstillingen av plastfolieklebeforbindere-metall-lamina-
tene er en alminnelig kjent fremgangsmåte. Man går derved
15 slik frem at først koekstruderes den termoplastiske plast
for bærerfolien sammen med klebeforbinderen. Metallblikket
belegges deretter med den fremstilte koeksfolie således at
klebeforbinderskiktet i laminatet berører metalloverflate-
ne. Ved å anvende trykk og varme fremstilles polypropylen-
20 folieklebeforbindere-metall-laminatet enten ved hjelp av en
tempererbare presse eller i valsepalten på et valseverk
eller en kalender ved hjelp av tempererbare valser. Trykket
og temperaturen skal da velges slik at på den ene side
inngår klebeforbinderen en fast og stabil forbindelse med
25 metallfolien, hhv. med metallblikket, og på den annen side
skal det termoplastiske plastskikt ikke smelte.

Belegningen av metallblikket og den termoplastiske laminat-
folie oppviser vanligvis en total tørrfilmtykkelse på
30 mindre enn 500 μm , fortrinnsvis 10 til 200 μm , og spesielt
foretrukket på mindre enn 100 μm . Tykkelsen på klebefor-
bindersjiktet ligger da mellom 0,5 og 100 μm . Tilsvarende
har tykkelsen på polypropylenfolieskiktet verdier på mellom
10 og 499,5 μm . Som allerede nevnt, kan det anvendes termo-
35 plastiske laminatfolier som bare består av ett klebefor-
binder- og ett dekkskikt, men også laminatfolier på flere
skikt kan anvendes. I dette tilfelle kan de forskjellige

termoplastiske skikt bestå av enten det samme eller forskjellig materiale i den samme eller i forskjellig skikthykkelse.

5 Tilslutt skal det henvises til at det også er mulig å belegge metallblikket på den side som vender bort fra fyllgodset, med en fortrinnsvis plan, termoplastisk laminatfolie eller med et flytende eller pulverformig belegningsmiddel.

10

Polypropylendekkskikt-klebeformidler-metall-laminatene ifølge oppfinnelsen anvendes for fremstilling av forpakkingsbeholdere, og spesielt for fremstilling av hhv. bunn- og lokk på hermetikkbokser, ventilplater på aerosolbokser, samt lukkeanordninger. Fremstillingen av deler av lukkeanordninger skjer ifølge vanlige metoder (jfr. eksempelvis VR-INTERPAK 1969, s. 600-606: W. Panknin, A. Breuer, M. Sodeik, "Abstreckziehen als Verfahren zum Herstellen von Dosen aus Weißblech", SHEET METAL INDUSTRIES, august 1976:

15

W. Panknin, C.H. Schneider, M. Sodeik, "Plastic Deformation of Tinplate in Can Manufacturing"; Verpackungs-Rundschau, Heft 4/1971, s. 450-458: M. Sodeik, I. Siewert, "Die nahtlose Dose aus Weißblech"; Verpackungs-Rundschau, Heft 11/1975, s. 1402-1407: M. Sodeik, K. Haaß, I. Siewert, "Herstellen von Dosen aus Weißblech durch Tiefziehen", Arbeitsmappe für den Verpackungspraktiker, Metalle, Teil II, Gruppe 2, Weißblech. løpenr. 220.042 til 220.048 i neue Verpackung 12/87, s. B 244 til B 246 og neue Verpackung 1/88, s. B 247 til B 250).

25

Vedrørende nærmere enkeltheter henvises derfor til litteraturen.

30

Polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminatene ifølge oppfinnelsen oppviser praktisk talt ingen hvitbrudd, dessuten er klebingen mellom metallet og klebeformidleren på den ene side og polypropylenplastfolien og klebeformidleren

35

på den annen side overordentlig god. Polypropylendekkskiktene beskytter metallet meget godt mot angrep fra fyllgodset, hvorved en innvirkning på fyllgodset av korrosjonsprodukter fra metallet likeledes forhindres. En forringelse av fyllgodset av utløste bestanddeler av polypropylendekkskiktfolien ved sterilisering og lagring av den forpakkede vare kan ikke iakttas.

I det følgende illustreres oppfinnelsen ved hjelp av utførelseseksempler.

Sammenligningseksempel 1

Et kommersielt polypropylenhomopolymerisat (Novolen® 1125 N fra BASF AG) blir koekstrudert med klebeformidleren

Novatec® 196 P (Mitsubishi Chemical Ind.), begge materialer i granulatform. Hovedekstruderen er en 90 mm Ø 25 D ekstruder fra Barmag, koekstruderen er en 45 mm Ø 25 D ekstruder fra Schwabethan. Hylsen på hovedekstruderen er glattet, mens hylsen på koekstruderen har spor. Massetemperaturen i polypropylenhomopolymerisatet Novolen er 246°C, og temperaturen i klebeformidleren er 285°C. Massetrykket av plasten Novolen er 75 bar, mens trykket for klebeformidleren er 95 bar.

Sonetemperaturene for hovedekstruderen er 195°C til 220°C, og koekstruderens er 120°C til 250°C. Chill-roll-kjølevalsen har en temperatur på 15°C. Skikttykkelsen for polypropylenbærerfolien er 40 µm, og klebeformidlerfoliens er 10 µm. Det drives en luftrakel med 60 mbar. Det på metall kasjerte folielaminat oppviser hvitbrudd etter stansingen.

Eksempel 1

Et polypropylenrandomisert kopolymerisat av merket Novolen® 3225 MCX fra BASF AG koekstruderes sammen med klebeformidleren Novatec® 196 P (Mitsubishi Chemical Ind.). Ekstruderen for Novolen (hovedekstruderen) er en 90 mm Ø 25 D fra Barmag, og ekstruderen for klebeformidleren (koekstruderen)

er en 45 mm Ø 25 D fra Schwabethan. Massetemperaturen i Novolen-plasten er på 260°C, massetemperaturen for klebeformidleren er 285°C. Massetrykket av Novolen-plasten er 55 til 58 bar, og klebeformidlerens trykk er 95 bar.

5

Hovedekstruderens sonetemperatur er 205 til 235°C, og koekstruderens er 120 til 250°C. Temperaturen for chill-rollkjølevalsen er 30°C. Skikttykkelsene for polypropylendekkskiktet og og klebeformidleren beløper seg til 40 µm og 10 µm. Det drives en luftrakel med 95 mbar. Det på metall kasjerte folielaminat oppviser etter ingen hvitbrudd etter stansingen. Klebingen av plastfolien på metallblikket er på mer enn 75 N/15 mm.

10

15

Eksempel 2

Eksempel 1 gjentas med den forskjell at i stedet for Novolen® 3225 MCX (BASF AG) anvendes polypropylenet Novolen® 3520 LX (BASF AG). Det på metallet kasjerte folielaminat oppviser etter stansingen ingen hvitbrudd. Klebingen mellom metall og plastfolie ligger på mer enn 75 N/15 mm.

20

Eksempel 3

Eksempel 1 gjentas med den forskjell at i stedet for Novolen® 3225 MCX (BASF AG) anvendes en 1:1-blanding av Novolen® 3520 LX og et polypropylenhomopolymerisat (Novolen® 1125 N fra BASF AG). Skikttykkelsen på bærerfolien er også 40 µm. Det på metallet kasjerte folielaminat oppviser etter stansingen praktisk talt ingen hvitbrudd. Klebingen mellom plastfolien og metallblikket ligger på mer enn 75 N/15 mm.

25

P a t e n t k r a v

1. Polypropylenfolie-klebeforbidler-metall-laminat, hvori
5 det som klebemiddel anvendes polypropylen modifisert med
karboksylgrupper og/eller anhydridgrupper,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det for fremstilling
av polypropylenfolien anvendes polypropylenrandomiserte
kopolymerisater av 90 til 99 vekt%, foretrukket 93 til 99
10 vekt%, propylen og 1 til 10 vekt%, fortrinnsvis 1 til 7
vekt%, kopolymerer med en molvektfordeling $M_w : M_n$ i om-
rådet fra 2 til 10, fortrinnsvis 3 til 6, og en smelte-
indeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 1 til 20 g/10 min,
fortrinnsvis i området 4 til 15 g/10 min, hvorved det for
15 fremstilling av polypropylenfolien anvendte polypropylen-
randomiserte kopolymerisat eventuelt er erstattet med poly-
propylenhomopolymerisat inntil 50 vekt%.

2. Polypropylenfolie-klebeforbidler-metall-laminat ifølge
20 krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for frem-
stilling av polypropylenfolien anvendes polypropylen-
randomiserte kopolymerisater av 1 til 4 vekt% etylen og 99
til 96 vekt% propylen, beregnet på monomertotalvekten, med
en molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 3 til 6, og en
25 smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 5 til 9 g/10
min.

3. Polypropylenfolie-klebeforbidler-metall-laminat ifølge
krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at for frem-
30 stilling av polypropylenfolien anvendes polypropylen-
randomiserte kopolymerisater av 90 til 97 vekt% propylen, 2
til 5 vekt% etylen og 1 til 6 vekt% buten-1, alltid bereg-
net på monomertotalvekten, med en molvektfordeling $M_w : M_n$
i området fra 3 til 6, og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg
35 i området fra 4 til 8 g/10 min.

4. Polypropylenfolie-klebeforbidler-metall-laminat ifølge

krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendte polypropylenhomopolymerisat oppviser en molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 3 til 6 og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 4 til 15 g/10 min.

5

5. Polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminat ifølge krav 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at polypropylenfolien inneholder inntil 0,5 vekt%, beregnet på polypropylenfoliens totale vekt, erukasyreamid og/eller oljesyreamid samt inntil 0,2 vekt%, beregnet på polypropylenfoliens totalvekt, antiblokkeringsmiddel, fortrinnsvis SiO_2 , samt eventuelt antioksydanter og eventuelt ytterligere bearbeidelsesstabilisatorer.

10

15

6. Polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminat ifølge krav 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at som klebeformidler anvendes et med 0,1 til 0,5 vekt%, fortrinnsvis 0,2 til 0,4 vekt%, beregnet på monomertotalvekten, maleinsyreanhydrid-podet polypropylen-randomisert blokk-kopolymerisat.

20

7. Polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminat ifølge krav 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at som klebeformidler anvendes en med 0,1 til 0,5 vekt%, fortrinnsvis 0,2 til 0,4 vekt%, maleinsyreanhydridpodet polypropylen-randomisert kopolymerisat av 1 til 10 vekt%, fortrinnsvis 1 til 7 vekt%, etylen og/eller C_4 - til C_{10} - α -monoolefiner, beregnet på monomertotalvekten.

25

30

8. Anvendelse av polypropylenfolie-klebeformidler-metall-laminatene, hvori det som klebemiddel er anvendt polypropylen modifisert med karboksylgrupper og/eller anhydridgrupper, idet det for fremstilling av polypropylenfolien er anvendt polypropylen-randomiserte kopolymerisater av 90 til 99 vekt%, foretrukket 93 til 99 vekt%, propylen og 1 til 10 vekt%, fortrinnsvis 1 til 7 vekt%, kopolymerer med en molvektfordeling $M_w : M_n$ i området fra 2 til 10, fortrinns-

35

vis 3 til 6, og en smelteindeks MFI 230°C/2,16 kg i området fra 1 til 20 g/10 min, fortrinnsvis i området 4 til 15 g/10 min, hvorved det for fremstilling av polypropylenfolien anvendte polypropylen-randomiserte kopolymerisat eventuelt
5 er erstattet med polypropylenhomopolymerisat inntil 50 vekt%, for fremstilling av forpakningsbeholdere.