



HU000229498B1

(19) **HU**(11) Lajstromszám: **229 498**(13) **B1****MAGYARORSZÁG**
Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala**SZABADALMI LEÍRÁS**(21) A bejelentés ügyszáma: **P 99 01378**(51) Int. Cl.: **B32B 27/32** (2006.01)(22) A bejelentés napja: **1997. 02. 14.****B32B 27/08** (2006.01)(40) A közzététel napja: **1999. 08. 30.**

(86) A nemzetközi (PCT) bejelentési szám:

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlöny és Védjegyértesítőben: **2014. 01. 28.****PCT/EP 97/00698**

(87) A nemzetközi közzétételi szám:

WO 9730847

(30) Elsőbbségi adatok:

MI96A000337 **1996. 02. 23.** **IT**

(73) Jogosult(ak):

CRYOVAC, Inc., Duncan, South Carolina (US)

(72) Feltaláló(k):

Ciocca, Paolo, Lumellogno (IT)
Forloni, Roberto, Garbatola di Nerviano (IT)

(74) Képviselő:

Beliczay László, S.B.G. & K. Budapesti
Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54)

Többrétegű oxigénzáró csomagoló fólia

(57) Kivonat

A találmány tárgyát hőre lágyuló többrétegű csomagoló fólia képezi, amely elsősorban élelmiszerek csomagolására használható.

A találmány szerinti fólia tartalmaz (a) egy etilén-vinilalkohol kopolimerből álló oxigénzáró magréteget; (b) két külső réteget; és (c) két ragasztó réteget, amelyek mindegyike a magréteg és egy megfelelő külső réteg között helyezkedik el. A találmány szerinti fólia igen jó optikai és mechanikai tulajdonságokkal, kitűnő gázzáró tulajdonságokkal és tökéletesített hegeszthetőségi jellemzőkkel rendelkezik.

1378/03

S.B.G. & K.

Nemzetközi
Szabadalmi Iroda

H-1062 Budapest, Andrásy út 113
Telefon: 34-24-050, Fax: 34-24-323

B

„Megadás alapján szolgáló változat”

EP 0 66 537 BE

Többrétegű oxigénzáró csomagoló fólia

A találmány többrétegű, hőre zsugorodó fóliára vonatkozik, amely igen jó optikai és mechanikai tulajdonságokkal és kitűnő gázzáró tulajdonságokkal rendelkezik, és hegesztéssel az eddigieknél jobban zárható. A fólia kiváltképpen alkalmas élelmiszerek csomagolására.

Többrétegű, hőre lágyuló fóliákat használnak különböző élelmiszer és nem élelmiszer jellegű árutételek csomagolására, mivel az árut magát megvédik a környezettől a tárolás és elosztás alatt. A végső fogyasztónak továbbá a terméket átlátszó, hőre lágyuló fóliába csomagolva kínálva, az lehetővé teszi a csomag tartalmának vizuális ellenőrzését, és ez egyfajta biztosítékot nyújt a termék minőségéről, ami azt még vonzóbbá teszi.

A csomagoláshoz használt hőre lágyuló fólia optikai tulajdonságai ezért igen lényegesek.

Más tulajdonságok is igen fontosak, így például a jó mechanikai tulajdonságok, amelyek lehetővé teszik, hogy a csomagolás változatlan maradjon, amíg azt a vevőnek/fogyasztónak kínálják.

Egy hőre lágyuló fóliának célszerűen zsugorodási tulajdonságot is biztosítanak, a fólia nyújtásával vagy feszítésével, monoaxiálisan vagy biaxiálisan, a fólia gyártása alatt. Ez a zsugorodási jelleg lehetővé teszi, hogy a fólia zsugorodjék, vagy ha ebben akadályozzák, akkor zsugorodási húzófeszültség jön létre a fóliában ha azt hőnek teszik ki. Egy tipikus eljárásban a vastag szerkezetet, amit extrudálnak egy kerek vagy lapos extrudérszerszámon, gyorsan lehűtik, majd felmelegítik egy meg-

felelő hőmérsékletre, amit nyújtási hőmérsékletnek neveznek, s ez a hőmérséklet magasabb mint az összes gyanta T_g hőmérséklete, amit magában a fóliában használnak, de alacsonyabb mint legalább egy fenti anyag T_m olvadási hőmérséklete, és egy vagy két irányban feszítik (nyújtják).

Az élelmiszerek csomagolásához gyakran szükséges továbbá, hogy a fólia oxigénzáró legyen, hogy a termék a tárolása alatt ne oxidálódjék és ne bomoljék el.

Ezen tulajdonságok mellett szükséges még, hogy a fólia hegesztéssel jól lezárható legyen. Igen lényeges, főleg az oxigénzáró fóliákhoz, amelyeket olyan alkalmazásoknál használnak, ahol a benne lévő terméket vákuum alatt vagy más módosított atmoszférában kell tartani, hogy a hegesztés, ami a csomagot lezárja igen erős, és ennek következtében a csomagolás légmentes legyen.

Számos különböző anyagot használtak már, hogy a hőre lágyuló fóliák oxigén-áteresztőképességét csökkentsék. Ezek között az anyagok között egy igen jó gázzáró anyag az EVOH (etilén-vinilalkohol kopolimer), és számos hőre lágyuló védőfólia van, amely a szabadalmi irodalomban ismertetett EVOH réteget tartalmaz.

Igy például az EP-B-87080 számú európai szabadalmi leírás ismertet olyan fóliákat, amelyek egy EVOH magréteget, EVA (etilén-vinilacetát kopolimer) és egy etilén- α -olefin kopolimer keverékéből álló két külső réteget, és a magréteg és a külső rétegek között két ragasztó- vagy kötőréteget tartalmaznak, ahol a külső rétegek keveréke specifikus összetételű.

Az EP-B-92 897 számú európai szabadalmi leírás és az ebből kiválasztott EP-A-346 944 számú szabadalmi bejelentés felsorol-

nak egy sor fóliát különböző számú rétegekkel, amelyek többek között EVOH-ból álló magréteget és azonos vagy különböző külső rétegeket tartalmaznak, amelyek általában kis sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer és EVA keverékeiből állnak.

Az EP-B-217 596 számú európai szabadalmi leírás ismerteti egy nyújtott és térhálósított többrétegű fóliát, amely tartalmaz egy EVOH magréteget, két belső kötőréteget és két külső réteget, amelyek kis sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer, közepes sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer és EVA hármaskéverékéből állnak.

Az EP-A-236 099 számú európai szabadalmi bejelentés többrétegű fóliákat ismerteti, amelyek egy EVOH magréteget, két belső kötőréteget és polimer anyagból vagy polimer anyagok keverékéből álló két külső réteget (fedőréteget) tartalmaznak. A specifikus példákban ismertetnek olyan fóliákat, amelyek külső rétegei kis sűrűségű etilén- α -olefin kopolimerből, polipropilénből vagy etilén-propilén kopolimerből, kis sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer és igen kis sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer keverékeiből, polipropilén és etilén-propilén kopolimer keverékeiből vagy kis sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer, közepes sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer és EVA keverékeiből állnak.

A technika állása szerinti fóliákban a külső rétegekhez alkalmazott különböző anyagokat megfelelően kombinálják, azzal a céllal, hogy amennyire lehet tökéletesítsék a fólia tulajdonságait, elsősorban azokat a tulajdonságokat, amelyek a tervezett specifikus alkalmazáshoz szükségesek. Így például egy kis sűrűségű etilén- α -olefin kopolimer használata kifogástalan hegesztéses lezárást biztosít és figyelemre méltó olajálló tulajdonságo-

kat; az EVA használata javítja a zsugorodási képességet és a lezárhatósági jellemzőket; a propilén homo- és/vagy kopolimer növeli a szerkezet merevségét; stb.

Ismeretes azonban, hogy egy gyanta, amely javít egy specifikus tulajdonságot, rontja a többieket, és ezért a kutatási erőfeszítések ezen a területen ténylegesen arra irányulnak, hogy ezeknek a tulajdonságoknak az optimális egyensúlyát elérjék.

Speciálisabban, a fólia jellemzői, amelyeket még tökéletesíteni kell, oly módon azonban, hogy ne érintse hátrányosan a többi jellemzőt, így az optikai, mechanikai, védő és zsugorodási tulajdonságokat, a hegeszthetőségi jellemzők.

Definíciók

A leírásban a „fólia” kifejezés egy hőre lágyuló anyag lapos vagy cső alakú flexibilis szerkezetére vonatkozik, amelynek vastagsága legfeljebb 120 μm . A találmány céljára a szerkezet vastagsága általában legfeljebb körülbelül 60 μm , és tipikusan legfeljebb körülbelül 35 μm .

A leírásban a „magréteg” vagy „belső réteg” kifejezés minden olyan fóliarétegre vonatkozik, amelynek két főfelülete a többirétegű fólia más rétegeihez van ragasztva. Az „oxigénzáró magréteg” kifejezéssel arra kívánunk utalni, hogy egy ilyen magréteg elsődleges funkciója, hogy a fólia oxigén-áteresztőképességét csökkentse.

A leírásban használt „külső réteg” vagy „fedőréteg” kifejezés a többirétegű fólia bármely fóliarétegre vonatkozik, amelynek csak egy főfelülete van közvetlenül a fólia egy másik réte-

géhez erősítve.

A leírásban használt „hegesztéssel lezárt” vagy „hegesztéssel tömített” réteg kifejezés a többrétegű fóliára alkalmazva egy külső rétegre vonatkozik, amit a fólia lezárásakor önmagához, ugyanazon vagy egy másik fólia egy másik rétegéhez és/vagy egy másik cikkhez hegesztenek, ami nem fólia.

A leírásban használt „ragasztó réteg” vagy „kötőréteg” kifejezések bármely belső rétegre vonatkoznak, amelynek elsődleges feladata, hogy két réteget egymással összeerősítsen.

A leírásban használt „közvetlenül összeragasztott” kifejezés a fólia rétegeire alkalmazva, úgy definiálható mint a szubjektum (a ragasztásnak alávetett) fóliaréteg ragasztása az objektum (a cél szerinti) fóliaréteghez, közöttük összekötő réteg, ragasztóréteg vagy más réteg nélkül. Ezzel ellentétben a leírásban a „között” szó egy fóliarétegre alkalmazva, ami két másik specifikus réteg között van, jelenti mind a szubjektum réteg közvetlen hozzáerősítését a két másik réteghez, amelyek között van, mind pedig a közvetlen ragasztás hiányát egyik vagy mindkét másik réteghez, amelyek között a szubjektum réteg helyet foglal, vagyis egy vagy több további réteg lehet jelen a szubjektum réteg és egy vagy több réteg között, amelyek között a szubjektum réteg van.

A leírásban használt „hőre zsugorodó” fólia kifejezés egy monocxiálisan vagy biaxiálisan megnyújtott fóliára vonatkozik, amely 5 másodpercig 120 °C-on melegítve legalább 10 % szabad zsugorodást mutat legalább egy irányban.

A leírásban használt „homopolimer” kifejezést olyan polime-

rekkel kapcsolatban alkalmazzuk, amelyek egyetlen monomer polimerizációjából származnak, vagy olyan polimerek, amelyek lényegileg egyetlen típusú ismétlődő egységből állnak.

A találmány céljaira a „kopolimer” kifejezés olyan polimerizációs reakció termékére vonatkozik, amelyben két vagy több különböző komonomer van jelen.

A „poliolefin” kifejezés olefin polimerizálásával, vagy két vagy több olefin vagy egy vagy több olefin és más komonomerek kopolimerizálásával előállított, hőre lágyuló gyantára vonatkozik, amelyben az olefin-egységek mindenképpen nagyobb mennyiségben vannak jelen, mint bármely, esetleg jelenlévő komonomer. Megfelelő példák a „poliolefinekre” a polietilének, etilén- α -olefin-kopolimerek, amelyek heterogének vagy homogének, etilén-vinil-acetát kopolimerek, etilén-akrilsav vagy -metakrilsav kopolimerek, stb.

A „módosított poliolefin” kifejezés olyan poliolefint jelent, amelyet funkciós csoportok, így tipikusan anhidrid- vagy karbonsav-csoportok jelenléte jellemez. Ilyen módosított poliolefinnek például a maleinsav vagy maleinsavanhidrid etilén- α -olefin vagy etilén-vinilacetát kopolimerekre ojtott kopolimerei, ezeknek a polimerizációs termékei más poláris monomerekkel, ilyenek keverékei, stb.

Az „EVOH” vagy az „etilén-vinilalkohol kopolimer” kifejezés az etilén-vinilészter kopolimerek, általában az etilén-vinilacetát kopolimerek elszappanosított vagy hidrolizált termékeire vonatkozik, amelyekben az etiléntartalom tipikusan 20-60 mól %, előnyösen 28-49 mól %, és az elszappanosítás mértéke nagyobb

mint 90 %, előnyösen nagyobb mint 95 %.

A leírásban használt „poliamid” kifejezés nagy molekulatömegű polimerekre vonatkozik, a molekula lánc mentén amidkötésekkel. Ez a kifejezés magába foglalja mind a poliamidokat, mind az alifás és/vagy aromás ismétlődő egységekkel rendelkező kopoliamidokat, amelyek lehetnek kristályosak, félig kristályosak vagy amorfok.

A találmány céljaira az „etilén- α -olefin kopolimer” kifejezést arra használjuk, hogy azonosítsuk az etilén kopolimerizációs termékeit egy vagy több α -olefinnel, ilyenek például a butén-1, hexén-1, metil-4-pentén-1, oktén-1. Ez a kifejezés magába foglalja továbbá mind a heterogén, mind a homogén etilén- α -olefin kopolimereket.

A leírásban használt „heterogén etilén- α -olefin kopolimer” kifejezés azokra a polimerizációs reakciótermékekre vonatkozik, amelyek molekulatömege és összetételének eloszlása viszonylag széles körben változik. Az ilyen heterogén polimerek tipikusan viszonylag nagy változatosságát tartalmazzák a lánchosszoknak és a komonomer százalékos értékeinek. Speciálisan ezeknél a termékeknél a molekuláris eloszlás, amit M_w/M_n kifejezéssel adunk meg, ahol M_w a közepes molekulatömeg tömegben és M_n a közepes molekulatömeg számmal kifejezve, nagyobb mint 3.

Ezeket a heterogén polimereket általában a hagyományos Ziegler-Natta katalizátort használva, heterogén fázisban állítjuk elő.

A sűrűségüktől függően, ezeket a polimereket általában a következő rövidítésekkel jelöljük: LMDPE (lineáris közepes sűrű-

ségű polietilén), ami szokás szerint $\geq 0,925$ g/ml sűrűségű heterogén etilén- α -olefin kopolimereket jelent; LLDPE (lineáris kis sűrűségű polietilén), ami szokás szerint $0,915 - 0,925$ g/ml sűrűségű heterogén etilén- α -olefin kopolimereket jelent; és VLDPE (igen kis sűrűségű polietilén), ami szokás szerint $\leq 0,915$ g/ml sűrűségű heterogén etilén- α -olefin kopolimereket jelent.

A leírásban használt „homogén etilén- α -olefin kopolimerek” kifejezés olyan polimerizációs reakciótermékekre vonatkozik, amelyek viszonylag szűk molekulatömeg eloszlásúak és viszonylag szűk összetétel-eloszlásúak. Ezek a homogén polimerek szerkezetileg különböznek a heterogén polimerektől abban, hogy a láncban a komonomerek viszonylag egyenletes szekvenciáját, a szekvencia-eloszlás tükröződését valamennyi láncban, és a láncok hosszúságának a hasonlóságát mutatják. Továbbá, csak néhány kivétellel, (ilyenek a TAFMER[™] elnevezésű homogén lineáris etilén- α -olefin-kopolimerek, amelyeket a Mitsui Petrochemical Corporation gyárt, homogén Ziegler-Natta katalizátorokat használva), ezeket a homogén polimereket az a tény jellemzi, hogy ezeket általában „metallocene”, „single-site” vagy „constrained-geometry” katalizátorokat használva állítják elő.

Van néhány módszer, amely általánosan ismert ezen a területen ezeknek a homogén polimereknek az azonosítására és osztályozására, így a molekulatömeg-eloszlás (M_w/M_n) és a „Composition Distribution Breath Index (CDBI).

A molekulatömeg-eloszlás, ami polidiszperzitás néven is ismert, meghatározható gélpermeációs kromatográfiával. A találmány szerinti eljárásban használt homogén etilén- α -olefin kopolimerek

M_w/M_n értéke általában kisebb mint körülbelül 3.

Az ilyen homogén etilén- α -olefin kopolimerek CDBI értéke általában nagyobb mint körülbelül 60 %, és általában nagyobb mint 70 %. A CDBI definíciója: polimer molekuláknak a tömeg %-a, amelyek komonomer tartalma a közepes teljes moláris komonomer tartalom 50 %-án belül van (vagyis plusz vagy mínusz 50 %). Az olyan polietilén homopolimer CDBI értéke, amely komonomert nem tartalmaz, a definíció szerint 100 %. A CDBI érték könnyen kiszámítható a szakterületen ismert eljárásokból kapott adatokból, ilyen eljárás például a „Temperature Rising Elution Fractionation” (TREF), amit például Wild és munkatársai ismertettek [Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed. 20, 441 (1982)].

Eljárásokat homogén etilén- α -olefin kopolimerek előállítására ismertetett az 5 206 075, 5 241 031, 5 272 236 , 5 278 272 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás; a WO-A-9403414 és WO-A-9303093 számú nemzetközi közzététel, stb.

Homogén etilén- α -olefin kopolimereket, amelyeket „metallo-cén” katalizátorokkal állítottak elő, az Exxon Chemical Company EXACT™ néven, a BASF cég LUFLEXEN™ néven és a Dow cég mint AFFINITY™ vagy ENGAGE™ gyantákat forgalmaz.

Azt találtuk, hogy lehetséges gázzáró (gázvédő) fóliát előállítani, amelynek optikai és gázzáró tulajdonságai legalább hasonlóak az ismert, EVOH-tartalmú fóliákéhoz és jelentősen tökéletesített mechanikai és hegesztéssel zárható tulajdonságokkal rendelkeznek, a fóliában záróréteggént megfelelően megválasztott, különböző sűrűségű etilén- α -olefin kopolimerek háromkomponensű keverékét használva.

A találmány első célja 120 μm -nél kisebb vastagságú többrétegű, hőre lágyuló csomagoló fólia előállítása, amely tartalmaz:

(a) egy etilén-vinilalkohol kopolimerből álló oxigénzáró magréteget;

(b) két külső réteget; és

(c) a magréteg (a) és a megfelelő külső réteg (b) között elhelyezett két ragasztó (összekötő) réteget

amelyben legalább az egyik külső réteg az A, B és C komponensek háromkomponensű keveréke, és ebben a keverékben az A komponens egy homogén vagy heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége 0,915 - 0,925 g/ml; a B komponens egy homogén vagy heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége \geq 0,925 g/ml; és a C komponens egy homogén vagy heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége \leq 0,915 g/ml.

A találmány szerint csak az egyik külső rétegnek (annak, amelyet záróréteggként használunk) kell egy fenti definíciójú háromkomponensű keverékből állni. A másik külső réteg összetétele ettől eltérő lehet, és állhat egyetlen polimerből vagy egy polimerkeverékből, amely etilén homo- vagy kopolimerek keveréke, például polietilén, homogén vagy heterogén etilén- α -olefin kopolimerek, EVA, stb. keveréke.

A jelen találmány egy előnyös kiviteli alakjában azonban mindkét külső (b) réteg a fentiekben definiált A, B és C komponensek hármas keveréke.

A találmány szerinti fólia legalább öt rétegből áll. Fóliákat nagyobb számú rétegből, amelyek szimmetrikusak vagy aszimmetrikusak, akkor kapunk, ha egy vagy több réteg van még jelen az összekötő (ragasztó) rétegek (c) és a külső rétegek (b) kö-

zött és/vagy az oxigénzáró magréteg (a) és a ragasztó rétegek (c) között.

A találmány egy előnyös kiviteli alakjában az összekötő rétegek (c) közvetlenül a magréteghez (a) ragadnak.

Ha ebben az előnyös kiviteli alakban az összekötő rétegek (c) mindegyikének az a felülete, amely nem a magréteghez (a) tapad, közvetlenül a megfelelő külső réteghez (b) ragad, akkor a fólia a legelőnyösebb kivitelezés szerint öt réteget tartalmaz.

A fenti előnyös kivitelezés szerinti fóliák tartalmazhatnak nagyobb számú réteget is, ha egy vagy több további réteg helyezkedik el a ragasztó rétegek (c) és a külső rétegek (b) között. Így például az előnyös kivitelezés szerinti 6 vagy előnyösen 7 rétegű fóliák tartalmazhatnak további réteget (rétegeket) a ragasztó rétegek (c) és a külső rétegek (b) között, ugyanannak a fóliának a hulladékából hasznosított anyaggal készítve, esetleg kompatibilizálóval keverve.

A jelen találmány egy másik előnyös kiviteli alakjában a fólia két, poliamidból álló réteget (d) tartalmaz, amelyek mindegyike közvetlenül tapad a magréteg (a) két felületének egyikéhez. Ezért ebben a kivitelezésben a találmány szerinti fólia hétrétegű fólia, ha mindegyik ragasztó réteg (c) közvetlenül tapad a megfelelő poliamid-tartalmú réteghez (d), valamint a megfelelő külső réteghez (b). A fólia tartalmazhat hétnél több réteget is, ha további rétegek, így újrahasznosított anyaggal készített rétegek vannak jelen a ragasztó rétegek (c) és a külső rétegek (b) között.

A találmány szerinti fólia vastagsága változik a végső fel-

használástól függően. A vastagság általában 12-80 μm , előnyösen 14-60 μm tartományú. Csomagoló fóliaként használva a vastagság általában 12-35 μm , előnyösen 14-26 μm , míg zsákok készítéséhez a vastagság általában 35-65 μm , előnyösen 40-60 μm .

Ami a külső rétegeket (b) illeti, az A komponens az a komponens, amely a legnagyobb tömeg %-ban van jelen a keverékben. Az A komponens általában 35-80 tömeg %-ban, előnyösen 40-70 tömeg %-ban, még előnyösebben 45-65 tömeg %-ban van jelen.

A B komponens és a C komponens a keverékben kisebb mennyiségben vannak jelen mint az A komponens. Ezek a komponensek egymástól függetlenül általában 10-35 tömeg %, előnyösen 15-30 tömeg % és még előnyösebben 20-25 tömeg % mennyiségben vannak jelen.

Ha a B komponenst 10 %-nál kisebb mennyiségben használjuk, akkor az így kapott fólia gyengébb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. Azt találtuk, hogy azoknak a fóliáknak a modulusza, amelyeknél a B komponens hiányzik a külső rétegekből, lényegesen kisebb, mint ugyanazon fóliáké, amelyek legalább 10 % B komponenst tartalmaznak a külső rétegekben.

Ha viszont a C komponenst használjuk 10 %-nál kisebb mennyiségben, ez jelentősen csökkenti a fólia zsugorodási és hegesztéssel zárható tulajdonságait.

Egy terner keverékben a különböző komponensek optimális arányai például: 50:25:25; 40:30:30; 60:20:20; 60:25:15; és 50:30:20 (A : B : C komponens).

A külső rétegek vastagsága nem kritikus, függ a fólia globális vastagságától és a benne lévő különböző rétegek számától.

Ha csomagoláshoz használjuk a fóliát, akkor a megfelelő vastagság mindegyik külső réteghez 3-12 μm , míg ha csomagoláshoz használt zsákok készítésére alkalmazzuk, akkor a megfelelő vastagság 8-20 μm .

Ezek a külső rétegek tartalmazhatnak, és általában legalább az egyik réteg tartalmaz is adalékokat, így például azokat a szokásos adalékokat, amelyeket kis mennyiségben használnak a gyanta feldolgozhatóságának vagy a kész fólia tulajdonságainak a javítására. Ilyen adalékok például az antioxidáns szerek, síkító szerek, tapadásgátló szerek, UV abszorberek, mikrobaellenes szerek, pigmentek, kőd elleni szerek vagy készítmények térhálóító szerek vagy térhálósodást gátló szerek, oxigénmentesítő szerek vagy készítmények, stb.

Az A komponens sűrűsége előnyösen 0,918 - 0,922 g/ml; a B komponensé előnyösen több mint 0,928 g/ml, és általában 0,928 és 0,938 g/ml között van; és a C komponensé előnyösen kisebb mint 0,912 g/ml, még előnyösebben kisebb mint 0,905 g/ml. Egy tipikus C komponens sűrűség 0,895 - 0,912 g/ml előnyösen 0,898 - 0,905 g/ml.

Ezeknél a kopolimereknél az olvadás folyékonysági mutatószáma („melt flow index” = MFI) széles körben változhat például körülbelül 0,2 g/10 perc-től körülbelül 10 g/10 perc értékig vagy ennél még magasabb. Az előnyös MFI-értékek azonban körülbelül 0,5 g/10 perc és körülbelül 5,0 g/10 perc között, előnyösen körülbelül 0,8 g/10 perc és körülbelül 3,0 g/10 perc között vannak. Az alacsony MFI-értékkel rendelkező kopolimerek használata növeli a szerkezet mechanikai ellenállását, de negatívan befolyásolja a gyanta fel-

dolgozhatóságát.

A jelen találmány egy előnyös kivitelezésében a B komponens heterogén etilén- α -olefin kopolimer: egy még előnyösebb kivitelezésben az A komponens is heterogén etilén- α -olefin kopolimer.

Ami a C komponenst illeti, a találmány egy előnyös kivitelezésében ez a komponens homogén etilén- α -olefin kopolimer, mivel egy homogén vagy heterogén kopolimer alkalmazása előidézí a hegesztési tartomány („sealability window”) kiszélesítését, ami azonban nagyobb ha homogén kopolimert használunk.

A hegesztési tartomány a gyakorlatban az a hőmérséklet-tartomány, amelyen belül lehetséges a fóliát hegesztéssel úgy lezárni, hogy lényegileg konstans tömítési erősséget kapjunk egy megállapított, elfogadható alsó határ felett. Mivel gyakran nehéz, sőt néha lehetetlen a hegesztőpálcákat azonos hőmérsékleten tartani, a gyakorlatban szükség van arra, hogy a hegesztési tartomány olyan széles legyen, amennyire csak lehetséges, hogy biztosítsa, hogy csaknem valamennyi kapott hegesztés (lezárás) a hegesztőpálcáknál fellépő lehetséges és gyakori hőmérséklet-ingadozás ellenére, elfogadhatóan erős tömítést adjon.

Gyakran megtörténik továbbá, hogy a lezárni kívánt, hőre lágyuló fóliarétegek nem fekszenek abszolút simán egymáson, hanem ráncolódás lép fel egyik vagy mindkét fólia rétegben. Ennek biztosítására, hogy a tömítés megfelelően erős legyen minden csomagban, szükséges a hegesztőpálcák hőmérsékletét növelni és/vagy növelni a hegesztés idejét, tekintetbe véve az elméleti értéket. A hegesztési tartomány szűk határa ezért problémákat idéz elő, mivel a hőmérséklet, amit a fólia elér azokon a helye-

ken, ahol nincs ráncolódás, előídezhetheti a hőre lágyuló anyag olvadását, a fóliát a hegesztőpálcák nyomása elvágja, és az anyag tönkremegy, ami a termelékenységben jelentős veszteséget idéz elő.

Azt találtuk, hogy ha egy technika állása szerinti fóliában, így abban, amit az EP-B-217 696 számú európai szabadalmi leírás ismertetett, a külső rétegek hármas keverékében az etilén-vinilacetát kopolimert egyszerűen a C komponenssel helyettesítjük, akkor a hegesztési tartomány legalább 10 °C-al növelhető. C komponensként homogén etilén- α -olefin kopolimert használva, a hegesztési tartomány növekedése 20 °C.

A találmány egy előnyös kiviteli alakjában a fólia nyújtott és hőre zsugorodó fólia.

A fólia szabad zsugorodása 120 °C-on mérve előnyösen legalább 20 %, legalább egy irányban, előnyösebben legalább 30 % legalább egy irányban, és még előnyösebben legalább 40 % legalább egy irányban. A találmány szerinti fólia legelőnyösebb kivitelezésének szabad zsugorodása 120 °C-on mérve legalább 20 % mindkét irányban, előnyösebben legalább 30 % mindkét irányban, és még előnyösebben legalább 40 % mindkét irányban.

Az oxigénzáró magréteg EVOH-t tartalmaz. Azok az EVOH kopolimerek, amelyek a találmány szerinti fóliák előállításához jól alkalmazhatók, például az EVAL™ EC F151A vagy EVAL™ EC F101A, amelyeket a Marubeni cég hoz forgalomba.

Alkalmazhatunk egyetlen EVOH-t vagy két vagy több EVOH keverékét. De használhatjuk egy vagy több EVOH és egy vagy több poliamid keverékét is. Ebben az esetben a megfelelő poliamidok

azok, amelyeket nylon 6, nylon 66, nylon 6/66, nylon 12, nylon 6,12 és hasonló nevekkkel illetnek. Egy előnyös poliamid a nylon 6/12, a kaprolaktám egy kopolimerje lauro-laktámmal, ilyen a GRILON™ CF 65 vagy a GRILON™ W8361, amelyeket az EMS cég hoz forgalomba.

A feldolgozhatóság javítása céljából, kiváltképpen ha hőre zsugorodó fóliát akarunk előállítani, általában előnyösen alkalmazzuk EVOH és különböző mennyiségű, egy vagy több poliamid keverékét. Ha erős oxigénzáró tulajdonságra van szükség, akkor az EVOH kopolimerrel kevert poliamid mennyisége általában nem több mint 30 %. Ezt a mennyiséget azonban növelni lehet, ha csak korlátozott oxigénzáró védőhatásra van szükség. Lélegző élelmiszerek, így például főzelékfélék és sajtok csomagolására, ahol általában megfelelő széndioxid áteresztőképesség szükséges, és nem szükséges erős oxigénzáró védőhatás, használhatók az EVOH olyan keverékei poliamidokkal, amelyekben a poliamidot (poliamidokat) 85 tömeg % mennyiségig is alkalmazzuk a magréteg-keverék globális tömegére.

A védőréteg vastagsága változhat, a fólia globális vastagságától és felhasználásától függően 2 és 10 µm között van. A vastagság azonban előnyösen 2,5 és 5 µm között van.

A ragasztó rétegek (c) általában módosított poliolefinből állnak, ahogy azt a fentiekben jeleztük, és ahogy az a szakterületen ismert. Ilyen szokásos módosított poliolefinek például a BYNEL™ CXA 4104 vagy BYNEL™ CXA 4105, amelyeket a DuPont forgalmaz; a PLEXAR™ 169, amelyet a Quantum hoz forgalomba; vagy bizonyos ADMER™ gyanták a Mitsui cégtől.

Azt találtuk, hogy ha a ragasztó rétegekben 0,880 - 0,908 g/ml sűrűségű homogén etilén- α -olefin kopolimer alapú módosított poliolefineket használunk, akkor a kötés a rétegek között igen erős, és nem lépnek fel rétegszétválási problémák.

Nem várt módon azt találtuk továbbá, hogy ezeket az anyagokat használva, és előnyösen 0,900 - 0,908 g/ml sűrűségű homogén etilén- α -kopolimereken alapuló módosított poliolefineket használva, a ragasztó rétegek legalább egyikében jelentősen nő a tömítés erőssége, és ennek következményeképpen nő a meleg és hideg tömítési ellenállás.

Példák az ilyen ragasztókra: az ADMER™ AT 1093E (sűrűség = 0,903 g/ml és az MFI = 1,3 g/10 perc), és az ADMER™ AT 1094E (sűrűség = 0,906 g/ml és az MFI = 1,5 g/10 perc). Ezeket a ragasztókat a Mitsui cég forgalmazza.

A ragasztó rétegek vastagsága is függhet a fólia globális vastagságától és az alkalmazott gyanta típusától. Általában körülbelül 2 — körülbelül 8 μ m, előnyösen körülbelül 2,5 — körülbelül 6 μ m vastag ragasztó rétegeket alkalmazunk.

magrétegek a záróréteggel való ragasztásához.

Végül, a találmány egy következő célja tökéletesített hegesztési tulajdonságokkal rendelkező fólia előállítására, amely tartalmaz egy EVOH-ból vagy poliamidból álló magréteget, etilén- α -olefin kopolimerből álló két külső réteget és a magréteg és a külső rétegek között egy-egy ragasztó réteget, amelyben legalább az egyik ragasztó réteg 0,900 - 0,908 g/ml sűrűségű módosított homogén etilén- α -olefin kopolimerből áll.

Egy előnyös kivitelezésben mindkét ragasztó réteg 0,900 - 0,908 g/ml sűrűségű módosított homogén etilén- α -olefin kopolimerből áll.

A találmány szerinti fóliákat általában a különböző rétegek gyantáinak és/vagy gyantakeverékeinek koextrudálásával állítjuk elő, kerek vagy lapos extruderszerszámon, majd azokat gyorsan lehűtve szobahőmérsékletre. A találmány szerinti fóliákat azonban alternatív módon előállíthatjuk extrúziós bevonással is, amikor egy vagy több réteget extrudálással rétegzünk egy első, extrudált vagy koextrudált cső vagy ív tetejére.

Ha hőre zsugorodó fóliát akarunk előállítani, akkor a kapott vastag csövet vagy ívet felmelegítjük a nyújtás hőmérsékletére, ami általában körülbelül 110 °C — körülbelül 125 °C, és forró levegős alagúton vagy IR kemencén átvezetjük és mono- vagy biaxiálisan megnyújtjuk. Ha kerek extruderszerszámot használunk, akkor a nyújtást általában a befogott felfújó fóliatömlő (trapped bubble) módszerrel végezzük. Ennél az eljárásnál egy gáz, így levegő belső nyomását használjuk az extrudálással kapott vastag cső átmérőjének a kitágítására, így egy nagyobb fó-

liatómlőt kapunk, keresztben megnyújtva, és a fóliatömlőt tartó feszítőhengerek különböző sebességét használjuk a hosszirányú nyújtás megvalósításához. A nyújtás általában legalább háromszoros mindkét irányban. Ha az extrudáláshoz lapos sajtolószerszámot használunk, ha hőre zsugorodó fóliát akarunk előállítani, akkor a nyújtást egy feszítőkerettel végezzük. A hosszirányú nyújtást általában úgy végezzük, hogy a fóliát legalább két pár szállítóhengeren vezetjük át, ahol a második pár gyorsabban forog mint az első. A keresztben való nyújtást úgy végezzük, hogy blokkoljuk a fólia oldalszegélyeit egy sorozat szorítócsipeszszel, amelyek két folytonos láncon haladnak, és ez a fólia haladásával fokozatosan széttart (divergál). A fenti egymás utáni nyújtáshoz hasonlóan, akár először hosszirányban, aztán keresztirányban vagy először keresztirányban és azután hosszirányban végezzük, de a nyújtás elvégezhető mindkét irányban egyidejűleg is. Abban az esetben ha a nyújtást feszítőkerettel végezzük, a nyújtás mértéke általában nagyobb mint a befogott fóliatömlős eljárással.

A találmány egy előnyös kiviteli alakjában a fólia térhálósított. A térhálósítás megvalósítható besugárzással vagy kémiai úton. A térhálósítást előnyösen besugárzással végezzük, ami abból áll, hogy a fóliát nagy energiájú elektronok megfelelő sugárzási dóziséának vetjük alá, ami általában körülbelül 10 és körülbelül 120 K Gray között van.

Ha hőre zsugorodó fóliát akarunk előállítani, akkor a besugárzást előnyösen, de nem szükségszerűen a nyújtás előtt végezzük. Ha a fóliarétegek közül csak némelyiket kell besugározni,

akkor az extrúziós rétegzési technikát használhatjuk, és a besugárzási műveletet a primer csövön vagy íven végezzük, vagy használhatjuk a széles sugárnyalábot alkalmazó besugárzási rendszert is.

Ha az egész fóliát térhálósítjuk elektronsugár besugárzással, akkor előnyös lehet a térhálósodást szabályozó szereket használni, amelyeket különböző mennyiségekben adhatunk a különböző rétegekhez, hogy az egyes rétegek térhálósodási mértékét szabályozzuk. Megfelelő térhálósodást szabályozó szereket ismeret például az EP-A-333 294 számú európai szabadalmi bejelentés.

Alternative, a gyanták kémiai térhálósítását végezhetjük úgy, hogy térhálósító szereket, például peroxidokat adunk a térhálósítani kívánt gyantákhoz. Eljárhatunk úgy is, hogy a kémiai térhálósítást és a besugárzást kombináljuk, például amikor a gyantához adott térhálósító szernek némi besugárzásra van szüksége, hogy az a térhálósodási reakciót kiváltsa.

A találmány szerinti fóliákat adott esetben alávetethetjük energia besugárzásos kezelésekre más típusainak is, amelyeknek eltérő célja lehet. A fólia alávethető például korona-kisüléses kezelésnek, hogy a fólia felületének nyomtatáshoz való alkalmaságát javítsuk.

Nyújtott, hőre zsugorodó fóliák esetében néha célszerű lehet az előállított fólia zsugorodási erejét szelektíven csökkenteni, legalább keresztirányban, a százalékos szabad zsugorodás észrevehető csökkenése nélkül. Ez hasznos lehet például, ha a fóliát, tálca beburkolására vagy tálca lefedésére használjuk. Valójában azt találtuk, hogy a kereskedelmi forgalomban lévő

legtöbb tálcánál olyan fóliákat tanácsos használni, amelyek zsugorodási ereje a keresztirányban kisebb mint $0,49 \text{ N/cm}$ ($0,05 \text{ kg/cm}$), hogy a tálca deformálódását elkerüljük. Ebben az esetben a zsugorodási erő kívánt csökkenését elérhetjük úgy, hogy a kapott fóliát a fenti általános eljárással hőkezelésnek vetjük alá, szigorúan ellenőrzött körülmények között. Egy ilyen hőkezelés speciálisan abból áll, hogy a fóliát $0,1 - 7,5 \text{ mp}$ ideig $65 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletre felmelegítjük, majd szobahőmérséklet alatti, előnyösen $20 \text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékletre lehűtjük kevesebb mint 5 mp alatt. Ha térhálósított fóliát kívánunk előállítani, akkor ezt a hőkezelést végezhetjük a nyújtás után, és a térhálósítás előtt vagy után.

A következő példák csupán a találmány jellegzetes kivitelezéseinek jobb szemléltetésére szolgálnak, de a találmány körét semmiképpen sem korlátozzák.

A sűrűséget az ASTM D 792 előírása szerint mérjük.

A jelzett olvadáspontokat — ha másképpen nem írjuk elő — DSC analízissel határozzuk meg, majd az ASTM D 3418 előírása szerint (második melegítés: $10 \text{ }^\circ\text{C/perc}$).

Az olvadás folyékonysági mutatószámát (melt flow index = MFI) az ASTM D-1238 eljárás, E feltétel szerint $190 \text{ }^\circ\text{C}$ -on mérjük, és g/10 perc értékben adjuk meg.

A találmány szerinti fólia kiértékelése céljából az alábbi tesztek használjuk.

Nem korlátozott %-os szabad zsugorodás

A %-os szabad zsugorodást, vagyis egy minta eredeti dimen-

zióinak irreverzibilis és gyors %-os csökkenését egy adott hőmérsékleten olyan körülmények között amikor a zsugorodást semmi korlátozás nem gátolja, az ASTM D 2732 eljárással mérjük, úgy hogy a fólia egy mintadarabját (100 x 100 mm) 5 másodpercre 120 °C hőmérsékletű forró olajfürdőbe merítjük. A %-os szabad zsugorodást mind a hosszirányban (gépirányban), mind a keresztirányban megmérjük. A %-os szabad zsugorodást mindkét irányban mint nem korlátozott lineáris zsugorodást a következő egyenlettel definiáljuk:

$$\% = [(L_0 - L_f) / L_0] \times 100$$

ahol L_0 az oldal eredeti hossza és L_f az oldal hossza zsugorodás után.

Zsugorodási húzófeszültség

A zsugorodási erőt, amely az az erő, amit az anyag felszabadít a melegítési/zsugorodási művelet alatt, a fólia vastagsági egységére vonatkoztatva nevezzük zsugorodási húzófeszültségnek. Standard eljárás nem létezik ennek a kiértékelésére. Ezért ezt a következő belső (üzemi) eljárással mérjük: a fóliából 2,54x14,0 cm-es mintákat vágunk hossz- és keresztirányban, és ezeket két befogó pofa közé csiptetjük, amelyek közül az egyik erőmérő cellához van kapcsolva. A két pofa a mintát egy csatorna közepén tartja, amelybe egy járókerék felmelegített levegőt fúvat és három hőelempár méri a hőmérsékletet. A hőelemek által adott jelet felerősítjük, és egy X/Y rekorder „X” tengelyéhez kapcsolt outputhoz (adatkivitelhez) vezetjük. Az erőmérő cella által adott jelet felerősítjük és az X/Y rekorder „Y” tengelyéhez kapcsolt adatkivitelhez vezetjük. A járókerék elkezdí befújni a meleg le-

vegőt, és a minta által felszabadított erőt grammokban regisztráljuk. A hőmérsékletet $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mp}$ sebességgel növeljük. Ahogy a hőmérséklet nő, az X/Y rekorderen lévő írókar kirajzolja a zsugorodási erő mért profilját a hőmérséklet függvényében, így kapjuk a zsugorodási erő görbéjét (grammokban) a hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$) függvényében. A kapott értékeket 10^{-3} értékkel megszorozva osztjuk a minta szélességével (cm-ben), így kapjuk a zsugorodási erőt (kg/cm-ben). Ha ezt az értéket tovább osztjuk a minta vastagságával (cm-ben), akkor kapjuk a zsugorodási húzófeszültséget (kg/cm²-ben) a megfelelő hőmérsékleten.

Homályosság

A homályosság (vagy zavarosság) úgy definiálható mint az áteresztett fény százalékos értéke, amikor a fény előre szóródik, miközben áthalad a mintán, és az ASTM D 1003 ('A' eljárás) módszerrel mérve.

Fényesség

A fólia fénylik, így egy minta felületi reflexió-koefficiensét az ASTM D 2457-90 eljárással 60° -os szögben mérjük.

Szakítószilárdság

Mérjük az az erőt, ami konstans nyújtás mellett szükséges ahhoz, hogy a fóliaminta elszakadjon. A kiértékelést az ASTM D 882 eljárással végezzük.

Húzó alakváltozás

A százalékos nyújtás mértéke, ami szükséges ahhoz, hogy a fóliaminta elszakadjon, az ASTM D 882 módszerrel kiértékelve.

Modulusz

Ezt is az ASTM D 882 'A' eljárással értékeljük ki. (A három

utolsó teszt a fólia mechanikai tulajdonságaira vonatkozik).

Kötés

Azt az igénybevételt mérjük, ami szükséges ahhoz, hogy egy részben rétegekre szétválasztott, 25 mm széles és 100 mm hosszú minta szerkezetében két réteget szétválasszunk, és mint a rétegek közötti adhézió mértékét adjuk meg. A specifikus esetben a magréteg (a) és a ragasztó réteg (c) közötti kötést mértük.

A hegesztési tartomány kiszélesítése

A hegesztési tartomány kiszélesítését az „Omori S5150J Horizontal Form-Fill-Seal” géppel értékeltük ki, amely a lezáráshoz alkalmas hegesztőpálcával van felszerelve. A hegesztőpálca hőmérsékletét változtatjuk, kiindulva egy átlagos, 140 °C értékről, és ezt fokozatosan csökkentve 10 °C-al az időben. A hegesztés erősségét kiértékeljük 50 csomagból álló tételeken minden hegesztési hőmérsékletre, és így meghatározzuk a legalacsonyabb hegesztési hőmérsékletet ami még hatásos tömitést biztosít. Ezután a hegesztőpálca hőmérsékletét növeljük fokozatosan 10 °C-al, attól kezdve, hogy a 140 °C átlagértékről kiindultunk, és a legmagasabb hegesztési hőmérsékletet, vagyis azt a legmagasabb hőmérsékletet, amelynél a hegesztés még nem vágja el a fóliát, meghatározzuk 50 csomagból álló tételekre minden egyes hegesztési hőmérsékletre.

Az átteresztés (tömitetlenség) aránya

A találmány szerinti fóliák tökéletesített hegesztéses lezárásának teljesítményét a tömitetlenség észlelésének egy egyszerű módszerével értékeljük ki (Dopack system test), ami az ASTM D 3078-84 eljárásán alapszik. Ezzel a vizsgálati módszerrel

speciálisan kiértékeljük a „szivárgások” előfordulását, vagyis a lezárási hibákat, így a tűszűrásszerű lyukakat, amelyek a lezáráson vagy e mellett alakulnak ki, és ezeken keresztül gázok távoznak a csomagból vagy jutnak be oda. Minden egyes fóliából 100 véletlenszerű mintát veszünk, 600 csomagból álló gyártásból, amelyek ugyanazon a csomagoló gépen, azonos csomagolási körülmények között készültek. Négy csomagból álló csoportokat tesztlünk ezután úgy, hogy ezeket vízzel töltött műanyag hengerbe merítjük, a konténert lezárjuk, vákuumot létesítünk, és a nyomásban 3 bar különbséget létesítünk. Tűszűrásszerű lyukak jelenlétében a levegő, amely a csomagban rekedt, kiszabadul, és kis buborékokat létesít, amelyek könnyen felfedezhetők és lokalizálhatók. A tűszűrásszerű lyukak vagy tömítetlenségek számát amit meghatározunk, nevezzük „tömítetlenségi aránynak”. Ezeket a jellemzőket egy Hapak Delta 2000SB HFFS gépen értékeljük ki impulzus-hegesztéssel, Teflon[™] bevonatú hegesztőhuzalt használva, 170 °C hegesztési hőmérsékletet, 55 csomag/perc átviteli sebességet (ami megfelel 18 méter/perc sebességnek) és 2,6 bar ('A' feltétel) vagy 3,0 bar (B feltétel) hegesztési nyomást. Ezek a hegesztési körülmények sokkal drasztikusabbak, mint a szokásos hegesztési körülmények, és lehetővé teszik, hogy a vizsgált szerkezetek hegesztési viselkedését jobban megkülönböztethessük.

Meleg lezárás

A meleg lezárási erőt egy laboratóriumi módszerrel értékeljük ki, amely azt szimulálja, ami egy csomagológépen történik. Forró pálcakészlettel felszerelt dinamométerrel (Hot Tack Tester by Top Wave) végezzük a mérést mint az ipari csomagológépeken (a

jelen esetben 2,6 bar hegesztési nyomással, 100 millimásodperc impulzus idővel és 250 millimásodperc hűtési idővel), ahol a hegesztési hőmérsékletet változtatjuk. Ezután a hegesztés erősségét N/mm^2 -ben kiértékeljük 25 mm széles mintákon, és meghatározzuk azt a hegesztési hőmérséklet-tartományt, amelyen belül a hegesztés erőssége egy adott küszöbérték felett van.

1. példa:

(i) Szimmetrikus ötrétegű szerkezetet extrudálunk, körülbelül 70 kGray-vel besugározzuk és biaxiálisan megnyújtjuk körülbelül 116 °C hőmérsékletű forró levegőben.

Az így kapott 25 μm vastag fólia rétegaránya körülbelül 3/1/1/1/3, és általános szerkezete a következő:

$$A1 + B1 + C1/D/E/D/A1 + B1 + C1$$

ahol:

A1 heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége $d = 0,920$ g/ml, és MFI = 1,0 g/10 perc (Dowlex™ 2045E, a Dow cégtől);

B1 heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége $d = 0,935$ g/ml, és MFI = 2,6 g/10 perc (Dowlex™ SC2102, a Dow cégtől);

C1 heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége $d = 0,902$ g/ml, és MFI = 3,0 g/10 perc (Teamex™ 1000E, a DSM cégtől);

az A1 + B1 + C1 keverék összetétele: 46,6 % A1, 25 % B1, 25 % C1, 3 % köd (homályosság) elleni készítmény és körülbelül 0,4 % szilícium-dioxid;

- D homogén etilén- α -olefin kopolimer (Tafmer[™] jellegű), amelynek sűrűsége $d = 0,996$ g/ml, és MFI = 1,5 g/10 perc, módosítva maleinsavanhidriddel (olvadáspont = 120 °C), (ADMER[™] AT 1094E, a Mitsui cégtől); és
- E 90 % etilén-vinilalkohol kopolimer (EVAL[™] EC F151A, a Marubeni cégtől) és 10 % nylon 6,12 (GRILON[™] CF6S, az EMS cégtől) keveréke.

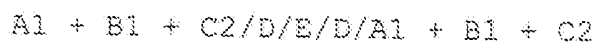
(ii) Az előállított fóliát hőkezelésnek vetjük alá, amit egy olyan feldolgozó egységen végzünk, amely hat rozsdamentes acél „Gross Equatherm” fűtött henger és két hűtött henger sorozatából áll, ezeknek 16 cm az átmérője és 203 cm a hossza, oly módon elhelyezve, hogy a fóliaanyag érintkezési ideje mindegyik hengerrel 0,26 mp, és a teljes melegítési idő 1,56 mp.

A hőmérséklet (°C) a három melegítési zónában, amelyek mindegyike két hengert tartalmaz, 68,5 - 68,5 - 65,3 °C, a hűtőzónában pedig 20 °C. Ez a hőkezelés módosítja a fólia zsugorodási tulajdonságait, elsősorban lényegesen csökkenti a maximális zsugorodási erőt a fólia keresztirányában, míg csaknem változatlanul hagyja a százalékos szabad zsugorodást. Ez a kezelés nem módosítja a fólia hegesztési tulajdonságait.

2. példa:

(i) Szimmetrikus, öt rétegből álló szerkezetet extrudálunk, besugározzuk körülbelül 80 KGray sugárdózissal, és biaxiálisan megnyújtjuk körülbelül 116 °C hőmérsékletű forró levegőben.

Az így kapott 25 μ m vastag fólia rétegaránya körülbelül 3/1/1/1/3, és a következő általános szerkezettel rendelkezik:



ahol:

A1 és B1 definíciója azonos az 1. példa szerintivel, és C2 homogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége $d = 0,902$ g/ml, és MFI = 1,0 g/10 perc (az olvadáspont = 100 °C) (AFFINITY™ PL 1880, a Dow cégtől).

Az A1 + B1 + C2 keverék összetétele: 46,6 % A1, 25 % B1, 25 % C2, 3 % köd elleni készítmény és körülbelül 0,4 % szilícium-dioxid; D és E jelentése az 1. példa szerinti.

(ii) Az előállított fóliát hőkezelésnek vetjük alá az 1. példa (ii) része szerint.

3. példa:

(i) Szimmetrikus, öt rétegből álló szerkezetet extrudálunk, körülbelül besugározzuk körülbelül 60 kGray sugárdózissal és körülbelül 116 °C hőmérsékletű forró levegőn biaxiálisan megnyújtjuk.

Az így kapott 25 μ m vastag fólia rétegaránya körülbelül 3/1/1/1/3, és az általános szerkezete a következő:

$$A1 + B1 + F1/D/E/D/A1 + B1 + F1$$

ahol:

A1 és B1 jelentése az 1. és 2. példa szerinti, és F1 etilén-vinilénacetát kopolimer (körülbelül 4 % vinilacetáttal).

Az A1 + B1 + F1 keverék összetétele: 46,6 % A1, 25 % B1, 25 % F1, 3 % köd elleni készítmény és körülbelül 0,4 % szilícium-dioxid; D és E jelentése az 1. és 2. példa szerinti.

(ii) Az előállított fóliát hőkezelésnek vetjük alá, ahogy azt az 1. példa (ii) részében leírtuk, de most a fűtőzónák hőmérséklete 80, 80, illetve 75 °C.

Az alábbi I. táblázat az 1., 2. és 3. példa szerinti fóliák jellemzőit szemlélteti.

Megfigyelhető, hogy az 1. és 2. példa szerinti fóliák mechanikai, optikai és zsugorodási tulajdonságai hasonlóak a 3. példa szerinti fóliáéhoz, ami azoktól a külső rétegek összetételében különbözik, ezek etilén-vinilacetát kopolimert tartalmaznak a C komponens helyett. Az 1. és 2. példa szerinti fóliák hegesztési jellemzői jelentősen jobbak mint a 3. példa szerinti fóliáé, mind a hegesztési tartomány szélessége, mind a tömítetlenségi arány tekintetében.

I. táblázat

A következő példa szerinti fólia	1	2	3
Modulusz (L-T ¹⁾)	540-440	540-440	520-430
MPa (kg/cm ²)	(5500-4500)	(5500-4500)	(5300-4400)
Szakítószilárdság	78-64	78-64	78-64
(L-T) MPa (kg/cm ²)	(800-650)	(800-650)	(800-650)
Húzó alakváltozás			
(L-T) (%)	110-140	110-150	110-150
Szabad zsugorodás			
(L-T) (%)	65-56	64-56	60-56
Zsugorodási erő			
(L-T) MPa (kg/cm)	0,59-0,34 (0,06-0,035)	0,59-0,34 (0,06-0,035)	0,59-0,39 (0,06-0,04)
Homályosság	5	5,1	5,5
Fényesség (%)	120	121	122
Kötés N/25 mm			
(g/25 mm)	1,86 (190)	1,86 (190)	1,86 (190)
Tömítetlenségi arány (%)			
'A' feltétel	7	9	13
'B' feltétel	0	0	10
Hegesztési tartomány (°C)	120-160	120-170	130-160
Meleg lezárás (°C)	15	15	10

¹⁾Megjegyzés: L = hosszirány

T = keresztirány.

4. példa:

A 4. példa szerinti fóliát az 1. példában leírt eljárás szerint állítjuk elő, de a külső rétegekhez két komponens, az A1 és C1 keverékét használva. A külső rétegek összetétele: 71,6 % A1, 25 % C1, 3 % köd elleni készítmény és körülbelül 0,4 % szilícium-dioxid.

Az alábbi II. táblázat az 1., 2. és 4. példa szerinti fóliák mechanikai jellemzőit szemlélteti.

II. táblázat

A következő példa szerinti fólia	1	2	3
Modulusz (L-T)	540-440	540-440	440-380
MPa (kg/cm ²)	(5500-4500)	(5500-4500)	(4500-3900)
Szakítószilárdság	78-64	78-64	78-64
(L-T) MPa (kg/cm ²)	(800-650)	(800-650)	(800-650)
Húzó alakváltozás	110-140	110-150	120-180
(L-T) (%)			

5. példa:

Az 5. példa szerinti fóliát lényegileg az 1. i) példában leírt eljárás szerint állítjuk elő, de a C1 komponenst a C3 komponenssel helyettesítjük, amely egy homogén etilén- α -olefin kopolimer, sűrűsége $d = 0,915$ g/ml, és MFI = 1,0 g/10 perc (olvadás-pontja 108 °C) (AFFINITY[™] FM 1570, a Dow cégtől).

6. példa:

A 6. példa szerinti fóliát lényegileg az 1. i) példában leírt eljárás szerint állítjuk elő, de a C1 komponenst a C4 kompo-

nenssel helyettesítjük, amely egy homogén etilén- α -olefin terpolimer, sűrűsége $d= 0,900$ g/ml, és MFI = 1,2 g/10 perc (olvadáspontja 94 °C) (EXACT™ 3033, az Exxon cégtől).

7. példa:

A 7. példa szerinti fóliát lényegileg az 1. i) példában leírt eljárás szerint állítjuk elő, de a C1 komponenst a C5 komponenssel helyettesítjük, amely egy homogén etilén- α -olefin terpolimer, sűrűsége $d= 0,902$ g/ml, és MFI = 2,0 g/10 perc (olvadáspontja 96 °C) (EXACT™ 9042, az Exxon cégtől).

8. példa:

A 8. példa szerinti fóliát lényegileg az 1. i) példában leírt eljárás szerint állítjuk elő, de a C1 komponenst a C6 komponenssel helyettesítve, amely egy heterogén etilén- α -olefin kopolimer, sűrűsége $d= 0,912$ g/ml, és MFI = 3,2 g/10 perc (ATTANE™ 4202, a Dow cégtől).

Az alábbi III. táblázatban összehasonlítjuk a 5., 6. és 7. példa szerinti fóliák hegeszthetőségi tulajdonságait a tömíthetlenségi arány alapján ('A' feltétel).

III. táblázat

A következő példa szerinti fólia	5	6	7
Tömíthetlenségi arány (%)	2	8	1

9-12. példa:

A következő példákban kiértékeljük egy máskülönben azonos fólia ragasztó rétegeiben alkalmazott gyanták hatását. Az 1. i)

példa szerint eljárva, és a D gyantát az alábbi IV. táblázatban szereplő D1 - D4 jelű anyagokkal helyettesítve, kapjuk a 9-12. példa szerinti fóliákat. A táblázatban mindegyik fóliára közöljük a kötést a magréteg és a ragasztóréteg között. Homogén etilén- α -olefin kopolimer alapú módosított poliolefineket használva a ragasztórétegekben, amelyek sűrűsége $d < 0,910$ g/ml, a kötés jelentősen erősödik.

IV. táblázat

Fólia az alábbi példa szerint	A ragasztórétegben alkalmazott gyanta	Kötés N/25 mm (g/25 mm)
9.	D1=maleinsavanhidriddel módosított homogén etilén- α -olefin kopolimer (d=0,903 g/ml, MFI=1,3 g/10 perc; ADMER™ AT1093E, a MITSUI cégtől)	1,37 (140)
10.	D2=maleinsavanhidriddel módosított homogén etilén- α -olefin kopolimer (d=0,905 g/ml, MFI=1,5 g/10 perc; ADMER™ AT1072E, a MITSUI cégtől)	1,08 (110)
11.	D3=maleinsavanhidriddel módosított etilén- α -olefin kopolimer (d=0,910 g/ml, MFI=2,7 g/10 perc; ADMER™ NF520E, a MITSUI cégtől)	0,78 (80)
12.	D4=maleinsavanhidriddel módosított etilén- α -olefin kopolimer (d=0,911 g/ml, MFI=1,3 g/10 perc; ADMER™ AT1073E, a MITSUI cégtől)	0,88 (90)

13. Összehasonlító példa:

Az összehasonlító példa szerinti fóliát lényegileg a 3. példában leírt eljárás szerint állítjuk elő, csak azzal az eltéréssel, hogy a D komponenst a D5 komponenssel helyettesítjük, amely maleinsavanhidriddel módosított heterogén etilén- α -olefin kopolimer, sűrűsége $d = 0,920$ g/ml (BYNEL™ CXA 4104, a Du Pont cégtől).

Az alábbi V. táblázatban feltüntetjük a kötést a magréteg és a ragasztó réteg között és a tömítetlenségi arányt a 13. összehasonlító példa, valamint a 3. példa szerinti fóliánál. A táblázatból látható, hogy a 3. példa szerinti fóliánál növekszik az adhézió a rétegek között, és nem várt módon jelentősen javul a tömítetlenségi aránnyal kifejezett hegeszthetőség is.

V. táblázat

Fólia a következő példa szerint	3. példa	13. összehasonlító példa
Kötés N/25 mm (g/25 mm)	1,86 (190)	0,83 (85)
Tömítetlenségi arány (%)		
'A' feltétel	13	60
B feltétel	10	20

A fenti összehasonlítás azt mutatja, hogy homogén etilén- α -olefin kopolimer alapú módosított poliolefin használva, amelynek sűrűsége 0,900-0,908 g/ml, jelentősen javul a hegeszthetőség, nem csak akkor, ha a külső rétegek terner keveréket tartalmaznak, mint a találmány szerinti előnyös fóliában, hanem akkor

is ha a külső rétegek általában etilén- α -olefin kopolimert tartalmaznak.

14. példa:

A 14. példa szerinti fóliát lényegileg az 1. i) példa eljárása szerint állítjuk elő, de az A1 komponens mennyiségét 46,5 %-tól 56,5 %-ra növeljük, és a B1 és C1 komponensek mennyiségét 25 %-ról 20 %-ra csökkentjük.

15. példa:

A 15. példa szerinti fóliát lényegileg az 5. példában leírt eljárással állítjuk elő, de az A1, B1 és C5 komponensek mennyiségét a külső rétegben a következőképpen változtatjuk meg: A1 = 465,5 %, B1 = 35 % és C5 = 15 %.

16. példa:

A 16. példa szerinti fóliát lényegileg az előző példa szerint állítjuk elő, de a D komponenst a 9. példa szerinti D1 komponenssel helyettesítjük.

S Z A B A D A L M I I G É N Y P O N T O K

1. Hőre lágyuló, többrétegű csomagoló fólia, amelynek vastagsága 120 μm -nél kisebb és amely tartalmaz:

(a) egy etilén-vinilalkohol kopolimerből álló oxigénzáró magréteget;

(b) két külső réteget; és

(c) két ragasztó réteget, amelyek mindegyike a magréteg (a) és egy megfelelő külső réteg (b) között helyezkedik el;

azzal jellemezve, hogy legalább az egyik külső réteg három komponens, az A, B és C komponens keverékéből áll, ezek közül az A komponens homogén vagy heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége 0,915 - 0,925 g/ml; a B komponens egy homogén vagy heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége \geq 0,925 g/ml; és a C komponens egy homogén vagy heterogén etilén- α -olefin kopolimer, amelynek sűrűsége \leq 0,915 g/ml.

2. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben mindegyik ragasztó réteg (c) közvetlenül tapad a magréteghez (a).

3. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben poliamidot tartalmazó rétegek (d) közvetlenül tapadnak a magréteghez (a).

4. A 3. igénypont szerinti fólia, amelyben mindegyik ragasztó réteg (c) közvetlenül tapad egy poliamidot tartalmazó megfelelő réteg (d) felületéhez, amely nem tapad közvetlenül a magréteghez (a).

5. Az 1., 2. vagy 4. igénypont szerinti fólia, amelyben mindkét külső réteg (b) három komponens, az A, B és C komponens keverékéből áll.

6. Az 1. vagy 5. igénypont szerinti fólia, amelynél az A komponens van jelen a legnagyobb tömeg %-ban a külső réteg (b) terner keverékében.

7. A 6. igénypont szerinti fólia, amelynél az A komponens a külső rétegben (b) 35-80 tömeg %, előnyösen 40-70 tömeg %, még előnyösebben 45-65 tömeg % mennyiségben van jelen a terner keverék tömegére számítva.

8. A 6. igénypont szerinti fólia, amelynél a B komponens és a C komponens a külső rétegben (b) egymástól függetlenül 10 - 35 tömeg %, előnyösen 15 - 30 tömeg %, még előnyösebben 20 - 25 tömeg % mennyiségben van jelen a terner keverék tömegére számítva.

9. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben az A komponens sűrűsége 0,918 - 0,922 g/ml.

10. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben a B komponens sűrűsége nagyobb mint 0,928 g/ml, előnyösen 0,928 - 0,938 g/ml.

11. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben a C komponens sűrűsége 0,895 - 0,912 g/ml, előnyösen 0,898 - 0,905 g/ml.

12. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben az A komponens heterogén etilén- α -olefin kopolimer.

13. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben a B komponens heterogén etilén- α -olefin kopolimer.

14. Az 1. igénypont szerinti fólia, amelyben a C komponens etilén- α -olefin kopolimer.

15. Az 1. igénypont szerinti fólia, amely monoaxiálisan vagy biaxiálisan nyújtott, és 5 másodpercig 120 °C-on melegítve legalább 10 % szabad zsugorodást mutat legalább egy irányban.

16. A 15. igénypont szerinti fólia, amelynek százalékos szabad zsugorodása 120 °C-on legalább 20 % legalább egy irányban, előnyösen legalább 30 % legalább egy irányban, és még előnyösebben legalább 40 % legalább egy irányban.

17. A 2. vagy 5. igénypont szerinti fólia, amely öt réteggel rendelkezik.

18. A 2. vagy 5. igénypont szerinti fólia, amely még egy vagy több további réteget tartalmaz a ragasztó rétegek (c) és a külső rétegek (b) között.

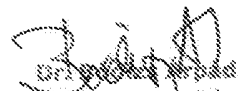
19. A 18. igénypont szerinti fólia, amelyben a további rétegek ugyanabból a fóliából származó újrahasznosított (recycle) anyagot tartalmaznak, adott esetben kompatibilizátorral keverve.

20. Az 1., 2., 4. vagy 5. igénypont szerinti fólia, amelyben a ragasztó rétegek (c) módosított homogén etilén- α -olefin kopolimerből állnak, amelynek sűrűsége 0,880 - 0,908 g/ml, amelyek funkcionális csoportok, például anhidrid- vagy karboxi-csoportok jelenléte által vannak módosítva.

21. Az 1. vagy 5. igénypont szerinti fólia, amely térhálósított.

22. A 21. igénypont szerinti fólia, amely besugárzással van térhálósítva.

A meghatalmazott:


Boelitz
Magyarországi ügyvivő
SSRK Szabadalmi Ügyvivői Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1009
Email: boelitz@ssrk.hu