

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

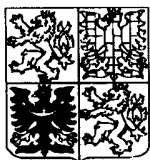
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2683-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **14. 02. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **23.02.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96MI/000337**

(33) Země priority: **IT**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 02. 99**
(Věstník č. 2/99)

(86) PCT číslo: **PCT/EP97/00698**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/30847**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

B 32 B 27/32
B 32 B 27/08

(71) Přihlášovatel:

CRYOVAC, INC., Duncan, SC, US;

(72) Původce:

Ciocca Paolo, Lumello, IT;

Forloni Roberto, Garbatola Di Nerviano, IT;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hájkova 2, Praha 2,
12000;

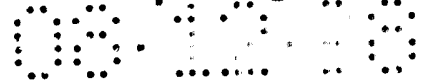
(54) Název přihlášky vynálezu:

Termoplastický vícevrstvý balicí film

(57) Anotace:

Termoplastický vícevrstvý balicí film, bránící přístupu kyslíku, má základní vnitřní vrstvu /a/ bránící přístupu kyslíku, obsahujícího kopolymer ethylenu a vinylalkoholu, dvě vnější vrstvy /b/ a dvě adhezivní vrstvy /c/, z nichž každá je umístěna mezi základní vnitřní vrstvou /a/ a každou ze dvou vnějších vrstev /b/. Nejméně jedna z vnějších vrstev /b/ obsahuje směs tří složek A, B, C, přičemž složkou A je homogenní nebo heterogenní ethylen-.alfa.-olefinický kopolymer s hustotou mezi 0,915 až 0,925 g/cm³, složkou B je homogenní nebo heterogenní ethylen-.alfa.-olefinický kopolymer s hustotou rovnou nebo vyšší než 0,925 g/cm³ a složkou C je homogenní nebo heterogenní ethylen-.alfa.-olefinický kopolymer s hustotou rovnou či menší než 0,915 g/cm³.

CZ 2683-98 A3



Termoplastický vícevrstvý balicí film

Oblast techniky

Vynález se týká termoplastického více-vrstvého filmu, teplem se smršťujícího a s velmi dobrými optickými i mechanickými vlastnostmi, s výtečnými vlastnostmi z hlediska bránění přístupu kyslíku a se zlepšeným tepelným spojováním, jak se to zvláště hodí pro balení potravin. Film obsahuje základní vnitřní vrstvu a), dvě vnější vrstvy b) a dvě adhezivní vrstvy c) s tím, že nejméně jedna z vnějších vrstev obsahuje směs 3 složek A, B a C, založených vždy na homogenním či heterogenním ethylen- α -olefinickém kopolymeru s lišícími se hodnotami hustoty.

Dosavadní stav techniky

Více-vrstvé, termoplastické filmy se hodí pro balení nejrozličnějších potravin i jiných produktů, protože jsou pro ně ochranou před okolním prostředím při skladování i distribuci. Z hlediska konečného konzumenta představuje balený produkt, balený v průhledném termoplastickém filmu, takže lze pohledem zjistit kvalitu baleného zboží, případně se zřetel k větší přitažlivosti tovaru. Jsou tedy optické vlastnosti podstatným problémem pro termoplastické filmy, určené k balení.

Jsou zde ještě nutné další vlastnosti, například dobré mechanické vlastnosti, dovolující uchovat balené zboží v nezměněném stavu, až je nabídnuto zákazníkovi.

Smrštění je nezávisle spojeno s termoplastickým filmem při orientování či napínání filmu, ať již monoaxiálně nebo biaxiálně během výroby. Dovoluje to filmu, aby se smrskl, nebo - je-li natažen - se vrátil do původního stavu vlivem teploty. Při typickém postupu se silná struktura filmu, ať již je vytlačována kruhovým nebo plochým otvorem, prudce ochladí, potom se vyhřeje na vhodnou teplotu, která se označuje jako orientační teplota, jež je vyšší než T_g všech pryskyřičných podílů, užitých ve filmu jako takovém, ale nižší, než je teplota tání T_m nejméně jednoho

z použitých materiálů, načež se roztáhne buď v jednom nebo v obou směrech.

Dále pak z hlediska dobrých vlastností při balení je často nutné, aby byl film vybaven vlastnostmi z hlediska nepropustnosti pro kyslík, aby se tak zabránilo oxidaci produktu nebo jeho znehodnocení během skladování.

Navíc pak k těmto vlastnostem je žádoucí dobré spojení teplem, což je v podstatě zásadním problémem zvláště s přihlédnutím k filmům, bránícím přístupu kyslíku, jak se používají pro tamže obsažený produkt, který se má uchovávat buď ve vakuu nebo za modifikované atmosféry, aby totiž byl slinutelný, aby uzavřel dokonale balené zboží a vyznačoval se dostačující pevností jako důsledek balení, kdy je nutná určitá pevnost.

Se zřetelem ... snížit propustnost kyslíku termoplastického filmu byly již použity různé materiály. Mezi ně patří z hlediska plynové bariery EVOH (kopolymer ethylenu a vinylalkoholu) a v patentové literatuře je popisováno několik barieroých termoplastických filmů, obsahujících vrstvu EVOH.

Tak například EP-B-87080 popisuje filmy, obsahující základní vrstvu EVOH, dvě povrchové vrstvy ze směsi EVA (kopolymer ethylenu a vinylacetátu) a kopolymeru ethylen- α -olefinu, a dvě přilnavé či návazné vrstvy mezi základní a povrchovou vrstvou, charakterizované specifickým složením směsí povrchových vrstev.

EP-B-92 897 a vyloučená přihláška EP-A-346 944 uvádějí serii filmů s různými počty vrstev s obsahem základní vrstvy, obsahující kromě jiného EVOH, a ochranných vrstev, které mohou být totožné nebo různé a obvykle obsahují směsi Eva a ethylen- α -olefinových kopolymerů nízké hustoty.

EP-B-217 596 popisuje orientovaný a zesítěný vícevrstvý film, obsahující základní vrstvu s obsahem EVOH, dvě vnitřní chránící vrstvy a dvě vnější povrchové vrstvy z ternární směsi kopolymeru ethylen- α -olefinu o nízké hustotě, kopolymeru ethylen- α -olefinu o střední hustotě a EVA.

EP-A-236 099 popisuje vícevrstvé filmy, obsahující základní vrstvu s obsahem EVOH, dvě vnitřní návazné vrstvy a dvě vnější ochranné vrstvy, obsahující polymerní materiál nebo směs polymerních materiálů. Mezi specifickými příklady jsou popisovány filmy s vnější vrstvou z kopolymeru ethylen- α -olefinu o nízké hustotě, kopolymery polypropylenu s ethylen/propylenem, směsi o nízké hustotě kopolymeru ethylen- α -olefinu, podobné směsi o velmi nízké hustotě, směsi kopolymeru polypropylenu a ethylen/propylenem, a směsi o nízké hustotě ethylenu a α -olefinového kopolymeru, kopolymery o střední hustotě ethylenu a α -olefinu .

U filmů předchozích typů z různých materiálů, použitých pro vnější vrstvu, se tyto materiály vhodným způsobem kombinují s úmyslem tak, jak je to vůbec možno, charakteristické vlastnosti filmu, zvláště pak, které jsou nutné pro specifické předpokládané použití. Jako příklad použití kopolymeru ethylenu s α -olefinem lze uvést nutnost slušného protavení teplem a zvláštní odolnosti proti vlivům olejů. Použití EVA zlepšuje smrsknutí a vlastnosti z hlediska vzájemného protavení. Použití homo a/nebo kopolymerů propylenem zvyšuje pevnost struktury atd.

Je však známo, že pryskyřice, která na jedné straně zlepšuje určité vlastnosti, zhoršuje ty ostatní a proto výzkum na tomto úseku směřuje k dosažení nejlepší rovnováhy těchto vlastností.

Zvláště pak je třeba zlepšit vlastnosti, charakteristické pro film a to tak, aby nebyly negativně ovlivněny další vlastnosti, jako jsou optické, mechanické, bránící přístupu vzduchu a smrštění, právě tak jako vzájemné protavení.

Podstata vynálezu

Nyní bylo nalezeno, že je možno připravit filmy s nepropustností pro plyny s optickými a zde výše uvedenými dalšími vlastnostmi, srovnatelnými nejméně se známými filmy, obsahujícími EVOH a s pozoruhodně zlepšenými mechanickými vlastnostmi i z hlediska splynutí teplem, použije-li se filmová uzavírací vrstva jako směs tří složek ethylen- α -olefinických kopolymerů, vhodně zvolených a lišících se hustot.

b) dvě vnější vrstvy, a

c) dvě adhezní vrstvy, z nichž každá je umístěna mezi základní vrstvou a) a odpovídající vnější vrstvou b), vyznačující se tím, že nejméně jedna z vnějších vrstev obsahuje tříložkovou směs ze složek A, B a C, kde složkou A je homogenní nebo heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer, mající hustotu od asi $0,915 \text{ g/cm}^3$ do $0,925 \text{ g/cm}^3$, složkou B je homogenní nebo heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou rovnou nebo vyšší než $0,925 \text{ g/cm}^3$ a složkou C je homogenní nebo heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou rovnou či vyšší než $0,915 \text{ g/cm}^3$.

Podle tohoto vynálezu pouze jedna z vnějších vrstev (tedy vnější vrstva, jež bude použita jako uzavírací vrstva) musí obsahovat tříložkovou směs, jak je definována výše. Druhá vnější vrstva může mít proto odlišné složení a může obsahovat jediný polymer, nebo směs polymerů, typicky zvolenou z ethylenových homo- a ko-polymerů, například polyethylenu, homogenních či heterogenních ethylen- α -olefinických kopolymerů, EVA, atd.

Podle výhodného provedení tohoto vynálezu však obě vnější vrstvy b) obsahují ternární směs složek A, B a C, definovaných zde výše.

Filmy dle tohoto vynálezu obsahují tedy nejméně 5 vrstev. Filmy s větším počtem vrstev, ať již symetrické nebo asymetrické, se získají, je-li jedna další vrstva či více takových mezi adhezními vrstvami c) a vnějšími vrstvami b) a/nebo mezi vnitřní vrstvou proti vniknutí kyslíku a) a adhezními vrstvami c).

Podle výhodného provedení tohoto vynálezu naléhají adhezní vrstvy c) přímo na vnitřní vrstvu a).

Pokud dle výhodného provedení povrch každé z adhezních vrstev c), který nepřilne na vnitřní vrstvu a) přilne přímo na vnější vrstvu b), pak film dle tohoto vynálezu bude obsahovat 5 vrstev.

Filmy dle tohoto vynálezu mohou také obsahovat větší počet vrstev, je-li jedna či více dalších vrstev vtěsnána mezi adhezní vrstvy c) a vnější vrstvy b). Tedy například filmy s šesti, nebo výhodně sedmi vrstvami podle tohoto výhodného provedení mohou obsahovat další vrstvu či vrstvy mezi adhezními

vrstvami c) a vnějšími vrstvami b) použitím recyklovaného materiálu z odpadu téhož filmu, případně po smíchání s kompatibilizátorem.

Podle dalšího výhodného provedení tohoto vynálezu obsahuje film dvě vrstvy d) s obsahem dvou polyamidů, a každá z nich přímo naléhá na jeden ze dvou povrchů základní vnitřní vrstvy a). Při takovémto provedení tohoto vynálezu je filmem sedmivrstvý film, kde každá z adhezních vrstev c) naléhá přímo na odpovídající vrstvu d), obsahující polyamid, jakož i odpovídající vnější vrstvu b). Může zde být také více než 7 vrstev, pokud jsou mezi adhezními vrstvami c) a vnějšími vrstvami b) další vrstvy, jako jsou vrstvy z recyklovaného materiálu.

Tloušťka filmu dle tohoto vynálezu bude velmi závislá na jeho konečném použití. Obvykle bude v rozsahu od 12 do 80 μm , s výhodou od 14 do 60 μm . Při použití k balení bude tloušťka filmu se pohybovat obvykle mezi 12 až 35 μm , s výhodou mezi 14 až 26 μm , zatím co při výrobě sáčků se bude tloušťka pohybovat mezi 35 až 65 μm , s výhodou mezi 40 až 60 μm .

Pokud se týká vnějších vrstev b), pak složka A je tou, jež je obsažena ve směsi v nejvyšším procentu (hmotn.). Obvykle je tamže složka A procentuálně v množství od asi 35 do 80, s výhodou hmotnostně od 40 do 70, a nejvýhodněji od 45 do 65%.

Složky B a C jsou ve směsi zastoupeny ve srovnání se složkou A v množství menším. Nezávisle každá z těchto složek je obsažena tamže hmotnostně od 10 do 35%, s výhodou od 15 do 30% a nejvýhodněji od 20 do 25%.

Pokud se použijí nižší množství než 10% složky B, pak takto připravený film má horší mechanické vlastnosti. Bylo zjištěno, že modul filmu bez složky B ve vnější vrstvě je podstatně nižší ve srovnání s podobnými filmy, obsahujícími ve vnějších vrstvách nejméně 10% uvedené složky B.

Použití složky C v množství pod 10% na druhé straně podstatně zmenšuje smrsknutí filmu, jakož i vlastnosti slápení teplem.

Optimálními poměry složek A : B : C v ternárních směsích jsou například 50 : 25 : 25, 40 : 30 : 30, 60 : 20 : 20,

60 : 25 : 15 a 50 : 30 : 20.

Tloušťka vnějších vrstev nemá rozhodující význam, závisí na celkové tloušťce filmu a počtu různých vrstev tamže. Při použití filmu k balení je vhodnou tloušťkou pro každou z vnějších vrstev rozsah 3 až 12 μm , při výrobě sáčků je vhodnou tloušťkou rozsah od 8 do 20 μm .

Uvedené vnější vrstvy mohou obsahovat a obvykle nejméně jedna z nich skutečně obsahuje přísady, tak například takové látky, jež se obvykle používají v malých množstvích ke zlepšení zpracovatelnosti pryskyřice nebo vlastností konečného filmu. Jako příklady takových přísad lze uvést antioxidační činidla, kluzná a antiblokující činidla, absorpční ultrafialového záření, antimikrobiální látky, pigmenty, činidla proti zamlžení nebo jiné kompozice, zesíťující činidla nebo inhibitory zesíťování, látky pohlcující kyslík nebo takové kompozice atd.

Hustota složky A se pohybuje obvykle mezi 0,918 až 0,922 g/cm^3 , zatímco v případě složky B je tato hodnota obvykle vyšší než 0,928 g/cm^3 a obvykle činí mezi 0,928 až 0,938 g/cm^3 , a pro složku C je tato hodnota s výhodou nižší než 0,912 g/cm^3 a ještě výhodněji činí pod 0,905 g/cm^3 . Hustota složky C se pohybuje od 0,895 do 0,912 g/cm^3 , s výhodou od 0,898 do 0,905 g/cm^3 .

Tavný index těchto kopolymerů může značně kolísat, jako příklad lze uvést rozmetí od asi 0,2 $\text{g}/10^5$ do asi 10 $\text{g}/10^5$ či více. Výhodné hodnoty tavného indexu se však pohybují mezi asi 0,5 $\text{g}/10^5$ a asi 5,0 $\text{g}/10^5$, a s výhodou mezi asi 0,8 $\text{g}/10^5$ a asi 5,0 $\text{g}/10^5$. Použitím kopolymerů s nízkou hodnotou tavného indexu se zvyšuje mechanická rezistence struktury, ale negativně se tím ovlivní postup zpracovávání pryskyřice.

Podle výhodného provedení tohoto vynálezu je složkou B heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer, při ještě výhodnějším provedení je rovněž složkou A heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer.

Pokud se týká složky C, pak dle výhodného provedení tohoto vynálezu je uvedenou složkou homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer, protože použití buď homogenního nebo heterogenního kopolymeru přináší s sebou rozšíření možnosti vzájemného slepení, ale tato skutečnost je vyšší v případě použití kopoly-

meru homogenního.

Rozsah slepení představuje v praxi teplotní rozmezí, kdy je možno slepit film za vynaložení v podstatě konstantní síly slepování nad stanovenou a přijatelnou nižší hodnotou. Protože je často nesnadné a někdy i nemožné udržet slepovací tyčinky na stejné teplotě, je v praxi nutné mít takový rozsah tak široký, jak jen je to možno, aby se tak zajistilo, že všechna slepená místa, navzdory možným a častým fluktuacím teploty slepovacích tyčinek budou mít přijatelnou pevnost v místě slepení.

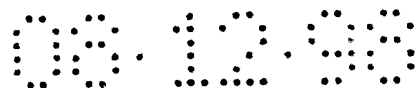
Dále se často stává, že konce termoplastického filmu, které je třeba slepit dohromady, neleží absolutně plošně jeden na druhém, ale dojde k určitému zvlnění na jedné či druhé části, k zaručení sevření a spojení za použití vhodné síly při všech baleních je tedy třeba zvýšit teplotu spojovacích tyčinek, a/nebo prodloužit dobu spojování ve srovnání s teoretickou hodnotou. Úzké rozmezí slepování bude tedy spojeno s problémy, protože teplota, kterou je zasažen film v místech bez zvlnění může zavinit tání termoplastického materiálu, odříznutí filmu tlakem spojovacích tyčinek a poškození materiálu s následnou ztrátou produktivity.

Nyní bylo nalezeno, že nahradí-li se jednoduše film předchozího typu, jako je onen z EP-8-217 696 kopolymerem ethylenu a vinylacetátu v ternární směsi vnějších vrstev složkou C, je možno zvýšit rozsah teploty slepování nejméně o 10°C . Použije-li se jako složka C homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer, dosahuje toto zvýšení hodnoty 20°C .

Při výhodném provedení tohoto vynálezu je filmem film orientovaný a smrštitelný teplem.

S výhodou za teploty 120°C má smrštění nejméně 20% nejméně v jednom směru, s výhodou nejméně 30% nejméně v jednom směru a ještě výhodněji nejméně 40% nejméně v jednom směru.

Při nejvýhodnějším provedení má film smrštění, měřeno za teploty 120°C nejméně 20% v obou směrech, výhodněji nejméně 30% v obou směrech a nejvýhodněji nejméně 40% v obou směrech.



Základní vnitřní vrstva, chránící před přístupem kyslíku, obsahuje EVOH. Jako příklady EVOH, které lze výtečně využít při výrobě filmů dle tohoto vynálezu, možno uvést EVALTM, EC 5151A nebo TVALTM ECF101A, výrobky Marubeni.

Může se použít jediný EVOH nebo směs dvou či více těchto látek. Použitelná je i směs jedné či více EVOH s jedním či více polyamidy. V takovém případě jsou vhodnými polyamidy látky běžně označované jako nylon 6, nylon 66, nylon 6/66, nylon 12, nylon 6,12 apod. Výhodným polyamidem je nylon 6/12, kopolymer kaprolaktamu s laurolaktamem, jako je třeba GRILONTM CF 6S nebo GRILONTM W8361, vyráběné pro trh v EMS.

S přihlédnutím ke zlepšení zpracovatelnosti, zvláště je-li žádoucím produktem film, smrštitelný teplem, se používá směs EVOH s proměnlivými množstvími jednoho či více polyamidů. Obecně, je-li žádoucí vysoká ochrana proti přístupu kyslíku, nepřesáhne množství polyamidu, přimíseného do EVOH 30%. Je však možno toto množství zvýšit, je-li žádoucí jen omezená ochrana proti přístupu kyslíku. Jako příklad pro balení "dýchajících" potravin, jako jsou zeleniny a sýry, kde je žádoucí vysoká propustnost pro oxid uhličitý a není třeba se vysoce bránit průniku kyslíku, je možno použít směsi EVOH s polyamidy, kterých se použije hmotnostně až do 85%, přepočteno na celkovou hmotnost směsi pro základní vrstvu.

Tloušťka vrstvy, bránící přístupu kyslíku, může kolísat obecně v závislosti na celkové tloušťce filmu a jeho použití, to mezi 2 až 10 μm , s výhodou se bude pohybovat mezi 2,5 až 5 μm .

Adnezní vrstva či vrstvy mohou být obecně z modifikovaného olefinu, jak to bylo uvedeno zde již výše a jak je to obecně na tomto úseku známo. Vhodnými příklady takových polyolefinů jsou například BYNELTM CXA 4104 nebo BYNELTM CXA4105, výrobky DuPont, dále PLEXARTM 169 (Quantum) nebo některé pryskyřice ADMERTM (Mitsui).

Bylo však zjištěno, že pokud se použije modifikovaný polyolefin nebo polyolefiny na podkladu homogenních ethylen- α -olefinických kopolymerů s hustotou mezi 0,880 g/cm³ a

0,908 g/cm³ v adhezních vrstvách, je pak vazba mezi vrstvami podstatně vysoká a nejsou zde problémy delaminace.

Dále bylo neočekávaně zjištěno, že při použití uvedených materiálů a s výhodou za použití modifikovaných polyolefinů na podkladu homogenních ethylen- α -olefinických kopolymerů s hustotou mezi 0,900 g/cm³ až 0,908 g/cm³ nejméně v jedné z adhezních vrstev se dosáhne podstatného zvýšení pevnosti sváru a v důsledku toho i zvýšení v důsledku toho stálosti sváru za horka i za studena.

Jako příklady takových adhezních složek lze uvést ADMERTM AT 1093E (hustota 0,903 g/cm³ a MFI 1,3g/10⁵) a ADMERTM AT 1094E (hustota 0,908 g/cm³ a MFI = 1,5 g/10⁵), výrobky Mitsui.

Také tloušťka adhezních vrstev může velmi kolísat v závislosti na celkové tloušťce filmu a na typu pryskyřice, použité. Obecně se používají adhezní vrstvy o tloušťce od 2 do 8 μ m, s výhodou v rozmezí 2,5 až 6 μ m.

Posléze bylo zjištěno, že neobyčejného zlepšení v pevnosti sváru se docílí u všech filmů, obsahujících ethylen- α -olefinické kopolymery v těsnící vrstvě.

Dále je předmětem tohoto vynálezu způsob zvýšení pevnosti sváru v baleních, vyrobených z filmu obsahujícího základní vrstvu, obsahující EVOH nebo polyamid a těsnící vrstvu, obsahující ethylen- α -olefinický kopolymer, přičemž postup záleží v tom, že se při výrobě termoplastického vícevrstvého filmu použije modifikovaný ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou mezi 0,900 g/cm³ a 0,908 g/cm³ k přilnutí základní vrstvy jádra na těsnící vrstvu.

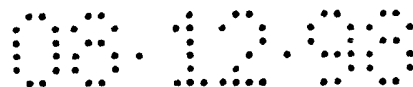
Konečně je ještě dalším předmětem tohoto vynálezu film se zlepšenými vlastnostmi z hlediska spojení teplem, obsahující základní vrstvu z EVOH nebo polyamidu, dvě vnější vrstvy obsahující ethylen- α -olefinický kopolymer a adhezní vrstvy mezi základní jádrovou vrstvou a vnějšími vrstvami, vyznačující se tím, že nejméně jedna z uvedených adhezních vrstev obsahuje modifikovaný homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou mezi 0,900 g/cm³ až 0,908 g/cm³.

Podle výhodného rysu obsahují obě adhezivní vrstvy modifikovaný homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou mezi $0,900 \text{ g/cm}^3$ a $0,908 \text{ g/cm}^3$.

Filmy dle tohoto vynálezu se typicky připravují společným vytlačováním pryskyřic a/nebo směsí pryskyřic různých vrstev kulatým nebo plochým vytlačovacím otvorem s prudkým bezprostředním ochlazením na teplotu místnosti. Jinak se film dle tohoto vynálezu může připravovat vytlačovacím krytím, přičemž se jedna či více vrstev nanáší za nepřerušovaného vytlačování na horní plochu právě vytlačené nebo spoluvytlačené trubice či listu.

Je-li žádoucím film smrštitelný teplotou, pak se takto připravená trubice nebo list vyhřejí na orientační teplotu, obvykle mezi asi 110° až asi 128° C průchodem tunelem s horkým vzduchem nebo infračerveným zahřátím a vypne se mono nebo biaxiálně. Pokud se použije kulatý vytlačovací otvor, pak se pnutí obvykle provede použitím uzavřeného objemu plynu. Při tomto postupu se použije vnitřní tlak plynu, jako je vzduch k rozšíření průměru silné trubice, tak jak byla získána vytlačováním, za vzniku širší příčně roztažené trubice a napínací válce o různé rychlosti, jež udržují objem plynu tak, aby došlo k podélnému protažení. Obecně protažení je v poměru nejméně 3 v každém ze směrů. Jinak pokud se použije plochý otvor při vytlačování, je-li žádoucí film smrštitelný teplem, provede se orientace použitím napínacího rámu. Podélné prodloužení se obvykle docílí průchodem filmu na nejméně dvou párech nosných válců, kde druhý pár se protáčí vyšší rychlostí než první pár. Transversní orientace se na druhé straně docílí blokováním postraních hran filmu pomocí serie úchytek, jež se pohybují ve dvou kontinuálních řezázcích, jež se postupně oddalují, jak se film pohybuje vpřed. Dále s přihlédnutím k sekvenčnímu napínání a protahování se může provést buď nejdříve podélné a pak transversální protažení, nebo transversální nejprve a potom podélné, také to může být provedeno současně v obou směrech. V případě protahování v upínacím rámu jsou poměry napínání obvykle vyšší, než při postupu zachyceným plynem.

Podle výhodného provedení dle tohoto vynálezu je film zesíťovaný a to lze provést buď ozářením, nebo chemicky.



S výhodou se zesíťení provádí ozářením, což znamená, že se film vystaví vhodnému dávkování záření elektronů s vysokou energií, obecně mezi asi 10 až 120 KG, s výhodou od asi 20 do asi 90 KG.

Je-li požadován film smrštiteľný teplem, pak se ozáření provádí, nikoli však nezbytně nutně, před orientováním. Jestliže pouze některé z vrstev filmu se mají ozářit, může se použít postup nanášení vytlačováním a stupeň ozáření se provede na primární trubici či listu, nebo se může využít system ozařování širokými paprsky.

Pokud má být film jako celek zesíťený, a to ozářením paprsky elektronů, může být výhodným použitím činidla, kontrolujícího zesíťení, které lze přidat do lišících se vrstev v odlišných množstvích pro kontrolu zesíťení v každé vrstvě. Vhodná, zesíťení kontrolující činidla jsou popsána například v EP-A-333 294.

Jinak se dá chemické zesíťení pryskyřic provést přidáním vhodných zesíťujících činidel, např. peroxidů do pryskyřice, určené k zesíťení. Je také možné kombinovat chemické zesíťení s ozařováním, to jako příklad, pokud zesíťující činidlo, přidávané do pryskyřice, potřebuje určitou dávku ozáření, aby zahájilo a provedlo zesíťující reakci.

Filmy dle tohoto vynálezu lze případně podrobit dalším typům uzpůsobení energetickým zářením, což může mít různá provedení. Jako příklad lze uvést, že film se může podrobit účinkům působení koronového výboje, aby se tak zlepšila ochota potisku, jež je charakteristická pro povrchy filmů.

V případě orientovaných, teplem smrštiteľných filmů může být často žádoucí selektivně zredukovat síly, smrštující takto získaný film, nejméně v příčném směru, aniž by se výrazněji snížilo % volného smrštění. To může být vhodné v tom případě, kdy se film použije jako obal velkých táčů nebo tácových pokliček. Ve skutečnosti bylo zjištěno, že je žádoucí použít filmy se silou smrštění v příčném směru pod 0,50 kg/cm, aby se předešlo zborcení tácu. V takovém případě požadované snížení smrštiteľných sil se dá dosáhnout tak, že se získaný

film, získaný obecně používanými postupy, vystaví účinkům působení tepla za přísně kontrolovaných podmínek. Zvláště pak se taková tepelná úprava týká zahřívání filmu na teplotu od asi 65 do 95° C po dobu 0,1 až 7,5 sekund s následným ochlazením na teplotu místnosti, spíše pak níže, s výhodou pod 20° C a to nejméně na 5 sekund. Pokud je žádoucí zesíťovaný film, pak se dá taková tepelná úprava provést po orientování, nebo před či po zesíťování.

Příklady provedení vynálezu

Nejprve jsou zde vymezeny některé používané výrazy.

Výraz "film", jak se zde používá, se týká ploché nebo trubičkovité flexibilní struktury z termoplastického materiálu tloušťky do asi 120 μm . Obecně pro účely tohoto vynálezu bude mít uvedená struktura tloušťku až asi do 80 μm

a typicky spíše až asi do 35 μm .

Výrazy "základní vrstva" nebo "vnitřní vrstva" se týkají jakékoli vrstvy filmu, jež má své dva hlavní povrchy, přilnuté na další vrstvy vícevrstvého filmu. Výraz "základní vrstva jako kyslíková překážka" se týká takové základní vrstvy, jejímž základním úkolem je snížení propustnosti kyslíku pro film.

Výrazy "vnější vrstva" nebo "obalová vrstva" se týkají jakékoli filmové vrstvy vícevrstvého filmu, jež přilne jen jedním ze svých povrchů přímo na další vrstvu filmu.

Výraz "spojení teplem" nebo "teplem-spojovací vrstva" jak je nanesena na vícevrstvěném filmu, se týká vnější vrstvy, jejímž úkolem je napojit film sám na sebe, čili na další vrstvu filmu téhož či jiného, a/nebo na jiný předmět, který nemá povahu filmu.

Výraz "adhezni vrstva", jak se zde používá, znamená jakoukoli vnitřní vrstvu, jejímž hlavním úkolem je adheze dvou vrstev jedna na druhou.

Výraz "přímá adheze", jak se zde používá v souvislosti s vrstvami filmu, znamená adhezi obou vrstev filmu vzájemně na sebe, a to bez spojovací vrstvy nebo jakékoli jiné mezi nimi, to na rozdíl od pojmu "mezi" což by znamenalo filmovou vrstvu mezi dvěma specifikovanými vrstvami, to tedy znamená přímé přilnutí vrstev přímo na sebe s tím, že může tam být jedna či několik dalších vrstev mezi vrstvami vlastními.

Výraz "teplem smrštiteľný film", jak se zde používá, se týká monoaxiálně nebo biaxiálně protaženého filmu, který při zahřátí 5 sekund na 120° C se smrskne nejméně o 10% nejméně v jednom směru.

Zde používaný výraz "homopolymer" se týká polymeru, připraveného z jediného monomeru polymérováním a tedy polymer sestává v podstatě z jediného typu opakujících se jednotek.

Zde používaný výraz kopolymer se týká produktu polymerační reakce, zahrnující dva nebo více různých komonomerů.

Výraz "polyolefin" se vztahuje k termoplastické pryskyřici, jež se získá polymerováním olefinu nebo kopolymerováním dvou či více olefinů nebo jednoho či více olefinu s dalšími komonomery, kdeže olefinické jednotky jsou vždy přítomné ve větších množstvích, než jakýkoli jiný přítomný komonomer. Za vhodné "polyolefiny" je třeba pokládat polyethylen, ethylen- α -olefinické komonomery, ať již heterogenní či homogenní, kopolymery ethylenu s vinylacetátem, kopolymery ethylenu s kyselinou akrylovou nebo methakrylovou atd.

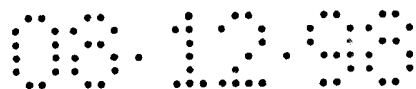
Výraz "modifikovaný polyolefin" se týká polyolefinu, který obsahuje funkční skupiny, obvykle anhydridické nebo karboxylové. Jako příklady modifikovaných polyolefinů lze uvést roubované kopolymery kyseliny maleinové nebo jejího anhydridu na kopolymery ethylenu s α -olefiny nebo ethylenu s vinylacetátem, dále produkty polymerování právě uvedených s dalšími polárními monomery, jejich směsmi atd.

Výraz "EVOH" nebo "kopolymer ethylenu a vinylalkoholu" se týká zmýdelněných nebo hydrolyzovaných produktů kopolymerů ethylenu s vinylestery, obvykle kopolymerů ethylenu s vinylacetátem, kde obsah ethylenu se typicky pohybuje v rozmezí 20 až 60% mol, s výhodou 28 až 49 % mol s tím, že stupeň zmýdelnění je vyšší než 90% a s výhodou vyšší než 95%.

Výraz "polyamid", jak je zde používán, se týká vysokomolekulárních polymerů s amidovými skupinami podél řetězce molekuly. Takový výraz zahrnuje jak polyamidy, tak i kopolyamidy s alifatickými a/nebo aromatickými opakuujícími se jednotkami, ať již jsou to látky krystalické, polokrystalické nebo amorfní.

Výraz "kopolymer ethylenu s α -olefiny", jak se používá pro účely tohoto vynálezu, se týká kopolymeračních produktů ethylenu s jedním či více α -olefinů, například but-1-enu, hex-1-enu, 4-methylpent-1-enu, okt-1-enu, jakož i jejich směsí. Dále pak uvedený výraz zahrnuje jak heterogenní, tak i homogenní kopolymery ethylenu s α -olefiny.

Zde používaný výraz "heterogenní kopolymery ethylenu s α -olefiny" zahrnuje produkty polymeračních reakcí, vyznačující



se poměrně širokými rozsahy molekulárních hmotností a kompoziční distribucí. Takové heterogenní polymery obsahují typicky poměrně velké rozdíly v délkách řetězců a procentových obsazích komonomerů. Zvláště pak u těchto produktů molekulární distribuce, vyjádřená formou M_w/M_n , kde M_w znamená průměrnou molekulární hmotnost dle hmoty a M_n průměrnou číselnou mol.hmotnost, je vyšší než 3.

Takové heterogenní polymery se obvykle připravují použitím známých katalyzátorů Ziegler-Natta v heterogenní fázi.

V závislosti na hustotě jsou tyto kopolymery obvykle označovány zkratkou LDPE (linear medium density polyethylen), což jsou obvykle heterogenní kopolymery ethylenu s α -olefiny o hustotě rovné či vyšší než $0,925 \text{ g/cm}^3$, zkratka LLDPE (linear low density polyetylen) obvykle označuje heterogenní kopolymery ethylenu s α -olefiny o hustotě mezi $0,915 \text{ g/cm}^3$ až $0,925 \text{ g/cm}^3$ a zkratka VLDPE (very low density polyethylen) se týká heterogenních kopolymerů ethylenu s α -olefiny o hustotě rovné či nižší než $0,915 \text{ g/cm}^3$.

Zde používaný výraz "homogenní kopolymery ethylenu s α -olefiny" se týká produktů polymerační reakce s poměrně úzkým rozsahem molekulárních hmotností a poměrně úzkou kompoziční distribucí. Takové homogenní polymery se strukturálně liší od oněch heterogenních potud, že se vyznačují poměrně rovnoměrným sekvencováním komonomerů v řetězci, zrcadlovým zobrazením distribuce sekvencování ve všech řetězcích a podobnou délkou všech řetězců. Dále pak s výjimkami poměrně vzácnými (jako je homogenní lineární kopolymer ethylenu a α -olefinu, vyráběný jako TAFMER v Mitsui Petrochemical Corporation za použití homogenních katalyzátorů Ziegler-Natta) jsou uvedené homogenní polymery charakterizovány tím, že se obecně připravují za použití katalyzátorů typu "metalloceny", nebo "jednostranné" nebo s "omezenou geometrií".

Jsou některé obecně známé metody na tomto úseku, jak identifikovat a klasifikovat homogenní polymery, třeba jejich distribuci mol.hmotností (M_w/M_n) či použitím Composition Distribution Breath Index-u (CDBI).



Distribuci molekulárních hmotností - jev známý též jako polydisperzita - lze zjistit gélovou permeační chromatografií. Homogenní ethylen- α -olefinické kopolymery, použitelné dle tohoto vynálezu, mají obvykle hodnotu (M_w/M_n) nižší než asi 3.

Hodnota CDBI takových homogenních ethylen- α -olefinických kopolymerů bude obvykle vyšší než asi 60% a obecně vyšší než 70%. Hodnota CDBI je definována jako hmotnostní procento polymerních molekul s komonomerním obsahem v rámci 50% (tedy plus/minus 50%), přepočteno na střední totální obsah komonomeru. Hodnota CDBI polyethylenového homopolymru, který neobsahuje komonomer je definována hodnotou 100%. Hodnota CDBI se snadno propočte s údaji, získaných běžnými známými postupy, jako je například "Temperature Rising Elution Fractionation (TREF)", viz třeba Wild a spol., Journal of Polymer Science, Poly.Phys.Ed., 20, 441 (1982).

Postupy přípravy homogenních ethylen- α -olefinických kopolymerů jsou popsány ve WO-A-9403414, US A-5 206 075, US-A- 5 241 031, WO-A- 930 03 093, US-A- 5 272 236, US-A- 5 278 272 atd.

Homogenní ethylen- α -olefinické kopolymery, získané za použití katalyzátorů typu "metalloceny" jsou obchodně dostupné, viz Exxon Chemical Company pod označením EXACTTM, dále viz BASF jako LEFLEXENTM, a Dow jako AFFINITYTM nebo ENGAGETM pryskyřice.

Hudnoty hustot byly měřeny dle ASTM D 792.

Uvedené hodnoty teploty tání, pokud není uvedeno jinak, byly zjištěny analýzou DSC dle ASTM D 3418 (dvojí zahřívání až 10°C/min).

Tavný index byl měřen dle ASTM D-1238, situace E, za teploty 190°C a je uváděn v gramech/10 minut.

Se zřetelem na vyhodnocení filmů dle tohoto vynálezu byly použity dále uvedené testy:

% samovolného smrsknutí bez pnutí: % samovolného smrsknutí, tedy ireversibilní a prudké snížení v % původního vzorku, vystaveného vlivu určité teploty za podmínek, kdy zde není žádné pnutí, jež by bránilo smrsknutí, bylo měřeno dle ASTM D 2732 ponořením vzorku filmu (100 mm na 100 mm) na 5 sekund do lázně s horkým olejem teploty 120°C. % volného smrsknutí bylo měřeno v obou směrech, tedy podélně i příčně, a je definováno jako % pro oba směry výrazem

% lineárního smrsknutí bez pnutí = $\left[(L_0 - L_f) / L_0 \right] \cdot 100$

kde L_0 je původní délka strany a L_f je délka strany po smrsknutí.

Smršťovací napětí: smršťovací síla, to je síla uvolněná materiálem během postupu zahřívání/smrštění, pokud je vztažena na jednotku tloušťky filmu, se označuje jako smršťovací napětí.

Není zde žádný standardizovaný postup k vyhodnocování. Bylo to tedy proměřeno tímto naším postupem: byly vyříznuty vzorky filmu 2,54 cm na 14,0 cm ve směru podélném a příčném, a uchyceny do dvou sponek, z nichž jedna je spojena se siloměrem. Obě dvě sponky udržují vzorek ve střední poloze v kanálku, do kterého dmychadlo vhání zahřátý vzduch a 3 termočlánky sledují teplotu. Signál z termočlánků se zesílí a předá do výstupní jednotky, napojené na osu "X" záznamníku X/Y. Signál, předaný siloměrem, se zesílí a předá do výstupní jednotky osy Y záznamníku X/Y. Dmychadlo začne vhánět horký vzduch, a síla, uvolněná vzorkem, se zaznamená v g. Teplota se zvyšuje rychlostí 2° C/sek. Jak se teplota zvyšuje, pero zachycuje na záznamníku X/Y změřený profil smršťovacího napětí proti teplotě, takže tím vzniká křivka síly smrštění (vyjádřená v g) proti teplotě (° C). Dělením takto získané hodnoty s násobením 10⁻³ šířkou vzorku (vyjádřeno v cm) se získá smršťovací síla (v kg/cm). Dalším dělením tloušťkou vzorku (v cm) se získá smršťovací napětí v kg/cm² za uvažované teploty.

Zákal je definován jako % propuštěného světla, jež bylo rozptýleno průchodem vzorkem a změřeno pomocí ASTM D 1003 (postup A).

Lesk filmu, tj. odraz od povrchu vzorku se změří podle ASTM D 2457-90 v úhlu 60°.

Pevnost v tahu je měrou vynaložené síly, jež je nutná za konstatního dloužení k přetržení filmu, viz ASTM D 882.

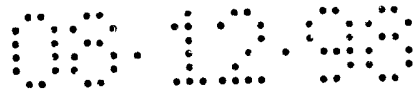
Prodloužení: míra v % protažení, jež je nutné k přetržení filmu, byla vyhodnocena dle ASTM D 882.

Modul byl rovněž vyhodnocen dle ASTM D 882, postup A (poslední 3 uvedené testy se týkají mechanických vlastností filmu).

Vaznost: zátěž, jež je nutná k oddělení dvou vrstev struktury částečně delaminovaného vzorku, šířka 25 mm na délku 100 mm se změří a uvede se jako indikace mezivrstevné adheze. Ve specifických případech se změří vaznost mezi vnitřní jadernou vrstvou (a) a vrstvou (c).

Rozšíření možnosti zatavení bylo vyhodnoceno dle postupu za užití "Omori S5150J Horizontal Form-Fill-Seal Machine," vybavené tepelně vyhřívanou uzávěrovou tyčinkou. Teplota této tyčinky se mění s tím, že se vychází z průměrné hodnoty 140°C a to postupným snižováním o 10°C za časovou jednotku. Pevnost zatavení byla pak vyhodnocena na dávkách po 50ti baleních pro každou zatavací teplotu, takže tím byla stanovena nejnižší teplota, jež stále dostačuje k účinnému zatavení. Potom se teplota zatavací tyčinky zvyšuje postupně o 10°C s tím, že se vychází z průměrné hodnoty 140°C a stanoví se tak nejvyšší zatavací teplota, za které ještě nedojde k proříznutí filmu, rovněž za použití dávek po 50ti balíčcích pro každou zatavací teplotu.

Úniková rychlost: zlepšená teplem-uzavírající charakteristika filmů dle tohoto vynálezu byla vyhodnocena použitím jednoduchého postupu zjištění unikání (Dopack system test) na podkladu ASTM D 3078-84. Zvláště právě tento test vyhodnotí náhodnost a případy "úniků", to jsou nedostatky zatavení jakož i otvůrky, které se vytvoří v zatavené části nebo blízko ní, kudy plyny unikají z balení nebo do něho vnikají. Pro každý film se nahodile vybere 100 vzorků z produkce 600 balíčků, jak byly získány na témže balícím stroji za těchže podmínek balení. Skupiny 4 balíčků se potom testují ponořením do plastického zásobníku, naplněného vodou, uzavřením zásobníku, vytvořením vakua se vznikem tlakových rozdílů o 0,3 bar. V případě přítomnosti direk unikne vzduch, který byl uzavřen v balíčku, čímž vznikají malé bublinky, které lze snadno zjistit a lokalizovat. Počet direk nebo únikových cest se pak stanoví jako tzv. "úniková rychlost či poměr". Tyto charakteristické vlastnosti byly vyhodnoceny na přístroji Napak Delta 2000SS HFFS s impulzním zatavením za použití těsnících drátů, pokrytých teflonemTM, za zatavací teploty 170°C a linkové rychlosti 55 balení za minutu (odpovídá to 18 m/min) a těsnícího tlaku 2,6 bar (podmínka A) nebo 3,0 bar (podmínka B). Tyto podmínky při těsnění jsou drastičtější než běžné podmínky při uzavírání balíčků a umožňují lepší rozpoznání chování se



testovaných struktur při zatavování či uzavírání.

Spojení za horka: uzavírací síla za horka byla vyhodnocena laboratorním postupem, který simuluje to, co se děje v balicím stroji. Měření se provádí dynamometrem vybaveným horkými tyčinkami (Hot Tack Tester, Top Wave), které se použijí jako v průmyslových balicích strojích (v tomto případě uzavírací tlak 2,6 bar, impulsní doba 100 minut, chladicí doba 250 minut, přičemž teplota při zatavování se mění). Potom se vyhodnotí síla zatavení v N/mm^2 za použití vzorků šíře 25 mm a rozsahu teploty při zatavování, kdy je pevnost zatavení nad daným pásmem.

Vlastní provedení vynálezu

Příklad 1

(i) Vytlačí se symetrická pětivrstvá struktura, ozářená při asi 70 KG a biaxiálně orientuje horkým vzduchem při asi 116° C.

Vzniklý film tloušťky 25 μm má poměr vrstev asi 3/1/1/1/S a tuto obecnou strukturu



kde

A1 je heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou 0,920 g/cm^3 , a MFI 1,0 $g/10'$ (DowlexTM 2045E, Dow Chemicals), B1 je heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou 0,935 g/cm^3 a MFI = 2,6 $g/10'$ (DowlexTM SC2102, Dow Chemicals), C1 je heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou 0,902 g/cm^3 a MFI 3,0 $g/10'$ (Teamex^{TK} 1000F, DSH),

Směs A1 + B1 + C1 obsahuje 46,6% A1, 25% B1, 25% C1, 3% protimlžného přípravku a asi 0,4% oxidu křemičitého.

D je homogenní ethylen- β -olefinický kopolymer (TafmerTM či pod.), hustota 0,906 g/cm^3 ; MFI = 1,5 $g/10'$, modifikovaný anhydridem kyseliny maleinové (t.t. 120° C (ADMERTM, AT1094E) (Mitsui), a

E je směs 90% kopolymeru ethylenu s vinylalkoholem (EVALTM EC F151A, Marubeni) a 10% nylon-u 6,12 (GRILONTM CF 6S, EMS).

(ii) Takto připravený film se tepelně upraví a to tak, že se vede do výrobní jednotky, kterou tvoří sled 6 vyhřívaných válců z nerezové oceli (Gross Equatherm) a dva chladicí válce, průměr 16 cm a délka 203 cm, uspořádané tak, že doba styku filmové tkaniny s každým válcem činila 0,26 sekund a celková doba zahřívání 1,56 sekund.

Teplota 3 zahřívacích pásem, z nichž každé je tvořeno dvěma válci, odpovídala sledu 68,5 - 68,5 - 65,3° C v tom kterém případě, zatím co teplota chladicího pásma odpovídala 20° C. Touto tepelnou úpravou se modifikují vlastnosti filmu z hlediska smrštění, a zvláště pak se v podstatě zredukuje maximální síla smrštění v příčném směru v tom smyslu, že film je takřka nezměněn a prostý smrštění vůbec. Tato úprava nijak nemodifikuje vlastnosti filmu z hlediska zatavení.

Příklad 2

(i) Vytlačí se symetrická pětivrstevová struktura, ozáří při asi 80 KG a biaxiálně orientuje horkým vzduchem při asi 116° C. Vzniklý film tloušťky 25 μm má poměr vrstev asi 3/1/1/1P3 a tuto dále uvedenou obecnou strukturu:

$$A1+B1+C2/D/E/D/A1+B1+C2$$

kde A1 a B1 odpovídají popisu z příkladu 1 a C² je homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou 0,902 g/cm³ a MFI 1,0g/10' (t.t. 100° C) (AFFINITYTM, Dow Chemicals).

Směs A1+B1+C2 obsahuje 46,6% A1, 25% B1, 25% C2, 3% protimlžné kompozice a asi 0,4% oxidu křemičitého.

D a E: jako v příkladu 1.

(ii) Získaný film se tepelně upraví, jako v části (ii) příkladu 1.

Příklad 3

(i) Vytlačí se symetrická pětivrstevová struktura, ozáří při asi 60 KG a biaxiálně orientuje horkým vzduchem při asi 116° C. Takto získaný film tloušťky 25 μm má poměr vrstev 3/1/1P1/3 a tuto dále uvedenou obecnou strukturu:

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

kde

A1 a B1 mají významy, jak byly uvedeny v příkladech 1 a 2 a F1 je kopolymer ethylenu s vinylacetátem (asi 4% posléze uvedeného).

Směs A1+B1+F1 obsahuje 46,6% A1, 25% B1, 25% F1, 3% protimlžného přípravku a asi 0,4% oxidu křemičitého.

D a E: jako v příkladech 1 a 2.

(ii) Takto připravený film se upravuje tepelně jako v části (ii) příkladu 1, ale teplota vyhřívacích pásem je v tom kterém případě 80 - 80 - 75° C.

V tabulce I dále jsou charakteristické vlastnosti filmů z příkladů 1, 2 a 3.

Ačkoliv se může poznamenat, že mechanické, optické a smršťovací charakteristiky filmů z příkladů 1 a 2 jsou srovnatelné s vlastnostmi filmu dle příkladu 3, ačkoliv týž se liší z hlediska kompozic vnějších vrstev tím, že obsahuje kopolymer ethylenu s vinylacetátem místo složky C, jsou charakteristické vlastnosti filmů z příkladů 1 a 2 z hlediska zatavitelnosti podstatně lepší, než jsou ony z příkladu 3, a to jak z hlediska šíře zatavovaného prostoru, tak z hlediska únikových rychlostí a poměrů.

T a b u l k a 1.

Film z příkladu č.

	1	2	3
Modul (L-T ¹) (kg/cm ²)	5600-4500	5500-4500	5300-4400
Pevnost v tahu (L-T), (kg/cm ²)	800-650	800-650	800-650
Prodloužení (L-T), %	110-140	110-150	110-150
Samovolné smrštění (L-T), %	55-56	64-56	60-56
Smršťovací síla (L-T)(kg/cm)	0,06-0,035	0,06-0,035	0,06-0,04
Zákal	5	5,1	5,5
Lesk (%)	120	121	122
Vazba (g/25 mm)	190	190	190
Rychlost úniku (%)			
podmínka A	7	8	13
B	0	0	10
Ro zsah zatavování °C	120-160	120-170	130-160
Lepení za horka °C	15	16	10

 L = podélně (longitudinal)
 T = příčně (transversal).

Příklad 4

Film z příkladu 4 se získá postupem dle příkladu 1, ale za použití vnějších vrstev ze směsi dvou složek: Al + Cl s obsahem 71,6% Al a 25% Cl, 3% protimlžné kompozice a 0,4%

oxidu křemičitého.

V následující tabulce II jsou mechanické vlastnosti filmů z příkladů 1, 2 a 4.

Zhoršení mechanických vlastností, a zvláště modulu a prodloužení filmu v příkladu 4 ve srovnání s filmy z příkladů 1 a 2, které se liší pouze přítomností složky B1 ve vnějších vrstvách, je naprosto jasné.

T a b u l k a II.

Film z příkladu č.	1	2	4
Modul (L-T) (kg/cm ²)	5500-4500	5500-4500	4500-3900
Pevnost v tahu (L-T)(kg/cm ²)	800-650	800-650	800-650
Prodloužení (L-T), %	110-140	110-150	120-180

Příklad 5

Film z příkladu 5 byl připraven v podstatě jako v příkladu 1, ale

i) nahrazením C1 pomocí C3, což je homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer, hustota 0,915 g/cm³ a MFI = 1,0 g/10' (t.t. 108° C (AFFINITYTM FM1570, Dow Chemicals)).

Příklad 6

Film z příkladu 6 byl získán v podstatě použitím postupu z příkladu 1, ale

i) za nahrazení složky C1 složkou C4, což je homogenní ethylen- α -olefinický terpolymer s hustotou 0,900 g/cm³ a MFI = 1,2 g/10' (t.t. 94° C (EXACTTM 3033, Exxon)).

Příklad 7

Film z příkladu 7 byl získán v podstatě stejným postupem, jako v příkladu 1, ale

i) za náhrady složky C1 složkou C5, což je homogenní ethylen- α -olefinický terpolymer, hustota 0,902 g/cm³ a MFI = 2,0 g/10' ,

(EXACTTM9042, Exxon).

Příklad 8

Film v příkladu 8 byl pořízen v podstatě stejným postupem, jako v příkladu 1, ale

i) za nahrazení složky C1 složkou C6, což je heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer, hustota 0,912 g/cm³, a MFI = 3,2 g/10' (ATTANETM4202, Dow Chemicals).

V tabulce III jsou vlastnosti z hlediska zatavitelnosti, rychlosti úniku (podmínka A) filmů z příkladů 5, 6 a 7.

T a b u l k a III			
Film z příkladu	5	6	7
Rychlost či poměr úniku (%)	2	8	1

Příklady 9-12

V následujících příkladech byl vyhodnocen vliv pryskyřic, použitých v návazné vrstvě filmu, jinak totožného. Za použití postupu z příkladu 1

i) a nahrazením pryskyřice D složkami, uvedenými v další tabulce IV jako D1 až D4, byly připraveny filmy z příkladů 9 až 12. Pro každý z těchto filmů je v této tabulce uvedena vazba základní jádrové vrstvy na návaznou vrstvu. Za použití modifikovaných polyolefinů na podkladě homogenních ethylen- α -olefinických kopolymerů s hustotou pod 0,910 g/cm³ ve vazebné vrstvě se docílí podstatné zvýšení vlastní vazby.

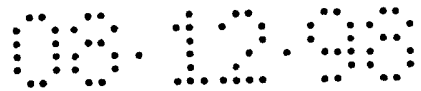
T a b u l k a IV

Film z příkladu	Pryskyřice, použitá v návazné vrstvě	Vazba (g/25 mm)
9	D1 = anhydridem kyseliny maleinové modifikovaný homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou 0,903 g/cm ³ a MFI = 1,3 g/10' (ADMER TM AT1093E, Mitsui)	140
10	D2 = anhydridem kyseliny maleinové modifikovaný homogenní ethylen- α -olefinický kopolymer, hustota 0,905 g/cm ³ , MFI = 1,5 g/10' (ADMER TM AT1072E, Mitsui)	119
11	D3 = anhydridem kyseliny maleinové modifikovaný ethylen- α -olefinický kopolymer, hustota 0,910 g/cm ³ MFI = 2,7 g/10' (ADMER TM NF520E, Mitsui)	80
12	D4 = anhydridem kyseliny maleinové modifikovaný ethylen- α -olefinický kopolymer, hustota 0,911 g/cm ³ MFI = 1,3 g/10' (ADMER TM AT1073, Mitsui).	90

Srovnávací příklad 13

Film z tohoto srovnávacího příkladu byl připraven v podstatě stejným postupem, jako v příkladu 3, pouze s tím rozdílem, že složka D byla nahrazena složkou D5, což je anhydridem kyseliny maleinové modifikovaný heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer s hustotou 0,920 g/cm³? (BYNELTMCXA4104, Du Pont).

V následující tabulce V jsou uvedeny jak vazby mezi základní jadernou vrstvou a adhezí vrstvou, a poměry úniku filmu ze srovnávacího příkladu 13, jakož i příkladu 3. Je nutno



poznámenat, že v případě filmu z příkladu 3 je zde patrné zvýšení adheze mezi vrstvami a tedy neočekávaně pozoruhodné zlepšení svařitelnosti z hlediska rychlosti a poměru úniku.

T a b u l k a V

Film z	příkladu 3	srovn.příkladu 13
Vazba (g/25 mm)	190	85
Poměr úniku %		
podmínka A	13	60
B	10	20

Z výše uvedeného srovnání je patrné, že použije-li se modifikovaný polyolefin na podkladu homogenního ethylen- α -olefinického kopolymeru s hustotou od 0,900 g/cm³ do 0,908 g/cm³, docílí se tím podstatně výhodou z hlediska svařitelnosti nejen, pokud vnější vrstvy obsahují ternární směs, jako je tomu u výhodných filmů dle tohoto vynálezu, ale i tehdy, když vnější vrstvy obsahují obecně ethylen- α -olefinický kopolymer.

Příklad 14


Film z příkladu 14 se získá v podstatě týmž postupem, jako v příkladu 1, ale
i) zvýšením podílu % A1 z 46,5 na 56,5 a snížením podílu % B1 a C1 z 25% na 20%.

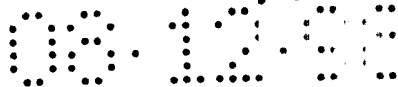
Příklad 15

Film z příkladu 15 se získá v podstatě stejným způsobem, jako v příkladu 5, ale se záměnou množství A1, B1 a C5 ve vnější vrstvě takto: A1 46,5%, B1 35% a C5 15%.

Příklad 16

Film z příkladu 16 se získá v podstatě stejným postupem, jako v příkladu 15, ale za náhrady složky D složkou D1, jak byla definována v příkladu 9.

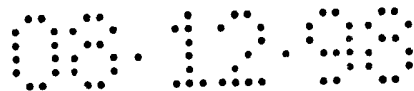

OSADNÍK
VŠECHOPRÁVNÍ KANCELÁŘ
VŠEOPRÁVNÍ KANCELÁŘ
KALENSKY
PŘÍKAZNÍK
Česká republika



=29=

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Termoplastický vícevrstvý balicí film, obsahující
 - (a) základní vnitřní vrstvu, bránící přístupu kyslíku s obsahem kopolymeru ethylenu a vinylalkoholu,
 - (b) dvě vnější vrstvy a
 - (c) dvě adhezní vrstvy, z nichž každá je umístěna mezi základní vrstvou (a) a odpovídající vnější vrstvou (b), vyznačující se tím, že nejméně jedna z vnějších vrstev obsahuje směs 3 složek A, B a C, z nichž složkou A je homogenní nebo heterogenní ethylen-olefinický kopolymer s hustotou mezi $0,915 \text{ g/cm}^3$ až $0,925 \text{ g/cm}^3$, složkou B je homogenní či heterogenní ethylen-olefinický kopolymer s hustotou rovnou či větší než $0,925 \text{ g/cm}^3$, a složkou C je homogenní nebo heterogenní ethylen-olefinický kopolymer s hustotou rovnou či nižší než $0,915 \text{ g/cm}^3$.
2. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že každá z adhezních vrstev (c) přímo naléhá na základní vnitřní vrstvu (a).
3. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že vrstvy (d), obsahující polyamid, naléhají přímo na základní vnitřní vrstvu (a).
4. Film podle nároku 3, vyznačující se tím, že každá z adhezních vrstev (c) naléhá přímo na povrch odpovídající vrstvy (d), obsahující polyamid a to tak, že nenaléhá přímo na základní vnitřní vrstvu (a.).
5. Film podle nároků 1, 2 nebo 4, vyznačující se tím, že obě vnější vrstvy (b) obsahují směs 3 složek A, B a C.
6. Film podle nároků 1 nebo 5, vyznačující se tím, že složka A je obsažena v ternární směsi vnější vrstvy (b) v nejvyšším procentuálním hmotnostním poměru.
7. Film podle nároku 6, vyznačující se tím, že



složka A je obsažena ve vnější vrstvě (b) v množství od 35 do 80% hmotn, s výhodou od 40 do 70% hmotn. a ještě výhodněji od 45 do 65% hmotn., přepočteno na hmotnost ternární směsi.

8. Film podle nároku 6, vyznačující se tím, že složka B a složka C, každá vzájemně nezávisle, jsou obsaženy ve vnější vrstvě (b) v množství od 10 do 35% hmotn., s výhodou od 15 do 30% a ještě výhodněji od 20 do 25%, přepočteno na hmotnost ternární směsi.

9. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že hustota složky A se pohybuje mezi $0,918 \text{ g/cm}^3$ a $0,922 \text{ g/cm}^3$.

10. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že hustoty složky B je vyšší než $0,928 \text{ g/cm}^3$ a výhodně se pohybuje mezi $0,928 \text{ g/cm}^3$ až $0,938 \text{ g/cm}^3$.

11. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že hustota složky C se pohybuje mezi $0,895 \text{ g/cm}^3$ až $0,912 \text{ g/cm}^3$ a s výhodou mezi $0,898 \text{ g/cm}^3$ až $0,905 \text{ g/cm}^3$.

12. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že složkou A je heterogenní ethylen- α -olefinický kopolymer.

13. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že složkou B je heterogenní ethylen- β -olefinický kopolymer.

14. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že složkou C je heterogenní ethylen- δ -olefinický kopolymer.

15. Film podle nároku 1, vyznačující se tím, že je teplem smršťitelný.

16. Film podle nároku 15, vyznačující se tím, že volné smrštění v % za teploty 120°C činí nejméně 20% nejméně v jednom směru, s výhodou nejméně 30% nejméně v jednom směru a ještě výhodněji nejméně 40% nejméně v jednom směru.

17. Film podle nároků 2 nebo 5, vyznačující se tím, že obsahuje pět vrstev, kde povrch každé z adhezních vrstev (c), který nenaléhá přímo na povrch základní vnitřní vrstvy (a), naléhá přímo na povrch vnější vrstvy (b).

18. Film podle nároků 2 nebo 5, vyznačující se tím,

