

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/46315 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08L 25/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12483 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2000 (11.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
199 62 018.0 22. Dezember 1999 (22.12.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MÖCKEL, Dirk [DE/DE]; Buschstrasse 167, 47800 Krefeld (DE). WEGE, Volker [DE/DE]; Bismarckplatz 45, 47799 Krefeld (DE). BRUDER, Friedrich-Karl [DE/DE]; Bodelschwingstrasse 20, 47800 Krefeld (DE). DOUZINAS, Konstantinos [GR/DE]; An der Ruthen 1, 51061 Köln (DE).
- Veröffentlicht:**
— *Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.*
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*



WO 01/46315 A2

(54) Title: VINYL CYCLOHEXANE-BASED SINGLE LAYER FILMS

(54) Bezeichnung: VINYL CYCLOHEXAN BASIERENDE EINSCHICHTFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to monofilms containing a vinylcyclohexane-based polymer, or a mixture of vinylcyclohexane-based polymer and at least one polar polymer.

(57) Zusammenfassung: Monofilien enthaltend ein Vinylcyclohexan basierendes Polymer oder eine Mischung aus Vinylcyclohexan basierendem Polymer mit mindestens einem polaren Polymeren.

Vinylcyclohexan basierende Einschichtfolien

Die Erfindung betrifft eine Monofolie aus einem auf Vinylcyclohexan basierenden
5 Homo- oder Copolymer, die sich durch geringe Dichte, hohe Transparenz, eine ausgezeichnete Wasserdampfsperrewirkung sowie gute Verarbeitbarkeit auszeichnet.

Die Anforderungen des Marktes an Verpackungsmaterialien sind lange Haltbarkeit
und bestmöglicher Schutz der verpackten Güter vor störenden Einflüssen vor dem
10 Hintergrund der Trends zu sinkendem Materialeinsatz und preisgünstigen Verpackungsmaterialien und -techniken.

Viele Güter wie z.B. bestimmte Lebensmittel, Elektronikartikel oder Pharmazeutika
reagieren u. a. empfindlich auf Feuchtigkeit und müssen deshalb vor Wasserdampf
15 effektiv geschützt werden.

Wichtig für die Sperrwirkung eines Folienmaterials sind neben den materialinhärenten
Permeationseigenschaften durch das intakte Material Art und Umfang von
Defekten (z.B. Stippen, Lufteinschlüsse u. ä.), da diese entscheidend zur unerwünschten
20 Diffusion von Gasen oder Aromastoffen beitragen können. Dies ist besonders wichtig, da beim Thermoformen eines Folienmaterials, wie z.B. beim Tiefziehen zur Herstellung von Blisterverpackungen, der Einfluss solcher Defekte an Stellen des Blisters mit geringen Wandstärken besonders groß wird.

25 Bekannt sind Folien mit Wasserdampfbarriereigenschaften aus PVC, aus Polypropylen, aus Cycloolefincopolymeren und aus Polystyrol.

Folien aus PVC werden häufig als Verpackungsmaterialien feuchtigkeitsempfindlicher
Güter eingesetzt. Da die Wasserdampfsperrewirkung von reinem PVC häufig
30 nicht ausreicht, werden diese Folien zusätzlich mit Polyvinylidenchlorid beschichtet.
Halogenhaltige Polymere besitzen im allgemeinen Dichten grösser 2 g/cm^3 und damit

ein hohes spezifisches Flächengewicht. Zur Vermeidung von Umweltbelastungen, die beim Verbrennen von halogenhaltigen Polymeren entstehen, werden seit Jahren Anstrengungen unternommen, halogenfreie Polymere mit Wasserdampfsperrewirkung zu entwickeln.

5

Folien aus Polypropylen sind unter ökologischen Gesichtspunkten vorteilhafter und besitzen gute mechanische Eigenschaften, müssen aber aufgrund der teilkristallinen Natur dieses Thermoplasten beim Thermoformen in engen Verarbeitungsfenstern verarbeitet werden. Die Wasserdampfsperrewirkung dieser Materialien kann zudem für viele Anwendungen unzureichend sein. Da das Erscheinungsbild der Verpackung bzw. die optische Präsentation des verpackten Gutes von großer Wichtigkeit sein können, ist häufig auch eine hohe Transparenz erforderlich. Hier besitzen Materialien aus Polypropylen Nachteile.

10

15

Die Verwendung von Cycloolefincopolymeren als wasserdampfsperrende Folienmaterialien wird in EP-A 570 188 beschrieben. Aus diesen Materialien hergestellte Folien lassen sich aufgrund ihres amorphen Charakters wesentlich leichter thermoformen als teilkristalline Materialien wie Polypropylen. EP-A 920 989 erwähnt die Unbeständigkeit dieser Materialklasse gegenüber Ölen und Fetten und beschreibt eine Multischichtfolie, deren Außenseiten aus Polypropylen/Polyethylen-co-octen-

20 Mischungen zum Schutz der inneren Cycloolefincopolymerschicht bestehen. Für die Verarbeitung von Cycloolefincopolymeren und zum Erhalt optisch einwandfreier Folien wird das Plastifizieren mit speziellen Schnecken empfohlen (Plastics Special 6/1999). Dabei sind bestimmte Kompressionszonenverteilungen längs eines Folien-

25 extruders einzuhalten, um so ein friktionsbedingtes Entstehen von Stippen im Folienmaterial zu vermeiden. Bei höherer Kompression sind externe Gleitmittel erforderlich. Polycycloolefine werden aus vergleichsweise teuren (Co)Monomeren wie Tetracyclododecen, Ethylen-Tetracyclododecen, Norbornen u.a. hergestellt, was vor dem eingangs erwähnten Kostendruck bei polymeren Verpackungsmaterialien mit Barrierewirkung kritisch zu beurteilen ist.

30

Folien aus Polystyrol oder Polystyrolcopolymeren sind bekannter Stand der Technik. Es existieren unzählige Materialien mit einem breiten Eigenschaftsspektrum. Aufgrund der neben dem Folieneinsatz vielfältigen Anwendungsbreite styrolhaltiger Polymere (Spritzgussartikel, Polymerschäume etc.) sind die verwendeten Ausgangs-

5 monomere sehr preisgünstig. Folien aus styrolhaltigen Polymeren zeigen allerdings keine besondere Sperrwirkung gegenüber Wasserdampf und eignen sich somit nicht für die Verpackung feuchtigkeitsempfindlicher Güter (H. Klein, Permeability of polystyrene film, Kunststoffe (1976), 66(3), 151-156). Statt dessen ist es notwendig, Schichten anderer Polymerer mit wasserdampfsperrenden Eigenschaften mit der

10 Polystyrolschicht zu verbinden (W. Schrenk et al., "Some physical properties of multilayered films", Polym. Eng. Sci. (1996), 9(6), 393-396).

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass sich durch vollständige Hydrierung von Polystyrol, die zu Vinylcyclohexanhaltigen Polymeren führt, diese Eigenschaft

15 in signifikanter Weise ändert und ein Material mit hoher Wasserdampfsperwirkung entsteht. Die bei Polyvinylcyclohexan nachteilige geringe Zähigkeit lässt sich durch den Einbau von Weichsegmenten verbessern. Es wurde gefunden, dass dieser Weichsegmenteinbau entgegen der Erwartung sogar zu einer Verbesserung der Wasserdampfsperwirkung führen kann.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Monofolien enthaltend ein Vinylcyclohexan basierendes Polymer oder eine Mischung aus Vinylcyclohexan basierendem Polymer mit mindestens einem polaren Polymer.

25 Die Dicke der Folie kann je nach Anwendung breit variieren. Sie beträgt im allgemeinen 0,001 bis 2 mm, vorzugsweise 0,005 bis 1,5 mm, insbesondere 0,01 bis 1 mm und ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 0,7 mm. Im Falle der Verwendung als biegsame Behälter kann die Dicke auch bis zu 7 mm, vorzugsweise bis zu 5 mm betragen.

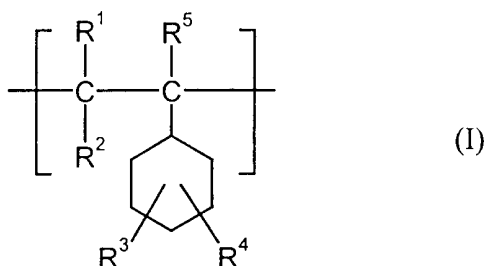
30

Die erfindungsgemäße Folie kann weiterhin mit einer oder mehreren Schichten, z.B. einer Papier- oder Metallschicht versehen werden.

5 Unter Vinylcyclohexan basierenden Polymeren werden Homopolymere des Vinylcyclohexan sowie Copolymere oder Blockcopolymere aus Vinylcyclohexan und anderen Copolymeren verstanden.

Bevorzugt als Homo- bzw. Copolymer ist ein Vinylcyclohexan-basierendes Polymer mit der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (I)

10



in welcher

15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl stehen und

20 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, oder R^3 und R^4 gemeinsam für Alkylen, vorzugsweise C_3 - oder C_4 -Alkylen (ankondensierter 5- oder 6-gliedriger Cycloaliphatischer Ring) stehen,

R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl,

25 R^1 , R^2 und R^5 stehen unabhängig voneinander insbesondere für Wasserstoff oder Methyl.

Als Comonomere können bei der Polymerisation des Ausgangspolymeren, (gegebenenfalls substituiertes Polystyrol) vorzugsweise verwendet und in das Polymer miteingebaut werden: Olefine mit im allgemeinen 2 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise und bevorzugt Ethylen, Propylen, Isopren, Isobutylen, Butadien, besonders
5 bevorzugt Isopren und/oder Butadien, C₁-C₈- vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure, ungesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohexadien, gegebenenfalls substituiertes Norbornen, Dicyclopentadien, Dihydrocyclopentadien, gegebenenfalls substituierte Tetracyclododecene, kernalkylierte Styrole, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinylester,
10 Vinylsäuren, Vinylether, Vinylacetat, Vinylcyanide wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Mischungen dieser Monomere. Die Polymere können im allgemeinen bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 40 Gew.-% Comonomere (bezogen auf das Polymer) enthalten. Ganz besonders bevorzugt können die Polymere 1 bis 30 Gew.-% Comonomere enthalten.
15

Die Vinylcyclohexan(co)polymere haben im allgemeinen absolute Molekulargewichte M_w Gewichtsmittel von 1.000 - 10.000.000, vorzugsweise von 60.000 - 1.000.000, ganz besonders bevorzugt 70.000 - 600.000, bestimmt nach
20 Lichtstreuung .

Die Vinylcyclohexan basierenden Polymere können sowohl iso- als auch syndiotaktisch vorliegen. Eine Gruppe besonders geeigneter Polymere sind die beschriebenen Vinylcyclohexan basierenden Polymere in syndiotaktischer Form, vorzugsweise mit
25 einem syndiotaktischen Diadenanteil von 50,1 bis 74 %, insbesondere von 52 bis 70 % (vgl. WO 99/32528).

Die Polymere können sowohl eine lineare Kettenstruktur besitzen als auch durch Co-Einheiten Verzweigungsstellen aufweisen (z.B. Propfcopolymere). Die Verzweigungszentren beinhalten z.B. sternförmige oder verzweigte Polymere. Die erfindungsgemäßen Polymere können andere geometrische Formen der primären, sekundären,
30

tertiären, ggf. quartären Polymerstruktur aufweisen hierbei seinen genannt Helix, Doppelhelix, Faltblatt usw. bzw. Mischungen dieser Strukturen.

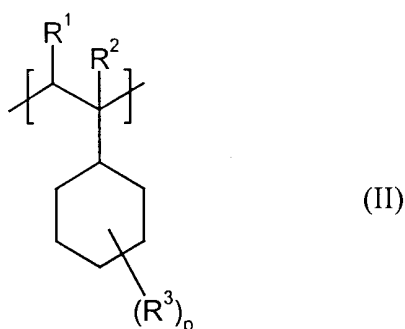
Als Copolymere können sowohl statistische als auch blockartig aufgebaute Polymerisate eingesetzt werden.

Blockcopolymere beinhalten Di-Blöcke, Tri-Blöcke, Multi-Blöcke und sternförmige Blockcopolymere.

Die Vinylcyclohexan-basierenden (Co)Polymere werden hergestellt, indem man Derivate des Styrols mit den entsprechenden Monomeren radikalisch, anionisch, kationisch, oder durch Metallkomplex-Initiatoren bzw. Katalysatoren polymerisiert und die ungesättigten aromatischen Bindungen anschließend vollständig oder teilweise hydriert (vgl. z.B. WO 94/21694, EP-A 322 731).

Vorzugsweise wird ein Blockcopolymer mit mindestens drei Blöcken eingesetzt, das mindestens einen Hartblock und mindestens einen Weichblock enthält, wobei der Hartblock mindestens 50, vorzugsweise 60, besonders bevorzugt 65 Gew.-% Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (II),

20



worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

25

R³ für Wasserstoff oder für C₁-C₆-Alkyl, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, oder für anneliertes Alkyl, vorzugsweise C₃- oder C₄-Alkyl (ankondensierter 5- oder 6-gliedriger cycloaliphatischer Ring),

5

p für eine ganze Zahl von 0, 1 bis 5, vorzugsweise 0, 1 bis 3 stehen,

enthält,

10

und der Weichblock

100 – 50 Gew.-%, vorzugsweise 95 – 70 Gew.-% Wiederholungseinheiten basierend auf geradkettigem oder verzweigtem C₂-C₁₄-Alkyl, vorzugsweise C₂-C₈-Alkyl und

15

0 - 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 30 Gew.-% Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (II) enthält.

20

Die Wiederholungseinheiten im Weichblock können statistisch, alternierend oder gradient verteilt sein.

25

Die Wiederholungseinheiten gemäß Formel (II) im Hart- und Weichblock können sowohl gleich als auch verschieden sein. Ein Hartblock und ein Weichblock können selbst wiederum verschiedene Wiederholungseinheiten gemäß Formel (II) enthalten.

30

Die Hartblöcke der erfindungsgemäß als Polymerkomponente A) verwendbaren Blockcopolymeren können höchstens zu 35 Gew.-% weitere Wiederholungseinheiten enthalten, die auf gängigen, gegebenenfalls substituierten olefinischen Comonomeren, vorzugsweise durch C₁-C₄-Alkyl substituiertem Cyclohexadien, Norbornen, Dicyclopentadien, Dihydrocyclopentadien, Tetracyclododecen, Vinylester, Vinylether, Vinylacetat, Maleinsäurederivate und (Meth)acrylsäurederivate basieren.

Das geeignete Blockcopolymer kann gegebenenfalls weitere Weichblöcke aus Wiederholungseinheiten basierend auf gesättigten, gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffketten mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und deren Isomerform, enthalten.

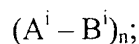
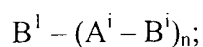
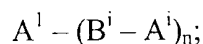
Der Anteil der harten Blöcke (bezogen auf das Gesamtpolymer) beträgt im allgemeinen 65 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 95 Gew.-% und der Anteil der weichen Blöcke 3 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%.

Das einsetzbare Blockcopolymer hat im allgemeinen Molekulargewichte (Zahlenmittel) von 5.000 – 1.000.000, vorzugsweise von 50.000 – 500.000, besonders bevorzugt 80.000 – 200.000 bestimmt nach Gelpermeationschromatographie, kalibriert mit Polystyrol-Standard. Das Molekulargewicht (Zahlenmittel) der Hartblöcke beträgt im allgemein 650 - 970.000, vorzugsweise von 6.500 – 480.000, besonders bevorzugt 10.000 – 190.000. Das Molekulargewicht der Weichblöcke beträgt im allgemein 150 - 350.000, vorzugsweise von 1.500 – 170.000, besonders bevorzugt 2.400 - 70.000. Das Blockcopolymer kann jeweils Hart- bzw. Weichblöcke mit unterschiedlichen Molekulargewichten enthalten.

Die Verknüpfung der Kettenbausteine kann außer der stereoregulären Kopf-Schwanz Verknüpfung einen geringen Anteil Kopf-Kopf Verknüpfung aufweisen. Die Copolymere können linearförmig oder über Zentren verzweigt sein. Sie können auch eine sternförmige Struktur besitzen. Bevorzugt sind im Rahmen dieser Erfindung lineare Blockcopolymere.

Das Blockcopolymer kann verschiedene Blockstrukturen aufweisen, wobei die Endblöcke unabhängig voneinander ein Hart- oder Weichblock sein können. Sie können beispielweise folgendermaßen aufgebaut sein:

30



- 5 wobei A für einen Hartblock, B für einen Weichblock,
 $n \geq 1$, vorzugsweise für 1, 2, 3, 4 und
 i für eine ganze Zahl zwischen 1 und n ($1 \leq i \leq n$)

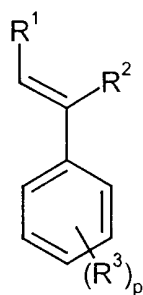
stehen.

10

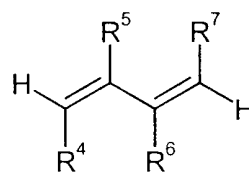
Die Hart- und Weichblöcke in dem Blockcopolymer sind im allgemeinen miteinander unverträglich. Diese Unverträglichkeit führt zur Phasenseparation in mikroskopischem Ausmaß.

- 15 Die **Herstellung** der als Komponente A) einsetzbaren Polymerkomponente erfolgt vorzugsweise so, dass man in einem lebenden Polymerisationsverfahren vinylaromatische Monomere der allgemeinen Formel (III) für die harten Blöcke sowie konjugierte Diene der allgemeinen Formel (IV) und gegebenenfalls vinylaromatischen Monomeren der allgemeinen Formel (III) für die weichen Blöcke

20



(III)



(IV)

worin

25

R^1 , R^2 , R^3 und p die oben angegebene Bedeutung haben und

R⁴ bis R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄ Alkyl, vorzugsweise Methyl bedeuten,

5 zu einem Prepolymer umgesetzt und anschließend die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen des Prepolymers in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators hydriert.

10 Die Monomeren gemäß Formel (III) können für den Hart- und Weichblock des Prepolymers sowohl gleich als auch verschieden sein. Ein Hartblock und ein Weichblock können verschiedene Wiederholungseinheiten auf Basis von Monomeren der Formel (III) enthalten.

15 Als Comonomere können bei der Polymerisation vorzugsweise verwendet und in die Hartblöcke miteingebaut werden: jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclohexadien, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Norbornen, Dicyclopentadien, Dihydrocyclopentadien, Tetracyclododecen, kern-alkylierte Styrole, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinylester, Vinylether, Vinylacetat, Maleinsäurederivate und (Meth)acrylsäurederivate, etc. oder eine Mischung daraus.

20 Das Prepolymer kann durch ein lebendes Polymerisationsverfahren, wie z.B. eine lebende anionische Polymerisation oder eine lebende radikalische Polymerisation hergestellt werden. Solche Polymerisationsmethoden sind in der Polymerchemie allgemein bekannt. Besonders geeignet ist ein lebendes anionisches Polymerisationsverfahren, das durch Alkalimetalle oder durch Alkalimetallalkylverbindung wie
25 Methylithium und Butyllithium initiiert werden kann. Geeignete Lösungsmittel für derartige Polymerisation sind Kohlenwasserstoffe wie z.B. Cyclohexan, Hexan, Pentan, Benzol, Toluol, etc. und Ether wie z.B. Diethylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran.

30 Durch ein lebendes Polymerisationsverfahren sind verschiedene Blockstrukturen zugänglich. Bei anionischer Polymerisation in einem Kohlenwasserstoffmedium wie

Cyclohexan oder Benzol erfolgen kein Kettenabbruch und kein Kettenttransfer unter Ausschluss von aktiven Verunreinigungen wie Wasser, Sauerstoff, Kohlendioxid, etc. Durch sequentielle Additionen von Monomer oder Monomergemisch lassen sich Blockcopolymer mit bestimmten Blocksegmenten herstellen. So lässt sich beispielsweise ein Styrol-Isopren oder -Butadien-Diblockcopolymer herstellen, in dem man das Styrol-Monomer nach vollständiger Polymerisation von Dien zugibt. Die Kettenstruktur wird in der vorliegenden Erfindung durch das Symbol $(I)_m-(S)_n$ bzw. $(B)_m-(S)_n$ oder vereinfacht durch IS bzw. BS bezeichnet. m, n bedeuten Polymerisationsgrad in den jeweiligen Blöcken.

10

Außerdem ist es bekannt, dass man Blockcopolymer mit Mischblock („verschmierte“ Blockgrenze) herstellen kann, in dem man die günstigen Kreuzpolymerisationsparameter nutzt und die Polymerisation in einer Monomermischung startet. So lässt sich beispielweise Styrol/Butadien-Diblockcopolymer mit einem dien-reichen Mischblock als Weichblock durch Initiierung in einer Mischung von Styrol und Butadien in einem Kohlenwasserstoffmedium herstellen. Die Polymerkette enthält einen dien-reichen Weichblock, eine Übergangsphase mit steigender Einbaurrate an Styrol und einen Styrolblock, der die Kette beendet. Die Kettenstruktur wird durch das Symbol $(I^{I/S})_m-(S)_n$ bzw. $(B^{B/S})_m-(S)_n$ oder vereinfacht durch I^{IS} bzw. B^{BS} bezeichnet, wobei I^{IS} und B^{BS} jeweils für den Isopren-reichen und Butadien-reichen Weichblock stehen. Die entsprechenden hydrierten Produkte werden als $H-I^{IS}$ bzw. $H-B^{BS}$ bezeichnet.

20

Durch Kombination der obengenannten beiden Arbeitsweisen lassen sich Multiblockcopolymer mit sowohl gemischten als auch bestimmten Weichblöcken herstellen. Beispiele sind Triblock SI^{IS} , $I^{IS}SI$ und Pentablock $S(I^{IS})_2$, $(I^{IS})_2I$. Die Symbole sind selbsterklärend. Die entsprechenden hydrierten Produkte werden als $H-SI^{IS}$, $H-I^{IS}SI$ bzw. $H-S(I^{IS})_2$, $H-(I^{IS})_2I$ bezeichnet.

25

Eine Kontrolle des Molekulargewichts bei anionischer Polymerisation ist durch Variation von Monomer/Initiator-Verhältnis möglich. Das theoretische Molekulargewicht lässt sich durch folgende Gleichung berechnen:

$$M = \frac{\text{Gesamtgewicht der Monomere (g)}}{\text{Stoffmenge des Initiators (mol)}}$$

Andere Faktoren wie Lösungsmittel, Co-Lösungsmittel, Cokatalysator können ebenfalls die Kettenstruktur empfindlich beeinflussen. Kohlenwasserstoffe wie z.B. Cyclohexan, Toluol oder Benzol sind in der vorliegenden Erfindung als Lösungsmittel für die Polymerisation bevorzugt, da in solchen Lösungsmitteln Blockcopolymer mit Mischblock gebildet werden kann und das Dien-Monomer bevorzugt zu dem hochelastischen 1,4-Polydien polymerisiert. Ein sauerstoff- oder stickstoff-haltiges Cosolvens wie z.B. Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin bewirkt eine statistische Polymerisation und gleichzeitig eine bevorzugte 1,2-Polymerisation von konjugierten Dienen. Im Gegensatz dazu bewirkt Alkalimetallalkoholat wie z.B. Lithium-tert-butylat zwar auch eine statistische Polymerisation, hat aber wenig Einfluss an das 1,2-/1,4-Verhältnis von Dienpolymerisation. Die Mikrostruktur der Weichblöcke in Prepolymer ist ausschlaggebend für die Mikrostruktur der Weichblöcke in dem entsprechenden hydrierten Blockcopolymer. So führt z.B. ein Poly-1,4-butadien-Block bei Hydrierung zu einem Polyethylen-Segment, das kristallisieren kann. Das Hydrierungsprodukt von Poly-1,2-butadien hat zu hohe Glastemperatur und ist somit nicht elastisch. Die Hydrierung von Polybutadienblock mit geeigneten 1,2/1,4-Verhältnissen kann ein elastisches Poly(ethylen-co-butylen) segment liefern. Bei Isopren als Comonomer für den Weichblock ist 1,4-Polymerisation bevorzugt, da ein alternierendes Poly(ethylen-propylen)-Elastomerblock nach Hydrierung resultiert.

Temperatur, Druck und Monomerkonzentration sind für die Polymerisation weitgehend unkritisch. Bevorzugte Temperatur, Druck und Monomerkonzentration für die Polymerisation liegen im Bereich -60°C bis 130°C , besonders bevorzugt 20°C bis

100°C, 0,8 bis 6 bar und 5 bis 30 Gew.-% (bezogen auf die Summe aus Monomer- und Lösungsmittelmenge).

Das Verfahren zur Herstellung der Blockcopolymeren erfolgt wahlweise mit oder
5 ohne, aber bevorzugt ohne Aufarbeitung zwischen Polymerisations- und Hydrierstufe zur Isolierung des Prepolymers. Eine eventuelle Aufarbeitung kann durch bekannte Verfahren wie Fällung in einem Nichtsolvens wie z.B. C₁-C₄-Alkohol und C₃-C₆-Keton, Ausdampfungsextrusion oder Strippen, etc. erfolgen. Das Prepolymer wird in diesem Fall zur Hydrierung wieder in einem Lösungsmittel gelöst. Ohne Aufarbeitung
10 kann die Prepolymerlösung direkt - gegebenenfalls nach Kettenabbruch und gegebenenfalls mit dem gleichen inerten Lösungsmittel wie in der Polymerisation oder mit einem anderen inerten Lösungsmittel verdünnt - hydriert werden. In diesem Fall ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff wie z.B. Cyclohexan, Hexan oder Gemische davon als Lösungsmittel für das Verfahren besonders bevorzugt.

15 Die Vinylcyclohexan basierenden Co- bzw. Homopolymere werden hergestellt, indem man Derivate des Styrols mit den entsprechenden Monomeren radikalisch, anionisch, kationisch, oder durch metallkomplex-Initiatoren bzw. Katalysatoren polymerisiert und die ungesättigten aromatischen Bindungen anschließend vollständig oder teilweise hydriert (vgl. z.B. WO 94/21694, EP-A 322 731).

Die Hydrierung der Prepolymere wird nach allgemein bekannten Methoden durchgeführt (z.B. WO 94/02 720, WO 96/34 895, EP-A-322 731). WO 94/21694 beschreibt ein Verfahren zur vollständigen Hydrierung von alkenyl-aromatischen Polymeren
25 und Poly(alkenylaromatischen)-/Polydien Blockcopolymeren durch heterogene Katalyse.

Als Katalysatoren können eine Vielzahl von bekannten Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugte Metallkatalysatoren sind beispielsweise in WO 94/21 694
30 oder WO 96/34 896 genannt. Als Katalysator kann jeder für Hydrierreaktion bekannter Katalysator eingesetzt werden. Geeignet sind Katalysatoren mit großer

- Oberfläche (z.B. 100 - 600 m²/g) und kleinem mittleren Porendurchmesser (z.B. 20 – 500 Å). Weiterhin sind auch Katalysatoren mit kleiner Oberfläche (z.B. >10 m²/g) und großen mittleren Porendurchmessern geeignet, die dadurch charakterisiert sind, das 98 % des Porenvolumens, Poren mit Porendurchmessern größer 600 Å aufweisen (z.B. ca. 1 000 - 4 000 Å) (vgl. z. B. US-A 5.654.253, US-A 5.612.422, JP-A 03076706). Insbesondere werden Raney-Nickel, Nickel auf Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Nickel auf Kohlenstoff als Träger und/oder Edelmetallkatalysatoren, z. B. Pt, Ru, Rh, Pd, verwendet.
- 5
- 10 Die Polymerkonzentrationen, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Lösungsmittel und Polymer betragen im allgemeinen 80 bis 1, vorzugsweise 50 bis 10, insbesondere 40 bis 15 Gew.-%.
- Die Hydrierung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 500°C, vorzugsweise zwischen 20 und 250°C, insbesondere zwischen 60 und 200°C, durchgeführt.
- 15
- Die für Hydrierreaktionen üblichen verwendbaren Lösungsmitteln sind beispielsweise in DE-AS 1 131 885 beschrieben.
- 20
- Die Reaktion wird im allgemeinen bei Drücken von 1 bar bis 1000 bar, vorzugsweise 20 bis 300 bar, insbesondere 40 bis 200 bar, durchgeführt.
- Das Verfahren führt im allgemeinen zu einer praktisch vollständigen Hydrierung der aromatischen Einheiten und gegebenenfalls von in der Hauptkette befindlichen Doppelbindungen. In der Regel ist der Hydriergrad höher 97 %, besonders bevorzugt höher als 99 %. Der Hydriergrad lässt sich beispielsweise durch NMR oder UV-Spektroskopie bestimmen.
- 25

Die eingesetzte Menge des Katalysators hängt von der Verfahrensweise ab. Das Verfahren kann kontinuierlich, halb-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

- 5 Das Verhältnis Katalysator zu Prepolymer beträgt beispielsweise im diskontinuierlichen Prozess im allgemeinen 0,3 - 0,001, bevorzugt 0,2 - 0,005, besonders bevorzugt 0,15 - 0,01.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Folie nach dem an sich bekannten Extrusionsverfahren. Dabei wird so vorgegangen, dass das Polymer über eine Dosiereinrichtung einer Förderschnecke zudosiert, erwärmt und aufgeschmolzen und als Schmelze durch eine Flachdüse extrudiert wird. Der Schmelzefilm wird über ein Walzensystem abgezogen, die Folie gegebenenfalls nacheinander oder gleichzeitig in Längsrichtung und/oder Querrichtung mit oder ohne Temperierung orientiert (in Längsrichtung mittels schnellaufender Walzen, in Querrichtung z.B. mit Hilfe eines Kluppenrahmens), thermofixiert, corona- oder flammbehandelt und schließlich aufgewickelt. Es hat sich als günstig erwiesen, die Abzugswalze oder -walzen entsprechend der Glas-temperatur des Polymeren zu temperieren.

20

Die Folie kann auch gereckt werden.

25

Die das Polyvinylcyclohexan-basierende Polymer enthaltende Schicht kann neben dem Vinylcyclohexan-basierenden Polymeren ein weiteres polares Polymer enthalten. Aufgrund der geringeren Transparenz von Einschichtfolien basierend auf Mischungen von Polyvinylcyclohexan basierenden Polymeren mit polaren Polymeren sind diese nur für solche Anwendungen geeignet, bei denen die Transparenz kein erforderliches Kriterium ist. Polare Polymere sind im Sinne der vorliegenden Erfindung vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonat, Polyamid, Polyester und Polyurethan oder Mischungen hieraus, besonders bevorzugt Polycarbonat und/oder Polyamid.

30

Bevorzugt enthält die Schicht bis zu 8 Gew.-% eines polaren Polymeren oder einer Mischung hieraus bezogen auf die Gesamtmenge an Polymer in dieser Schicht, besonders bevorzugt sind 0,1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% eines polaren Polymeren oder einer Mischung hieraus, ganz besonders bevorzugt enthält die Schicht bis zu 3 Gew.-% polares Monomer.

Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise ausgewählt ist aus mindestens einer Säure bestehend aus der Gruppe aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Adipinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise ausgewählt ist aus m- und/oder p-Xylylen-diamin, Hexamethyldiamin, 2,2,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin und Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen, vorzugsweise ausgewählt aus Ethyldiamin, Hexamethyldiamin, Decamethyldiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin,

2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan oder Mischungen hieraus mit Dicarbonsäuren, vorzugsweise ausgewählt aus Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure oder Mischungen hieraus.

Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie -Aminocaprinsäure, -Aminoundecansäure oder -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin.

Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 mol-%	des 4,4'-Diamino-Isomeren
1 bis 30 mol-%	des 2,4'-Diamino-Isomeren
0 bis 2 mol-%	des 2,2'-Diamino-Isomeren

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

Bevorzugt sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-8, -10, -11 und -12. Besonders bevorzugt sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6.

- 5 Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2 bis 5, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4 auf.

- 10 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

- 15 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Diolkomponente, Diole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenglykol-, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Cyclohexan-1,4-dimethanol oder Mischungen hieraus.

- 20 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureestern bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-% anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.
- 25

- Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben den o.g. Diolen bis zu 20 Mol-%, vorzugsweise bis zu 10 Mol-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, beispielsweise und bevorzugt Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-
- 30

Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 24 07 674, 5 24 07 776 und 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-A 19 00 270 und der US-A 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele für 10 bevorzugte Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

15 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butandiol-1,4 oder deren Copolymere mit 1,4-Dicyclohexandimethanol aufgebaut sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

20 Die Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

25 Polyester sind beispielsweise in EP-A774490 beschrieben.

Polyolefine im erfindungsgemäßen Sinn sind Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten und Polymethylpenten, die geringe Mengen nicht konjugierter Diene einpolymerisiert enthalten können. Polyolefine sind bekannt und in Roempp's Chemielexikon und in der 30 dort zitierten Literatur beschrieben. Bevorzugt ist Polypropylen.

Polycarbonate im erfindungsgemäßen Sinn sind solche, wie sie beispielsweise in EP-A 640 655 beschrieben sind.

5 Bevorzugte aromatische Polycarbonate sind Polycarbonate auf der Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bzw. einem der anderen in EP-A 640 655 als bevorzugt genannten Diphenole. Ganz besonders bevorzugt sind solche auf Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan oder Gemische aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

10

Ganz besonders bevorzugt sind Polycarbonate auf Basis Bisphenol A.

Die aromatischen Polycarbonate besitzen in der Regel mittlere Molekulargewichte M_w von ca. 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung).

15

Additive

Der erfindungsgemäßen Folie können Additive zugesetzt sein, die dem zur Folienherstellung verwendeten Polymer bzw. der Polymermischung vor oder während der Verarbeitung zugegeben werden. Ziel einer solchen Additivierung ist die Erleichterung bei der Verarbeitung oder eine Verbesserung der Eigenschaften des Endproduktes. Wichtige Gruppen von Additiven sind Antiblockmittel, Thermo- bzw. Oxidationsstabilisatoren, Antistatika, Biostabilisatoren, Färbemittel, Gleitmittel, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Additive zur Verbesserung der Bedruckbarkeit u.a.

25

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliziumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polycarbonate etc. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.%. Die mittlere Teil-

30

chengröße liegt zwischen 1 und 6 µm, insbesondere 2 und 5 µm, wobei Teilchen mit einer sphärischen Gestalt besonders geeignet sind.

5 Als Stabilisatoren können alle gängigen Thermostabilisatoren eingesetzt werden. Im allgemeinen können sterisch gehinderte Phenole, Phosphorverbindungen und Lactonderivate entweder allein oder als binäre oder ternäre Mischungen zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt sind ternäre Mischungen, insbesondere aus Irganox 1010 (Phenolkomponente), Irgafos P-EPQ (Phosphorverbindung) und HP 136 (Lactonderivat) der Firma CIBA Speciality Chemicals, Basel, Schweiz.

10

Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate, polyethermodifizierte, d.h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorgansiloxane (Polydialkylsiloxane, Polyalkylphenylsiloxane etc.) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die ω-Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,3 Gew.%.
15

20

Als Färbemittel kommen Farbstoffe und Pigmente in Betracht, die anorganischer oder organischer Natur sein können. Bsp. sind Titandioxid, Ruß, Oxide und/oder Mischoxide von Chrom, Nickel, Eisen, Azopigmente und Phthalocyanine.

25 Gleitmittel sind Kohlenwasserstoffe, wie Paraffinöle, Wachse (z.B. Polyethylen- und Polypropylenwachse), höhere Alkohole und Carbonsäuren, Carbonsäureester und -amide, Glyceride, höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,01 bis 4 Gew.%, besonders bevorzugt 0,25 bis 1 Gew.%.
30

Lichtschutzmittel sind Additive, welche Folien vor der Einwirkung vor Licht schützen. Je nach Wirkmechanismus unterscheidet man verschiedene Klassen. Bei Folien finden meist Hydroperoxidzersetzer (Metallkomplexe, Schwefel enthaltende organische Verbindungen), Quencher (z.B. Nickel-Komplexe von Sulfidgruppen enthaltenden Phenolen), Radikalfänger (z.B. sterisch gehinderte Amine) und seltener UV-Absorber (z.B. Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenylbenzotriazole) Anwendung. Die wirksame Menge Lichtschutzmittel liegt zwischen 0,01 und 3 Gew.%, besonders bevorzugt 0,5 und 2 Gew.%.

Optische Aufheller sind Additive, die die durch eine Absorption von blauen Wellenlängenbereichen verursachte gelbliche Erscheinung mancher Kunststofffolien (Blau-effekt) ausgleichen. Beispiele sind Triazin-phenylcumarine, Benzotriazol-phenylcumarine und Benzooxazole. Die wirksame Menge liegt zwischen 0,001 und 0,1 Gew.%, besonders bevorzugt 0,01 und 0,05 Gew.%.

Niedermolekulare Harze können zur weiteren Verbesserung gewünschter physikalischer Eigenschaften (z.B. Foliensteifigkeit, Schrumpfverhalten, Optik, Wasserdampfdurchlässigkeit) zugesetzt werden. Verträgliche Kohlenwasserstoffharze sind niedermolekulare Polymere, deren Molekulargewicht M_w im allgemeinen in einem Bereich von 300 bis 8.000, vorzugsweise 400 bis 5.000, besonders bevorzugt 500 bis 2.000, liegt. Der Anteil des Harzes liegt in einem Bereich von 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 30 Gew.%. Bevorzugt sind Kohlenwasserstoffharze.

Die Bedruckbarkeit der Folie lässt sich ohne signifikanten Verlust der Wasserdampfsperrewirkung verbessern, indem die Polarität der Oberfläche in geeigneter Weise erhöht wird. Dies kann durch eine Koronabehandlung oder durch die Zugabe organischer oder anorganischer Zusätze geschehen. Als organische Zusätze kommen Polymere wie Polypropylen oder Polyethylen als Homo- oder Copolymere, Polyester, Polyamide, Polycarbonat, Polyacetale, Polyurethane, Acrylat- oder Methacrylatpolymere oder Mischungen hieraus in Betracht. Bevorzugt enthält die Schicht 0,05

bis 8 Gew.%. Als anorganische Pigmente eignen sich Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumsulfat oder Calciumcarbonat.

5 Auf die erfindungsgemässen Folien können zur Verbesserung der Haftung zu Folien oder Behältern aus thermoplastischen Polymeren Siegelschichten aufgebracht werden. Je nach Anwendung müssen die Siegelschichten angepasst werden. Als Materialien für Siegelschichten können z.B. Ethylen- und Propylenpolymere mit verschiedenen Anteilen an polaren Gruppen wie sie sich durch die Copolymerisation z.B. mit Vinylacetat, Acrylatmonomeren erhältlich sind oder Polymere auf der Basis
10 von Copolymeren aus Ethylen oder Propylen mit alpha-Olefinen und polaren Monomeren verwendet werden. Weiterhin können gepfropfte (z.B. Maleinsäureanhydrid) Ethylen- und Propylencopolymere als Siegelschichten verwendet werden. Die Siegeltemperaturen lassen sich durch Auswahl der richtigen Zusammensetzung einstellen.

15

Die erfindungsgemässen Folien lassen sich vielfältig einsetzen, z.B. als Lebensmittelverpackung, Blisterverpackung, Verpackung von Elektronikartikeln und elektrische Kondensatorfolien..

20

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden:

Beispiele

Beispiel 1

nicht orientierte Folie aus PVCH-Homopolymer

5

Polymersynthese

Der Autoklave wird mit Inertgas (Stickstoff) gespült. Die eingesetzte Polymerlösung wird über einen Filter SBF-101-S16 (Firma Loeffler, Filter-Technik, Nettersheim, Deutschland) filtriert und zusammen mit dem Katalysator in den Autoklav gegeben (Tabelle 1). Nach dem Verschließen wird mehrmals mit Schutzgas, dann mit Wasserstoff beaufschlagt. Nach dem Entspannen wird der jeweilige Wasserstoffdruck eingestellt und unter Rühren auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt. Der Reaktionsdruck wird nach Einsetzen der Wasserstoffaufnahme konstant gehalten. Die Reaktionszeit ist definiert vom Aufheizen des Ansatzes bis zu der Zeit, wenn die Wasserstoffaufnahme ihrem Sättigungswert zustrebt.

15

Nach beendeter Hydrierung wird die Polymerlösung über einen Druckfilter, welcher mit einem Teflon-Gewebe (B43-MU10, Firma Dr. M, Männendorf, Schweiz) belegt ist filtriert. Die Produktlösung wird anschließend über einen 0,2 µm Teflonfilter (Firma Pall Filtertechnik, Dreieich, Deutschland) filtriert. Die Polymerlösung wird mit Irganox XP 420 FF stabilisiert (CIBA Speciality Chemicals, Basel, Schweiz) und nochmals mit dem genannten 0,2 µm Filter filtriert. Danach wird die Polymerlösung bei 240°C vom Lösungsmittel befreit, die Schmelze wird über ein 20 µm Filter filtriert und das Produkt zu Granulat verarbeitet. Weder aromatische noch olefinische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen sind anhand ¹H-NMR-Spektroskopie nachweisbar.

25

Tabelle 1

Hydrierung von Polystyrol

Beispiel Nr.	Polymer Masse ¹ [kg]	Lösungsmittel [L]	Katalysatormasse ² [g]	Reaktionstemp. [°C]	Wasserstoffdruck [bar]	Reaktionszeit [h]	Hydriergrad ³ [%]
1	4,8	15,1 Cyclohexan 10,1 Methyl-t-butylether	625	160	100	19	100

5

- 1) Polystyrol, Typ 158 k glasklar, Mw=280000 g/mol, BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland
- 2) Ni/SiO₂/Al₂O₃, Ni-5136 P, Engelhard, De Meern, Niederlande
- 3) Ermittelt durch ¹H-NMR Spektroskopie

10

Folienherstellung

15

Dieses PVCH-Homopolymer, mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w = 161.200$, einer Dichte $\rho = 0,947 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, einer Glasübergangstemperatur $T_g = 148^\circ\text{C}$ und einem Schmelzindex von $\text{MFR} = 5,46 \text{ g}/10 \text{ min.}$ wird bei einer Massetemperatur (Düse) von 310°C mit einem Göttfert Einschnecken-Extruder (30 mm Schneckendurchmesser, Schneckenlänge 25D) über eine Flachfilmdüse (220 mm Lippenbreite, Spaltweite regulierbar zwischen 0,01 - 0,6 mm) extrudiert. Die Temperatur der Giesswalze beträgt 90°C . Es wird eine 50 μm dicke, klar transparente Folie erhalten, die mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 11 m/min. aufgewickelt wurde.

20

Beispiel 2**orientierte PVCH-Homopolymer-Folie**

Das PVCH-Homopolymer aus Beispiel 1 wird bei einer Massetemperatur von 310°C mit einem Einschnecken-Extruder (Schneckendurchmesser 60 mm, Schneckenlänge 25 D) über eine Flachfilmdüse (450 mm Lippenbreite, Spaltweite 0,8 mm) extrudiert. Die Temperatur der Giesswalze beträgt 90°C. Es wird eine ca. 600 µm dicke, klar transparente Folie erhalten, die anschließend bei 250°C Recktemperatur (120 s Vorheizzeit) und einem jeweiligen Reckverhältnis von 1:2 in Längs- und in Querrichtung relativ zur Abzugsrichtung orientiert wurde.

Beispiel 3**nicht orientierte PVCH-Copolymer-Folie (5 Gew.% Ethylen-Propylen-Anteil)****15 Polymersynthese**

In einem thermostatisierten 50 l Rührkessel, ausgerüstet mit Rührerwerk und Thermofühler, werden unter Ausschluss von Luft und Wasser (Argon-Atmosphäre) 26 kg trockenes Cyclohexan und 2,138 kg trockenes Styrol vorgelegt. Der Inhalt des Autoklaven wird durch mehrmaliges Bedrücken mit Stickstoff inertisiert. Nach Erwärmung auf 70°C wird 22,5 ml (36 mmol) n-Butyllithium (1,6 M Lösung in Hexan) eingespritzt. Man erhöht die Innentemperatur auf 70°C und rührt eine Stunde nach. Dann gibt man eine Mischung aus 225 g trockenem Isopren und 2,138 kg trockenem Styrol zu und rührt drei Stunden nach. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die viskose Lösung mit Isopropanol gestoppt. Der Umsatz gemäß Festgehaltbestimmung ist quantitativ. Die Hydrierung erfolgt analog Beispiel 1.

Folienherstellung

Dieses Triblock-Copolymer, aufgebaut aus PVCH und alternierendem Ethylen-Propylen-(E/P)-Mittelblock-Weichsegmenten mit einem PVCH-Gradienten (E/P-Anteil = 5 Gew.-%), einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w = 121.800$, einer

Dichte $\rho = 0,947 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, einer Glasübergangstemperatur (Hartblock) $T_g = 148^\circ\text{C}$ wird bei 280°C zu einer Pressfolie mit einer mittleren Foliendicke von $118 \mu\text{m}$ verarbeitet.

5 **Beispiel 4**

nicht orientierte Folie aus PVCH-Triblock-Copolymer (15 Gew.% Ethylen-Propylen-Anteil)

Polymersynthese

10 Die Herstellung des Polymeren erfolgt analog Beispiel 3 aus 153 g Styrol und 27 g Isopren.

Folienherstellung

15 Das Triblock-Copolymer, aufgebaut aus PVCH und alternierendem Ethylen-Propylen-Mittelblock-Weichsegmenten mit einem PVCH-Gradienten (E/P-Anteil = 15 Gew.-%), einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w = 114.700$ und einer Glasübergangstemperatur (Hartblock) $T_g = 148^\circ\text{C}$ wird bei einer Masstemperatur (Düse) von 290°C mit einem Einschnecken-Extruder (37 mm Schneckendurchmesser, Schneckenlänge $24D$) über eine Flachfilmdüse (300 mm Lippenbreite, Spaltweite $0,8$ mm) extrudiert. Die Temperatur der Giesswalze beträgt 120°C . Es wurde eine $50 \mu\text{m}$ dicke, klar transparente Folie erhalten, die mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 6 m/min. aufgewickelt wurde.

20

Vergleichsbeispiel 1

25 **nicht orientierte Polystyrolfolie**

Polystyrol 158K (BASF, Ludwigshafen, Deutschland), mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w = 260.400$, einer Dichte $\rho = 1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, einer Glasübergangstemperatur $T_g = 100^\circ\text{C}$ und einem Schmelzindex von $\text{MFR} = 27,4 \text{ g/10 min.}$, wird bei einer Masstemperatur (Düse) von 250°C mit einem Göttfert Einschnecken-Extruder (30 mm Schneckendurchmesser, Schneckenlänge $25D$) über eine Flach-

30

filmdüse (220 mm Lippenbreite, Spaltweite regulierbar zwischen 0,01 - 0,6 mm) extrudiert. Die Temperatur der Giesswalze beträgt 90°C. Es wird eine 50 µm dicke, klar transparente Folie erhalten, die mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 7,3 m/min. aufgewickelt wurde.

5

Vergleichsbeispiel 2 **orientierte Polystyrolfolie**

Der gleiche Polystyrol-Typ wie im Vergleichsbeispiel 1 wird bei einer Masstemperatur (Düse) von 250°C mit einem Einschnecken-Extruder (Schneckendurchmesser 60 mm, Schneckenlänge 25 D) über eine Flachfilmdüse (450 mm Lippenbreite, Spaltweite 0,8 mm) extrudiert. Die Temperatur der Giesswalze beträgt 90°C. Es wird eine ca. 600 µm dicke, klar transparente Folie erhalten, die anschließend bei 180°C Recktemperatur (90 s Vorheizzeit) und einem jeweiligen Reckverhältnis von 1:2 in Längs- und in Querrichtung reletativ zur Abzugsrichtung orientiert wurde.

15

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und Folien werden folgende Messmethoden benutzt:

20 **Schmelzflussindex MFR**

Der Schmelzflussindex wird nach DIN ISO 1133 mit einem Meltfliker LT der Firma SWO Polymertechnik GmbH bei 280°C unter einem Gewicht von 2,16 kg gemessen.

25 **Molekulargewicht M_w**

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w , welches in der Beschreibung der Beispiele angegeben ist, gibt das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes an. Zu seiner Bestimmung wird eine Zwei-Detektor-Gelpermeationschromatographie verwendet (0,5 Gew.% Lösung, Lösungsmittel Tetrahydrofuran, 25°C, Polystyrol-Standard). Die Detektion erfolgt mittels UV-Absorptionsspektroskopie bei 254 nm sowie mittels

30

Differentialrefraktometrie der Fraktionen. Die Kalibrierung erfolgt über mehrere Polystyrolstandards bekannter Molekulargewichte.

Glasübergangstemperatur T_g

5

Spritzgussnormkörper (Flachstäbe 80x10x4 mm) der Proben werden mittels DMA (Dynamisch-Mechanische Analyse) untersucht. Dabei wird der komplexe Schubmodul in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Messfrequenz von 1 Hz ermittelt. Messgerät: RDA-II der Firma Rheometric Scientific, Inc., Piscataw, N.J. USA.

10

Kraftdehnungsverhalten der Kunststoff-Folien

Die Prüfung erfolgt in Anlehnung an DIN EN ISO 527 an 15 mm breiten Probe-
streifen. Der Zug-E-Modul ergibt sich aus dem Quotienten der Spannungsdifferenz
bei 0,05 und 0,25 % Dehnung bezogen auf den Einspannquerschnitt. Die Zugfestig-
keit ist die Maximalspannung, die die Probe während des Zugversuches trägt. Die
Bruchdehnung ist die Dehnung beim Bruch der Probe.

Wasserdampfdurchlässigkeit WDD

Die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit WDD der Proben erfolgt nach
zwei verschiedenen Methoden in Abhängigkeit der Wasserdampfdurchlässigkeit. Bei
Folienmustern mit einer Wasserdampfdurchlässigkeit $> 1 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ wird in Anleh-
nung an DIN 53 122, Teil 1 die Bestimmung nach dem Gravimetrischen Verfahren,
bei Wasserdampfdurchlässigkeiten $< 1 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ wird in Anlehnung an DIN 53 122,
Teil 2 die Bestimmung nach dem Elektrolyseverfahren vorgenommen.

Glanzmessung

Als Glanz wird nach DIN 67 530 der regulär reflektierte Lichtanteil, bezogen auf einen unter 20° zum Lot einfallenden Lichtstrahl bezeichnet. Der Glanz wird in
5 Glanzeinheiten GE angegeben, die auf einen Schwarzglasstandard bezogen werden.

Trübung

Die Trübung wird in Anlehnung an ASTM D 1003-61, Procedure A gemessen und
10 ist die Lichtmenge in Prozent, die die Probe nach Durchleuchten mit einem Zentralstrahl unter einem Raumwinkel $> 8^\circ$ bis maximal 160° verlässt. Sie wird bezogen auf die insgesamt durchtretende Lichtmenge = 100%.

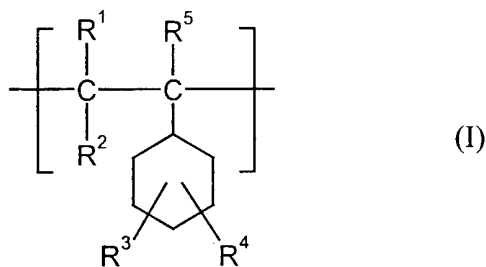
Tabelle 2 enthält die an den Beispielen 1-4 gemessenen Wasserdampfdurchlässig-
15 keiten sowie optische und mechanische Messdaten. Es ist ersichtlich, dass Polyvinylcyclohexan basierende Monofolien eine um mindestens eine Zehnerpotenz größere spezifische Wasserdampfsperwirkung besitzen als Polystyrolfolien. An Beispiel 3 wird deutlich, dass ein Comonomereinbau eine weitere Verbesserung der Wasserdampfsperwirkung zur Folge hat. Die Folien sind hochtransparent, wie die niedrigen
20 Trübungsgrade beweisen. Wasserdampfbarrierefolien auf Basis Vinylcyclohexanhaltiger Polymere erweitern das technisch verfügbare Spektrum kommerzieller Wasserdampfbarrierefolien um hochtransparente Polyolefinfolien auf Basis preisgünstiger Rohstoffe.

Tabelle 2

Bsp.	Dicke der Folie [μm]	Zugmodul [MPa]		Zugfestigkeit [MPa]		Bruchdehnung [%]		WDD 38°C/90 % r.F. [$\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]	WDD 23°C/85 % r.F. [$\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]	Trübung [%]	Glanz [GE]
		längs	quer	längs	quer	längs	quer				
1	PVCH- Homopolymer ungereckt	52,3	2571	35,2	1,7	0,332	0,198	0,2	180		
2	PVCH- Homopolymer gereckt	75,8	2542 2405	16,2 16,7	0,8 0,9	-	0,110	-	-		
3	PVCH-Copolymer 5 % Comonomer	118	-	-	-	0,106	-	-	-		
4	PVCH-Copolymer 15 % Comonomer	52,8	1760 1836	45,7 32,6	4,2 2,1	0,260	-	0,2	152		
V1	PS, ungereckt	56,9	2737 2960	47,9 37,4	3,8 1,5	3,122	1,436	0,2	182		
V2	PS, gereckt	128,3	2649 2529	42,4 44,9	2 2,5	-	1,604	-	-		

Patentansprüche

1. Monofolien enthaltend ein Vinylcyclohexan basierendes Polymer oder eine
 5 Mischung aus Vinylcyclohexan basierendem Polymer mit mindestens einem
 polaren Polymeren.
2. Monofolie gemäß Anspruch 1 mit einer Dicke von bis zu 7 mm.
- 10 3. Monofolie gemäß Anspruch 1 oder 2 mit einer Dicke von 0,001 bis 2 mm.
4. Monofolie gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche,
 wobei das Vinylcyclohexan-basierende Polymere ein Homopolymer,
 Copolymer oder Blockcopolymer ist.
- 15 5. Monofolie gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, ent-
 haltend ein Vinylcyclohexan basierendes Polymer mit der wiederkehrenden
 Struktureinheit der Formel (I)



20

in welcher

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl stehen

25

und

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für C_1 - C_6 -Alkyl, oder R^3 und R^4 gemeinsam für Alkylen stehen,

R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht und

5

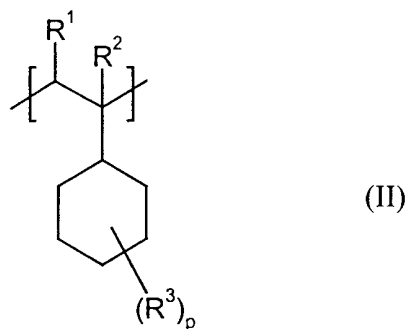
wobei Comonomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Olefinen, C_1 - C_8 -Alkylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure, ungesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, substituierte Tetracyclododecene, kernalkylierte Styrole, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinylester, Vinylsäuren, Vinylether, Vinylacetat, Vinylcyanide Maleinsäureanhydrid und Mischungen dieser Monomere

10

der Polymerisation zugesetzt und einpolymerisiert sein können.

6. Monofolie gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend ein Blockcopolymer mit mindestens drei Blöcken, das mindestens einen Hartblock und mindestens einen Weichblock enthält, wobei der Hartblock mindestens 50 Gew.-% Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (II),

15



(II)

20

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten,

25

R^3 für Wasserstoff oder für C_1 - C_6 -Alkyl oder für anneliertes Alkylen,

p für eine ganze Zahl von 0, 1 bis 5 stehen,

enthält,

5 und der Weichblock

100 – 50 Gew.-% Wiederholungseinheiten basierend auf geradkettigem oder verzweigtem C₂-C₁₄-Alkylen enthält und

10 0 - 50 Gew.-% Wiederholungseinheiten der allgemeinen Formel (II)

enthält.

15 7. Monofolie gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend mindestens ein weiteres Polymer ausgewählt aus der Gruppe der Polyamide, Polycarbonate, Polyolefine, Polyurethane und Polyester.

20 8. Monofolie gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei bis zu 8 Gew.-% eines weiteren polaren Polymeren oder eine Mischung davon enthalten ist.

9. Monofolie gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Schicht zusätzlich übliche Additive enthält.

25 10. Monofolie gemäß Anspruch 9, enthaltend mindestens ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe der Antiblockmittel, Thermo- bzw. Oxidationsstabilisatoren, Antistatika, Biostabilisatoren, Färbemittel, Gleitmittel, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Additive zur Verbesserung der Bedruckbarkeit.

11. Verwendung der Monofolien gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche für Blisterverpackungen, Verpackung von Elektronikartikeln oder Lebensmittel und elektrische Kondensatorfolien.
- 5
12. Blisterverpackungen, Verpackung von Elektronikartikeln, Lebensmittel und elektrischen Kondensatorfolien, erhältlich aus Monofolien gemäß Anspruch 1 bis 10.