



Patentdirektoratet  
TAASTRUP

- 
- (21) Patentansøgning nr.: 1254/89 (51) Int.Cl.6 B 32 B 27/16  
(22) Indleveringsdag: 15 mar 1989 B 32 B 27/32  
(41) Alm. tilgængelig: 16 sep 1989  
(45) Patentets meddelelse bkg. den: 16 jan 1995  
(86) International ansøgning nr.: -  
(30) Prioritet: 15 mar 1988 JP 63/59509
- (73) Patenthaver: \*Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha; 2-6, Dojimahama 1-chome; Kita-ku; Osaka, JP  
(72) Opfinder: Tohru \*Tanaka; JP, Tatsuya \*Ohe; JP

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

---

(54) Flerlagsfolie af tværbundet ethylenisk formstof til anvendelse ved krympepakning og fremgangsmåde til fremstilling og anvendelse af en sådan folie til krympepakning

(56) Fremdragne publikationer

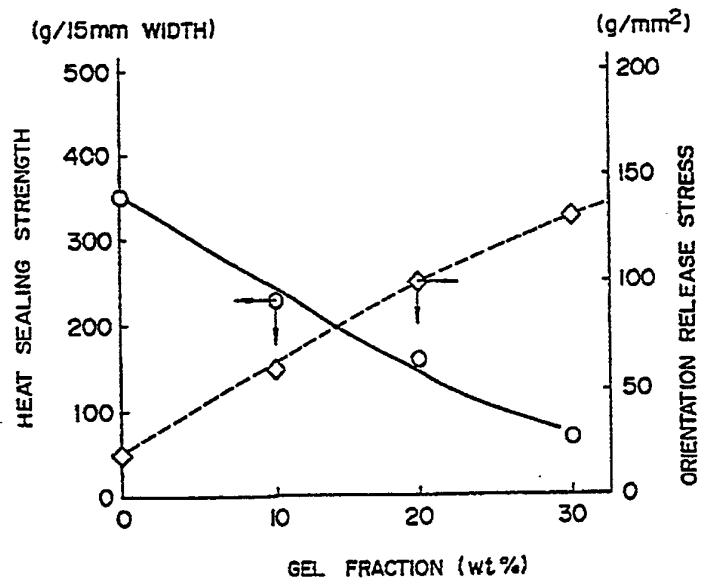
(57) Sammendrag:

1254-89

De af mange lag bestående, tværbundne ethyleniske harpiksfolier omfatter et laminat af mindst to ethyleniske harpikslag, der er tværbundet ved bestråling med ioniserende stråling og er konstrueret sådan, at et ydre lag indeholder mindst ét specifikt tværbindingskontrollerende middel, såsom hydrogeneret terpen, i en større koncentration end i det indre lag. Folierne kan med fordel anvendes til krympepakning til næringsmidler.

FIG. 1

1254-89



Opfindelsen angår et af flere lag ethylenisk harpiksfolie bestående laminat og en fremgangsmåde til fremstilling af laminatet. Endvidere angår opfindelsen en fremgangsmåde til emballering af en vare ved hjælp af laminatet.

5

Folien kan med fordel anvendes til krympepakning.

En konventionel fremgangsmåde til fremstilling af tværbundne ethyleniske harpiksfolier af mangelagstypen er f.eks. kendt fra US patent nr. 3 022 543. Med elektronstråler bestrålede, tværbundne folier fremkommet under anvendelse af denne metode har udmærket styrke, transparens og varmekrympning, men de udviser også ulemper, nemlig det forhold, at varmeforseglingssegenskaberne på grund af en uopløselig gel, der er fremkommet ved tværbindingen, er ringe, og at pakkeoperationen ikke kan gennemføres på effektiv måde.

For at forbedre varmeforseglingssegenskaberne har man foreslået nogle metoder til fremstilling af en folie med mange lag og til kontrol af dens tværbindingsgrad. Der foreligger f.eks. (1) en metode, ved hvilken man anvender en antioxidant, såsom di-t-butylcresol (BHT) eller lignende som et tværbindingskontrollerende middel i store mængder (over 0,5 vægt-%), som vist i japansk patentansøgning KOKAI nr. 50-12167, (2) en metode, ved hvilken man anvender en polyfunktionel monomer, såsom diallylmaleat eller lignende, som en tværbindingsaccelerator, som vist i japansk patentansøgning KOKAI nr. 55-95568, (3) en metode, ved hvilken man anvender en kondenseret, polycyklisk aromatisk forbindelse, såsom benzylnaphthalen eller lignende, som et tværbindingskontrollerende middel, som vist i japansk patentansøgning KOKAI nr. 58-18228, og lignende. Det er kort sagt tilsigtet, at alle disse metoder skal frembringe et indre lag til forbedring af strækingsstabilitet og til at meddele mekaniske egenskaber som en tværbindende folie og et overfladelag i en kun i

liden grad tværbunden tilstand eller i en ikke-tværbunden tilstand, under bestråling med elektronstråler i en dosis med det samme niveau. I henhold til de pågældende eksempler ser det ud til, at den tilstræbte effekt omfattende kontrol af tværbindingsgraden tilsyneladende ville foreligge.

På den anden side beskriver japansk patentansøgning KOKAI nr. 61-133368, at polybuten, polyisobutylene, hydrogeneret polybuten, harpikser eller polyterpener tilsættes som sædvanlige additiver til en af et enkelt lag bestående, med elektronstråler tværbunden folie. Denne metode mangler dog enhver teknisk ide om at kontrollere tværbindingsgraden under anvendelse af disse additiver.

De tværbindingskontrollerende midler, der anvendes i (1) og (3), angivet ovenfor, er lavmolekylære stoffer, således at disse metoder involverer defekter, nemlig (a) at stoffet afdamper ved dyseudgangen ved ekstrudering af en smeltet blanding med harpiks ved en høj temperatur, hvorved man reducerer koncentrationen deraf, sådan at deres tværbindingskontrollerende virkning ikke kan manifestere sig tilstrækkeligt; (b) de afdampede additiver adhærer til dyseudgangen, hvorved foliens tykkelsesafvigelse forringes; (c) anvendt i store mængder forringes ekstruderingsstabiliteten. Tværbindingsacceleratoren i (2) anført ovenfor har de defekter, at acceleratoren har tendens til at blive termisk tværbundet og frembringe fiskeøjne under blandingen med harpiks, smeltningen af blandingen og ekstruderingen af den smeltede blanding ved en høj temperatur.

Desuden støder man i forbindelse med folier, der indeholder de tværbindingskontrollerende midler i (1), (2) og (3), på det problem, at deres anvendelse er begrænset, når det er tilstræbt, at folierne skal anvendes til pakning af næringsmidler. På den anden side kan pakkefolier

anvendes på forskellige områder, og de bringes ofte i kontakt med næringsmidler, når først folierne er bragt på markedet. Naturligvis i forbindelse med næringsmiddelpakning, men også generelt i forbindelse med pakkefolier bør man derfor have opmærksomheden stærkt rettet på den hygiejniske sikkerhed af folierne.

I lyset af det foregående bliver stadigt de problemer tilbage, som omfatter, at der hidtil ikke har været udviklet nogen anvendelig fremgangsmåde til kontrol af tværbindingsgraden uden at reducere produktiviteten i den faktiske situation, og at næringsmiddelpakkefolier, der gør brug af en sådan fremgangsmåde, hidtil ikke har været tilgængelige kommercielt. Yderligere optræder der problemer på det område, der omfatter krympepakning under anvendelse af tværbundne folier, nemlig de problemer, at pakkefolierne er komplicerede og omstændelige, fordi folier, der er udmærkede, hvad angår varmemeforseglingssegenskaber, ikke foreligger, som før anført.

Det er således opfindelsens formål at tilvejebringe en fremgangsmåde til kontrol af tværbindingsgraden af hvert lag i en folie af mangelagstypen, frit og let, uden at reducere produktiviteten, at tilvejebringe en tværbundet ethylenisk harpiksfilm af mangelagstypen, hvori forskellige egenskaber, såsom varmemeforseglingssegenskaber, iturivningsstyrke, glans osv. er forbedret, i afhængighed af formålet med at påføre folien, og som kan anvendes sikkert til mange forskellige pakninger, herunder næringsmiddelpakning, af hygiejniske grunde, og at tilvejebringe en fremgangsmåde til pakning, hvorved trinene i krympepakningen kan rationaliseres og stabiliseres under anvendelse af den før angivne folie, der har udmærkede forseglingssegenskaber.

Som resultat af forskellige forskningsarbejder for at løse de før beskrevne problemer har opfinderne gjort den

her foreliggende opfindelse.

De karakteristiske træk ved opfindelsen ligger således i de følgende tre aspekter:

5

i) en mangelaget, tværbunden ethylenisk harpiksfolie, der omfatter et laminat af mindst to ethyleniske harpikslag, der er tværbundne ved bestråling med ioniserende stråler, kendetegnet ved, at mindst ét lag indeholder mindst ét tværbindende (gelfraktiondannende) kontrolmiddel valgt blandt den neden for angivne gruppe (A) i en mængde, der afviger fra den tilsvarende mængde i et lag, der støder op til det angivne lag.

15

ii) en fremgangsmåde til fremstilling af en mangelaget, tværbunden ethylenisk harpiksfolie, der omfatter, at man inkorporerer mindst ét materiale valgt blandt medlemmerne af den neden for angivne gruppe (A), i mindst ét lag af laminatet, og at man bestråler laminatet med ioniserende stråling, i en sådan tilstand.

20

iii) en fremgangsmåde til påføring af en krympbar folie til tæt pakning, hvilken fremgangsmåde omfatter, at man gennemfører en præliminær pakning i en midlertidig fikserende tilstand, hvor blot enderne af en folie overlapper, således at hele overfladen af en emballeret vare løst dækkes med en mangelaget tværbunden ethylenisk harpiksfolie, der mindst indeholder et materialet valgt fra den neden for angivne gruppe (A) i en side af et lag med to overflader i en højere koncentration end i et kernelag, og som har en fasthængningsstyrke af mindst  $0,6 \text{ kg/cm}^2$ , at man derpå opvarmer den midlertidigt pakkede vare med varm luft, varmt vand eller vanddamp, for at varme- forsegle den midlertidigt fikserede del af folieen-

30

35

derne, idet man samtidigt bringer folien som helhed til at krympe.

5 Ved gruppe (A) forstås den i krav 1 definerede gruppe (A).

10 Sagt med andre ord ligger det særlige træk ved opfindelsen i den tekniske ide, der omfatter kontrol af et gradientforhold, hvad angår tværbindingegraderne (gelfraktionerne) i de pågældende lag, der udgør den mangelagede folie, idet man i det mindste anvender et materiale, der er valgt blandt den oven for beskrevne gruppe (A).

15 Fig. 1 er en graf, der viser forholdet mellem varmeseglingsstyrke eller orienteringsfrigørelsesspænding og gelfraktion af en folie.

20 Fig. 2 er en graf, der viser en ændring af gelfraktionen i afhængighed af de absorberede doser af forskellige harpikser.

I det følgende skal opfindelsen beskrives under henvisning til tegninger, tabeller og lignende.

25 Først skal grundene til, at det er nødvendigt at kontrollere tværbindingen, forklares nedenfor. Fig. 1 (svarende til forsøg 1) viser indflydelsen af tværbinding på fysiske egenskaber af en folie, hvor en gelfraktion af folien som mål for tværbindingegraden deraf er afbildet langs  
30 abscissen og en varmeseglingsstyrke og en orienteringsfrigørelsesspænding, der er en erstatningsegenskab for egenskaberne af pakkemaskineriet for den tværbundne folie, er afbildet langs ordinaten. Det fremgår af fig. 1, at varmeseglingsstyrken er desto mere fremragende,  
35 jo lavere gelfraktionen er, hvorimod orienteringsfrigørelsesspændingen er desto mere fremragende, jo større gelfraktionen er. Det er således umuligt for en enkelt-

lagsfolie at tilfredsstille begge egenskaber samtidigt. For at forbedre varmemeforseglingssegenskaberne, mens man bibeholder de mekaniske egenskaber, der foreligger som inherente fænomener i den tværbundne folie, er det således nødvendigt at kontrollere tværbindingen, f.eks. ved at konstruere en folie med mange lag og at limitere gelfraktionen til overfladelaget.

Fig. 2 (svarende til forsøg 2) viser tværbindingseffektiviteter af harpikser, der har forskellige smeltepunkter, hvor en absorberet dosis af elektronstråler er afbildet langs abscissen, og en gelfraktion er afbildet langs ordinaten. Når man udsætter ethylen-harpiks for den samme absorptionsdosis, er der en tendens til, at tværbindingseffektiviteten bliver desto højere, jo lavere harpiksens smeltepunkt (krystallinitet) er. I tilfælde af, at det er tilstræbt, at varmemeforseglingssegenskaberne af en folie skal forbedres ved at konstruere folien som en mangelagsfolie, er det på den anden side sædvanligt at anvende et varmemeforseglingslag, der består af harpiks med et lavt smeltepunkt, og et varmeresistent lag, der består af harpiks med et højt smeltepunkt. Når imidlertid folien er konstrueret i mange lag under anvendelse af f.eks. en ethylen-vinylacetat-copolymer i et varmemeforseglingslag og et polyethylen med høj massefylde i et varmeresistent lag, efterfulgt af en eksponering af folien for elektronstråler i en approximativ dosis af 8 Mrad, bliver gelfraktionen i varmemeforseglingslaget markant højere end i det varmeresistente lag, hvilket klart fremgår af fig. 2, og hvilket resulterer i, at der ikke foreligger nogen god varmemeforsegling. Varmeforseglingssegenskaberne kan som sådanne ikke forbedres i af mange lag bestående, tværbundne ethyleniske harpiksfolier blot ved at laminere harpikser, der har forskellige smeltepunkter, i mange lag, således at det bliver nødvendigt at kontrollere tværbindingens graden.

I lyset af den oven for beskrevne nødvendighed skal den tværbindingkontrollerende effekt af det tværbindingkontrollerende middel ifølge opfindelsen beskrives i det følgende. Tabel 1 viser gelfraktioner i enkeltlagsfolier, hvortil der er tilsat nogle af de tværbindingkontrollerende midler ifølge opfindelsen, og i folier, hvortil disse ikke er tilsat. Tabel 2 viser gelfraktioner af en folie, hvori mængderne af det tilsatte tværbindingmiddel og den absorberede dosis af elektronstråler er varieret. Tabel 3 viser gelfractionen i hvert lag af en mangelagsfolie, hvorved det tværbindingkontrollerende middel er inkorporeret i et valgfrit lag blandt disse. Disse tabeller reflekterer resultaterne fra eksempel 7. Som det klart fremgår af tabel 1 og 2 udviser de tværbindingkontrollerende midler ifølge opfindelsen den tilsvarende tilstrækkelige tværbindingseffekt; ved yderligere at variere arten og den tilsatte mængde af det kontrollerende middel og den absorberede dosis af elektronstråler kan man udøve den vanskelige kontrol af tværbindingens graden. Når det tværbindingkontrollerende middel ifølge opfindelsen anvendes i mangelagsfolien, er det - som vist i tabel 3 - ikke blot muligt at kontrollere tværbindingens graden i overfladelaget og det indre lag af mangelagsfolien, men det er også muligt at inkorporere det kontrollerende middel i overfladelaget af en folie, hvorved overfladelaget er tværbundet i et større omfang end i det indre lag, hvortil der ikke er tilsat noget tværbindingmiddel, hvorved man omvendt tværbinder det indre lag i et større omfang end overfladelaget.

30

35

Tabel 1

	<u>Materiale</u>	<u>Prøve</u>	<u>Egenskab</u>	<u>Gelfraktion (%)</u> <u>(tilsat i 2%)</u>
5	Hydrogeneret jord- olie carbonhydrid- harpiks	ARKON (Arakawa Chemical Co. Ltd.)	M.W. = 630	16
10	Hydrogeneret jord- olie carbonhydrid- harpiks	ESCOREZ (Exon Chemical Inc.)		11
15	Hydrogeneret terpen- harpiks	CLEARON P-125 (Yasuhara Yushi Co., Ltd.)	M.W. = 700	0
	Terpenharpiks	YS RESIN Px-700 (Yasuhara Yushi Co., Ltd.)		0
20	Harpiksester	SUPER ESTER A-125 (Arakawa Chemical Co., Ltd.)		0
25	Coumaroninden- harpiks	COUMARON RESIN RG 1/2 (Nippon Steel Inc.)		0
	Alifatisk jordolie- carbonhydridharpiks	ESCOREZ 1304 (Exon Chemical Inc.)	M.W. = 850	0
30	Aromatisk jordolie- carbonhydridharpiks	PETCOL LX-T (Toyo Soda Mfg. Co., Ltd.)	M.W. = 900	0
35	Intet			40

M.W.: molekylvægt

Tabel 2

Tilsat mængde (%)	0 (Ingen)	1,0	2,0	5,0
5	<Gelfraktion (%)>			
4,0	28	14	3	0
5,0	40	24	16	0
5,6	47	40	29	0

10

15

20

25

30

35

Tabel 3

Polymer i hvert lag (1./2./3. lag)	Tværbinding- kontrollerende middel		Absorberet dosis (mrad)	Gelfraktion (%)		
	(lag tilsat	mængde tilsat)		første lag	andet lag	trede lag
LDPE-a/LDPE-a/LDPE-a	intet		5,0	40	40	40
ARKON P-90 (1./3. 3 vægtdele)			5,0	0	40	0
ARKON P-90 (2. 2 vægtdele)			5,0	40	16	40
EVA-a/HDPE-a/EVA-a	intet		6,5	75	20	75
Hydrogeneret terpenharpiks (1./3. 4,5 vægtdele)			6,5	2	20	2
HDPE-a/LDPE-a/HDPE-a	intet		7,5	30	55	30
ESCOREZ 5300 (2. 3. vægtdele)			7,5	30	3	30

## Noter:

LDPE-a: polyethylen med lav massefylde, massefylde = 0,92  
g/cm<sup>3</sup>, MI  $\approx$  0,4, smeltepunkt = 106 °C

5

EVA-a: ethylen-vinylacetat-copolymer, vinylacetat = 10  
vægt-%, MI  $\approx$  1,0

10

HDPE-a: polyethylen med høj massefylde, massefylde = 0,95  
g/cm<sup>3</sup>, MI  $\approx$  1,0, smeltepunkt  $\approx$  132 °C

15

Det er derpå i det følgende beskrevet, at fremgangsmåden  
ifølge opfindelsen, der gør brug af det tværbindingskon-  
trollerende middel ifølge opfindelsen, tilvejebringer en  
udmærket produktivitet.

20

Tabel. 4 (svarende til eksempel 8) viser resultaterne af  
ekstruderingsprøver på de tværbindingskontrollerende mid-  
ler ifølge opfindelsen og tværbindingskontrollerende mid-  
ler (1), (2) og (3), der hører til kendt teknik. Den poly-  
funktionelle monomer, der anvendes i den kendte teknik  
(2), har en ringe produktivitet, fordi der i store mæng-  
der dannes fiskeøjne, hvis dannelse anses for at skyldes  
termisk tværbinding i en ekstruder, og fordi der i det  
25 derpå følgende stræketrin dannes et stort antal punkte-  
ringer, der antages at måtte tilskrives dannelsen af  
fiskeøjne. Hertil kommer, at den resulterende folie er  
underlegen, hvad angår udseendet, og at den har ringe me-  
kanisk styrke. Antioxidanten og den kondenserede polycy-  
30 kliske aromatiske forbindelse af den kendte teknik (1) og  
(3) udviser store fluktuationer, hvad angår belastning,  
når de ekstruderes, og de er inferiøre, hvad angår ekstru-  
deringsstabilitet. Ydermere er fordampningen af disse ad-  
ditiver fra en dyseudgang også bemærkelsesværdig, og de  
35 fordampede additiver har tendens til at adhæres til dy-  
seudgangen i form af pletter, og der er tendens til, at  
folien udviser tykkelsesvariationer. Metoderne (1) og (2)

har desuden en ringe produktivitet. Hertil kommer, at en folie, der er fremkommet under anvendelse af en sådan antioxidant, er farvet gul og har ringe kommerciel værdi. Den folie, der er fremkommet under anvendelse af hydrogenerede jordolie-carbonhydrid-harpikser, der er et af de tværbindingsskontrollerende midler ifølge opfindelsen, udviser på den anden side en god varmestabilitet, og der dannes ingen fiskeøjne deri osv. Det tværbindingsskontrollerende middel frembyder ikke nogen problemer, hvad angår fordampning og lignende, på grund af molekylvægten deraf, og det kan lette en stabil ekstrudering. Desuden har det kontrollerende middel den virkning, at det forbedrer harpiksens fluiditet, at det kan reducere belastningen under ekstruderingen og at det kan forbedre produktiviteten. Den resulterende folie er også fri for de problemer, der omfatter misfarvning, ubehagelig lugt osv.

20

25

30

35

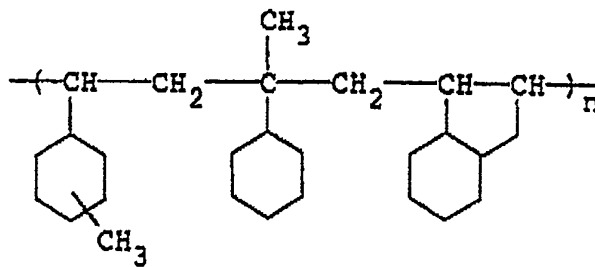
Tabel 4

Art af tvær- bindingskon- trollerende middel	Tilsat mængde (%)	Fiskeøjne (antal/m <sup>2</sup> )	Residul mængde (%)	Ekstrude- ringsbelast- ning (Ampere)	Fluktuation af belast- ning (%)	Total evaluate- ring
Eksempel:						
Hydrogeneret jordolie- carbonhydrid- harpiks	5,0	2	95	180	3,0	8
Sammenligningseksempel:						
Antioxidant (4-methyl- 2,6-di-t- butylphenol)	4,0	3	45	208	9,6	3
Polyfunktionel monomer (diallyl-maleat)	0,5	34	70	215	5,3	2
Kondenseret poly- cyklisk aromatisk forbindelse (benzylmethyl- naphthalen)	3,0	17	50	209	7,7	2
Intet	0	5	-	210	4,0	-

Som eksempler på det materiale, der udøver den tværbindingsskontrollerende virkning ifølge opfindelsen, kan man anføre hydrogeneret jordolie-carbonhydrid-harpiks, hydrogeneret terpenharpiks, terpenharpiks, harpiks, harpiksderivater, coumaron-inden-harpiks, alifatiske jordolie-carbonhydrider og aromatiske jordolie-carbonhydrid-harpikser.

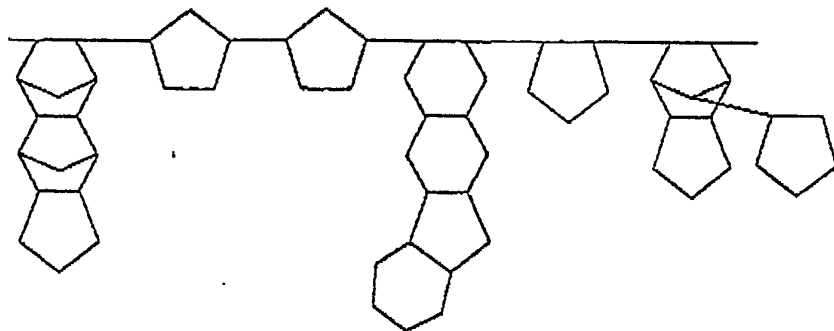
Den hydrogenerede jordolie-carbonhydrid-harpiks fremstilles ved at hydrogenere en kationisk polymer af en C<sub>9</sub> fraktion af krakket naphthal-olie (vinytoluen, methylstyren, inden osv.) eller et termisk polymerisationsprodukt af dicyclopentadien. Harpiksen er eksemplificeret ved strukturformlen:

15



20

eller



25

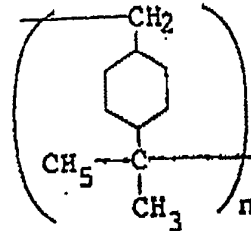
30

og har som karakteristiske værdier et blødgøringspunkt af 70 til 140 °C og en massefylde af 0,98 til 1,15 g/cm<sup>3</sup>. Den hydrogenerede jordolie-carbonhydrid-harpiks er kommercielt tilgængelig under varemærkerne ARKON (fabrikeret af Araka Chemical Co., Ltd.), ESCOREZ (fabrikeret af Exxon Chemical Inc.) osv.

35

Den hydrogenerede terpenharpiks er repræsenteret ved strukturformlen:

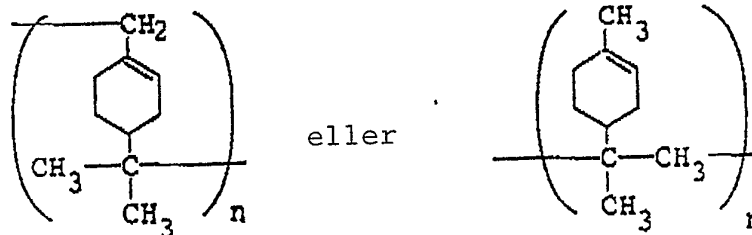
5



og har som karakteristiske værdier et blødgøringspunkt af 85 til 115 °C og en massefylde af 0,99 til 1,01 g/cm<sup>3</sup>. Den hydrogenerede terpen er kommercielt tilgængelig under varemærket CLEARON (fabrikeret af Yasuhara Yushi K.K.).

Terpenharpiksen er en kationisk polymer af  $\alpha$ -pinen eller  $\beta$ -pinen og eksemplificeres ved følgende strukturformel:

20

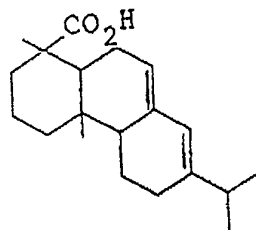


der har et blødgøringspunkt af 30 til 120 °C. Terpenharpiksen er kommercielt tilgængelig f.eks. under varemærket YS Resin (fabrikeret af Yasuhara Yushi K.K.).

25

Harpiksen er en naturligt forekommende substans, der er oprenset på basis af fyrreharpiks osv., og den har som en karakteristisk værdi sit blødgøringspunkt af 70 til 80 °C.

30



35

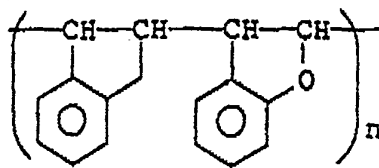
Harpiks-derivatet omfatter ved disproportionering fremkomne harpiks-glycerolestere, hydrogenerede harpiks-gly-

cerolestere osv. og har som karakteristisk værdi et blødgøringspunkt af 70 til 115 °C. Harpiks-derivatet er kommercielt tilgængeligt under varemærkerne SUPERESTER, ESTER GUM (fabrikeret af Arakawa Chemical Co., Ltd.).

5

Coumaron-inden-harpiksen er en polymer af inden-coumaron, der findes i tjærenaphtha, og som er eksemplificeret ved følgende strukturformel:

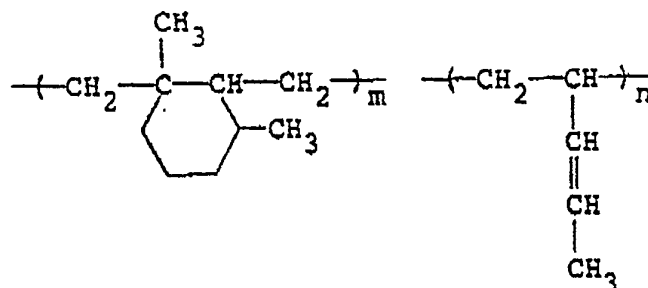
10



der har den karakteristiske værdi for blødgøringspunktet af 80 til 130 °C. Denne harpiks er kommercielt tilgængelig, f.eks. under varemærket COUMARON RESIN (fabrikeret af Nippon Steel Corporation).

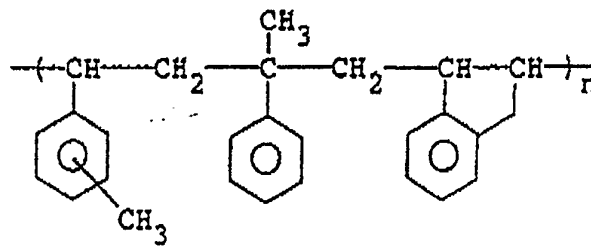
Den alifatiske jordolie-carbonhydrid-harpiks er en kationisk polymer af en C<sub>5</sub> fraktion af krakket naphtha-olie (isopren, 1,3-pentadien, penten og kan eksemplificeres ved følgende strukturformel:

25



der som karakteristiske værdier har et blødgøringspunkt af 65 til 115 °C og en massefylde af 0,96 til 0,98 g/cm<sup>3</sup>, og som f.eks. er kommercielt tilgængelig under varemærket Hirez (fabrikeret af Mitsui Petrochemical Co., Ltd.).

35 Den aromatiske jordolie-carbonhydrid-harpiks er en kationisk polymer af en C<sub>9</sub> fraktion af krakket naphtha-olie og kan eksemplificeres ved følgende strukturformel:



5

der som karakteristiske værdier har et blødgøringspunkt af 80 til 150 °C og en massefylde af 1,05 til 1,08 g/cm<sup>3</sup>. Harpiksen er f.eks. kommercielt tilgængelig under varemærket Pectcol (fabrikeret af TOSO Co. Ltd.).

10

Blandt disse tværbindingkontrollerende midler anvender man fortrinsvis den hydrogenerede jordolie-carbonhydridharpiks, den hydrogenerede terpenharpiks og terpenharpiks, i betragtning af deres varmeresistens, lugt osv.

15

Den mængde af tværbindingkontrollerende middel, der skal tilsættes, kan variere i afhængighed af den polymere, konstruktionen af mangelags-aggregatet og den eksponerede dosis, men den ligger sædvanligvis mellem 0,5 og 10 vægt-% i et lag, i forbindelse med hvilket man ønsker at reducere tværbindingsgraden. Med en mængde af tværbindingkontrollerende middel, der er under 0,5 vægt-%, er den tværbindingkontrollerende virkning utilstrækkelig. Når mængden deraf overskrider 10 vægt-%, forringes transparensen på grund af, at det kontrollerende middel løber ud på overfladen, og samtidigt reduceres den filmdannende egenskab. Hvis omstændighederne kræver det, er det også muligt at inkorporere det tværbindingkontrollerende middel i andre lag i en mængde af mellem 0 og 5 vægt-%; i dette tilfælde foretrækkes det, at mængden fikseres til halvdelen eller derunder af mængden i det lag, hvori man ønsker at reducere tværbindingsgraden.

35

Den ethyleniske harpiks, der på effektiv måde kan udnytte kontrollen med tværbindingen og frembringe udmærkede egenskaber, er polyethylen, nemlig polyethylen med høj massefylde, polyethylen med lav massefylde, lineært poly-

ethylen med lav massefylde og polyethylen med meget lav massefylde, og en ethylen-vinylacetat-copolymer. En af eller en blanding af mindst to af disse ethylen-harpikser er effektive.

5

En metode til dannelsen af folien i mange lag er ikke særligt begrænset, men man kan gøre brug af konventionel, kendt teknik. Der foreligger f.eks. en co-ekstruderingsmetode, en laminatmetode, en overtræksmetode osv., hvorved man foretrækker co-ekstruderingsmetoden. Konstruktionen af lagene til kontrol af tværbindingen og laget til bibeholdelse af tværbindingsgraden kan være mindst to lag. Når det ønskes at opnå gode varmeforseglingssegenskaber under alle emballeringsforhold, foretrækkes det imidlertid, at folien skal være konstrueret af mindst 3 lag. I tilfælde af en trelagsfolie er et lagtykkelsesforhold i de pågældende lag f.eks. af en sådan art, at forholdet overfladelag/kernelag/overfladelag er 1/1/1 til 1/20/1.

20 Idet man tager pakningsanvendelserne i betragtning, er en vægtykkelse, der er velegnet for folien ifølge opfindelsen, generelt 6 til 80  $\mu\text{m}$ , fortrinsvis 8 til 60  $\mu\text{m}$ .

25 Tværbindingemetoden ifølge opfindelsen gennemføres ved bestråling af ioniserende stråler, dvs.  $\alpha$ -stråler,  $\beta$ -stråler,  $\gamma$ -stråler, neutronstråler, accelererede elektronstråler osv. kan anvendes i en absorberet dosis af 1 til 20 Mrad, således at den svarer til arten af polymer, filmtykkelse og lagkonstruktion.

30

Det foretrækkes, at tværbindingsgraden af folien skal være 5 til 50%, udtrykt som gelfraktion i forhold til hele folien. I dette tilfælde er det mere foretrukket, at gelfraktionen skal være 0 til 40% i det tværbindingskontrollerende lag og 20 til 60% i andre tværbindende lag.

35

Det kræves ikke nødvendigvis i forbindelse med opfindelsen at strække og orientere den folie, der er tværbundet ved bestråling. Når det imidlertid er tilstræbt at opnå folien med varmekrympeevne, kan folien orienteres på konventionel måde. I dette tilfælde kan folien strækkes monoaksialt eller biaksialt med 2 til 10 gange på en akse, ved en strækketemperatur af f.eks. smeltepunktet eller derover, i afhængighed af den krævede varmekrympeevne.

Andre additiver, der konventionelt anvendes til plastbehandling, nemlig antitågemidler, varmestabiliseringsmidler, antiblokeringsmidler, slipmidler osv., kan anvendes i et sådant interval, at de ikke interfererer med virkningen af det tværbindingskontrollerende middel, f.eks. i en mængde ikke over 5-%, ved fremstillingen af den tværbundne folie ifølge opfindelsen.

Som det er tydeliggjort i forbindelse med princippet og beskrivelsen af fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil det let forstås, at den tværbundne mangelagsfolie, der har en kontrolleret tværbindingsgrad i hvert lag, let kan fremstilles ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Folien ifølge opfindelsen og fremgangsmåden til fremstilling deraf skal senere beskrives detaljeret i de følgende eksempler. I det følgende er fremgangsmåden til anvendelse af folien ifølge opfindelsen beskrevet.

I forbindelse med den konventionelle krympepakning anvender man sædvanligvis en fremgangsmåde, der omfatter, at man overlapper begge ender af en flad folie med hinanden, at man varmeforsegler den overlappede del til dannelse af en tubulær folie, at man indfører den vare, der skal emballeres, i den tubulære folie, at man folder enderne af den tubulære folie nedad i retning af den vare, der skal emballeres, og at man derpå varmeforsegler folien; som alternativ kan man også udsætte de overlappede ender af den tubulære folie for smelteskæreforsegling til opnåelse

af en præliminær pakning, hvorpå man opvarmer den præliminære pakning i en varmtluftsovn til frembringelse af krympning og fuldførelse af pakningen.

5     Idet vi nu vender os til fremgangsmåden til anvendelse af  
folien ifølge opfindelsen, kan det anføres, at den tvær-  
bundne mangelagsfolie ifølge opfindelsen, der indeholder  
10     det tværbindingskontrollerende middel i sit overfladelag  
i en høj koncentration, har udmærkede varmeforseglings-  
egenskaber og fasthævningsstyrke. Idet man anvender dis-  
se egenskaber, undgår man den varmeforsegling, der skal  
15     udføres i forbindelse med den præliminære pakning ved den  
før angivne pakkemetode, men den præliminære pakning gen-  
nemføres blot ved den midlertidige fiksering ved foliens  
fasthævningsstyrke, og varmeforsegling og krympning gen-  
20     nemføres samtidigt ved opvarmning. Når en konventionel  
tværbundet enkeltlagsfolie pakkes under anvendelse af  
fremgangsmåden ifølge opfindelsen, bliver den midlerti-  
digt fikserede del skrællet af under driften på grund af  
dens utilstrækkelige fasthævningsstyrke. Selv i tilfælde  
25     af, at den præliminære pakning blev gennemført tilfreds-  
stillende, bliver den midlertidigt fikserede del skrællet  
af på grund af orienteringsfrigørelsesspænding under var-  
mekrympning, fordi varmeforseglingsegenskaberne er ringe.  
30     Pakningen kan således ikke gennemføres tilfredsstillende.  
Dette vil sige, at varmeforsegling i det væsentlige kræ-  
ves i den faktiske situation under den præliminære pak-  
ning. Selve nødvendigheden af varmeforsegling gør de nu  
foreliggende pakke trin komplicerede og reducerer effekti-  
viteten, og disse detaljer vil blive beskrevet senere  
under eksemplerne.

De målemetoder og lignende, der er anvendt i forbindelse  
med opfindelsen, er sammenstillet i det følgende.

(1) Gelfraktion

5 En prøve ekstraheres med kogende p-xylen. Mængden af uopløseligt materiale udtrykkes ved følgende formel. Gelfractionen anvendes som et mål for tværbindingsgraden.

$$10 \text{ gelfraktion} = \frac{\text{vægt af prøve efter ekstraktion}}{\text{vægt af prøve før ekstraktion}} \times 100 (\%)$$

(2) Varmeforseglingsstyrke

15 Varmeforseglingsstyrken er en numerisk værdi af en afskrælningsstyrke af et forsøgsstykke, målt med en brudstyrkemåler. Forsøgsstykket fremkommer ved at forsegle med en Centinel varmforssegler under betingelserne 130 °C og 0,5 sekunder og ved at skære i en bredde af 15 mm.

20

(3) Orienteringsfrigørelssspænding

Orienteringsfrigørelssspændingen blev målt på lignende måde i henhold til ASTM-D-2838 metoden.

25

(4) Absorberet dosis

30 Dosis udtrykkes ved hjælp af enheden rad. 1 rad svarer til, at en energi af 100 erg absorberes for hvert gram materiale.

(5) Turbiditet

35 Turbiditeten blev målt i henhold til ASTM-D-1003 metoden.

(6) Dynamisk iturivningsstyrke

Denne styrke blev målt på lignende måde, i henhold til JIS-P-8116 metoden.

5

(7) Fri krympning

Den frie krympning blev målt ved hjælp af ASTM-D-2732 metoden.

10

(8) Temperaturinterval for bundforsegling

En bakke (10 cm x 20 cm) fremstillet af kommercielt tilgængeligt polypropylen omhylles med en folie til fremstilling af en firelaget del og en tolaget del af folien ved bunden af bakken. Bakken blev presset under en kraft af 2 g/cm<sup>2</sup> i 2 sekunder for at varme- forsegle folien. Temperaturintervallet for bundforseglingen defineres som værende intervallet fra den temperatur, ved hvilken der ikke forekommer nogen afskrælning ved forsigtig strækning af foliekanterne, til den temperatur, ved hvilken folien krymper, hvorved forseglingen afskrælles eller folien iturives.

15

20

25

(9) Glans

Glansen blev målt ved hjælp af ASTM-D-245770 metoden.

30

(10) Fasthængningsstyrke

Overfladerne af to prøvefolier, der hver var foret med en klæbestrimmel med en bredde af 10 cm, blev presset under et fingertryk over et areal af 3 cm<sup>2</sup>. En forskydningskraft til afskrælning af de adhærerede overflader blev målt ved at trække folierne med

35

en brudprøver. Fasthængningsstyrken udtrykkes ved en værdi, der konverteres til 1 cm<sup>2</sup> af arealet.

(12) Smelteskæreforseglingstemperatur

5

En stang med et tværsnit af 0,5 R til smelteskæreforsegling blev monteret på en varmforsegler, og 2 folier blev forseglet og skåret samtidigt i løbet af et tidsrum af 0,5 sekunder. I dette tilfælde var den lavere grænsetemperatur, ved hvilken det var muligt at udføre smelteskæreforseglingen, defineret som en temperatur for samtidig forsegling og skæring.

10

I det følgende bliver folierne ifølge opfindelsen og fremgangsmåden til anvendelse deraf beskrevet detaljeret, under henvisning til eksemplerne.

15

Harpikser, der anvendes i forsøgene og eksemplerne, er opstillet i det følgende.

20

EVA-a: ethylen-vinylacetat-copolymer, vinylacetat = 10 vægt-%, MI = 1,0

25

EVA-b: ethylen-vinylacetat-copolymer, vinylacetat = 15 vægt-%, MI = 1,0

30

LDPE-a: polyethylen med lav massefylde, massefylde = 0,92 g/cm<sup>3</sup>, MI = 0,4, smeltepunkt = 106 °C

LDPE-b: polyethylen med lav massefylde, massefylde = 0,919 g/cm<sup>3</sup>, MI = 2,0, smeltepunkt = 105 °C

HDPE-a: polyethylen med høj massefylde, massefylde = 0,95 g/cm<sup>3</sup>, MI = 1,0, smeltepunkt = 132 °C

35

- LLDPE-a: lineært polyethylen med lav massefylde, comonomer: 4-methylpenten-1, massefylde = 0,93 g/cm<sup>3</sup>, MI = 2,1, smeltepunkt = 122 °C
- 5 LLDPE-b: lineært polyethylen med lav massefylde, comonomer: octen-1, massefylde = 0,93 g/cm<sup>3</sup>, MI = 2,0, smeltepunkt = 121 °C
- 10 VLDPE-a: polyethylen med meget lav massefylde, comonomer: 4-methylpenten-1, massefylde = 0,910 g/cm<sup>3</sup>, MI = 2,0

#### EKSEMPEL 1

- 15 Dette eksempel viser, at folierne ifølge opfindelsen, der har en kontrolleret tværbindingsgrad ved overfladelaget, har udmærkede varmeforseglingssegenskaber og dynamisk iturivningsstyrke.
- 20 95 vægt-% og EVA-b og 5 vægt-% hydrogeneret jordolie-hydrid-harpiks (fabrikeret af Arakawa Chemical Co., Ltd., varemærke: ARKON P-90) blev æltet med en ælter ved 160 °C i 10 minutter. Den resulterende blanding blev ekstruderet som overfladelaget, og LLDPE-a blev ekstruderet som ker-
- 25 nelaget, til et rør med en tykkelse af 400 µm, gennem en cirkulær dyse med to overtræk og tre lag og under anvendelse af 2 ekstrudere. I dette tilfælde tilførte man 0,3 vægt-% glycerolmonooleat for hvert lag i hver ekstruder som et antitågemiddel, og massen blev æltet sammen. Lag-
- 30 tykkelsesforholdet overfladelag/kernelag/overfladelag var 1/8/1. Denne rørformede folie blev foldet til en flad form og udsat for 7,5 Mrad af elektronstråler under betingelserne 500 KV og 21 mA med en elektronstråle-generator (fabrikeret af Nisshin High Voltage Co., Ltd.) med
- 35 henblik på frembringelse af tværbinding. Gelfraktionen som helhed var 24%. Røret blev opvarmet til 150 °C af folietemperaturen og udsat for opblæsning 6,5 gange i

maskinretningen og 6 gange i den tværgående retning. Den således fremkomne tværbundne folie havde en tykkelse af 10  $\mu\text{m}$  og blev kaldt prøve nr. 1.

5 Som prøve nr. 2 tjente en enkeltlagsfolie, der fremkom ved at anvende LLDPE-a som råmateriale, ved at tilsætte 0,3 vægt-% glycerol-monooleat dertil, ved at ælte materialet og ved at udsætte det for ekstrudering, bestråling og strækning under de samme betingelser som ved prøve nr.  
10 1. Gelfraktionen var 30%.

Forskellige fysiske egenskaber af folierne som prøve 1 og prøve 2 er vist i tabel 5. Geltraktionen af prøve nr. 1 i hvert lag blev beregnet som 0% i overfladelaget, fordi  
15 gelfraktionen af prøven var 30%, når overfladelaget var blevet fjernet fra prøven.

20

25

30

35

Tabel 5

<u>Prøve nr.</u>	<u>Eksempel nr. 1</u>	<u>Sammenlignings- eksempel nr. 2</u>
Gelfraktion (%)	0	
Overfladelag		
Kernelag	30	30
Maksimal fri krympningsfaktor (MD + TD)/2 (%)	80	80
Maksimal orienteringsfrigørel- sesspænding (MD + TD)/2 (g/mm <sup>2</sup> )	140	150
Bundforseglingsinterval (°C)	60 (120-170)	20 (140-150)
Iturvningsstyrke (g)	6,0	3,0
Turbiditet (%)	1,2	1,8
Fasthængningsstyrke (kg/cm <sup>2</sup> )	0,9	0,4
MD = maskinretning		
TD = tværgående retning		

EKSEMPEL 2

5 Dette eksempel viser, at folien ifølge opfindelsen fremkommet som i eksempel 1 på yderst fordelagtig måde kan anvendes til overlappende krympepakning, og at folien kan anvendes på rationel og effektiv måde på grund af dens udmærkede varmforsglingsegenskaber.

10 Først beskrives pakke trin under henvisning til elementer, der er mærket med symboler, idet man som et eksempel tager et pakkemaskineri beregnet til overlappende krympning (fabrikeret af Ibaragi Seiki K.K.: SP-300). Pakkeprocessen skrider frem i rækkefølgen (a) tilførsel af en vare, som skal emballeres, (b) tilførsel af en folie og omdan-  
15 nelse deraf til et rør, (c) skæring og foldning af folien, (d) varmforsgling af bunden med en varm plade og (e) krympning gennem en tunnel med varm luft. I disse trin gennemfører man varmforsgling ved den del (den centrale forseglingsdel), hvor der foregår en formning af  
20 folien til rørform i trin (b) og ved den bundforseglande del i trin (d). Folieopvarmningen gennemføres i 3 dele i trin (b), (d) og (e), der er beskrevet i det foregående. Disse pakke trin er komplicerede og forbruger megen elektrisk energi.

25 Man udførte pakkeprøver under anvendelse af det før beskrevne pakkemaskineri (SP-300). Eksempel 1 blev anvendt som folier, og man indpakkede 3 varer med indhold, der vejede henholdsvis 100 og 300 g, hver indesluttet i en  
30 bakke samt en vare, der havde en struktur som en konkav bakkebund, således at den ikke blev påført et tilstrækkeligt tryk på forseglingsoverfladen. Central forsegling og bundforsegling blev gennemført under de to betingelser, der omfattede opvarmning ved 140 °C og opvarmning med op-  
35 varmningsorganet slået fra.



I det tilfælde, hvor der ikke anvendtes noget varmeorgan og når prøve nr. 2 blev anvendt til at pakke varen med den lille vægt og bakken med den konkave bund, blev det centrale område af forseglingsdelen på den anden side skrællet af under driften, og den tilstræbte pakning svigtede. I tilfælde af det tunge indhold blev folien af prøve nr. 2 yderligere ikke varmeforseglet i tunnelen med den varme luft, men skrælledes af eller krøllede, og den resulterende pakning havde ikke nogen kommerciel værdi. Som vist i tabel 5 var prøve nr. 1 i modsætning dertil udmærket, hvad angår fasthævningsstyrke, således at der ikke forekom nogen afskrælning af folien under driften, og varmeforseglingen udførtes fuldstændigt i tunnelen med den varme luft, og samtidigt var krympningen god, og den resulterende pakning udviste et yderst fint udseende. Desuden forelå der en 25% besparelse af den forbrugte elektriske energi, fordi der ikke blev anvendt noget opvarmningsorgan til varmeforseglingen.

### 20 EKSEMPEL 3

Man fremstillede folier på en måde, der lignede den i eksempel 1 angivne, med undtagelse af, at harpikserne til overfladelaget og det indre lag, arten og tilsætningsmængden af det tværbindingkontrollerende middel, tykkelsesforholdene mellem lagene, den absorberede dosis af elektronstråler og temperaturen og omfanget af strækningen blev varieret, som vist i tabel 7. Gelfraktionen af folierne lå inden for intervallet mellem gennemsnitligt 20 og 40% af de samlede lag. Forseglingsstyrkerne af de resulterende folier er også vist i tabel 7.

Prøverne nr. 3 til 5 fremkom ved at laminere forskellige arter af polymere. Prøverne nr. 6 og 7 fremkom ved at laminere den samme art af polymere. I begge tilfælde kontrolleres tværbindingens graden ved overfladelaget for at tilvejebringe en god varmeforseglingsstyrke. På den anden

side var prøve nr. 8 og 9 identiske med henholdsvis prøve nr. 3 og 6, med undtagelse af, at der ikke var tilsat noget tværbindingsskontrollerende middel dertil. Prøve nr. 8 og 9 havde ringe varmemeforseglingsstyrke. Hertil kommer, at turbiditeten af prøve nr. 8 var 1,5, hvorimod prøve nr. 3 viste en turbiditet af 1,2; prøve nr. 9 udviste en turbiditet af 1,8, mens prøve nr. 6 udviste en turbiditet af 1,5. På basis af disse resultater var transparensen forbedret i prøverne nr. 3 og 6. Selvom årsagen ikke er klar, antages det, at effekten ville kunne tilskrives det tværbindingsskontrollerende middel ifølge opfindelsen, der er inkorporeret i prøverne nr. 3 og 6.

15

20

25

30

35

Tabel 7

Prøve nr.	Eksempel			Sammenlignings- eksempel		
	4	5	6	7	8	9
<u>Overfladelag:</u>						
Harpiks (bland- ingsforhold)	EVA-b	LDPE-b	EVA-a	LLDPE-a /LDPE-a (75/25)	EVA-b	EVA-a
Tværbindingskon- trollerende middel (tilsat mængde)	hydroge- neret jord- olie (6,0%)	alifatisk jordolie- harpiks (2,0%)	hydrogene- ret terpen (2,0%)	harpiks (1,0%)	-	
<u>Indre lag</u>						
Harpiks (bland- ingsforhold)	LLDPE-a /LDPE-a (90/10)	LDPE-b	EVA-a	LLDPE-a /LDPE-a (75/25)	LLDPE-a /LDPE-a (90/10)	EVA-a
Lagtykkelsesfor- hold (overflade/ kerne/overflade)	1,5/7 /1,5	1/8/1	1/8/1	2/6/2	1,5/7 /1,5	1/8/1

Tabel 7 (fortsat)

Prøve nr.	Eksempel	Sammenlignings-eksempel					
3	4	5	6	7	8	9	
Absorberet dosis (Mrad)	7,0	8,0	7,5	3,0	7,0	7,0	3,0
<u>Strækkebetingelser:</u>							
Strækketemperatur (°C)	150	160	150	130	150	150	130
Strækkeforstørrelse (MD x TD)	6,5 x 6	6,5 x 6	7 x 5,5	6 x 5	6,5 x 6	6,5 x 6	6 x 5
Varmeforseglingsstyrke (g/15 mm bredde)	300	350	180	350	150	30	70

EKSEMPEL 4

Dette eksempel viser, at folierne ifølge opfindelsen, hvori tværbindingsgraden er kontrolleret i kernelaget, har udmærkede overfladeegenskaber og at de med fordel kan anvendes til pudekrympepakning.

Man fremstillede folier på en måde af lignende art som i eksempel 3, under de betingelser, der er vist i tabel 8. Gelfraktionen i hvert lag blev bestemt ved at beregne gelfraktionen i overfladelaget, baseret på de gelfraktioner, der er målt i forbindelse med alle lagene, og den gelfraktion, der er målt med hver prøve, hvorfra man har fjernet overfladelaget. Fysiske egenskaber af folierne er også vist i tabel 8.

Med prøverne nr. 10 og 13 udførte man den samme strækning under anvendelse af den samme polymer. Prøve nr. 10, hvori gelfraktionen af overfladelaget blev relativt forøget ved at sænke tværbindingsgraden af kernelaget, viste en større udmærket glans og dynamisk iturivningsstyrke end prøve nr. 13. Prøve nr. 10 havde udmærket resistens mod kemikalier på grund af den høje gelfraktion i overfladelaget.

Prøve nr. 11 og 12 kunne med fordel anvendes til pudekrympepakning. Pudekrympepakningen er en pakkemetode, der er karakteriseret ved, at varmemeforseglingsdelen i den overlappende krympepakning, der er forklaret i eksempel 2, udsættes for smelteskæreforsegling. Smelteskæreforseglingen er af den type, at forseglingen gennemføres under opvarmning, og at folien samtidigt smeltes og skæres. En konventionel, tværbundet enkeltlagsfolie omfatter den mangel, at smelteskæreforseglingsegenskaben er ringe på grund af den ikke smeltelige gelfraktion, således at temperaturen for smelteskæreforseglingen må være meget høj. I forbindelse med prøverne nr. 11 og 12 ifølge opfindel-

sen blev gelfraktioneringen i kernelaget, der udgør foliens største del, kontrolleret sådan, at den var meget lav, således at smelteskæreforsegling blev mulig. På den anden side blev den ikke-tværbundne krympefolie forseget ved

5 en lav temperatur for smelteskæreforseglingen, men dette involverer den ulempe, at den stav, der anvendes til smelteskæreforseglingen, har tendens til at adhærere til folien, hvilket resulterer i inferior transparens og ringere krympeegenskaber af folien i forhold til disse egenskaber ved de tværbundne folier. Folierne (prøve nr. 11

10 og 12) ifølge opfindelsen blev kun tværbundet ved overfladelaget i et passende omfang, og de udviste en udmærket transparens og havde en høj krympning.

15

20

25

30

35

Tabel 8

Prøve nr.	<u>Eksempel</u>		<u>Sm1. eks.</u> <u>Nr. 13</u>
	<u>Nr. 10</u>	<u>Nr. 11</u>	
Overfladelags- polymer	LDPE-a	LLDPE-a	LDPE-a
Kernelags- polymer	LDPE-a	LLDPE-a	LDPE-a
Tværbinding- kontrollerende middel (mængde)	hydrogeneret terpenharpiks (4,0%)	hydrogeneret jordoliecarbon- hydrid-harpiks (20%)	terpenharpiks (1,5%)
Lagtykkelses- forhold (over- fladelag/kerne- lag/overflade lag	1/2/1	1/4/1	1/2/1
Absorberet dosis (Mrad)	9,0	6,5	6,5 4,3

Tabel 8 (fortsat)

Prøve nr.	<u>Nr. 10</u>	<u>Eksempel</u> <u>Nr. 11</u>	<u>Nr. 12</u>	<u>Sml. eks.</u> <u>Nr. 13</u>
<u>Strækkebetingelser:</u>				
Stræketemperatur ( °C)	140	145	140	140
Strækkeforstørrelse (MD x TD)	6,5 x 6	6,5 x 6	6,5 x 6	6,5 x 6
<u>Gelfraktion (%)</u> :				
Overfladelag	60	40	30	30
Kernelag	0	0	5	30
Glans (%)	145	135	140	130
Maksimal fri krympning (MD + TD)/2 (%)	80	80	80	80

Tabel 8 (fortsat)

<u>Prøve nr.</u>	<u>Nr. 10</u>	<u>Eksempel Nr. 11</u>	<u>Nr. 12</u>	<u>Sml. eks. Nr. 13</u>
Dynamisk itu- rivningsstyrke (MD + TD)/2 (g/mm <sup>2</sup> )	5,0	6,5	6,0	2,0
Temperatur for smelteskære- forsegling ( °C)	160	145	140	170

EKSEMPEL 5

93 vægt-% LLDPE-b og 7,0 vægt-% terpenharpiks blev æltet med en ælter med henblik på anvendelse som det indre lag. En 3:1 blanding af LLDPE-b og EVA-b blev anvendt som det ydre lag. De resulterende blandinger blev co-ekstruderet til et rør med en tykkelse af 600  $\mu\text{m}$  gennem en cirkulær mangelagsdyse af typen to-overtræk-to-lag, under anvendelse af to ekstrudere. Et lagtykkelsesforhold mellem det indre lag og det ydre lag var 1/2. Dette rør blev foldet til en flad form og udsat for 7,5 Mrad af elektronstråler under anvendelse af en elektronstrålegenerator (fabrikeret af Nisshin High Voltage Co., Ltd.). Røret blev derpå opvarmet til 145 °C og udsat for oppustning i et omfang svarende til 4 gange maskinretningen og 3,8 gange den tværgående retning, til dannelse af en folie, der har en tykkelse af 40  $\mu\text{m}$ . Gelfraktionen af denne folie i de pågældende lag var 30% i det ydre lag og 0% i det indre lag.

Folien af prøve nr. 14, der blev fladgjort ved at opskære røret til en åben tilstand, blev foldet sådan, at laget af LLDPE-b var lokaliseret indeni. Den foldede folie blev forsegleet ved begge kanter med en varmeforsegler og derpå skåret til dannelse af en pose. Varmeforseglingsegenskaberne var udmærkede, og driftsegenskaberne ved dannelsen af posen var ligeledes udmærkede. Efter at en vare, der skulle pakkes, var indført i posen, gennemførte man vakuumpakning ved at suge luften ud ad posen og forsegle åbningen. Posen udviste ikke nogen dårlige egenskaber hidrørende fra små huller osv. ved den forseglede del, og det ydre lag deraf udviste en høj tværbindingegrad og udviste som følge deraf en udmærket glans.

EKSEMPEL 6

97 vægt-% EVA-b og 3,0 vægt-% hydrogeneret terpenharpiks blev æltet med en ælter med henblik på anvendelse som et overfladelag. En blanding af LLDPE-a og LDPE-a blev anvendt som et mellemliggende lag. 95 vægt-% LLDPE-a og 5,0 vægt-% hydrogeneret jordolie-carbonhydrid-harpiks (fremstillet af Exxon Chemical Inc., varemærke ESCOREZ 5300) blev æltet med en ælter med henblik på anvendelse som et kernelag. De resulterende blandinger blev co-ekstruderet til et rør, der havde en lagkonstruktion omfattende overfladelag/mellemliggende lag/kernelag/mellemliggende lag/overfladelag og en total tykkelse af 400  $\mu\text{m}$ , gennem en cirkulær dyse af typen tre-overtræk-fem-lag og under anvendelse af tre ekstrudere. I dette tilfælde tilførte man 0,3 vægt-% glycerol-monooleat for hvert lag i hver ekstruder som et antitågemiddel, og hele massen blev sammenæltet. Lagtykkelsesforholdet overfladelag/mellemliggende lag/kernelag/mellemliggende lag/overfladelag var 1/3/2/3/1. Dette rør blev foldet til en flad form og udsat for 7,0 Mrad af elektronstråler under anvendelse af en elektronstrålegenerator (fabrikeret af Nisshin High Voltage Co., Ltd.). Røret blev derpå opvarmet til 135 °C og udsat for oppustning i et omfang svarende til 6,5 gange i maskinretningen og 6 gange den tværgående retning, til dannelse af en folie, der havde en tykkelse af 10  $\mu\text{m}$ . Denne folie blev kaldt prøve nr. 15. Det antoges, at gelfraktionen af denne folie i de pågældende lag var 0% i overfladelaget, 30% i det mellemliggende lag og 0% i kernelaget.

Prøve nr. 15 er en folie, der er velegnet til overlappingspakning på samme måde som ved folierne ifølge opfindelsen fremkommet i eksempel 1 til 3. Folien udviser ikke blot udmærkede egenskaber, hvad angår varmemeforsegling, transparens og fasthængningsstyrke, men den udviser også en høj styrke ved pakning af varer med fremspring.

EKSEMPEL 7

5 Dette eksempel viser, at det tværbindingskontrollerende middel ifølge opfindelsen har en stor tværbindingskontrollerende virkning, og at tværbindingsgraden i hvert lag af mangelagsfolien frit kan varieres, når man anvender det tværbindingskontrollerende middel.

10 Efter at havde æltet 100 vægtdele LDPE-a og 2,0 vægtdele af forskellige additiver vist i tabel 1, blev blandingen ekstruderet med en enkeltskruet ekstruder ved en dysetemperatur af 200 °C, med henblik på formning af en rørformet folie, der havde en tykkelse af 400 µm. Den rørformede folie blev gjort flad og udsat for 5,0 Mrad elektronstråler under anvendelse af en elektronstrålegenerator, til tilvejebringelse af tværbinding. Gelfraktionen blev målt med disse tre prøver og også med prøver, hvortil der ikke var tilsat nogen additiver. Resultaterne er vist i tabel 1.

20 Ved yderligere at anvende hydrogenet jordolie-carbonhydrid-harpiks (ARKON P-90) i mængder mellem 0 og 5 vægtdele fremstillede man folier som beskrevet i det foregående, og man udførte bestrålinger med absorberede doser af henholdsvis 4,0, 5,0 og 5,6 Mrad. Forholdet mellem den yderligere mængde og gelfraktionen er vist i tabel 2.

30 Yderligere opnåede man en trelagsfolie ved hjælp af en cirkulær dyse af mangelagstypen under anvendelse af to ekstrudere, til overfladelaget og kernelaget. I dette tilfælde blev tværbindingsbehandlingen udført under anvendelse af harpiks i hvert lag, der blev tilsat tværbindingskontrollerende middel, og mængden deraf under de betingelser, der omfatter absorberede doser af elektronstråler, er vist i tabel 3. Resultaterne på gelfraktionerne i de pågældende lag, beregnet ud fra gelfraktionerne i alle lagene og gelfraktionen i det andet lag alene,

fra hvilket det første og tredje lag var fjernet, er også vist i tabel 3.

#### EKSEMPEL 8

5

Dette eksempel viser, at det tværbindingsskontrollerende middel ifølge opfindelsen har langt bedre ekstruderings-egenskaber end et konventionelt tværbindingsskontrollerende middel, og at det har høj produktivitet.

10

Efter at 100 vægtdele LLDPE-a og 0,5 til 5 vægtdele af forskellige additiver vist i tabel 4 blev æltet med en ælter ved 210 °C i 10 minutter, blev blandingen ekstruderet gennem en cirkulær dyse med en 90 ø enkeltskruet ekstruder under betingelser omfattende en harpikstemperatur af 240 °C og en ekstruderet mængde af 150 kg/time, til formning af en rørformet folie, der har en tykkelse af 100 μm. Ekstruderprøven blev udført i 3 timer for at undersøge fire fænomener, nemlig antallet af fiskeøjne, residualmængden af det tværbindingsskontrollerende middel, den løbende belastning af ekstrudermotoren og fluktuationerne deraf under belastning. Resultaterne er også vist i tabel 4.

15

20

25

De følgende fænomener er anvendt som et mål for evalueringen.

#### (i) Fiskeøjne

30

Denne evaluering angår dannelsen af fiskeøjne, hvilket frembringer kollabering af bobler ved strækning af folien, hvilket reducerer den mekaniske styrke af folien og beskadiger udseendet.

35

Målingen blev udført visuelt ved at tælle antallet af fiskeøjne, hvis diameter var 0,5 mm eller derover.

- o : 5 eller derunder pr. 1 m<sup>2</sup>
- Δ : 6 til 20 pr. 1 m<sup>2</sup>
- x : 21 eller mere pr. 1 m<sup>2</sup>

5 (ii) Residualmængde af tværbindingsskontrollerende middel

Denne evaluering viser, hvor effektivt det tilsatte tværbindingsskontrollerende middel fungerer under trinene omfattende folieproduktion. Målingen gennemføres ved at ekstrahere additivet med chloroform og acetone fra det ekstruderede rør og ved at rense ekstrakten; den rensede vægt defineres som residualmængden, og forholdet mellem residualmængden og tilsætningsmængden defineres som residualmængdeforholdet.

- o : resterende mængde ikke under 90%
- Δ : resterende mængde ikke under 60 til under 90%
- x : resterende mængde under 60%

20

(iii) Ekstruderingsbelastning

Denne evaluering viser, hvordan fluiditeten af harpiksen forbedres ved tilsætning af det tværbindingsskontrollerende middel. Ekstruderingsbelastningen udtrykkes som et reduktionsforhold ved at sammenligne en løbende værdi for en ekstrudermotor med en værdi svarende til, at der intet additiv er tilsat.

30

- o : Reduktionen blev målt til 10% eller mere end den sædvanlige værdi uden tilsætning.
- Δ : Reduktionen var identisk med eller mindre end 2% lavere end den sædvanlige værdi uden tilsætning.
- x : Den løbende værdi var højere end den sædvanlige værdi uden tilsætning.

35

(iv) Fluktuation af belastning

Denne prøve evaluerer stabiliteten af ekstruderin-  
gen. Fluktuationsbredden (forskellen mellem den  
5 maksimale værdi og den minimale værdi) af den løb-  
ende værdi af en motor, som ovenfor beskrevet, di-  
videres med den gennemsnitlige værdi deraf, og re-  
sultatet udtrykkes som R%.

10 o : under 4%  
Δ : 4 til 6%  
x : mere end 6%

(v) Total evaluering

15 Resultaterne af de oven for angivne evalueringer  
angiver indflydelsen af hvert tværbindingsskontrol-  
lerende middel på produktiviteten, hvorved ekstru-  
deringsegenskaben gives første prioritet. I forbin-  
20 delse med de ovenfor angivne punkter (i) til (iv)  
tælles o, Δ og x som henholdsvis 2 points, 1 point  
og 0 point. Den totale evaluering udgøres af summen  
af disse points og af antallet af x.

25 o : 6 points eller mere og ingen x  
Δ : 4-5 points og ingen x  
x : 3 points eller derunder

Forsøg 1

30 EVA-a formedes til en rørformet folie med en tykkelse af  
600 μm med en enkeltskruet ekstruder ved en dysetempera-  
tur af 200 °C. Denne rørformede folie blev fladgjort og  
udsat for elektronstråler med henholdsvis 0, 1,8, 2,2 og  
35 2,7 Mrad, under betingelser omfattende 500 KV, under an-  
vendelse af en elektronstrålegenerator (fabrikeret af  
Nisshin High Voltage Co., Ltd.) til frembringelse af

tværbinding. Gelfraktionerne var henholdsvis 0, 10, 20 og 30 vægt-%. Dernæst blev røret strakt i et omfang svarende til 7 gange i maskinretningen og 5,7 gange i tværretningen ved en folietemperatur af 90 °C, når folien ikke var tværbundet, og ved 130 °C, når den var tværbundet. Der fremkom herved en folie med en dimension af 15 µm.

Forholdet mellem gelfractionen af hver folie og varmemeforseglingsstyrken eller orienteringsfrigørelsesspændingen er vist på fig. 1.

Som det fremgår af fig. 1 er varmemeforseglingsstyrken udmærket, når gelfractionen bliver lav og omvendt, når orienteringsfrigørelsesspændingen bliver høj.

#### Forsøg 2

HDPE-a, LDPE-a OG EVA-a blev formet til rørformede folier med en tykkelse af 400 µm med en enkeltskruet ekstruder ved en dysetemperatur af 200 til 240 °C. De rørformede folier blev fladgjort og udsat for elektronstråler med henholdsvis 3 og 2 CMrad, under en spænding af 500 KV og under anvendelse af en elektronstrålegenerator (fabrikeret af Nisshin High Voltage Co., Ltd.) til tilvejebringelse af tværbinding.

Forholdet mellem den absorberede dosis og gelfractionen er vist på fig. 2.

Som det fremgår af fig. 2 har strålingseffektiviteten tendens til at blive høj, når smeltepunktet (krystalliniteten) af harpiksen bliver lav, i tilfælde af, at det er den samme absorberede dosis, som foreligger.

I henhold til fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan tværbindingsgraden i hvert lag, der udgør mangelagsfolien, frit kontrolleres ved hjælp af den oven for beskrevne

konstruktion. Fremgangsmåden er udmærket, hvad angår ekstruderingsstabilitet, og den tilvejebringer en yderst høj produktivitet.

- 5 I forbindelse med folien ifølge opfindelsen, fremstillet i henhold til fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er forskellige fysiske egenskaber, såsom varmemeforseglingssegenskaber, iturivningsstyrke, glans, transparens, fasthængningsstyrke osv., forbedret i afhængighed af anvendelsen.
- 10 Desuden er de tværbindingskontrollerende midler ifølge opfindelsen materialer, der er beskrevete i positivlisten hidrørende fra Japan Hygiene Olefin and Styrene Plastic Association og FDA eller lignende organisationer, og de er således stabile, hvad angår næringsmiddelhygiejne. De
- 15 folier, der er fremstillet under anvendelse af de tværbindingskontrollerende midler, kan anvendes sikkert til forskellige pakninger, herunder pakninger til næringsmidler.
- 20 Fremgangsmåden til påføring af folier ifølge opfindelsen kan rationalisere krympepakning og spare energi.

25

30

35

## P a t e n t k r a v :

-----

1. Et af flere lag ethylenisk harpiksfolie bestående laminat, hvoraf mindst to af lagene er tværbundet ved ioniserende bestråling, k e n d e t e g n e t ved, at mindst ét lag indeholder mindst et tværbindingskontrollerende (gelfraktionskontrollerende) middel, der er valgt blandt den neden for beskrevne gruppe (A), i en mængde, der afviger fra mængden deraf i et lag, der støder op til det pågældende lag:

## Gruppe (A):

- 1) hydrogeneret jordolie-carbonhydrid-harpiks med et blødgøringspunkt af 70 til 140 °C og en massefylde af 0,98 til 1,15 g/cm<sup>3</sup> fremkommet ved at hydrogenere en kationisk polymer af C<sub>9</sub> fraktionen af krakket naphthalolie eller et termisk polymerisationsprodukt af dicyclopentadien;
- 2) hydrogeneret terpenharpiks med et blødgøringspunkt af 85 til 115 °C og en massefylde af 0,99 til 1,01 g/cm<sup>3</sup>;
- 3) terpenharpiks med et blødgøringspunkt af 30 til 120 °C;
- 4) fyrretræsharpiks med et blødgøringspunkt af 70 til 80 °C og en massefylde af 1,05 til 1,10 g/cm<sup>3</sup>;
- 5) et derivat af fyrretræsharpiks med et blødgøringspunkt af 70 til 115 °C;
- 6) coumaron-inden-harpiks med et blødgøringspunkt af 80 til 130 °C;

- 7) en alifatisk jordolie-carbonhydrid-harpiks med et blødgøringspunkt af 65 til 115 °C og en massefylde af 0,96 til 0,98 g/cm<sup>3</sup> og som er en kationisk polymer af C<sub>5</sub> fraktionen af krakket naphtha-olie, og
- 5
- 8) en aromatisk jordolie-carbonhydrid-harpiks med et blødgøringspunkt af 80 til 150 °C og en massefylde af 1,05 til 1,08 g/cm<sup>3</sup>, der er en kationisk polymer af en C<sub>9</sub> fraktion af krakket naphtha-olie.
- 10
2. Laminat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den af flere lag bestående folie er en af tre lag bestående folie, der omfatter et kernelag, der hovedsageligt består af polyethylen, og to overfladelag, der hovedsageligt består af en ethylen-vinylacetat-copolymer.
- 15
3. Laminat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det materiale, der vælges fra gruppe (A), foreligger i en højere koncentration i overfladelagene end i kernelaget.
- 20
4. Laminat ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at midlet, der udvælges fra gruppe (A), er hydrogeneteret jordolie-carbonhydrid-harpiks, hydrogeneteret terpenharpiks eller terpenharpiks.
- 25
5. Fremgangsmåde til fremstilling af laminatet som angivet i krav 1-4, hvorved man laminerer mindst to ethyleniske harpikslag og derefter bestråler med ioniserende stråling, k e n d e t e g n e t ved, at de ethyleniske harpikslag har den i krav 1-4 angivne sammensætning.
- 30
6. Fremgangsmåde til emballering af en vare ved hjælp af laminatet ifølge krav 3 til dannelse af en tæt pakning k e n d e t e g n e t ved, at man udfører en præliminær pakning i et midlertidigt fikseringstrin, der blot omfatter en overlapning af enderne af laminatet, således at man dækker hele overfladen løst af den vare, der skal em-
- 35

ballere laminatet, at man derpå opvarmer den foreløbigt pakkede vare med varm luft, varmt vand eller vanddamp for at varmeforsegle den midlertidigt fikserede del af folieenderne på samme tid, således at folien som helhed bringes til at krympe.

5

10

15

20

25

30

35

FIG. 1

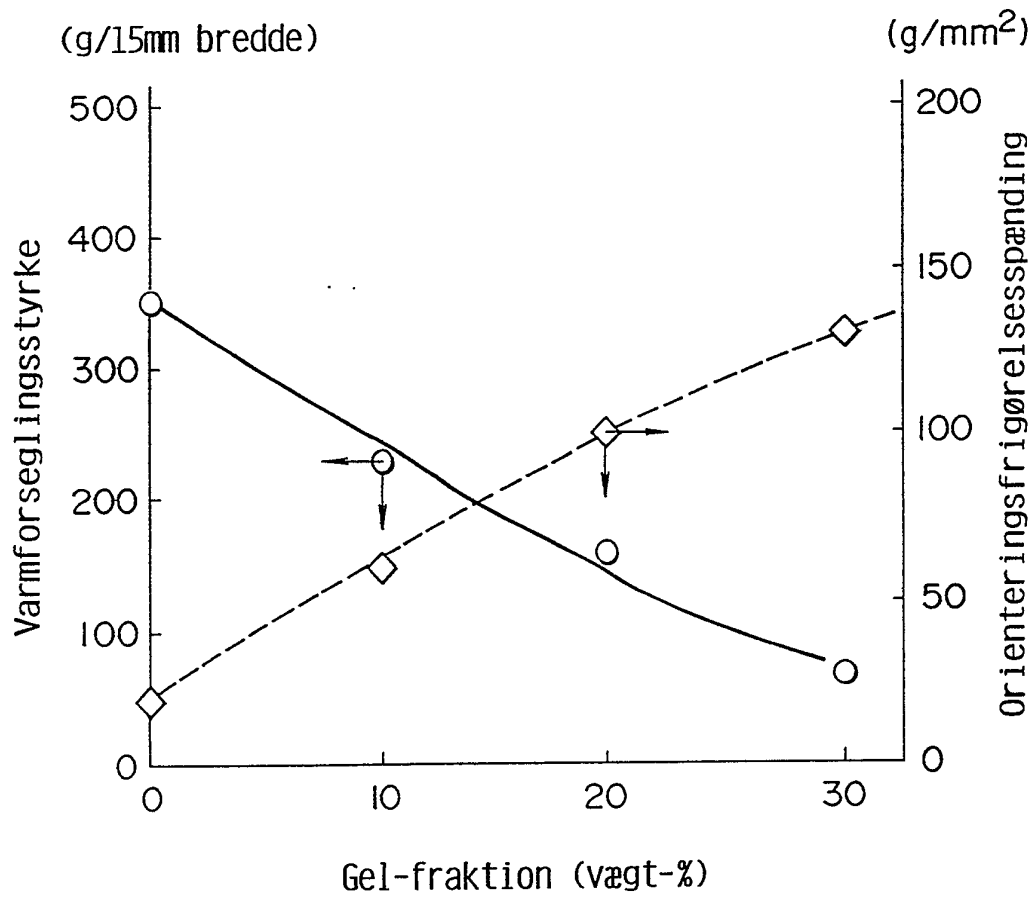


FIG. 2

