



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **315081**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>7</sup>

B 32 B 27/32

## Patentstyret

---

(21) Søknadsnr	19983868	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1997.02.14, PCT/EP97/00698
(22) Inng. dag	1998.08.21	(85) Videreføringsdag	1998.08.21
(24) Løpedag	1997.02.14	(30) Prioritet	1996.02.23, IT, MI96A000337
(41) Alm. tilgj.	1998.10.19		
(45) Meddelt dato	2003.07.07		

(71) Patenthaver	Cryovac Inc, P.O. Box 464, Duncan, SC 29334-0464, US
(72) Oppfinner	Paolo Ciocca, I-28060 Lumello, IT Roberto Forloni, I-20014 Garbatola di Nerviano, IT
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, 0306 Oslo

---

(54) Benevnelse **Termoplastisk flersjiktts innpakningsfilm**

(56) Anførte publikasjoner WO 9533621, US 4837084

(57) Sammendrag

En termoplastisk flersjiktts innpakningsfilm som har: (a) et kjernesjikt med oksygenbarriere omfattende en etylen/vinylalkohol-kopolymer, (b) to ytre sjikt og (c) to klebesjikt som er plassert mellom kjernesjiktet (a) og hvert sitt ytre sjikt (b), kjennetegnet ved at minst ett av de ytre sjikt (b) omfatter en trekomponenters blanding av Komponentene A, B og C, hvor Komponent A er en homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet mellom  $0,915 \text{ g/cm}^3$  og  $0,925 \text{ g/cm}^3$  Komponent B er en homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet  $\geq 0,925 \text{ g/cm}^3$  og Komponent C er en homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet  $\geq 0,915 \text{ g/cm}^3$ . Bruken av en modifisert homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet fra  $0,900 \text{ g/cm}^3$  til  $0,908 \text{ g/cm}^3$  som klebesjikt for å forbedre adhesjonen sjiktene imellom og forseglbarhetsegenskapene av filmer som har et kjernesjikt omfattende en etylen/vinylalkohol-kopolymer eller et polyamid og ytre sjikt omfattende en etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer, beskrives også.

Foreliggende oppfinnelse vedrører som angitt i krav 1s  
ingress en flersjikts innpakkingsfilm som er varmekrympbar  
og som har meget gode optiske og mekaniske egenskaper,  
utmerkede gassbarriereegenskaper og forbedrede  
5 varmeforseglbarhetskjennetegn og som er spesielt nyttig for  
innpakking av matvarer.

Flersjikts termoplastiske filmer brukes for forpakning av  
forskjellige matvarer og andre varer, fordi de beskytter  
selve varen for miljøet under lagring og fordeling. For  
10 sluttforbrukeren gir en presentasjon av produktet innpakket  
i en gjennomsiktig termoplastisk film som muliggjør en  
visuell kontroll av forpakkingsinnholdet, en slags  
kvalitetsgaranti for produktet som gjør varen enda mer  
attraktiv.

15 Optiske kjennetegn er derfor vesentlige for en  
termoplastisk film for innpakking.

Andre egenskaper er også nødvendige, såsom f.eks. gode  
mekaniske egenskaper som gjør det mulig å bevare  
forpakningen uendret inntil den tilbys kunden/forbrukeren.

20 En krympeegenskap formidles med fordel også til en  
termoplastisk film, ved orientering eller strekking av  
filmen enten monoaksialt eller biaksialt, under  
filmfremstillingen. Denne krympeegenskap gjør det mulig for  
filmen å krympe, eller hvis den holdes fast, å danne en  
25 krympespenning i filmen når den utsettes for varme. I en  
typisk prosess bråkjøles den tykke strukturen som  
ekstruderes gjennom enten en rund eller flat  
ekstrusjonsdyse, og oppvarmes deretter til en egnet  
temperatur, som benevnes orienteringstemperaturen, som er  
30 høyere enn temperaturen  $T_g$  for alle harpikser som ble brukt  
i selve filmen, men lavere enn smeltepunktet  $T_m$  for minst  
ett av materialene, og strekkes i én eller begge retninger.

For innpakking av matvarer er det dessuten ofte nødvendig for filmen å ha oksygenbarriereegenskaper for å unngå oksidasjon eller degradering av produktet under lagring.

I tillegg til disse egenskaper er det også nødvendig med gode varmeforseglingsegenskaper. Det er faktisk vesentlig, spesielt for oksygenbarrierefilmer som brukes i anvendelsesområder hvor det innesluttete produkt skal holdes enten under vakuum eller under en modifisert atmosfære, at tetningen(e) som lukker forpakningen, har en bemerkelsesverdig styrke, og som følge derav, at forpakningen er bemerkelsesverdig stram.

Flere forskjellige materialer er blitt brukt for å nedsette oksygenpermeabiliteten av termoplastiske filmer. Av disse materialer er EVOH (etylen/vinylalkohol-kopolymer) et meget godt gassbarrieremateriale, og flere termoplastiske "barriere"-filmer som omfatter et EVOH-sjikt, beskrives i patentlitteraturen.

F.eks. beskriver EP-B-87080 filmer omfattende et kjernesjikt av EVOH, to hudsjikt av en blanding av EVA (etylen/vinylacetat-kopolymer) og en etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer, og to klebesjikt eller bindesjikt mellom kjernesjiktet og hudsjiktene, som kjennetegnes ved en bestemt sammensetning av hudsjiktblandingene.

EP-B-92.897 og den derav avdelte patentsøknad EP-A-346.944 beskriver en rekke filmer med forskjellig antall sjikt og omfattende et kjernesjikt som bl.a. inneholder EVOH, og hudsjikt, som kan være like eller forskjellige og som generelt omfatter blandinger av etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med lav tetthet og EVA.

EP-B-217.596 beskriver en orientert og fornettlet flersjiktet film omfattende et kjernesjikt omfattende EVOH, to indre bindesjikt og to hudsjikt av en trekomponenters blanding av

en etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med lav tetthet, en etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med middels tetthet og EVA.

EP-A-236.099 beskriver flersjiktts filmer omfattende et kjernesjikt omfattende EVOH, to indre bindesjikt og to  
5 hudsjikt omfattende et polymermateriale eller en blanding av polymermaterialer. Blant de bestemte eksempler som gis, beskrives filmer med ytre sjikt av etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med lav tetthet, polypropylen eller etylen/propylen-kopolymer, blandinger av etylen/ $\alpha$ -olefin-  
10 kopolymer med lav tetthet og en etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med meget lav tetthet, blandinger av polypropylen og etylen/propylen-kopolymer og blandinger av etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med lav tetthet, etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med middels tetthet og EVA.

15 I de kjente filmer kombineres de forskjellige materialer som brukes for hudsjiktene, med fordel med det mål å i så stor grad som mulig forbedre filmens egenskaper, spesielt egenskapene som er nødvendige for den bestemte planlagte anvendelse. Som et eksempel gir bruken av en etylen/ $\alpha$ -  
20 olefin-kopolymer med lav tetthet en nokså god varmforseglbarhet og bemerkelsesverdige oljeresistensegenskaper; bruken av EVA forbedrer krympbarheten og forseglbarhetsegenskapene; bruken av propylen-homo- og/eller ko-polymer øker strukturens stivhet  
25 osv.

Det er imidlertid kjent at en harpiks som forbedrer en bestemt egenskap, forverrer de andre egenskapene, og derfor tenderer forskningsaktiviteten innen området faktisk til å nå en optimal balanse mellom disse egenskaper.

30 Mer spesielt er forseglingsegenskapene en type filmegenskap som fortsatt trenger å forbedres, men imidlertid på en måte som ikke bør ha noen negativ innvirkning på de andre egenskapene, såsom optiske, mekaniske, barrieremessige og krympemessige egenskaper.

DEFINISJONER

Anvendt heri vedrører begrepet "film" en flat eller slangeformet fleksibel struktur av termoplastisk materiale med en tykkelse opptil ca. 120  $\mu\text{m}$ . For foreliggende oppfinnelles hensikt vil strukturen ha en tykkelse opptil ca. 60  $\mu\text{m}$ , og vanligvis opptil ca. 35  $\mu\text{m}$ .

Anvendt heri henviser begrepet "kjernesjikt" eller "indre sjikt" til hvilket som helst filmsjikt hvis to hovedflater kleber fast på andre sjikt av flersjikts filmen. Begrepet "oksygenbarriere-kjernesjikt" skal hen vise til et slikt kjernesjikt som har den primære funksjon å nedsette oksygenpermeabiliteten av filmen.

Anvendt heri henviser begrepet "ytre sjikt" eller "hudsjikt" til hvilket som helst filmsjikt som kun med én av sine hovedflater kleber direkte på et annet sjikt av filmen.

Anvendt heri vedrører begrepet "varmeforseglings-" eller "varmeforseglende" sjikt i sammenheng med flersjikts filmer, et ytre sjikt som er innblandet i forsegling av filmen på seg selv, på et annet filmsjikt av samme film eller av en annen film og/eller på en annen gjenstand som ikke er en film.

Anvendt heri vedrører begrepene "klebesjikt" eller "bindesjikt" hvilket som helst indre sjikt som har som hovedhensikt å klebe to sjikt på hverandre.

Anvendt heri defineres begrepet "direkte klebing" i sammenheng med filmsjikt, som klebing av det aktuelle filmsjikt på et annet tilsiktet filmsjikt, uten noe bindesjikt, klebesjikt eller annet sjikt innimellom. I motsetning til dette omfatter ordet "mellom" i sammenheng med et filmsjikt som sies å ligge mellom to andre angitte sjikt, både direkte klebing av det aktuelle sjikt på de to

andre sjikt som det ligger imellom, og en manglende eller direkte klebing på enten av eller begge de to andre sjikt som det aktuelle sjikt ligger imellom, dvs. et eller flere ytterligere sjikt kan foreligge mellom det aktuelle sjikt og et eller flere av sjiktene som det aktuelle sjikt ligger imellom.

Anvendt heri vedrører begrepet "varmekrympbar" film en film som er trukket ut monoaksialt eller biaksialt og som etter oppvarming i 5 sekunder til temperaturen 120°C, oppviser minst 10% fri krymping i minst én retning.

Anvendt heri brukes begrepet "homopolymer" under henvisning til en polymer som erholdes ved polymerisering av en enkelt monomer, dvs. en polymer som hovedsaklig består av en enkelt type enhet som gjentas.

I foreliggende oppfinnelse henviser begrepet "kopolymer" til et produkt av en polymeriseringsreaksjon som omfatter to eller flere forskjellige komonomerer.

Begrepet "polyolefin" vedrører en termoplastisk harpiks som erholdes ved polymerisering av en olefin eller ved kopolymerisering av to eller flere olefiner eller av én eller flere olefiner med andre komonomerer, hvor olefinenhetene allikevel foreligger i større mengder enn eventuelt foreliggende komonomerer. Egnede eksempler på "polyolefiner" er polyetylen, etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer, enten heterogene eller homogene, etylen/vinylacetat-kopolymerer, etylen/akrylsyre- eller metakrylsyre-kopolymerer osv.

Begrepet "modifisert polyolefin" betyr en polyolefin som kjennetegnes ved nærværet av funksjonelle grupper såsom vanligvis anhydrid- eller karboksygrupper. Eksempler på slike modifiserte polyolefiner er podede kopolymerer av maleinsyre eller maleinsyreanhydrid på etylen/ $\alpha$ -olefin- eller etylen/vinylacetat-kopolymerer,

polymerisasjonsprodukter av disse med andre polare monomerer, blandinger derav osv.

Begrepet "EVOH" eller uttrykket "etylen/vinylalkohol-kopolymer" vedrører forsåpede eller hydrolyserte produkter av etylen/vinylester-kopolymerer, generelt av etylen/vinylacetat-kopolymerer, hvor etyleninnholdet vanligvis er mellom 20 og 60 mol% og fortrinnsvis mellom 28 og 49 mol%, og forsåpningsgraden er høyere enn 90% og fortrinnsvis høyere enn 95%.

Begrepet "polyamid" som anvendes heri, vedrører polymerer med høy molekylvekt som har amidbindinger langs molekylkjeden. Dette begrepet omfatter både polyamider og kopolyamider med alifatiske og/eller aromatiske gjentatte enheter, enten krystallinske, semikrystallinske eller amorfe.

I foreliggende oppfinnelse brukes uttrykket "etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer" for å identifisere kopolymerisasjonsproduktene av etylen med én eller flere  $\alpha$ -olefiner, f.eks. buten-1, heksen-1, metyl-4-penten-1, okten-1. Videre omfatter dette uttrykk både heterogene og homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer.

Anvendt heri henviser uttrykket "heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer" til slike polymerisasjonsreaksjonsprodukter som kjennetegnes ved en relativt vidt varierende molekylvekt og ujevn fordeling av bestanddelene. Slike heterogene polymerer inneholder vanligvis relativt vidt varierende kjedelengder og komonomerandeler. Spesielt for disse produkter er den molekylære fordeling, uttrykt i form av  $M_w/M_n$ , hvor  $M_w$  er den vektsmidlere molekylvekt og  $M_n$  er den tallmidlere molekylvekt, over 3.

Disse heterogene polymerer fremstilles vanligvis ved bruk av de konvensjonelle Ziegler-Natta-katalysatorer i en heterogen fase.

Avhengig av tettheten, benevnes disse kopolymerer generelt med forkortelsene LMDPE (lineært polyetylen med middels tetthet - dette betyr vanligvis heterogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer med en tetthet  $\geq 0,925 \text{ g/cm}^3$ ), LLDPE (lineært polyetylen med lav tetthet - dette betyr vanligvis heterogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer med en tetthet fra 0,915  $\text{g/cm}^3$  til 0,925  $\text{g/cm}^3$ ) og VLDPE (polyetylen med meget lav tetthet - dette betyr vanligvis heterogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer med en tetthet  $\leq 0,915 \text{ g/cm}^3$ ).

Anvendt heri vedrører uttrykket "homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer" polymerisasjonsreaksjonsprodukter med en relativt smal fordeling av molekylvekten og en relativt smal sammensetningsfordeling. Slike homogene polymerer skiller seg strukturelt fra de heterogene polymerer i at de oppviser en relativt jevn sekvensiering av komonomer innen en kjede, at sekvensfordelingen gjenspeiles i alle kjeder og at alle kjedene har nokså lik lengde. Videre, med kun noen få unntak (såsom de homogene lineære etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer som benevnes "TAFMER" og som fremstilles av Mitsui Petrochemical Corporation ved bruk av homogene Ziegler-Natta-katalysatorer), kjennetegnes disse homogene polymerer ved at de generelt fremstilles ved bruk av "metallocene" eller "enkelt stillings" eller "begrenset geometri"-katalysatorer.

Det finnes noen metoder som er godt kjent innen faget for å identifisere og klassifisere homogene polymerer, såsom molekylvektfordelingen ( $M_w/M_n$ ) og sammensetningsfordelingens breddeindeks (CDBI: "Composition Distribution Breath Index").

Molekylvektfordelingen, som også er kjent som polyspredningen, kan også bestemmes ifølge



gelpermeasjonskromatografi. De homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer som er nyttige i foreliggende oppfinnelse, har generelt en ( $M_w/M_n$ )-verdi under ca. 3.

CDBI-verdien for slike homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer vil vanligvis være over ca. 60%, og generelt over 70%. CDBI defineres som vektprosentandelen av polymermolekylene som har et komonomerinnehold som ligger innen 50% (dvs. plus eller minus 50%) av det midlere samlede molare komonomerinnehold. CDBI-verdien for en polyetylen-homopolymer, som ikke inneholder noen komonomer, er ifølge definisjonen 100%. CDBI-verdien kan lett beregnes fra data som erholdes ved teknikker som er kjent innen faget, såsom f.eks. fraksjonering ved eluering med stigende temperatur (TREF: "Temperature Rising Elution Fractionation") som f.eks. beskrives av Wild et al. i Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, s. 441 (1982).

Fremgangsmåter ved fremstilling av homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer beskrives i WO-A-9403414, US-A-5.206.075, US-A-5.241.031, WO-A-9303093, US-A-5.272.236, US-A-5.278.272 osv.

Homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer som erholdes ved bruk av "metallocene"-katalysatorer, selges av Exxon Chemical Company under varebetegnelsen "EXACT", av BASF under betegnelsen "LUFLEXEN" og av Dow under betegnelsen "AFFINITY"- eller "ENGAGE"-harpikser.

#### BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Man har nå funnet at det er mulig å fremstille en gassbarrierefilm med optiske og gassbarrieremessige egenskaper som minst kan sammenlignes med egenskapene av de kjente filmer som inneholder EVOH, og med bemerkelsesverdig forbedrede mekaniske og varmforsøglingssegenskaper, ved bruk en trekomponenters blanding av etylen/ $\alpha$ -olefin-

kopolymerer med egnet valgte forskjellige tettheter i filmforseglingssjiktet.

En første gjenstand for foreliggende oppfinnelse er derfor en flersjiktets termoplastisk film omfattende

- 5 (a) et kjernesjikt omfattende en etylen/vinylalkohol-kopolymer,  
(b) to ytre sjikt og  
(c) to klebesjikt som er plassert mellom kjernesjiktet (a) og et respektivt ytre sjikt (b), og er særpreget ved det  
10 som er angitt i krav 1s karakteristiske del, nemlig at minst ett av de ytre sjikt omfatter en trekomponenters blanding av Komponentene A, B og C, hvor Komponent A er en homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet fra 0,915 g/cm<sup>3</sup> til 0,925 g/cm<sup>3</sup>, Komponent B er en  
15 homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet  $\geq$  0,925 g/cm<sup>3</sup> og Komponent C er en homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet  $\leq$  0,915 g/cm<sup>3</sup>. Ytterligere trekk fremgår av kravene 2-22.

Ifølge foreliggende oppfinnelse trenger kun ett av de ytre  
20 sjikt (det ytre sjikt som kommer til å brukes som forseglings-  
sjikt) å omfatte en trekomponenters blanding som definert ovenfor. Det andre ytre sjikt kan derfor ha en annen sammensetning og omfatte en enkelt polymer eller en blanding av polymerer som vanligvis velges fra etylen-homo-  
25 og kopolymerer, f.eks. polyetylen, homogene eller heterogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer, EVA osv.

I en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse omfatter imidlertid begge de ytre sjikt (b) en  
trekomponenters blanding av Komponentene A, B og C som  
30 definert ovenfor.

Filmene ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter minst fem sjikt. Filmer med et høyere antall sjikt, enten symmetriske eller usymmetriske, erholdes når ett eller flere sjikt

foreligger mellom klebesjiktene (c) og de ytre sjikt (b) og/eller mellom oksygenbarriere-kjernesjiktet (a) og klebesjiktene (c).

I en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse  
5 kleber klebesjiktene (c) direkte på kjernesjiktet (a).

Når i den nevnte foretrukne utførelse, flaten av de enkelte klebesjikt (c) som ikke kleber på kjernesjiktet (a), kleber direkte på det ytre sjikt (b), vil filmen ifølge en mest foretrukket utførelse inneholde fem sjikt.

10 Filmer ifølge den foretrukne utførelse kan også inneholde et høyere antall sjikt hvis det plasseres ett eller flere ytterligere sjikt mellom klebesjiktene (c) og de ytre sjikt (b). F.eks. kan 6- eller fortrinnsvis 7-sjikts filmer ifølge den nevnte foretrukne utførelse omfatte ytterligere  
15 sjikt mellom klebesjiktene (c) og de ytre sjikt (b) som er fremstilt av resirkulert materiale fra avfall av samme film, eventuelt blandet med et kompatibiliseringsmiddel.

I en annen foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse vil filmen omfatte to polyamidholdige sjikt  
20 (d), som hver kleber direkte på én av de to flatene av kjernesjiktet (a). I denne utførelse er dermed filmen ifølge foreliggende oppfinnelse en 7-sjikts film når hvert klebesjikt (c) kleber direkte til et respektivt polyamidholdig sjikt (d) så vel som til et respektivt ytre  
25 sjikt (b). Filmen kan også omfatte flere enn 7 sjikt når det foreligger ytterligere sjikt, såsom sjikt fremstilt av resirkulert materiale, foreligger mellom klebesjiktene (c) og de ytre sjikt (b).

Tykkelsen av filmen ifølge foreliggende oppfinnelse vil  
30 variere avhengig av den endelige bruk derav. Den vil generelt ligge i området fra 12 til 80  $\mu\text{m}$  og fortrinnsvis fra 14 til 60  $\mu\text{m}$ . For bruk som innpakningsfilm vil tykkelsen generelt være mellom 12 og 35  $\mu\text{m}$  og fortrinnsvis

mellom 14 og 26  $\mu\text{m}$ , mens tykkelsen for bruk ved fremstilling av poser generelt vil være mellom 35 og 65  $\mu\text{m}$ , og fortrinnsvis mellom 40 og 60  $\mu\text{m}$ .

5 Med hensyn til de ytre sjikt (b), er Komponent A den komponent som foreligger i høyest (vekt)prosentandel i blandingen. Vanligvis foreligger Komponent A i en vektprosentandel fra 35 til 80, fortrinnsvis i en vektprosentandel fra 40 til 70 og enda mer foretrukket i en vektprosentandel fra 45 til 65.

10 Komponent B og Komponent C foreligger i mindre mengder enn Komponent A i blandingen. Vanligvis foreligger disse komponenter hver uavhengig i en mengde mellom 10 og 35 vekt%, fortrinnsvis mellom 15 og 30 vekt% og enda mer foretrukket mellom 20 og 25 vekt%.

15 Når komponent B brukes i en mengde under 10%, har filmen som dannes, dårligere mekaniske egenskaper. Det har vist seg at modulen av filmer hvor Komponent B mangler i de ytre sjikt, er bemerkelsesverdig lavere enn for like filmer som inneholder minst 10% av denne komponenten i de ytre sjikt.

20 Bruken av komponent C i mengder under 10% senker på sin side merkbart filmens krympe- og varmeforseglbarhetsegenskaper.

Optimale forhold mellom de forskjellige komponenter i trekomponenters blandingen er f.eks. 50:25:25, 40:30:30, 25 60:20:20, 60:25:15 og 50:30:20 (Komponent A : Komponent B : Komponent C).

Tykkelsen av de ytre sjikt er ikke vesentlig, og avhenger av den samlede filmtykkelse og antallet forskjellige sjikt deri. Når filmen skal brukes for innpakking, er en egnet tykkelse for hvert ytre sjikt mellom 3 og 12  $\mu\text{m}$ , mens når 30 den skal brukes ved fremstilling av poser for innpakking, er en egnet tykkelse fra 8 til 20  $\mu\text{m}$ .

De ytre sjikt kan inneholde, og generelt inneholder faktisk minst ett av dem, additiver, såsom f.eks. slike vanlige additiver som brukes i små mengder for å forbedre harpiksens bearbeidbarhet eller egenskapene av den endelige filmen. Eksempler på slike additiver er

5 antioksidasjonsmidler, slippmidler og antiblokkingsmidler, UV-absorberingsmidler, antimikrobielle midler, pigmenter, sløringshemmende midler eller sammensetninger, fornetningsmidler eller fornetningshemmere,

10 oksygenfjernende midler eller blandinger osv.

Tettheten av komponent A er fortrinnsvis mellom  $0,918 \text{ g/cm}^3$  og  $0,922 \text{ g/cm}^3$ , mens den for Komponent B fortrinnsvis er høyere enn  $0,928 \text{ g/cm}^3$  og generelt ligger mellom  $0,928$  og  $0,938 \text{ g/cm}^3$ , og for Komponent C er den fortrinnsvis lavere enn  $0,912 \text{ g/cm}^3$  og enda mer foretrukket lavere enn  $0,905 \text{ g/cm}^3$ . Vanligvis har Komponent C en tetthet fra  $0,895 \text{ g/cm}^3$  til  $0,912 \text{ g/cm}^3$ , og fortrinnsvis fra  $0,898 \text{ g/cm}^3$  til  $0,905 \text{ g/cm}^3$ .

15

Smelteflytindeksen for disse kopolymerer kan variere innen

20 vide grenser, f.eks. fra  $0,2 \text{ g/10'}$  til  $10 \text{ g/10 min}$  eller enda mer. Foretrukne smelteflytindekser ligger imidlertid mellom  $0,5 \text{ g/10 min}$  og  $5,0 \text{ g/10 min}$  og fortrinnsvis mellom  $0,8 \text{ g/10 min}$  og  $3,0 \text{ g/10 min}$ . Bruken av kopolymerer med lav smelteflytindeks øker strukturens mekaniske motstand, men

25 har en negativ virkning på harpiksbearbeidbarheten.

I et foretrukket aspekt av foreliggende oppfinnelse er Komponent B en heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer, og i et enda mer foretrukket aspekt er også Komponent A en heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer.

30 Med hensyn til komponent C, er denne komponent i et foretrukket aspekt av foreliggende oppfinnelse en homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer, fordi bruken av enten en homogen eller heterogen kopolymer fører til en utvidning av

forseglbarhetsvinduet, som imidlertid er større i tilfeller hvor en homogen kopolymer brukes.

Forseglbarhetsvinduet representerer i praksis temperaturområdet ved hvilket det er mulig å forsegle filmen for å erholde en hovedsaklig konstant forseglingsstyrke som ligger over en fastsatt akseptabel minste grense. Fordi det ofte er vanskelig, og iblant er umulig, å holde forseglingsvalsene ved samme temperatur, er det i praksis nødvendig å ha et forseglingsvindu som er så bredt som mulig for å garantere at nesten alle de dannede forseglinger, til tross for de mulige og hyppige temperaturfluktuasjoner av forseglingsvalsene, har en akseptabel forseglingsstyrke.

Videre skjer det ofte at lagene av termoplastisk film som skal forsegles sammen, ikke ligger fullstendig flatt oppå hverandre, men at det foreligger noe rynking i ett av eller begge filmlagene. For å garantere en forsegling med egnet styrke på alle forpakninger, er det derfor nødvendig å øke temperaturen av forseglingsvalsene og/eller å øke forseglingstiden i forhold til den teoretiske verdi. Et smalt forseglingsvindu vil derfor føre til problemer fordi temperaturen som filmen når i områder hvor det ikke foreligger rynking, kan få det termoplastiske materiale til å smelte og filmen til å skjæres ved forseglingsvalsenes trykk, og at materialet skades med et medfølgende merkbart tap av produktivitet.

Man har nå funnet at ved i en kjent film, såsom den som beskrives i EP-B-217.596, å helt enkelt skifte ut etylen/vinylacetat-kopolymeren i trekomponenters blandingen av de ytre sjikt, mot Komponent C, er det mulig å utvide forseglingsvinduet med minst 10°C. Ved å bruke en homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer som Komponent C, øker utvidelsen av forseglingsvinduet til 20°C.

I en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse er filmen en orientert og varmekrympbar film.

Fortrinnsvis har filmen en fri krymping, målt ved 120°C, på minst 20% i minst én retning, mer foretrukket minst 30% i  
5 minst én retning og enda mer foretrukket minst 40% i minst én retning. I en mest foretrukket utførelse har filmen ifølge foreliggende oppfinnelse en fri krymping, målt ved 120°C, på minst 20% i begge retninger, mer foretrukket minst 30% i begge retninger og enda mer foretrukket minst  
10 40% i begge retninger.

Oksygenbarriere-kjernesjiktet omfatter EVOH. Eksempler på EVOH som godt kan brukes ved fremstilling av filmer ifølge foreliggende oppfinnelse, er "EVAL" EC F151A eller "EVAL" EC F101A, som markedsføres av Marubeni.

15 Det kan brukes en enkelt EVOH eller en blanding av to eller flere EVOH'er. Det kan også brukes en blanding av én eller flere EVOH'er med et eller flere polyamider. I dette tilfelle er egnede polyamider slike som vanligvis benevnes nylon 6, nylon 66, nylon 6/66, nylon 12, nylon 6/12 og  
20 lignende. Et foretrukket polyamid er nylon 6/12, som er en kopolymer av kaprolaktam med lauro-laktam, så som "GRILON" CF 6S eller "GRILON" W8361, som fremstilles og markedsføres av EMS.

For å generelt forbedre bearbeidbarheten, spesielt når det  
25 ønskes en varmekrympbar film, brukes fortrinnsvis en blanding av EVOH med forskjellige mengder av et eller flere polyamider. Hvis det er nødvendig med en sterk oksygenbarriere, vil mengden polyamid som blandes med EVOH, generelt ikke være større enn 30%. Det er imidlertid mulig  
30 å øke denne mengde når det ønskes en begrenset oksygenbarriere. For eksempel for forpakning av pustende matvarer, såsom grønnsaker og ost, hvor det generelt er ønskelig med en god permeabilitet for CO<sub>2</sub> og det ikke er nødvendig med noen sterk oksygenbarriere, er det mulig å

bruke blandinger av EVOH med polyamid, hvor polyamidet eller polyamidene brukes i en mengde opptil 85 vekt% beregnet på den samlede vekt av kjernesjiktblandingen.

5 Tykkelsen av barrieresjiktet kan, avhengig av den samlede tykkelse av filmen og bruksområdet for filmen, variere mellom 2 og 10  $\mu\text{m}$ . Den vil imidlertid fortrinnsvis være mellom 2,5 og 5  $\mu\text{m}$ .

Klebesjiktene (c) kan generelt fremstilles av en modifisert polyolefin som angitt ovenfor og som er kjent innen faget.  
10 Eksempler på slike vanlige modifiserte polyolefiner er f.eks. "BYNEL" CXA 4104 eller "BYNEL" CXA 4105 som markedsføres av DuPont, "PLEXAR" 169 som markedsføres av Quantum, og enkelte "ADMER"-harpikser fra Mitsui.

Man har imidlertid funnet at når det brukes modifiserte  
15 polyolefiner basert på homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer med en tetthet mellom 0,880 g/cm<sup>3</sup> og 0,908 g/cm<sup>3</sup> i klebesjiktene, er bindingen mellom sjiktene bemerkelsesverdig sterk, og det forekommer ingen delaminasjonsproblemer.

20 Videre har man overraskende funnet at ved bruk av disse materialer, og fortrinnsvis ved bruk av modifiserte polyolefiner basert på homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer med en tetthet mellom 0,900 g/cm<sup>3</sup> og 0,908 g/cm<sup>3</sup>, i minst ett av klebesjiktene, oppnås en  
25 bemerkelsesverdig økning av forseglingsstyrken og som en følge derav, en økt varme- og kuldemotstand for forseglingen.

Eksempler på slike klebemidler er "ADMER" AT 1093E (tetthet = 0,903 g/cm<sup>3</sup> og MFI = 1,3 g/10') og "ADMER" AT 1094E  
30 (tetthet = 0,906 g/cm<sup>3</sup> og MFI = 1,5 g/10') som fremstilles av Mitsui.



Dessuten kan tykkelsen av klebesjiktene variere avhengig av den samlede filmtykkelse og av typen harpiks som brukes. Generelt brukes klebesjikt med en tykkelse fra 2 til 8  $\mu\text{m}$ , og fortrinnsvis fra 2,5 til 6  $\mu\text{m}$ .

- 5 Til slutt har man funnet at de uforventede forbedringene av forseglingsstyrken oppnås i alle filmer som omfatter en etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer i forseglingssjiktet.

I et foretrukket aspekt omfatter begge klebesjiktene en modifisert homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en  
10 tetthet mellom 0,900 g/cm<sup>3</sup> og 0,908 g/cm<sup>3</sup>.

Filmene ifølge foreliggende oppfinnelse erholdes vanligvis ved koekstrudering av harpiksene og/eller blandingene av harpiksene av de forskjellige sjikt gjennom en rund eller flat ekstrusjonsdyse, raskt etterfulgt av bråkjøling ved  
15 romtemperatur. Alternativt kan filmen ifølge foreliggende oppfinnelse fremstilles ved ekstrusjonsbetrykning, hvor et eller flere sjikt betrykes, fortsatt ved ekstrudering, oppå en første ekstrudert eller koekstrudert slange eller et ark.

20 Hvis det ønskes en varmekrympbar film, oppvarmes den således erholdte tykke slange eller arket til orienteringstemperaturen, som generelt ligger mellom 110°C og 125°C, ved å føre det gjennom en varmlufttunnel eller en IR-ovn, og strekkes mono- eller biaksialt. Når det brukes  
25 en rund ekstrusjonsdyse, utføres strekkingen generelt ved teknikken med den innesluttete boble. I denne teknikk brukes det indre trykk av en gass, såsom luft, for å utvide diameteren av den tykke slange som ble erholdt ved ekstruderingen, for å gi en større langstrakt boble, og de  
30 forskjellige hastighetene av nipvalsene som holder boblen, brukes for å oppnå strekkingen i lengderetningen. Generelt utføres strekkingen i et forhold på minst 3 i hver retning. Alternativt, når det brukes en flat dyse under ekstruderingen og hvis det ønskes en varmekrympbar film,

utføres orienteringen ved hjelp av en strekkramme.

Strekkingen i lengderetningen oppnås generelt ved å føre filmen på minst to par transportvalser, hvor det andre par roterer med større hastighet enn det første par.

- 5 Orienteringen i tverretningen oppnås derimot ved å blokkere filmens sidekanter ved hjelp av en rekke klemmer som føres på to endeløse kjeder som gradvis divergerer under fremtrekking av filmen. Alternativt til denne nevnte sekvensielle strekking, nemlig enten først i
- 10 lengderetningen og deretter i tverretningen eller først i tverretningen og deretter i lengderetningen, kan strekkingen også utføres simultant i begge retninger. I tilfeller hvor det benyttes en strekkramme, er strekkeforholdene generelt høyere enn ved bruk av metoden
- 15 med den innesluttete boble.

- I en foretrukket utførelse av foreliggende oppfinnelse fornettes filmen. Fornetningen kan oppnås enten ved bestråling eller kjemisk. Fornetningen oppnås fortrinnsvis ved bestråling som omfatter å underkaste filmen en egnet
- 20 bestrålingsdose med høyenergiserete elektroner, generelt mellom 10 og 120 KGray, og fortrinnsvis fra 20 til 90 KGray.

Hvis det ønskes en varmekrympbar film, utføres bestrålingen fortrinnsvis, men ikke nødvendigvis, før orienteringen.

- 25 Hvis kun enkelte sjikt av filmene trenger å bestråles, kan ekstrusjonsbelegningsteknikken brukes, og bestrålingstrinnet kan utføres på primærslangen eller -arket, eller bestrålingssystemet med bred stråle kan brukes.

- 30 Når hele filmen fornettes ved elektronstrålebestråling, kan det være fordelaktig å benytte seg av fornetningsbegrensende midler som kan tilføyes til de forskjellige sjikt i forskjellige mengder for å begrense fornetningsgraden i hvert sjikt. Egnede

fornetningsbegrensende midler kan f.eks. være de som beskrives i EP-A-333.294.

Alternativt kan en kjemisk fornetning av harpiksene oppnås ved tilsetning av egnede fornetningsmidler, f.eks. peroksider, til harpiksene som skal fornettes. Det er også mulig å kombinere en kjemisk fornetning med bestråling, f.eks. når fornetningsmidlene som tilsettes til harpiksene, trenger noe bestråling for å utløse fornetningsreaksjonen.

Filmene ifølge foreliggende oppfinnelse kan valgfritt underkastes andre typer energetiske bestrålingsbehandlinger som kan ha forskjellige mål. F.eks. kan filmen underkastes en koronabehandling for å forbedre filmflatens evne til å trykkes på.

I tilfellet av orienterte varmekrympbare filmer kan det iblant være ønskelig å selektivt nedsette krympekraften av den således erholdte film, i det minste i tverretningen, uten å merkbart nedsette %-andelen fri krymping. Dette kan være nyttig f.eks. når filmen brukes som forpakning eller tildekning for brett. Man har faktisk funnet at med de fleste handelstilgjengelige brett, er det fordelaktig å bruke filmer som i tverretningen har en krympekraft under 0,05 kg/cm, for å unngå en deformering av brettene. I et slikt tilfelle kan den ønskede nedsetning av krympekraften oppnås ved å underkaste filmen som fremstilles ifølge den ovennevnte generelle fremgangsmåte, en varmebehandling under strengt regulerte betingelser. Spesielt omfatter en slik varmebehandling å oppvarme filmen til en temperatur fra 65 til 95°C i et tidsrom fra 0,1 til 7,5 sekunder, og deretter å kjøle den ned til en temperatur under romtemperaturen, fortrinnsvis under 20°C, i løpet av mindre enn 5 sekunder. Når det ønskes en fornett film, kan en slik varmebehandling utføres etter orienteringen og enten før eller etter fornetningen.

De følgende eksempler skal kun bedre illustrere enkelte representative utførelser av foreliggende oppfinnelse, men de skal ikke på noen måte oppfattes som en begrensning av oppfinnelsens ramme.

- 5 Tettheten måles ifølge ASTM D 792.

De angitte smeltepunkter bestemmes, hvis intet annet er nevnt, ved DSC-analyse ifølge ASTM D3418 (2. oppvarming - 10°C/min.).

- Smelteflytindeksen (MFI) måles ifølge ASTM D-1238,  
10 Betingelse E, ved 190°C, og angis i dimensjonen gram pr. 10 minutter.

For å bedømme filmene ifølge foreliggende oppfinnelse, har man utført de følgende tester:

- % uhindret fri krymping: %-andelen fri krymping, dvs. den  
15 irreversible og raske forminskning, uttrykt i %, av de opprinnelige mål av en prøve som underkastes en gitt temperatur under betingelser hvor det foreligger null motstand for å hemme krympingen, er blitt målt ifølge ASTM-metoden D 2732, ved i 5 sekunder å senke ned prøvene av  
20 filmene (100 mm x 100 mm) i et varmt oljebad ved 120°C. %-andelen fri krymping er blitt målt både i lengderetningen (maskinretningen) og tverretningen. Prosentandelen fri krymping defineres for hver retning som:

Uhindret lineær krymping, % =  $[(L_0 - L_f) / L_0] \times 100$

- 25 hvor  $L_0$  er den opprinnelige sidelengde, og  $L_f$  er sidelengden etter krympingen.

- Krympespenning: Krympekraften, som er kraften som frigis av materialet under oppvarmings-/krympeprosessen, i forhold til filmtykkelsesenheten, benevnes krympespenning. Det  
30 finnes ingen standardisert måte å bedømme den. Den ble

derfor målt ved den følgende bedriftsinterne metode: prøver av filmen (2,54 cm x 14,0 cm) skjæres i lengderetningen og tverretningen og klemmes fast mellom to klemmer, hvorav den ene er forbundet med en belastningscelle. De to klemmene holder prøven i midten av en kanal som det blåses oppvarmet luft inn i med et viftehjul, og tre termoelementer måler temperaturen. Signalet som leveres av termoelementene, 5  
amplifiseres og sendes til en utgang som er forbundet med "X"-aksen av et X/Y-registreringsapparat. Signalet som leveres av belastningscellen, 10  
amplifiseres og sendes til en utgang forbundet med "Y"-aksen av X/Y-registreringsapparatet. Viftehjulet begynner å blåse varm luft, og kraften som frigis av prøven, registreres i gram. Temperaturen økes med hastigheten 2°C/s. Når temperaturen 15  
øker, tegner pennen på X/Y-registreringsapparatet den målte profil av krympekraften i forhold til temperaturen, og gir dermed en kurve for krympekraften (uttrykt i g) mot temperaturen (°C). Ved å dividere de dermed registrerte og med  $10^{-3}$  multipliserte verdier, med prøvens bredde (uttrykt 20  
i cm), erholdes krympekraften (i kg/cm). Ved å ytterligere dividere denne verdi med tykkelsen (i cm) av prøven, erholdes krympespenningen, i  $\text{kg/cm}^2$ , ved den aktuelle temperatur.

Sløring: Sløringen defineres som prosentandelen utstrålt lys som spres videre mens det føres gjennom prøven, og 25  
måles ifølge ASTM D 1003 (Metode A).

Glans: Filmglansen, dvs. flatereflektansen av en prøve, måles ifølge ASTM D 2457-90 i 60° vinkel.

Strekraft: En måling av kraften som under konstant 30  
forlengelse er nødvendig for slite av en prøve av filmen, er blitt bedømt ifølge ASTM D 882.

Forlengelse: Et mål for prosentandelen forlengelse som er nødvendig for å brette en prøve av filmen, er blitt bedømt ifølge ASTM D 882.

Modul: Modulen er også blitt målt ifølge ASTM D 882 - Metode A (disse tre sistnevnte tester vedrører filmens mekaniske egenskaper).

Binding: Belastningen som er nødvendig for å adkille to sjikt av en struktur i en delvis delaminert prøve, som er 25 mm bred og 100 mm lang, måles og angis som et tegn på klebingen mellom sjiktene. I dette bestemte tilfelle målte man bindingen mellom kjernesjiktet (a) og bindesjiktet (c).

Utvidelse av forseglbarhetsvinduet: Utvidelsen av forseglbarhetsvinduet er blitt bedømt ved bruk av en "Omori S5150J Horizontal Form-Fill-Seal"-maskin som var utstyrt med en varmeforseglingsvalse. Temperaturen av forseglingsvalsen ble variert, utgående fra en midlere verdi på 140°C, ved å senke den trinnvis med 10°C av gangen. Styrken av forseglingen ble bedømt for batcher på 50 forpakninger for hver forseglingstemperatur, og dermed bestemte man den laveste forseglingstemperatur som fortsatt førte til en virksom forsegling. Deretter ble temperaturen av forseglingsvalsen økt trinnvis med 10°C av gangen utgående fra den midlere verdi 140°C, og den høyeste forseglingstemperatur, dvs. den høyeste temperatur ved hvilken forseglingen ikke bryter filmen, ble bestemt for batcher på 50 forpakninger for hver forseglingstemperatur.

Lekkasjehullhyppighet: Den forbedrede varmeforseglingsytelse av filmene ifølge foreliggende oppfinnelse ble bedømt ved hjelp av en enkel teknikk for lekkasjepåvisning (Dopack-systemtest) på grunnlag av ASTM D 3078-84. Spesielt bedømmer denne testmetode forekomsten av "lekkasjehull", dvs. forseglingsfeil såsom nålehull som utvikles ved eller nær forseglingen, og gjennom hvilke gasser kan slippe ut fra eller komme inn i forpakningen. For hver film tok man 100 vilkårlige prøver fra en produksjon av 600 forpakninger som ble fremstilt på samme pakkemaskin under like pakkebetingelser. Grupper på fire forpakninger ble deretter testet ved å senke dem ned i en

plastsylinder som var fylt med vann, lukke beholderen, trekke ut et vakuum og danne en trykkdifferanse på 0,3 bar. I nærvær av nålehull, vil luft som er blitt innesluttet i forpakningen, slippe ut og danne små bobler som lett kan påvises og lokaliseres. Antallet nålehull eller "lekkasjehull" som bestemmes slik, benevnes "lekkasjehullhyppighet". Disse kjennetegn er blitt bedømt på en "Ilapak Delta 2000SB HFFS"-maskin med impulsforsegling ved bruk av teflon-bestrøkne forseglingstråder, forseglingstemperaturen 170°C, båndhastigheten 55 forpakninger pr. minutt (tilsvarende 18 m/min) og forseglingstrykket 2,6 bar (Betingelse A) eller 3,0 bar (Betingelse B). Disse forseglingsbetingelser er mer drastiske enn standard forseglingsbetingelser, og gjør det mulig å bedre skjelne mellom forseglingsbeteendet av de testede strukturer.

Varmehefting: Varmeforseglingsstyrken ble bedømt ved en laboratoriemetode som simulerer hva som skjer i et pakkeanlegg. Den måles ved hjelp av et dynamometer utstyrt med varme stempler ("Hot Tack Tester" fra Top Wave) som er justert som på en industriell pakkemaskin (i dette tilfelle: 2,6 bar forseglingstrykk, 100 ms impulsvarighet og 250 ms kjøletid), hvor forseglingstemperaturen varieres. Deretter bedømmes styrken av forseglingen i N/mm<sup>2</sup> på 25 mm brede prøver, og forseglingstemperaturområdet hvor forseglingsstyrken ligger over en gitt terskelverdi, bestemmes.

#### Eksempel 1

(i) En symmetrisk femsjikts struktur ble ekstrudert, bestrålt ved ca. 70 KGray og biaksialt orientert under innvirkning av varm luft ved ca. 116°C.

Den dannede 25 µm tykke film hadde et sjiktforhold på ca. 3/1/1/1/3 og den følgende generelle struktur:

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

hvor

A1 er en heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med  $d = 0,920$  g/cm<sup>3</sup> og MFI = 1,0 g/10 min ("Dowlex" 2045E fra Dow),

- 5 B1 er en heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med  $d = 0,935$  g/cm<sup>3</sup> og MFI = 2,6 g/10 min ("Dowlex" SC2102 fra Dow),

C1 er en heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med  $d = 0,902$  g/cm<sup>3</sup> og MFI = 3,0 g/10 min ("Teamex" 1000F fra DSM),

- 10 A1+B1+C1-blandingen inneholder 46,6% A1, 25% B1, 25% C1, 3% antisløringsblanding og ca. 0,4% silisiumdioksid,

D er en homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer ("Tafmer"-lignende) med  $d = 0,906$  g/cm<sup>3</sup> og MFI = 1,5 g/10 min, modifisert med maleinsyreanhydrid (smp. 120°C) ("ADMER" AT1094E fra Mitsui) og

- 15 E er en blanding av 90% etylen/vinylalkohol-kopolymer ("EVAL" EC F151A fra Marubeni) og 10% nylon 6/12 ("GRILON" CF 6S fra EMS).

- 20 (ii) Den dannede film ble underkastet varmebehandling som ble utført i en behandlingseenhet bestående av en rekke av 6 oppvarmede "Gross Equatherm"-valser av rustfritt stål og to avkjølte valser, med 16 cm diameter og 203 cm lengde, anordnet slik at berørings tiden av filmen med hver valse var 0,26 s og den samlede oppvarmingstid var 1,56 s.

- 25 Temperaturen (°C) i de tre oppvarmingssoner som hver omfattet to valser, var henholdsvis 68,5, 68,5 og 65,3°C, mens temperaturen i avkjølingssonen var 20°C.

Varmebehandlingen modifiserer krympeegenskapene av filmen, og spesielt nedsetter den merkbart den maksimale krympekraft i tverretningen av filmen mens % fri krymping



nærmest forblir uendret. Denne behandling modifierer ikke filmens forseglbarhetsegenskaper.

### Eksempel 2

- (i) En symmetrisk femsjikts struktur ble ekstrudert,  
5 bestrålt ved ca. 80 KGray og biaksialt orientert under innvirkningen av varm luft ved ca. 116°C.

Den dannede 25 µm tykke film hadde et sjiktforhold på ca. 3/1/1/1/3 og den følgende generelle struktur:

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

- 10 hvor

A1 og B1 har betydningene som ble angitt i eksempel 1, og C2 er en homogen etylen/α-olefin-kopolymer med  $d = 0,902 \text{ g/cm}^3$  og MFI = 1,0 g/10 min (smp. 100°C) ("AFFINITY" PL1880 fra Dow),

- 15 A1+B1+C2-blandingen inneholder 46,6% A1, 25% B1, 25% C2, 3% antisløringsblanding og ca. 0,4% silisiumdioksid, og

D og E har betydningene som ble angitt eksempel 1.

(ii) Den dannede film ble underkastet en varmebehandling som beskrevet i avsnitt (ii) av eksempel 1.

### 20 Eksempel 3

(i) En symmetrisk femsjikts struktur ble ekstrudert, bestrålt ved ca. 60 KGray og biaksialt orientert under innvirkningen av varm luft ved ca. 116°C.

- 25 Den dannede 25 µm tykke film hadde et sjiktforhold på ca. 3/1/1/1/3 og den følgende generelle struktur:

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

hvor

A1 og B1 har betydningene som ble angitt i Eksemplene 1 og 2,

5 F1 er en etylen/vinylacetat-kopolymer (ca. 4% VA),

A1+B1+F1-blandingen inneholder 46,6% A1, 25% B1, 25% F1, 3% antisløringsblanding og ca. 0,4% silisiumdioksid, og

D og E har betydningene som ble angitt i Eksemplene 1 og 2.

(ii) Den dannede film ble underkastet en varmebehandling  
10 som beskrevet i avsnitt (ii) av eksempel 1, hvor  
temperaturen i varmesonene imidlertid var henholdsvis 80,  
80 og 75°C.

Tabell I angir kjennetegnene av filmene fra Eksemplene 1, 2  
og 3.

15 Mens det kan noteres at de mekaniske, optiske og  
krypemessige egenskaper av filmene fra Eksemplene 1 og 2  
kan sammenlignes med egenskapene av filmen fra eksempel 3,  
som skiller seg fra de andre i at blandingen av hudlagene  
inneholder en etylen/vinylacetat-kopolymer istedenfor  
20 Komponent C, er forseglbarhetsegenskapene av filmene fra  
Eksemplene 1 og 2 bemerkelsesverdig bedre enn de  
tilsvarende egenskaper av filmen fra eksempel 3, både med  
hensyn til bredden av forseglbarhetsvinduet og med hensyn  
til lekkasjehullhyppigheten.

Tabell I

Film fra eksempel nr.	1	2	3
Modul (L-T <sup>1</sup> ) (MPa)	540-440	540-440	520-430
Strekfasthet (L-T) (MPa)	78-64	78-64	78-64
Forlengelse (L-T) (%)	110-140	110-150	110-150
Fri krymping (L-T) (%)	65-56	64-56	60-56
Krympekraft (L-T) (N/cm)	0,59-0,34	0,59-0,35	0,05-0,35
Sløring	5	5,1	5,5
Glans (%)	120	121	122
Binding (N/25 mm)	1,86	1,86	1,86
Lekkasjehullhyppighet (%)			
Betingelse A	7	9	13
Betingelse B	0	0	10
Forseglbarhetsvindu (°C)	120-160	120-170	130-160
Varmehefting (°C)	15	15	10

<sup>1</sup> L = lengderetning, T = tverretning

#### Eksempel 4

Filmen i eksempel 4 ble fremstilt ved å følge

- 5 fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 1, men ved bruk av en blanding av to komponenter for de ytre sjikt: A1 og C1 som inneholdt 71,6% A1 og 25% C1, 3% antisløringsblanding og ca. 0,4% silisiumdioksid.

- 10 Den følgende Tabell II angir de mekaniske egenskaper av filmene fra Eksemplene 1, 2 og 4.

- Forverringen av de mekaniske egenskaper, og spesielt av modulen og forlengelsen av filmen fra eksempel 4 sammenlignet med filmene fra Eksemplene 1 og 2, som kun skiller seg fra filmen fra eksempel 4 i at de inneholder 15 Komponent B1 i de ytre sjikt, er åpenbar.

Tabell II

Film fra eksempel nr.	1	2	4
Modul (L-T) (MPa)	540-440	540-440	440-380
Strekfasthet (L-T) (MPa)	78-64	78-64	78-64
Forlengelse (L-T) (%)	110-140	110-150	120-180

Eksempel 5

Filmen i eksempel 5 ble fremstilt ved i hovedsak å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 1 (i), men ved erstatning av C1 med C3, som er en homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med  $d = 0,915 \text{ g/cm}^3$  og MFI =  $1,0 \text{ g/10'}$  (smp.  $108^\circ\text{C}$ ) ("AFFINITY" FM1570 fra Dow).

Eksempel 6

Filmen i eksempel 6 ble fremstilt ved i hovedsak å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 1 (i), men ved erstatning av C1 med C4, som er en homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-terpolymer med  $d = 0,900 \text{ g/cm}^3$  og MFI =  $1,2 \text{ g/10'}$  (smp.  $94^\circ\text{C}$ ) ("EXACT" 3033 fra Exxon).

Eksempel 7

Filmen i eksempel 7 ble fremstilt ved i hovedsak å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 1 (i), men ved erstatning av C1 med C5, som er en homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-terpolymer med  $d = 0,902 \text{ g/cm}^3$  og MFI =  $2,0 \text{ g/10'}$  (smp.  $96^\circ\text{C}$ ) ("EXACT" 9042 fra Exxon).

Den følgende Tabell III sammenligner forseglbarhetsegenskapene med hensyn til lekkasjehullhyppigheten (betingelse A) av filmene fra eksemplene 5, 6 og 7.

Tabell III

Film fra eksempel nr.	5	6	7
Lekkasjehullhyppighet (%)	2	8	1

Eksemplene 8-11

I de følgende eksempler ble innvirkningen av harpikser som ble brukt i bindesjiktene av ellers identiske filmer, bedømt. Ved å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 1 (i) og å erstatte harpiks D med materialene som angis i den følgende Tabell IV med benevnelsene D1 til D4, fremstilte man filmene fra eksemplene 8 til 11. For hver av disse filmer angis i den samme tabellen også bindingen mellom kjernesjiktet og bindingssjiktet. Ved å bruke modifiserte polyolefiner basert på homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer med en tetthet  $< 0,910 \text{ g/cm}^3$  i bindesjiktet, oppnådde man en vesentlig økning av bindingsstyrken.

Tabell IV

Film fra eksempel nr.	Harpiks brukt i bindesjiktet	Binding (N/25mm)
8	D1 = maleinsyreanhydrid-modifisert homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer ( $d=0,903 \text{ g/cm}^3$ , MFI=1,3 g/10 min, "ADMER" AT1093E fra Mitsui)	1,37
9	D2 = maleinsyreanhydrid-modifisert homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer ( $d=0,905 \text{ g/cm}^3$ , MFI=1,5 g/10 min, "ADMER" AT1072E fra Mitsui)	1,08
10	D3 = maleinsyreanhydrid-modifisert etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer ( $d=0,910 \text{ g/cm}^3$ , MFI=2,7 g/10 min, "ADMER" NF520E fra Mitsui)	0,78
11	D4 = maleinsyreanhydrid-modifisert etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer ( $d=0,911 \text{ g/cm}^3$ , MFI=1,3 g/10 min, "ADMER" AT1073 fra Mitsui)	0,88

Sammenlignende eksempel 12

5 Filmen i dette sammenlignende eksempel ble fremstilt ved i hovedsak å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 3, med den forskjell at D ble erstattet med D5, som er en maleinsyreanhydrid-modifisert heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med  $d = 0,920 \text{ g/cm}^3$  ("BYNEL" CXA4104 fra DuPont).

10 Det følgende Tabell V angir både bindingen mellom kjernesjiktet og klebesjiktet og lekkasjehullhyppigheten av filmene fra sammenlignende eksempel 12 og fra eksempel 3. Slik kan man se at det i filmen fra eksempel 3 foreligger en økt adhesjon mellom sjiktene, og i tillegg også en  
15 bemerkelsesverdig forbedring av forseglbarheten med hensyn til lekkasjehullhyppigheten.

Tabell V

Film fra	eksempel 3	Sammenlignende eksempel 12
Binding (N/25 mm)	1,86	0,82
Lekkasjehullhyppighet (%)		
Betingelse A	13	60
Betingelse B	10	20

Sammenligningen ovenfor viser at bruken av en modifisert polyolefin basert på en homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet fra 0,900 g/cm<sup>3</sup> til 0,908 g/cm<sup>3</sup>, oppnås bestemte fordeler med hensyn til forseglbarheten, ikke bare når de ytre sjikt omfatter en trekomponenters blanding, som de foretrukne filmer ifølge foreliggende oppfinnelse, men også når de ytre sjikt generelt inneholder en etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer.

Eksempel 13

Filmen i eksempel 13 fremstilles ved i hovedsak å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 1 (i), men ved å øke andelen av A1 fra 46,5 til 56,5% og å senke andelen av B1 og C1 fra 25 til 20%.

Eksempel 14

Filmen i eksempel 14 fremstilles ved i hovedsak å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i eksempel 5, men ved å endre mengden A1, B1 og C5 i det ytre sjikt som følger: A1 46,5%, B1 35% og C5 15%.

Eksempel 15

Filmen fra eksempel 15 ble fremstilt ved i hovedsak å følge fremgangsmåten som ble beskrevet i forrige eksempel, men ved å erstatte D med D1 som beskrevet i eksempel 8.

**P a t e n t k r a v**

1. Termoplastisk flersjiktts innpakkingsfilm med en tykkelse opptil 120  $\mu\text{m}$  omfattende

- (a) et kjernesjikt med oksygenbarriere omfattende en etylen/vinylalkohol-kopolymer,
- (b) to ytre sjikt og
- (c) to klebesjikt som er plassert mellom kjernesjiktet (a) og hvert sitt ytre sjikt (b),

10 karakterisert ved at minst ett av de ytre sjikt omfatter en trekomponenters blanding av komponentene A, B og C, hvor komponent A er en homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet mellom 0,915  $\text{g/cm}^3$  og 0,925  $\text{g/cm}^3$ , komponent B er en homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet  $\geq 0,925 \text{ g/cm}^3$  og komponent C er en

15 homogen eller heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer med en tetthet  $\leq 0,915 \text{ g/cm}^3$ .

2. Film ifølge krav 1, karakterisert ved at hvert klebesjikt (c) kleber direkte på kjernesjiktet (a).

20 3. Film ifølge krav 1, karakterisert ved at de polyamid-holdige sjikt (d) kleber direkte på kjernesjiktet (a).

4. Film ifølge krav 3, karakterisert ved at klebesjiktene (c) kleber direkte på flaten av hvert sitt polyamid-holdige sjikt (d) som ikke direkte kleber fast på kjernesjiktet (a).

5. Film ifølge krav 1, 2 eller 4, karakterisert ved at begge de ytre sjikt

30 (b) omfatter en blanding av tre komponenter A, B og C.



6. Film ifølge krav 1 eller 5,  
karakterisert ved at komponent A  
foreligger i den største vektprosentandel i trekomponenters  
blandingen av det ytre sjikt (b).
- 5 7. Film ifølge krav 6,  
karakterisert ved at komponent A  
foreligger i det ytre sjikt (b) i en mengde fra 35 til 80  
vekt%, fortrinnsvis fra 40 til 70% og enda mer foretrukket  
fra 45 til 65%, beregnet på vekten av trekomponenters  
10 blandingen.
8. Film ifølge krav 6,  
karakterisert ved at komponent B og  
komponent C hver uavhengig foreligger i det ytre sjikt (b)  
i en mengde fra 10 til 35 vekt%, fortrinnsvis fra 15 til  
15 30% og enda mer foretrukket fra 20 til 25%, beregnet på  
vekten av trekomponenters blandingen.
9. Film ifølge krav 1,  
karakterisert ved at tettheten av  
komponent A er mellom  $0,918 \text{ g/cm}^3$  og  $0,922 \text{ g/cm}^3$ .
- 20 10. Film ifølge krav 1,  
karakterisert ved at tettheten av  
komponent B er høyere enn  $0,928 \text{ g/cm}^3$  og fortrinnsvis er  
mellom  $0,928 \text{ g/cm}^3$  og  $0,938 \text{ g/cm}^3$ .
11. Film ifølge krav 1,  
25 karakterisert ved at tettheten av  
komponent C er mellom  $0,895 \text{ g/cm}^3$  og  $0,912 \text{ g/cm}^3$  og  
fortrinnsvis mellom  $0,898 \text{ g/cm}^3$  og  $0,905 \text{ g/cm}^3$ .
12. Film ifølge krav 1,  
karakterisert ved at komponent A er en  
30 heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer.

13. Film ifølge krav 1,  
karakterisert ved at komponent B er en  
heterogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer.
14. Film ifølge krav 1,  
5 karakterisert ved at komponent C er en  
homogen etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymer.
15. Film ifølge krav 1,  
karakterisert ved at den er varmekrympbar.
16. Film ifølge krav 15,  
10 karakterisert ved at den har en %-andel  
fri krymping ved 120°C på minst 20% i minst én retning,  
fortrinnsvis minst 30% i minst én retning og enda mer  
foretrukket minst 40% i minst én retning.
17. Film ifølge krav 2 eller 5,  
15 karakterisert ved at den har fem sjikt,  
hvor flaten av hvert klebesjikt (c) som ikke direkte kleber  
på kjernesjiktet (a), kleber direkte på det ytre sjikt (b).
18. Film ifølge krav 2 eller 5,  
20 karakterisert ved at den omfatter ett  
eller flere ytterligere sjikt mellom klebesjiktene (c) og  
de ytre sjikt (b).
19. Film ifølge krav 18,  
25 karakterisert ved at de ytterligere sjikt  
omfatter resirkulert materiale fra den samme film,  
valgfridd blandet med et kompatibiliseringsmiddel.
20. Film ifølge krav 1, 2, 4 eller 5,  
karakterisert ved at klebesjiktene (c)  
omfatter modifiserte homogene etylen/ $\alpha$ -olefin-kopolymerer  
med en tetthet fra 0,880 g/cm<sup>3</sup> til 0,908 g/cm<sup>3</sup>.

21. Film ifølge krav 1 eller 5,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at den er fornettet.

22. Film ifølge krav 21,  
k a r a k t e r i s e r t v e d den er fornettet ved  
5 bestråling.