



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 25 554 T2 2006.02.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 990 515 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 25 554.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 402 330.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.04.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 27/08 (2006.01)**
B29C 33/68 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9812247 30.09.1998 FR

(73) Patentinhaber:

ARKEMA, Puteaux, FR

(74) Vertreter:

Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Teze, Laurent, 78700 Conflans Sainte Honorine,
FR; Bouilloux, Alain, 27300 Bernay, FR; Flat,
Jean-Jacques, 27470 Serquigny, FR; Roumilhac,
Didier, 27470 Serquigny, FR**

(54) Bezeichnung: **Folie mit Polyolefinmittelschicht und zwei äusseren Schichten aus einer Polyamid/Polyolefinzusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Folie aufweisend eine mittige Schicht aus Polyolefin und zwei äußere Schichten aus einer Polyamid/Polyolefin-Legierung mit einer Oberflächenspannung, die sich von derjenigen des Polyolefins der Legierung wenig unterscheidet.

[0002] Die SMC wird bei der Herstellung von Formteilen wie auf den Gebieten der Kraftfahrzeuge (Stoßstangen, Heckklappen ...) sowie der Nautik (Bootsrümpfe) oder der Elektronik (Gehäuse) verwendet. Die SMC besteht im allgemeinen aus einem vernetzbaren polymeren Harz, insbesondere einem ungesättigten Polyester, Verstärkungsfüllmaterialien wie Glasfasern, sowie verschiedenen anderen Zusatzstoffen in weniger großen Mengen. Die SMC wird gewöhnlich hergestellt, indem man Fasern auf eine Schicht aus ungesättigtem Polyesterharz legt, die selbst von einer beweglichen Folie getragen wird, die im allgemeinen aus Polyethylen oder Polyamid besteht. Eine andere Folie derselben Art wird dann über das System Harz/Verstärkungsfüllmaterial gelegt, um eine Sandwich-Verbundmasse zwischen zwei Folien zu bilden. Das Sandwich geht dann durch eine Reihe von Knetwalzen und Verdichtungswalzen hindurch und wird im allgemeinen in Form großer Rollen aufgerollt. Es wird dann vor der späteren Verarbeitung gelagert. Während der Dauer der Lagerung vernetzt das Polyesterharz teilweise, was eine Erhöhung der Viskosität der SMC hervorruft bis zum Erreichen einer Konsistenz, die sie für die Formung geeignet macht. Die Verwender der SMC, im allgemeinen die Former, schneiden ein Stück geeigneter Abmessungen von der Rolle ab, nehmen die Trägerfolie durch Abziehen weg und legen die SMC zur gleichzeitigen Verformung und vollständigen Aushärtung in eine erwärmte Form. So finden SMC-Sandwich-Verbundmassen eine einfache Anwendung unter Handhabungsbedingungen des Formpressens.

[0003] Drei die Sandwichfolie betreffende Eigenschaften sind für die SMC-Hersteller und die SMC-Verwender von hauptsächlichlicher Wichtigkeit. Die erste bezieht sich auf die Durchlässigkeit der abziehbaren Folie für Styrol. Es ist notwendig, dass diese abziehbare Folie eine sehr geringe Durchlässigkeit für Styrol hat, um den Verlust von monomerem Styrol, das in der SMC die Rolle des reaktiven Verdünnungsmittels spielt, zu vermeiden. Dieser Verlust von monomerem Styrol ist gleichermaßen nachteilig für die Gesundheit der Personen bei den Herstellungsvorgängen der SMC und bei ihrer Lagerung. Die zweite Eigenschaft betrifft die Einfachheit des Abziehens dieser Folie auf dem Polyestergefüge, damit keine Restfolie auf dem Gefüge verbleibt, und um die Risiken des Reißens dieser Folie bei den Vorgängen der Herstellung und der Verformung der SMC zu vermeiden. Schließlich müssen die Feuchtigkeitsaufnahme und die Wasserdurchlässigkeit dieser abziehbaren Folien sehr gering sein, damit die Qualität des Polyesterharzes, das sehr wasserempfindlich ist, während der Vorgänge der Herstellung der SMC, der Lagerung des Polyesters oder der Verformung der SMC nicht verändert werden.

[0004] EP-A-0506515 beschreibt Folien auf der Basis einer Polyamid/Polyolefin-Legierung, in der das kompatibel machende Mittel ein funktionalisiertes (beispielsweise maleinisiertes), gegebenenfalls mit einem Oligomer eines Polyamids mit geringem Molekulargewicht gepropftes, Polyolefin ist. Diese Folien werden für eine SMC (Sheet Molding Compound; Harzmatte) verwendet; sie besitzen eine Oberflächenspannung von etwa 32 mN/m. Zur Erreichung guter mechanischer Eigenschaften ist jedoch eine gewisse Dicke nötig, was recht hohe Kosten für die Endfolie bedingt.

[0005] EP-A-0786319 beschreibt Folien, die für die SMC verwendet werden und aus einer Schicht aus Polyamid/Polyolefin-Legierung, die zwischen zwei Schichten aus Polyolefin angeordnet ist, bestehen. Die mittige Schicht aus einer Legierung aus Polyamid und Polyolefin ist ausreichend für die Undurchlässigkeit für Styrol, und die äußeren Schichten aus Polyolefin eignen sich gut für das Abziehen mit dem Polyester der SMC. Damit sich jedoch dieses dreischichtige Gefüge nicht aufblättert, muß man entweder zwischen jeder Schicht aus Polyolefin und aus Legierung ein Bindemittel anbringen oder zu jeder Schicht aus Polyolefin ein gepropftes Polyolefin hinzufügen, was die Verklebung erleichtert. Die erste Lösung ist nicht erstrebenswert, weil sie eine Extrusion einer fünfschichtigen Folie bedingt, was schwierig ist. Die zweite Lösung erhöht die Oberflächenspannung jeder Polyolefin-Folie, und daher ist die Endfolie nicht mehr perfekt an SMC angepaßt. Darüber hinaus ist es nicht möglich, die mittige Schicht aus Legierung durch Hinzufügung eines gepropften Polyolefins klebrig zu machen, weil sich dieses dann tatsächlich an der Polyamid/Polyolefin-Grenzfläche auf gleicher Höhe mit den Knötchen befinden würde.

[0006] Keine der obigen Schriften lehrt die vorliegende Erfindung oder legt sie nahe.

[0007] So stellt die Erfindung eine Folie bereit, aufweisend:

- (i) mindestens eine mittige Schicht aus Polyolefin; und
- (ii) mindestens zwei äußere Schichten aus Polyamid/Polyolefin-Legierung mit einer Oberflächenspannung

unter 36 mJ/m², vorteilhafterweise zwischen 31 und 34 mJ/m².

[0008] Gemäß einer Ausführungsform besteht die Folie aus einer mittigen Schicht aus Polyolefin zwischen zwei äußeren Schichten aus Polyamid/Polyolefin-Legierung.

[0009] Gemäß einer anderen Ausführungsform weist das Polyolefin der Schicht (i) ein funktionalisiertes Polyolefin auf.

[0010] Gemäß einer anderen Ausführungsform weist das Polyolefin der Schicht (i) ein Homopolymer oder Copolymer von Ethylen oder Propylen auf.

[0011] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das Polyolefin der Schicht (i) eine Mischung aus einem nicht funktionalisierten Polyolefin und einem funktionalisierten Polyolefin, wobei das funktionalisierte Polyolefin bis zu 40 Gew.% der Mischung ausmacht.

[0012] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das funktionalisierte Polyolefin eine Mischung aus PE/EPR, gepfropft mit Maleinanhydrid.

[0013] Gemäß einer anderen Ausführungsform liegt die Polyamid/Polyolefin-Legierung in co-kontinuierlichen Phasen vor.

[0014] Gemäß einer anderen Ausführungsform weist die Polyamid/Polyolefin-Legierung ein kompatibel machendes Mittel auf.

[0015] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist die Polyamid/Polyolefin-Legierung eine Legierung aus PA6/PP/kompatibel machendem Mittel.

[0016] Das kompatibel machende Mittel kann ein Homopolymer oder Copolymer aus maleinisiertem Ethylen oder Propylen aufweisen.

[0017] Das kompatibel machende Mittel kann Polypropylen aufweisen, das maleinisiert und mit einem monoaminierten Polyamid-Oligomer kondensiert ist.

[0018] Gemäß einer anderen Ausführungsform liegt das Verhältnis der Dicken der Schichten (i) und (ii) zwischen 25/75 und 65/35.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Folie gemäß der Erfindung, aufweisend die Extrusion verschiedener Schichten unter Polyolefin-Extrusionsbedingungen.

[0020] Die Erfindung wird nun detaillierter beschrieben in der folgenden Beschreibung und unter Bezugnahme auf die Zeichnungen, in denen:

[0021] - die [Fig. 1](#) eine Mikrophotographie einer Legierung mit co-kontinuierlichen Phasen, die im Rahmen der Erfindung verwendet wird (Legierung A der Beispiele) ist;

[0022] - die [Fig. 2](#) eine Mikrophotographie einer Legierung mit Polyamid-Matrix ist.

[0023] Das Polyolefin kann ein nicht funktionalisiertes Polyolefin oder ein funktionalisiertes Polyolefin sein.

[0024] Ein nicht funktionalisiertes Polyolefin ist klassischerweise ein Homopolymer oder Copolymer von alpha-Olefinen oder von Diolefinen, wie beispielsweise Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Octen, Butadien.

[0025] Beispielhaft kann man anführen:

- Die Homopolymere wie Polyethylen, insbesondere LDPE, HDPE; LLDPE oder VLDPE, Metallocen-Polyethylen oder Polypropylen.
- Die Ethylen/alpha-Olefin-Copolymere wie Ethylen/Propylen, die EPR.
- Die Blockcopolymere Styrol/Ethylen-buten/Styrol (SEBS), Styrol/Butadilen/Styrol (SBS), Styrol/Isopren/Styrol (SIS), Styrol/Ethylen-Propylen/Styrol (SEPS) und Ethylen/Propylen/Dien (EPDM).
- Die Copolymere von Ethylen mit mindestens einem Produkt, das ausgewählt ist unter den Salzen oder den Estern ungesättigter Carbonsäuren, wie Alkyl-(meth)acrylat (beispielsweise Methyl-acrylat), oder den

Vinylestern gesättigter Carbonsäuren, wie Vinylacetat, wobei der Anteil des Comonomeren 40 Gew.% erreichen kann.

[0026] Das Polyolefin kann auch funktionalisiert sein, nämlich ein Polymer von alpha-Olefinen und reaktiven Einheiten (den Funktionalitäten) sein; derartige reaktive Einheiten sind die Säure-, Anhydrid- oder Epoxy-Funktionen.

[0027] Beispielhaft kann man die vorangehenden Polyolefine nennen, gepfropft oder co- oder ter-polymerisiert mit ungesättigten Epoxiden, wie das Glycidyl-(meth)acrylat, oder mit Carbonsäuren oder den entsprechenden Salzen oder Estern, wie (Meth)acrylsäure (wobei diese vollständig oder teilweise mit Metallen wie Zn, etc. neutralisiert sein kann), oder auch mit Anhydriden von Carbonsäuren, wie Maleinsäure-anhydrid. Ein funktionalisiertes Polyolefin gemäß einer Ausführungsform ist beispielsweise eine PE/EPR-Mischung, deren Gewichtsverhältnis in großen Bereichen variieren kann, beispielsweise zwischen 40/60 und 90/10, wobei die Mischung mit einem Anhydrid, insbesondere Maleinsäure-anhydrid, mit einem Pflöpfungsgrad von beispielsweise 0,01 bis 5 Gew.% co-gepfropft ist.

[0028] Das funktionalisierte Polyolefin kann die folgenden (Co)Polymere sein, gepfropft mit Maleinsäure-anhydrid oder Glycidyl-methacrylat, in denen der Pflöpfungsgrad beispielsweise von 0,01 bis 5 Gew.% beträgt:

- von PE, von PP, den Copolymeren von Ethylen mit Propylen, Buten, Hexen, oder Octen, die beispielsweise 35 bis 80 Gew.% Ethylen enthalten;
- von den Copolymeren von Ethylen und Vinylacetat (EVA), die bis zu 40 Gew.% Vinylacetat enthalten;
- von den Copolymeren von Ethylen und Alkyl-(meth)acrylat, die bis zu 40 Gew.% Alkyl-(meth)acrylat enthalten;
- von den Copolymeren von Ethylen und Vinylacetat (EVA) und Alkyl-(meth)acrylat, die bis zu 40 Gew.% der Comonomere enthalten;
- von den Ethylen/Propylen-Copolymeren, die mehrheitlich aus Propylen bestehen, gepfropft mit Maleinsäure-anhydrid, dann mit einem monoaminierten Polyamid (oder einem Oligomer des Polyamids) kondensiert (in EP-A-0342066 beschriebene Produkte).

[0029] Das funktionalisierte Polyolefin kann auch ein Co- oder Ter-Polymer mindestens einer der folgenden Einheiten sein: (1) Ethylen, (2) Alkyl-(meth)acrylat oder (Meth)acrylsäure oder Vinylester einer gesättigten Carbonsäure und (3) Anhydrid wie Maleinsäure-anhydrid oder Epoxid wie Glycidyl-(meth)acrylat.

[0030] Als Beispiele für funktionalisierte Polyolefine dieses letzteren Typs kann man die folgenden Copolymeren nennen, in denen Ethylen bevorzugt mindestens 60 Gew.% ausmacht und in denen das Termonomer beispielsweise 0,1 bis 10 Gew.% des Copolymers ausmacht:

- Die Ethylen/Alkyl-(meth)acrylat- oder (Meth)acrylsäure/Maleinsäure-anhydrid- oder Glycidyl-methacrylat-Copolymere;
- Die Ethylen/Vinylacetat/Maleinsäure-anhydrid- oder Glycidyl-methacrylat-Copolymere;
- Die Ethylen/Vinylacetat/Alkyl-(meth)acrylat- oder (Meth)acrylsäure/Maleinsäure-anhydrid- oder Glycidyl-methacrylat-Copolymere.

[0031] In den vorangehenden Copolymeren kann die (Meth)acrylsäure mit Zn oder Li ein Salz gebildet haben.

[0032] Der Begriff "Alkyl-(meth)acrylat" bezeichnet die Methacrylate und die Acrylate von C1 bis C6-Alkylen, und kann ausgewählt sein aus Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, Ethyl-2-hexyl-acrylat, Cyclohexylacrylat, Methyl-methacrylat und Ethyl-methacrylat.

[0033] Im übrigen können die vorgenannten Polyolefine auch durch jedes geeignete Verfahren oder Mittel (Diepoxid, Disäure, Peroxid, etc.) vernetzt sein; der Begriff funktionalisiertes Polyolefin umfasst auch die Mischungen der vorgenannten Polyolefine mit einem bifunktionellen Reaktionsmittel wie einer Disäure, einem Dianhydrid, einem Diepoxid, etc., das in der Lage ist, mit diesen zu reagieren.

[0034] Die oben erwähnten Copolymeren können in statistischer oder sequentieller Weise copolymerisiert sein und eine lineare oder verzweigte Struktur aufweisen.

[0035] Das Molekulargewicht, der MFI-Index, die Dichte dieser Polyolefine können ebenfalls in einem großen Umfang variieren, was ein Fachmann anerkennen wird.

[0036] Mischungen von Polyolefinen, funktionalisiert oder nicht, sind ebenfalls möglich. Geeignete Mischun-

gen sind diejenigen, in denen ein mehrheitlicher Teil aus nicht funktionalisiertem Polyolefin besteht und der andere Teil ein funktionalisiertes Polyolefin ist, wobei das funktionalisierte Polyolefin bis zu 40 Gew.% der Mischung ausmacht. Das funktionalisierte Polyolefin ist insbesondere die weiter oben beschriebene Anhydrid-gepfropfte EP/EPR-Mischung.

[0037] Die Polyamid/Polyolefin-Legierung mit einer geringen Oberflächenspannung kann insbesondere erhalten werden, wenn sie beispielsweise in co-kontinuierlichen Phasen vorliegt. Dieser Begriff "Polyamid/Polyolefin-Legierung in kokontinuierlichen Phasen" bezeichnet die Produkte, die ein Polyamid im klassischen Sinne; ein Polyolefin, wie oben beschrieben, und wenn dieses nicht ausreichend Funktionalität enthält, um sicherzustellen, dass es mit dem Polyamid verträglich ist, ein kompatibel machendes Mittel aufweisen; wobei das Polyolefin und das Polyamid in Form von zwei co-kontinuierlichen Phasen vorliegen, d. h., dass keine der zwei Phasen in in der anderen Phase dispergierter Form vorliegt. Das Polyolefin kann funktionalisiert sein oder nicht, und es kann die Mischung eines nicht funktionalisierten Polyolefins und eines funktionalisierten Polyolefins sein. Diese Legierung unterscheidet sich von den Legierungen mit Polyamid-Matrix. Die [Fig. 1](#) ist eine Mikrophotographie einer Legierung mit co-kontinuierlichen Phasen, die im Rahmen der Erfindung verwendet wird; man bemerkt, dass die Phasen einander durchdringen (oder voneinander durchdrungen sind). Eine Legierung mit Polyamid-Matrix (und in dieser Phase verteilten Polyolefin-Knötchen) entspricht der Mikrophotographie der [Fig. 2](#).

[0038] Die im Rahmen der Erfindung verwendete Legierung weist im allgemeinen eine ausreichende Viskosität auf, um durch Gießextrusion oder durch Extrusionsblasen folienextrudiert zu werden, und weist beispielsweise einen MFI von 0,5 bis 20 (in g/10 min, gemessen bei 235° C unter 2,16 kg) auf.

[0039] Der Begriff "Polyamid" wird in seinem üblichen Sinn verwendet und bezeichnet die Kondensationsprodukte von alpha-omega-Aminosäuren oder der entsprechenden Lactame oder einer oder mehrerer im wesentlichen stoechiometrischer Kombinationen eines oder mehrerer aliphatischer und/oder cycloaliphatischer und/oder aromatisch-aliphatischer Diamine, oder ihrer Salze, mit einer oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, oder Mischungen.

[0040] Beispielhaft ist das Polyamid PA6, PA6,6, PA6,10 PA11, PA12, PA6,12, PA12,12, und PA6/6,6 (d. h. die Polyamide, die ausgehend von Caprolactam, von Hexamethyldiamin und von Adipinsäure erhalten wurden) und PA6/12 (Caprolactam und Laurylactam). Das Molekulargewicht der Polyamide kann in großem Umfang variieren, was der Fachmann anerkennen wird.

[0041] Das Polyamid/Polyolefin-Verhältnis in der Legierung kann variieren, was der Fachmann anerkennen wird, wobei die endgültige Legierung jedoch bevorzugt keine kontinuierliche Phase, in der eine andere Phase dispergiert ist, aufweisen muß. Beispielsweise macht das Polyamid, gewichtsmäßig, 40 bis 65%, vorteilhafterweise 50 bis 60%, und im besonderen 55 bis 60%, des Gewichts der Legierung aus.

[0042] Das kompatibel machende Mittel liegt in einer Menge vor, die ausreichend ist, um die Kompatibilität sicherzustellen, nämlich bevorzugt die Verteilung der einen in der anderen der zwei co-kontinuierlichen Phasen. Beispielsweise kann das kompatibel machende Mittel bis zu 25 Gew.% der endgültigen Legierung ausmachen.

[0043] Das kompatibel machende Mittel ist ein an sich bekanntes Produkt zum kompatibel machen der Polyamide und der Polyolefine, und kann insbesondere ein funktionalisiertes Polyolefin, wie das oben beschriebene, sein.

[0044] Beispiele für diese kompatibel machenden Mittel sind:

- das Polyethylen, das Polypropylen, die Copolymere von Ethylen, wie Ethylen/Propylen, Ethylen/Buten, SEBS, SBS, SIS, SEPS und EPDM, wobei diese Produkte mit Maleinsäure-anhydrid oder mit Glycidylmethacrylat gepfropft sind;
- die Ethylen/Alkyl-(meth)acrylat/Maleinsäure-anhydrid-Copolymere, wobei das Maleinsäure-anhydrid aufgefropft oder copolymerisiert ist;
- die Ethylen/Vinylacetat/Maleinsäure-anhydrid-Copolymere, wobei das Maleinsäure-anhydrid aufgefropft oder copolymerisiert ist;
- die zwei vorangehenden Copolymere, in denen das Anhydrid ganz oder teilweise durch Glycidylmethacrylat ersetzt ist;
- die Ethylen/(Meth)acrylsäure-Copolymere und gegebenenfalls ihre Salze;
- die Ethylen/Alkyl-(meth)acrylat/Glycidylmethacrylat-Copolymere, wobei das Glycidylmethacrylat aufge-

pfropft oder copolymerisiert ist;

– die Pfropf-Copolymere, die aus mindestens einem monoaminierten Polyamid-Oligomer und einem alpha-Monoolefin-(Co)Polymer, das mit einem Monomer gepfropft ist, das in der Lage ist, mit der Amin-Funktion des Oligomers zu reagieren, bestehen.

[0045] Derartige Legierungen, oder die kompatibel machenden Mittel, sind beschrieben in den Patenten US-P-5342806, US-P-5070145, EP-A-0218665, EP-A-0342066, EP-A-0742236, EP-A-0802207 und FR-A-2291225, deren Inhalt in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

[0046] Diesen Legierungen können in klassischer Weise Elastomere wie maleinisierte EPR, maleinisierte EPDM und andere zugegeben werden.

[0047] Gemäß einer Ausführungsform ist die Polyamid/Polyolefin-Legierung eine Legierung aus PA6/PP/kompatibel machendem Mittel.

[0048] Das kompatibel machende Mittel basiert bevorzugt auf einem Homo- oder Co-Polymer von Ethylen oder Propylen.

[0049] Das kompatibel machende Mittel ist bevorzugt maleinisiert (durch Pfropfen oder Copolymerisation).

[0050] Beispiele für kompatibel machende Mittel, insbesondere zur Verwendung in Verbindung mit PA6 und PP bestimmte, sind die folgenden:

- maleinisiertes PP (beispielsweise bis zu einem Gehalt = 0,5%);
- maleinisiertes SEBS (beispielsweise bis zu einem Gehalt = 0,5%);
- maleinisiertes statistisches EPR (beispielsweise bis zu einem Gehalt = 0,5%);
- maleinisiertes EPDM (beispielsweise bis zu einem Gehalt = 0,5%);
- maleinisiertes PP (beispielsweise bis zu einem Gehalt = 0,5%), gepfropftes (kondensierte) Oligomer von PA, insbesondere PA6, PA11, PA12, PA6,6/12, bevorzugt PA6, wobei das Oligomer bevorzugt monoaminiert ist (mit einem MWn von beispielsweise Mn = 1500).

[0051] Der Gehalt an kompatibel machendem Mittel liegt beispielsweise zwischen 5 und 15 Gew.%, beispielsweise etwa 10%.

[0052] Eine bevorzugte Legierung ist eine Legierung aus PA6/PP/kompatibel machendem Mittel, in der das kompatibel machende Mittel auf einem Homo- oder Co-Polymer von Ethylen oder von Propylen basiert, das maleinisiert und gegebenenfalls mit einem (monoaminierten) Polyamid-Oligomer gepfropft (kondensiert) ist.

[0053] Die erfindungsgemäße Folie weist also eine geringe Oberflächenspannung, unterhalb von 36 mJ/m², bevorzugt zwischen 31 und 34 mJ/m², auf, d. h. eine geringe Oberflächenspannung, und sie besitzt einen gleichsam unpolaren Charakter; die erfindungsgemäße Folie ist also im wesentlichen vom olefinischen Typ.

[0054] Die erfindungsgemäße Folie ist also im wesentlichen nicht klebend und weist gleichzeitig Sperreigenschaften auf. Sie ist also für so unterschiedliche Verwendungen geeignet wie als Verpackungsfolie beispielsweise für Fleisch, ebenso wie als Würstchenhaut, SMC-Folie, etc.. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Folien zwar bestimmte interessante Eigenschaften der Polyolefine auf, aber sie weisen nicht deren traditionelle Mängel auf. Darüber hinaus erlauben es die erfindungsgemäßen Folien meistens, von einer Klebstoff-Schicht zwischen der Polyolefin-Schicht und der Legierungs-Schicht frei zu sein, was es erlaubt, eine Folie mit fünf Schichten zu vermeiden, aber ohne für die Anhaftungseigenschaften zwischen den Schichten schädlich zu sein. Vorteilhafterweise gibt man der mittigen Schicht ein Produkt zu, das dazu bestimmt ist, die Anhaftung der Schichten zu erleichtern, ohne eine Klebstoff-Schicht zu verwenden. Dieses Produkt kann ein gepfropftes Polyolefin, ein kompatibel machendes Mittel, wie weiter oben angegeben, sein.

[0055] Es ist klar, dass den verschiedenen Schichten der erfindungsgemäßen Folien herkömmliche Zusatzstoffe und Hilfsstoffe sowie andere Polymere in Mengen, die den gesuchten Eigenschaften nicht schaden und für einen Fachmann üblich sind, zugegeben werden können. Beispiele für solche Zusatzstoffe sind UV-Schutzstoffe, Anti-Oxidantien, Pigmente, Füllstoffe wie Siliciumdioxid, Fasern, etc..

[0056] Die Dicke der erfindungsgemäßen Folie ist herkömmlich, beispielsweise zwischen 1 und 500 µm, üblicherweise von 5 bis 100 µm. Das Verhältnis der Dicken der Schichten (i) und (ii) kann beispielsweise zwischen 25/75 und 65/35 liegen. Die erfindungsgemäße Folie kann zwischen den Schichten (i) und (ii) oder an der Au-

ßenseite der Schichten (ii) andere Schichten aufweisen, beispielsweise aus anderen Polymeren; die erfindungsgemäßen Folien können auch andere Arten von Folie (Papier oder Metall wie Aluminium) aufweisen. Die erfindungsgemäßen Folien können auch auf jedes geeignete Substrat laminiert werden.

[0057] Bevorzugt jedoch sind Folien, die aus einer mittigen Schicht aus Polyolefin zwischen zwei äußeren Schichten aus Polyamid/Polyolefin-Legierung bestehen, die so, wie sie sind, verwendet werden.

[0058] Die erfindungsgemäßen Folien können nach jedem üblichen Verfahren hergestellt werden, insbesondere durch Extrusion. (Beispielsweise mittels Einschnecken-Extrudern mit Mischprofil, Zweischnecken-Extrudern, Hüllen-Extrudern, etc.). Man kann beispielsweise einen Dreischicht-Extruder mit Temperaturen von 210 bis 250° C für die Polyolefin-Schicht und von 240 bis 260° C für die Legierungsschicht verwenden.

[0059] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung ohne sie zu beschränken.

Beispiele

[0060] Die Zusammensetzungen werden ausgehend von den folgenden Polymeren hergestellt:

A Legierung, aufweisend:

593 Teile PA6 mit MFI 6-7 (g/10 min bei 235° C unter 2,16 kg);

296 Teile PP;

98,8 Teile PP, mit Maleinsäure-anhydrid gefropft, dann mit einem monoaminierten PA6-Oligomer kondensiert;

5 Teile Antioxidationsmittel;

5 Teile gelbe Grundmischung.

End-MFI der Legierung 1,5-2,5 (g/10 min bei 235° C unter 2,16 kg).

B Legierung, aufweisend:

642 Teile PA6 mit MFI 15-20 (g/10 min bei 235° C unter 2,16 kg);

247 Teile PEHD, d=0,940;

98 Teile Ethylen/Butyl-acrylat/Maleinsäure-anhydrid-Copolymer, enthaltend 9 Gew.% Acrylat und 3% Anhydrid mit MFI 5 (g/10 min bei 190° C unter 2,16 kg);

5 Teile Antioxidationsmittel;

5 Teile gelbe Grundmischung.

End-MFI der Legierung 1-4 (g/10 min bei 235° C unter 2,16 kg).

C Der Legierung B ähnliche Legierung, eine grüne Grundmischung enthaltend.

D Der Legierung B ähnliche Legierung, eine natürliche Grundmischung enthaltend.

E Mischung von PEHD/funktionalisiertem Polyolefin, gewichtsmäßig 80/20, in der das funktionalisierte Polyolefin eine Mischung aus 70 Gew. Teilen PE, d=0,920, MFI 4 (g/10 min bei 190° C unter 2,16 kg) und 30 Gew. Teilen EPR-Copolymer aufweist, wobei die Mischung mit 0,5% Maleinsäureanhydrid co-gefropft ist.

F Mischung von PEHD/funktionalisiertem Polyolefin, gewichtsmäßig 80/20, in der das funktionalisierte Polyolefin eine Mischung von 75 Gew. Teilen PE d=0,920, MFI 4 (g/10 min bei 190° C unter 2,16 kg) und 25 Gew. Teilen EPR-Copolymer aufweist, wobei die Mischung mit 0,5% Maleinsäureanhydrid co-gefropft ist.

G Mischung aus PEHD/funktionalisiertem Polyolefin der Mischung E, gewichtsmäßig 70/30.

[0061] In diesen Beispielen werden die Folien mittels eines Dreischicht-Extruders mit einem Spritzmundstück von 150 mm, einem Luftspalt von 0,7 mm, einer Ziehgeschwindigkeit von 9m/mn, einem Aufblasverhältnis von 2,1 für eine flache Breite von 500 mm hergestellt; es werden Temperaturen von 210 bis 250° C für die Polyolefin-Schicht und von 240 bis 260° C für die Legierungs-Schicht verwendet.

[0062] Es werden Folien einer Gesamtdicke von 24 µm gefertigt, deren Eigenschaften in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt sind. Die Oberflächenspannung wird bestimmt, indem man mit Hilfe eines Winkelmessers den Kontaktwinkel bei Erreichen des Gleichgewichts von Tropfen von Standardflüssigkeiten auf dem Substrat nach dem Verfahren mißt, das in Fowkes F.M., Ind. Eng. Chem., 56 (1964) 40, oder in Owens D.K. und Wendt R.C., J. Appl. Polymer Sci. 13 (1969) 1741, beschrieben ist; es werden auch die unpolaren und polaren Anteile der Oberflächenspannung angegeben.

Beisp.	Art des Polymers	Verhältnis der Dicken der Schichten	Oberflächen- spannung (mJ/m ²)	Unpolarer Anteil (mJ/m ²)	Polarer Anteil (mJ/m ²)
1	A	100	32,7	32	0,7
2	E/B/E	30/40/30	33,6	31,5	2,1
3	F/C/F	30/40/30	31,6	31,5	0,1
4	C/G/C	25/50/25	37,2	33,9	3,3
5	D/G/D	25/50/25	39,3	34,5	4,8
6	A/G/A	25/50/25	32,1	30,9	1,2

[0063] Die Beispiele 1-5 sind Vergleichsbeispiele, wobei die Erfindung dem Beispiel 6 entspricht.

- Die Beispiele 1, 2 und 3 haben eine geringe Oberflächenspannung, in der Größenordnung von 31-34 mJ/m², und weisen einen gleichsam unpolaren Charakter auf; dies liegt an den Schichten aus Polyolefin.
- Die Beispiele 4 und 5 weisen eine erhöhte Oberflächenspannung, in der Größenordnung von 37-39 mJ/m², auf und weisen eine merkliche Polarität (vom Polyamid-Typ) auf.
- Das erfindungsgemäße Beispiel 6 weist eine Oberflächenspannung in der Größenordnung von 32 mJ/m² auf und weist einen gleichsam unpolaren Charakter auf; diese Folie ist also vom olefinischen Typ.

[0064] Die Erfindung stellt also Folien vom olefinischen Typ bereit, die aber nicht die traditionellen Mängel der Polyolefine aufweisen.

Patentansprüche

1. Folie aufweisend:

- (i) mindestens eine mittige Schicht aus Polyolefin; und
- (ii) mindestens zwei äußere Schichten aus Polyamid/Polyolefin-Legierung mit einer Oberflächenspannung unter 36 mJ/m².

2. Folie nach Anspruch 1, wobei die Oberflächenspannung zwischen 31 und 34 mJ/m² liegt.

3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, die aus einer mittigen Schicht aus Polyolefin zwischen zwei äußeren Schichten aus Polyamid/Polyolefin-Legierung besteht.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der das Polyolefin der Schicht (i) ein funktionalisiertes Polyolefin aufweist.

5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das Polyolefin der Schicht (i) ein Homopolymer oder Copolymer von Ethylen oder Propylen aufweist.

6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der das Polyolefin der Schicht (i) eine Mischung aus einem nicht funktionalisierten Polyolefin und einem funktionalisierten Polyolefin ist, wobei das funktionalisierte Polyolefin bis zu 40 Gew.% der Mischung ausmacht.

7. Folie nach einem der Ansprüche 4 bis 6, bei der das funktionalisierte Polyolefin eine Mischung aus PE/EPR, gepfropft mit Maleinsäureanhydrid, ist.

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Polyamid/Polyolefin-Legierung in co-kontinuierlichen Phasen vorliegt.

9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der die Polyamid/Polyolefin-Legierung ein kompatibel machendes Mittel aufweist.

10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der die Polyamid/Polyolefin-Legierung eine Legierung aus PA6/PP/kompatibel machendem Mittel ist.

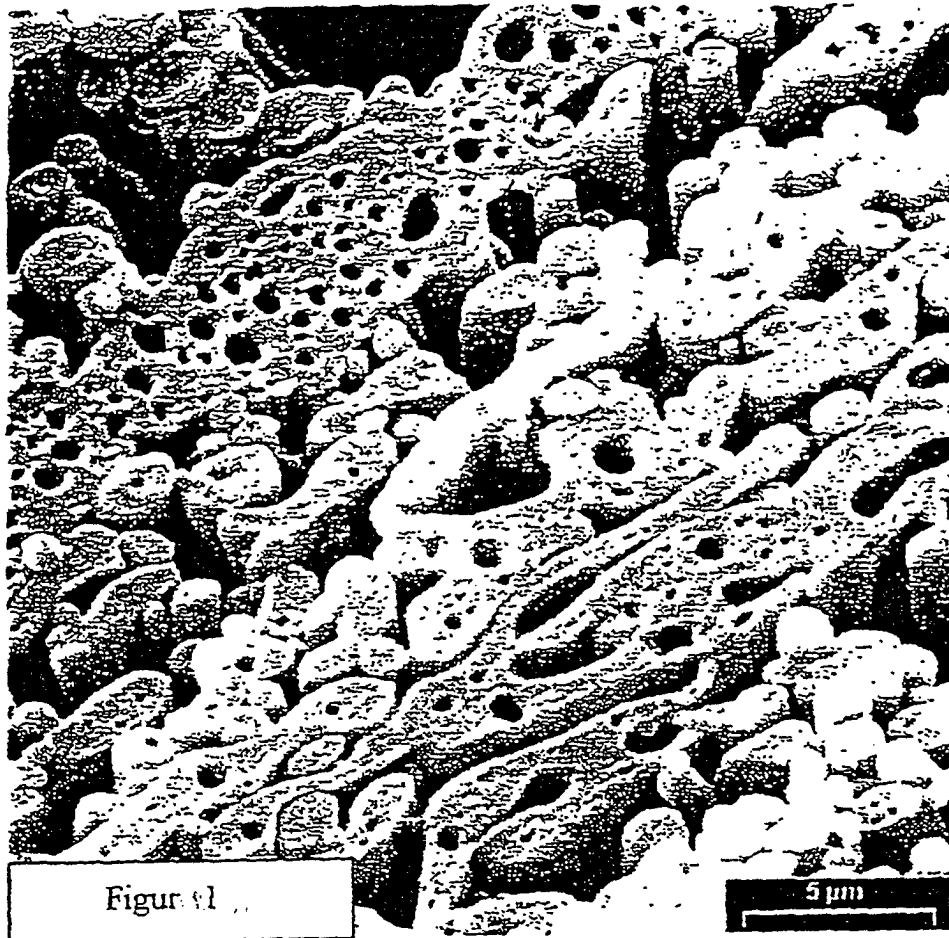
11. Folie nach Anspruch 9 oder 10, bei der das kompatibel machende Mittel ein maleinisiertes Homopolymer oder Copolymer von Ethylen oder Propylen aufweist.

12. Folie nach Anspruch 9 oder 10, bei der das kompatibel machende Mittel Polypropylen aufweist, das maleinisiert und mit einem monoaminierten Polyamid-Oligomer kondensiert ist.

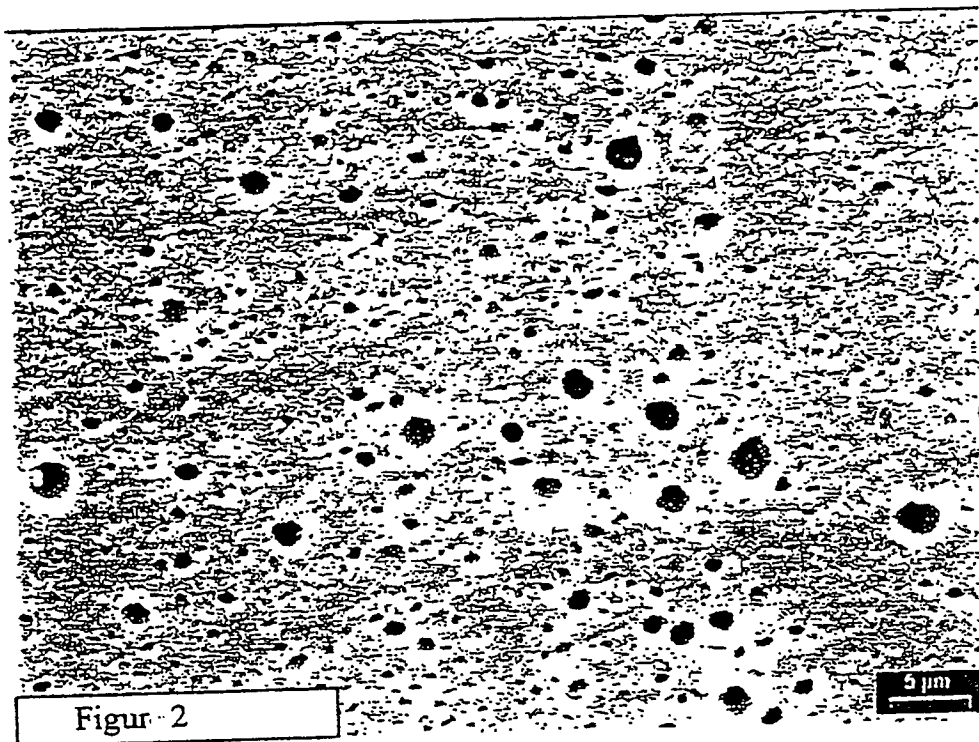
13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei der das Verhältnis der Dicken der Schichten (i) und (ii) zwischen 25/75 und 65/35 liegt.

14. Verfahren zur Herstellung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, aufweisend die Extrusion verschiedener Schichten unter Polyolefin-Extrusionsbedingungen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Figur 1



Figur 2