



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 05 151 T2 2007.03.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 474 289 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 05 151.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/03442**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 708 981.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/066324**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.02.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.08.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.11.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 5/16 (2006.01)**

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

354266 P 06.02.2002 US

357395 04.02.2003 US

(73) Patentinhaber:

**Toray Plastics (America), Inc., North Kingstown,
R.I., US**

(74) Vertreter:

LEINWEBER & ZIMMERMANN, 80331 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**SU, Tien-Kuei, Saunderstown, RI 02874, US;
CHANG, Keunsuk P., North Kingstown, RI
02852-7500, US**

(54) Bezeichnung: **OELBESTAENDIGER POLYOLEFINFILM ENTHALTEND HOCHISOTAKTISCHES POLYPROPYLEN**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine Polyolefin-Mehrschichtfolie, die einen Basisschicht aus Polypropylen und zumindest eine andere Außenschicht umfasst. Genauer gesagt betrifft die Erfindung eine biaxial gereckte Polypropylenfolie, die sich in Gegenwart von Speiseöl nicht verzerrt.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Biaxial gereckte Polypropylen-Verbundfolien werden häufig bei der Verpackung von Snacks eingesetzt. Vor allem die Verpackung von Kartoffelchips ist ein großer Anwendungsbereich. Typischerweise wird für diesen Zweck eine metallisierte, siegelfähige, biaxial gereckte Polypropylenfolie als Innenschicht des Laminats verwendet. Diese Folie wird dann unter Verwendung eines Polyethylenextrudats auf eine bedruckte, biaxial gereckte Folie mit einem siegelfähigen Streifen laminiert, um die beiden Folien zu verbinden. Das Laminat wird dann zur vertikalen Form-Füll-Siegel-Verpackung zum Hersteller der Kartoffelchips transportiert.

[0003] Das fertige Verpackungsprodukt muss die folgenden Eigenschaften aufweisen: 1) starke Verschweißungen; 2) hervorragende Sperrwirkung; 3) hervorragende Laminatbindefestigkeit; 4) hervorragende Druckqualität; 5) hervorragender Glanz oder hervorragendes Erscheinungsbild der Oberfläche.

[0004] Vor kurzem wurde herausgefunden, dass diese Verpackungen bei Lager- oder Transportbedingungen höherer Temperaturen, wie sie beispielsweise während der heißen Sommermonate auftreten, verzerrt werden können. Diese Verzerrung scheint auf die Absorption von Speiseöl von den Kartoffelchips durch die Polyolefinfolie zurückzuführen sein. Die Oberflächenverzerrung zerstört den Oberflächenglanz der Verpackung und verleiht ihr ein altes und abgegriffenes Aussehen. Diese Verzerrung ist für Hersteller von Snacks unerwünscht, da diese das Produkt so präsentieren wollen, als wäre es frisch oder neu im Regal. Außerdem ist es wichtig, dass die Oberfläche das Nahrungsmittelprodukt mithilfe des Designs auf der Verpackung gut repräsentiert. Somit ist eine Lösung für dieses Verzerrungsproblem erforderlich, die zu keiner Verschlechterung der Sperr- und Versiegelungseigenschaften führt.

[0005] Das US-Patent Nr. 5.500.282 offenbart die Verwendung einer feuchtigkeitsabstoßenden gereckten Polypropylenfolie, die ein hochkristallines Polypropylen (HCPP) mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als 93 % und eine Polyterpenharzmenge enthält, die ausreicht, um die Feuchtigkeitsabstoßung zu verbessern. Die Erfinder spezifizieren eine Verbesserung der Feuchtigkeitsabstoßung von weniger oder gleich 0,25 g/645 cm²/Tag/0,025 mm (0,25 g 100 Zoll²/Tag/Mil), offenbaren aber keine Verbesserungen in Bezug auf Verformungen aufgrund von Ölabsorption.

[0006] Das US-Patent Nr. 5.667.902 offenbart die Verwendung einer feuchtigkeitsabstoßenden gereckten Polypropylenfolie, die eine Mischung aus hochkristallinem Polypropylen mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als 93 %, ein zweites Polypropylen mit einem isotaktischen Gehalt zwischen 90 und 93 % und eine dritte Komponente aus einem Harzmodifikator in einer Menge von bis zu 9 % enthält, um die Feuchtigkeitsabstoßung der Folie zu verbessern. Die Erfinder offenbaren keine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit gegenüber Verformungen aufgrund von Ölabsorption.

[0007] Die EP 0.909.636 A2 beschreibt metallisierte Polypropylenfilme, die eine Folienschicht aus einem Gemisch aus einem isotaktischen Polypropylen und einem syndiotaktischen Polypropylen umfassen. Diese Folienschicht ist auf zumindest einer Seite oberflächenbehandelt (vorzugsweise coronabehandelt) und dann metallisiert. Die resultierende Folie weist anscheinend eine Bindefestigkeit zwischen der Folienschicht und der Metallschicht auf, die zumindest 40 Prozent höher ist als die Bindefestigkeit zwischen dem Material der Metallschicht und einer entsprechend oberflächenbehandelten Folienschicht aus einem isotaktischen Polypropylenhomopolymer, dem kein syndiotaktisches Polypropylen zugesetzt wurde. Der isotaktische Gehalt des Polypropylens wird nicht erwähnt.

[0008] Die EP 0.444.340 A1 beschreibt unter anderem gereckte, heißsiegelfähige Kunststofffolien, die (i) eine isotaktische Polypropylen umfassende Kernschicht; (ii) eine auf eine Seite der Kernschicht aufgeklebte koextrudierte Copolyesterschicht; (iii) eine auf die gegenüberliegende Seite der Kernschicht aufgeklebte, koextrudierte, heißsiegelfähige Schicht; und (iv) einen Metallüberzug auf der koextrudierten Copolyesterschicht. Das Polypropylen weist einen isotaktischen Gehalt von 80-100 %, vorzugsweise von 95-96 %, auf.

[0009] Das Ziel dieser Erfindung besteht in der Bereitstellung einer wirtschaftlichen Lösung für das Problem der Verpackungsverzerrung, die durch die Öle der Nahrungsmittelprodukte verursacht wird.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Diese Erfindung stellt eine Folie bereit, die in Gegenwart von Speiseölen in Snack-Produkten nicht verzerrt wird. Diese Erfindung erhält außerdem die notwendigen Eigenschaften der Folie, einschließlich Sauerstoffsperre, Feuchtigkeitssperre, Kaltsiegelhaftvermögen und Heißsiegelvermögen. Durch die Umsetzung dieser Ziele wird eine Verpackung mit sehr gutem Oberflächenerscheinungsbild, hervorragender Heißsiegel- oder Kaltsiegelhaftvermögen und außergewöhnlichen Sperreigenschaften bereitgestellt.

[0011] Im Falle einer Verpackung für Kartoffelchips werden Öle, wie z.B. Baumwollsamöl, Maiskeimöl und Sojaöl, zum Frittieren der Chips verwendet und sind somit auf der Oberfläche der Kartoffelchips vorhanden. Einige dieser Öle werden von den Kartoffelchips auf die Innenfläche der Verpackung übertragen. Da diese Öle nichtpolar sind, können sie leicht durch die Polypropylenfolie, aus der die Verpackung besteht, absorbiert werden, vor allem bei höheren Temperaturen. Die Erfinder meinen, dass diese Absorption von Speiseölen durch die Folie zu einem verzerrten Aussehen von über die gesamte Verpackung verteilten Abschnitten führt. Typischerweise behandeln auf dem Markt erhältliche gereckte Polypropylenfilme dieses Problem nicht.

[0012] Die Erfinder haben herausgefunden, dass eine Steigerung der Dicke des Laminats den Grad und das Ausmaß der Verzerrung verringern kann. Außerdem haben sie herausgefunden, dass das Öl die Aluminiumschicht einer metallisierten OPP-Folie nicht durchdringt und deshalb nur den nichtmetallisierten Teil der metallisierten Folie quellen lässt und verzerrt, der in direktem Kontakt mit den Kartoffelchips ist. Folglich verleiht eine Steigerung der Laminatdicke dem gesamten Verpackungslaminat mehr Halt und Steifigkeit und verringert das Ausmaß der Ölquellung und der Verzerrung der gesamten Verpackung. Eine Steigerung der Laminatdicke ist aber nicht immer wirtschaftlich, da der Verbrauch von mehr Rohmaterialien immer zu höheren Kosten führt.

[0013] Ein Aspekt der Erfindung ist eine koextrudierte, gereckte Mehrschichtfolie auf Polyolefinbasis, die Folgendes umfasst: eine Schicht, die ein hochkristallines Polypropylenpolymer mit einem spezifischen isotaktischen Gehalt plus eine optionale Menge eines Kohlenwasserstoffharzes als Verarbeitungshilfsmittel umfasst, wobei diese Schicht außerdem durch ein Entladungsoberflächenbehandlungsverfahren behandelt ist, das eine hohe Oberflächenenergie verleiht; eine Oberflächenschicht, die ein Harz auf Polyolefinbasis umfasst, das hervorragende Heißsiegelleigenschaften oder Kaltsiegelrezeptivität verleiht; und eine Metallschicht.

[0014] Diese Erfindung stellt eine Polyolefinfolie mit zumindest drei Schichten bereit, einschließlich einer Außenschicht, die hervorragende Heißsiegelleigenschaften oder hervorragendes Kaltsiegelhaftvermögen bereitstellt. Eine Kernschicht, die an die Heißsiegel- oder Kaltsiegelhaftschicht angrenzt, stellt die Hauptschicht dar, die aus einem hochkristallinen Polypropylen mit einem spezifischen isotaktischen Gehalt besteht und Beständigkeit gegenüber durch Speiseöle verursachte Verzerrung verleiht.

[0015] Ohne sich an eine bestimmte Theorie binden zu wollen, sind die Erfinder der Ansicht, dass das hochkristalline Polypropylen mit einem sehr hohen isotaktischen Gehalt für die Erfindung wichtig ist, da es als Sperre für die Speiseöle dient, die in Kontakt mit dieser Folie kommen. Das hochkristalline Polypropylen absorbiert viel weniger Öl als normale kristalline Polypropylene und weist somit keine so starke Ölquellung oder Ölverzerrung auf. Außerdem verbessert der höhere Modul, der solchen hochkristallinen Polypropylenen der Folie verleihen, die Steifigkeit der gesamten Verpackung, was wiederum dazu beiträgt, das Ausmaß und den Grad der Ölverzerrung zu verringern. Der Kristallinitätsgrad des Polypropylens ist direkt proportional zu seinem isotaktischen Gehalt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0016] In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung eine mehrschichtige siegelfähige Polyolefinfolie, die hervorragende Beständigkeit gegenüber durch Speiseöle verursachte Verzerrung bereitstellt. Die Folie ist genauer gesagt eine biaxial gereckte, mehrschichtige Polypropylenfolie mit der folgenden Struktur: Eine Schicht, die eine hochkristalline Polypropylenharzschicht mit einem isotaktischen Gehalt von 95 % oder mehr, noch bevorzugter zwischen 95 und 98 %, aufweist. Eine optionale Menge eines Kohlenwasserstoffharzmaterials kann als Verarbeitungshilfsmittel zugesetzt werden. Optionale Mengen von Gleit- oder Antiblockiermitteln können ebenfalls zugesetzt werden, um die Funktionalität zu verbessern. Eine Seite dieser Schicht wird durch ein Entladungsoberflächenbehandlungsverfahren behandelt, um ihr hohe Oberflächenenergie zu verleihen, um eine geeignete Oberfläche zum Metallisieren oder Bedrucken oder für andere Zwecke bereitzustellen.

[0017] Eine heißsiegelfähige Schicht oder eine nicht heißsiegelfähige Wickelschicht, die für Kaltsiegel-Kohäsionsadhäsion geeignet ist, wird gegenüber der behandelten Oberfläche auf der Kernharzschicht ausgebildet.

[0018] Eine Metallschicht auf der entladungsbehandelten Seite der hochkristallinen Polypropylenhomopolymer-Kernharzschicht gegenüber der heißsiegelfähigen oder Wickelschicht.

[0019] Die Polypropylen-Kernharzschicht ist ein hochkristallines Polypropylen mit einem spezifischen isotaktischen Gehalt und kann uniaxial oder biaxial gereckt sein. Hochkristalline Polypropylene werden im Allgemeinen so beschrieben, dass sie einen isotaktischen Gehalt von 93 % oder mehr aufweisen. Herkömmliche Polypropylene (nicht hochkristallin) werden im Allgemeinen so beschrieben, dass sie einen isotaktischen Gehalt von 90-93 % aufweisen. In der vorliegenden Erfindung wurde herausgefunden, dass solche hochkristallinen Polypropylene mit einem isotaktischen Gehalt im Bereich von 95 % oder mehr in Folienform deutlich bessere Beständigkeit gegenüber Ölabsorption und der resultierenden Ölverzerrung aufweisen als hochkristalline Polypropylene mit einem isotaktischen Gehalt von weniger als 95 % und nicht hochkristalline Polypropylene mit einem isotaktischen Gehalt von weniger als 93 %. Vorzugsweise liegt der isotaktische Gehalt des hochkristallinen Polypropylens im Bereich von 95 % bis 98 %, um die beste Kombination aus Ölbeständigkeit und BOPP-Verarbeitung zu erreichen.

[0020] Die gewünschten Merkmale des hochkristallinen Polypropylens mit einem isotaktischen Gehalt von 95 % oder mehr umfassen natürlich den isotaktischen Gehalt selbst, gemessen mithilfe von ¹³C-NMR-Spektren, die in 1,2,4-Trichlorbenzol-Lösungen bei 130 °C erhalten werden. Der prozentuelle isotaktische Gehalt kann durch die Intensität der isotaktischen Methylgruppe bei 21,7 ppm im Vergleich zu den gesamten (isotaktischen und ataktischen) Methylgruppen von 22 bis 19,4 ppm erhalten werden. Geeignete Beispiele für hochkristalline Polypropylene für die Herstellung von ölbeständigen Folien sind Fina 3270, Exxon 1043N, Huntsman 6310 und Amoco 9117. Diese Harze weisen außerdem Schmelzfließgeschwindigkeiten von 0,4 bis 5 g/10 min, einen Schmelzpunkt von 163-167 °C, eine Kristallisationstemperatur von 108-126 °C, eine Schmelzwärme von 86-110 J/g, eine Kristallisationswärme von 105-11 J/g und eine Dichte von 0,90-0,91 auf.

[0021] Die Kernharzschicht kann außerdem eine optionale Menge Kohlenwasserstoffharz-Additiv enthalten. Der Zusatz dieses Additivs unterstützt das biaxiale Recken der Folie, obwohl er nicht unbedingt notwendig ist. Im Hinblick auf eine Verbesserung der Ölbeständigkeit ist der Zusatz des Kohlenwasserstoffharz-Verarbeitungshilfsmittels unwesentlich und somit für die Bereitstellung von hervorragender Ölverzerrungsbeständigkeit nicht erforderlich. Als Verarbeitungshilfsmittel stellt der Zusatz des Kohlenwasserstoffharzes in Bezug auf die Verarbeitungstemperaturen in Laufrichtung und insbesondere in Querrichtung ein größeres „Verarbeitungsfenster“ bereit. Ein geeignetes Kohlenwasserstoffharz ist eines vom Polydicyclopentadientyp, das in Masterbatch-Form von ExxonMobil als PA609A oder PA610A erhältlich ist, bei denen es sich um Masterbatches aus 50 % Polypropylen-trägerharz und 50 % Kohlenwasserstoffharz handelt. Geeignete Mengen des Kohlenwasserstoff-Masterbatches weisen Konzentrationen von bis zu 10 % Masterbatch oder bis zu 5 % der aktiven Kohlenwasserstoffharzkomponente auf.

[0022] Die Kernharzschicht ist nach dem biaxialen Recken typischerweise 5 µm bis 50 µm, vorzugsweise zwischen 10 und 25 µm, noch bevorzugter zwischen 12,5 µm und 17,5 µm, dick.

[0023] Die Kernharzschicht kann entweder durch ein Coronaentladungsverfahren, eine Flammbehandlung, atmosphärisches Plasma oder Coronaentladung in einer kontrollierten Atmosphäre aus Stickstoff, Kohlendioxid oder einem Gemisch daraus oberflächenbehandelt werden. Letzteres Behandlungsverfahren in einem Gemisch aus CO₂ und N₂ ist bevorzugt. Dieses Entladungsbehandlungsverfahren ergibt eine behandelte Oberfläche, die Stickstoff tragende funktionelle Gruppen, vorzugsweise mit 0,3 Atom-% oder mehr Stickstoff, noch bevorzugter 0,5 Atom-% oder mehr Stickstoff, umfasst. Diese behandelte Kernschicht wird dann metallisiert.

[0024] Wenn eine heißsiegelfähige Schicht auf der hochkristallinen Polypropylen-Kernharzschicht – gegenüber der behandelten Oberfläche der Kernharzschicht – ausgebildet wird, besteht die heißsiegelfähige Schicht aus einem der Folgenden und Gemischen daraus: statistischem Ethylen-Propylen-Copolymer, Ethylen-Buten-1-Copolymer, Ethylen-Propylen-Buten-1-Terpolymer, Propylen-Buten-Copolymer, Hochdruck-Polyethylen (LDPE), lineares Hochdruck-Polyethylen (LLDPE), metallocenkatalysiertem Polyethylenplastomer, metallocenkatalysiertes Polyethylen, metallocenkatalysierten Polyethylen-copolymeren, Ethylen-Methacrylat-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ionomerharz. „Hochdruck-Polyethylen (LDPE)“ und „lineares Hochdruck-Polyethylen (LLDPE)“ sind allgemein bekannte Begriffe, die zur Definition verschiedener Polyethylenarten verwendet werden. Außerdem ist der Zusatz von optionalen Additiven, wie z.B. Gleitmitteln und Antiblockiermitteln, zu diesen Dichtungsmaterialien in einer Konzentration von 0,05-0,5 Gew.-% der heißsiegelfähigen

Harzschicht von Vorteil.

[0025] Die Dicke der heißsiegelfähigen Schicht beträgt zwischen 0,2 und 5 µm, vorzugsweise zwischen 0,6 und 3 µm, noch bevorzugter zwischen 0,8 und 1,5 µm.

[0026] Wird eine Kaltsiegel-Kohäsionsschicht auf der hochkristallinen Polypropylen-Kernharzschicht ausgebildet, kann die Kaltsiegel-Kohäsionsschicht gegenüber der behandelten Oberfläche der Kernharzschicht aus einem der Folgenden und Gemischen daraus bestehen: Polypropylen (isotaktischer Gehalt 90-93 %), wenig isotaktischem Polypropylen (isotaktischer Gehalt unter 90 %), einer Kaschschicht aus einem Blockcopolymergemisch von Polypropylen mit einem oder mehreren Polymeren, deren Oberfläche während des Folienherstellungsschritts aufgeraut wird, um eine Matter-Finish-Oberfläche auf der Wickelschicht herzustellen, metallocenkatalysiertem Polyethylen, statistischem Ethylen-Propylen-Copolymer, metallocenkatalysiertem Polypropylen, Buten-Propylen-Copolymer. Oft ist es von Vorteil, im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit und Wickelung Antiblockiermittel in Konzentrationen von 0,05-0,5 Gew.-% der Kaltsiegel-Haftschicht zu dieser Schicht zuzusetzen. Weiters ist es wünschenswert, die Oberfläche dieser Schicht einem Entladungsbehandlungsverfahren, wie z.B. einem Corona-, Flamm- oder Plasmaverfahren, zu unterziehen, um die Oberflächenenergie zu erhöhen und die Kaltsiegelkohäsionshaftung an der Schicht zu verstärken.

[0027] Auf der entladungsbehandelten Oberfläche der hochkristallinen Polypropylen-Kernharzschicht wird ein Metall aufgedampft. Die metallisierte Folie kann Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Gold, oder Palladium enthalten, wobei Aluminium bevorzugt ist. Die Metallschicht weist eine Dicke zwischen 5 und 100 nm, vorzugsweise zwischen 30 und 70 nm, auf; und die optischen Dichte beträgt zwischen 2,0 und 5,0, vorzugsweise zwischen 2,2 und 3,2.

[0028] Das hochkristalline, ölbeständige Polypropylenharz wird mit der heißsiegelfähigen oder Kaltsiegelhaftschicht koextrudiert. Der Koextrusionsvorgang umfasst eine Zweischicht- oder Dreischicht-Mischdüse. Die mehrschichtige Laminatfolie wird auf eine Kühltrommel gegossen, deren Oberflächentemperatur zwischen 20 °C und 60 °C geregelt wird, um die ungerectete Laminatfolie zu verfestigen.

[0029] Die ungerectete Laminatfolie wird bei 135 bis 165 °C in Längsrichtung gereckt, und zwar auf das 4- bis 5fache der ursprünglichen Länge, und die resultierende gereckte Folie wird auf 15 °C bis 50 °C abgekühlt, um eine uniaxial gereckte Laminatfolie zu erhalten. Die uniaxial gereckte Laminatfolie wird in ein Spanngerät eingeführt und auf zwischen 130 °C und 180 °C vorerhitzt, wonach sie in Querrichtung auf das 7- bis 12fache die ursprüngliche Länge gereckt und dann wärmestabilisiert wird, um eine biaxial gereckte Folie zu erhalten. Die biaxial gereckte Folie weist eine Gesamtdicke zwischen 6 und 40 µm, vorzugsweise zwischen 10 und 20 µm, insbesondere zwischen 12 und 18 µm, auf.

[0030] Die Oberfläche der Polyolefinharzschicht der biaxial gereckten Laminatfolie wird einer Entladungsbehandlung unterzogen, vorzugsweise einer Coronaentladungsbehandlung. Die Entladungsbehandlung wird vorzugsweise in einer Atmosphäre aus Luft, CO₂, N₂ oder einem Gemisch daraus, noch bevorzugter in einem Gemisch aus CO₂ und N₂, durchgeführt. Die behandelte Laminatfolie wird dann zu einer Rolle aufgewickelt. Die Rolle wird in eine Metallisierungskammer eingebracht, und Metall wird auf die entladungsbehandelte Harzschichtoberfläche aufgedampft. Der Metallfilm kann aus Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Aluminium, Gold oder Palladium bestehen, wobei Aluminium bevorzugt ist.

[0031] Nachstehend werden zum besseren Verständnis die Erfindung Beispiele angeführt, die zur Veranschaulichung spezifischer Ausführungsformen der Erfindung dienen.

Beispiel 1

[0032] 100 Gewichtsteile eines hochkristallinen Propylenhomopolymerharzes mit einem isotaktischen Gehalt von etwa 95,3 %. Dieses Gemisch wurde mit einem heißsiegelfähigen ternären Ethylen-Propylen-Buten-Copolymer, das 4000 ppm eines vernetzten Siliconpolymers mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 2 µm, bezogen auf das Gewicht der heißsiegelfähigen Schicht, enthielt, koextrudiert und biaxial gereckt, um eine 2-schichtige Folie herzustellen, in der die hochkristalline Propylenhomopolymer-Harzschicht 16 µm dick und die zugehörige koextrudierte ternäre Ethylen-Propylen-Buten-Copolymerschicht 1,5 µm dick war. Die Gesamtdicke der gereckten Folie betrug 17,5 µm oder 70G oder 0,7 Mil. Die Folie wurde dann in einer kontrollierten Atmosphäre aus N₂ und CO₂ entladungsbehandelt, und zwar auf der Propylenhomopolymerseite (der metallisierten Oberfläche), und dann aufgerollt. Die Rolle wurde dann durch Aufdampfen von Aluminium mit einer optischen Zieldichte von 2,2-2,6 auf die entladungsbehandelte Oberfläche metallisiert. Die metallisierte Laminat-

folie wurde dann auf ihre Beständigkeit gegenüber Ölverzerrung, Sauerstoff- und Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, optische Dichte und physikalischen Eigenschaften getestet.

Beispiel 2

[0033] Ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das hochkristalline Propylenhomopolymer einen isotaktischen Gehalt von etwa 97,3 % aufwies.

(Bezugs-)Beispiel 3

[0034] Ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 2 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Mehrschichtlaminatfolie eine koextrudierte dritte Schicht aus einem herkömmlichen Propylenhomopolymerharz mit 0,027 % eines 3 µm Natriumcalciumaluminosilicat-Antiblockiermittels umfasste, die auf der hochkristallinen Propylenhomopolmyer-Kernharzschicht gegenüber der heißsiegelfähigen Schicht ausgebildet war. Die Oberfläche dieser koextrudierten dritten Schicht wurde dann in einer kontrollierten Atmosphäre aus N₂ und CO₂ entladungsbehandelt und für eine nachfolgende Metallisierung durch Dampfauftragung aufgerollt.

Vergleichsbeispiel 1

[0035] Ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das hochkristalline Propylenhomopolymer einen isotaktischen Gehalt von 93,3 % aufwies.

Vergleichsbeispiel 2

[0036] Ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Propylenhomopolymer einen isotaktischen Gehalt von 92,5 % aufwies.

Vergleichsbeispiel 3

[0037] Ein ähnliches Verfahren wie in (Bezugs-)Beispiel 3 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass die hochkristalline Propylenhomopolymer-Kernharzschicht einen isotaktischen Gehalt von etwa 93,3 % aufwies.

Testverfahren

[0038] Die verschiedenen Eigenschaften in den obigen Beispielen wurden gemäß den folgenden Verfahren bestimmt:

Der Sauerstoffdurchlässigkeitsgrad der Folie wurde unter Verwendung einer Mocon-Oxtran-2/20-Einheit und im Wesentlichen gemäß ASTM D3985 gemessen. Der Feuchtigkeitsdurchlässigkeitsgrad der Folie wurde unter Verwendung einer Mocon-Permatran-3/31-Einheit und im Wesentlichen gemäß ASTM F1249 gemessen. Im Allgemeinen wären bevorzugte Werte für die O₂TR gleich oder kleiner als 46,5 cm³/m²/Tag (46,5 cc/m²/Tag) und für die MVTR gleich oder weniger als 0,69 g/m²/Tag.

[0039] Die optische Dichte wurde unter Verwendung eines TBX-Transmissionsdensitometers von Tobias Associates gemessen. Die optische Dichte ist definiert als die Lichtmenge, die vom Prüfling unter bestimmten Bedingungen reflektiert wird. Die optische Dichte ist in logarithmische Einheiten konvertiert angegeben. Eine Dichte von 0,00 bedeutet beispielsweise, dass 100 % des Lichts, das auf die Probe auftrifft, reflektiert werden. Eine Dichte von 1,00 bedeutet, dass 10 % des Lichts reflektiert werden; 2,00 entspricht 1 % usw.

[0040] Die Ölverzerrungsbeständigkeit wurde gemessen, indem die Testfolien zerbröselten Kartoffelchips ausgesetzt wurden. Die Testfolien können in metallisierter oder nichtmetallisierter Form getestet werden, solange die Testoberfläche, die mit den Kartoffelchips in Kontakt steht, bei der metallisierten Form die nichtmetallisierte Oberfläche ist. Mit einem nichtmetallisierten Film können im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse erzielt werden, da die nichtmetallisierte Seite der Folie dem Öl der Kartoffelchips ausgesetzt ist. Die Testfolien wurden zuerst durch Extrusionskaschieren mit ~3,2 kg/Ries (7 Pfund/Ries) weißem LDPE auf eine 70G-Gleitfolie vorbereitet, um ein typisches Folienlaminat einer Kartoffelchipsverpackung nachzuahmen. Die Struktur sah wie folgt aus: 70G-Gleitfolie/~3,2 kg (7 Pfund) weißes LDPE/A1/70G-Testfolie. Ein etwa 8,9 cm × 8,9 cm (3,5 Zoll × 3,5 Zoll) großes Stück des Laminats wurde herausgeschnitten. 10 g zerbröselte Kartoffelchips wurden auf die Mitte der heißsiegelfähigen Seite (nichtmetallisierten Seite) der Laminatstruktur der Testfolie aufgelegt und 12 Stunden bei ~54 °C (130 °F) in einem Ofen gereift. Die bevorzugte Kartoffelchips-Marke war Frito-Lay's Classic Lays™. Es können auch andere Chips-Marken verwendet werden, solange 1) die Kartoffel-

chips ca. 10 g Fett pro ~29 g (1 Unze) Chips-Portion enthalten; und 2) die Chips in Maiskeim-, Baumwollsaamen-, Sonnenblumen- oder Sojaöl oder Gemischen daraus frittiert wurden. Nach dem Reifen wurden die zerbröselten Kartoffelchips entfernt, die Testfolien wurden mit einem mit Alkohol getränkten Tupfer abgewischt, um Oberflächenöle und Salzkristalle der zerbröselten Kartoffelchips zu entfernen, und auf einer Skala von 1-5 in Bezug auf den Grad an Ölverzerrung bewertet. Eine Beurteilung von 1 war „hervorragend“, d.h. keine Ölverzerrung war vorhanden; 2 war „gut“, d.h. geringe Ölverzerrung war vorhanden; 3 war „zufrieden stellend“, d.h. ein mittlerer Grad an Ölverzerrung war vorhanden; 4 war „schlecht“, d.h. starke Ölverzerrung war vorhanden; und 5 war „inakzeptabel“, d.h. starke Ölverzerrung war vorhanden.

[0041] Die Ölabsorption der Testfolien wurde gemessen, indem die Testfolien (ohne Laminieren wie unter (C) oben) 24 Stunden in Maiskeimöl mit ~54 °C (130 °F) getaucht wurden. Die Testfolien können entweder in metallisierter oder in nichtmetallisierter Form in das Öl getaucht werden, wobei im Wesentlichen die gleichen Ergebnisse erzielt werden, obwohl eine nichtmetallisierte Folie auf Gründen der Einfachheit bevorzugt wird. Die Folienproben wurden vor und nach dem Eintauchen gewogen, und der Gewichtsunterschied wurde als prozentuelle Gewichtszunahme angegeben.

[0042] Die Ergebnisse der obigen Beispiele („Bsp.“), des Bezugsbeispiels („Bez.-Bsp.“) und der Vergleichsbeispiele („Vergl.-Bsp.“) sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0043] Tabelle 1 zeigt die Bewertungen der Ölverzerrungsbeständigkeit der Testfolienlamine. Die Ölverzerrungsbeständigkeit der hochkristallinen Propylenhomopolymerfolien mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als etwa 95 % (Bsp. 1 und 2; Bez.-Bsp. 3) war deutlich besser als die der hochkristallinen Propylenhomopolymerfolien mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als etwa 93 % (Vergl.-Bsp. 1 und 3) und der Propylenhomopolymerfolien mit einem isotaktischen Gehalt von weniger als 93 % (Vergl.-Bsp. 2). Tabelle 1 zeigt außerdem, dass Bsp. 1 und Bsp. 2 sowie Bez.-Bsp. 3 weniger Öl absorbieren, wenn sie in Maiskeimöl getaucht werden, als Vergl.-Bsp. 1, 2 und 3, was die Erkenntnisse in Bezug auf die Ölbeständigkeit belegt.

Tabelle 1

| <u>Probe</u> | <u>isotaktischer Gehalt</u> (%) | <u>Bewertung der</u> <u>Ölbeständigkeit</u> | <u>Ölabsorption (%)</u> |
|---------------|------------------------------------|--|-------------------------|
| Bsp. 1 | 95,3 | 2 | 2,60 |
| Bsp. 2 | 97,3 | 1 | 1,82 |
| Bez.-Bsp. 3 | 97,3 | 1 | 1,41 |
| Vergl.-Bsp. 1 | 93,3 | 4 | 3,18 |
| Vergl.-Bsp. 2 | 92,5 | 5 | 3,34 |
| Vergl.-Bsp. 3 | 93,3 | 4 | 3,51 |

Patentansprüche

1. Koextrudierte Mehrschichtfolie, zumindest Folgendes umfassend:
 eine hochkristalline Propylenhomopolymer-Harzschrift mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als 95 %;
 eine entladungsbehandelte Oberfläche auf einer Seite der Polyolefinharzschrift;
 ein Kohlenwasserstoffharz in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% des hochkristallinen Propylenhomopolymers mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als 95 %;
 eine heißsiegefähige Schicht oder Wickelschicht, die ein Antiblockiermittel umfasst, das ein aus amorphen Kieselsäuren, Aluminiumsilicaten, Natriumcalciumaluminiumsilicat und polymeren Antiblockiermitteln ausgewähltes Material umfasst, auf der Seite der hochkristallinen Propylenhomopolymer-Harzschrift gegenüber der entladungsbehandelten Oberfläche; und
 eine Metallschicht auf der entladungsbehandelten Seite der hochkristallinen Propylenhomopolymer-Kernharzschrift gegenüber der heißsiegefähigen Schicht oder Wickelschicht.

2. Metallisierte polyolefinische Mehrschichtfolie, zumindest Folgendes umfassend:

eine hochkristalline Propylenhomopolymerharzschicht mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als 95 %;
eine entladungsbehandelte Oberfläche auf einer Seite der Polyolefinharzschicht;
eine heißsiegelfähige Schicht oder Wickelschicht, die ein Antiblockiermittel umfasst, das ein aus amorphen Kieselsäuren, Aluminiumsilicaten, Natriumcalciumaluminiumsilicat und polymeren Antiblockiermitteln ausgewähltes Material umfasst, auf der Seite der hochkristallinen Propylenhomopolymer-Harzschicht gegenüber der entladungsbehandelten Oberfläche;
eine Metallschicht, die auf der entladungsbehandelten Seite der hochkristallinen Propylenhomopolymer-Kernharzschicht gegenüber der heißsiegelfähigen Schicht oder Wickelschicht aufgedampft ist;
worin die Folie gute oder hervorragende Beständigkeit gegen durch Absorption von Speiseölen verursachte Folienverzerrung aufweist.

3. Folie nach Anspruch 2, weiters ein Kohlenwasserstoffharz in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% der Propylenhomopolymerschicht mit einem isotaktischen Gehalt von mehr als 95 % umfassend.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Kohlenwasserstoffharz ein Polydicyclopentadienharz ist.

5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4 worin die Metallschicht eine optische Dichte von 2,0 bis 5,0 aufweist.

6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Metallschicht Aluminium umfasst.

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die Entladungsbehandlung der Polyolefinharzschicht in einer Atmosphäre aus CO₂ und N₂ durchgeführt worden ist.

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin das polymere Antiblockiermittel ein vernetztes Siliconpolymer, Polymethylmethacrylat oder ein Gemisch daraus ist.

9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin die heißsiegelfähige Schicht oder Wickelschicht eine Dicke von 0,5 bis 5,0 µm aufweist.

10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin die heißsiegelfähige Schicht oder Wickelschicht ein Antiblockiermittel in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-% der heißsiegelfähigen Schicht oder Wickelschicht umfasst.

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die Zusammensetzung der heißsiegelfähigen Schicht ausgewählt ist aus:

einem statistischen Ethylen-Propylen-Copolymer,
Ethylen-Buten-1-Copolymer,
Ethylen-Propylen-Buten-1-Terpolymer,
Propylen-Buten-Copolymer,
Polyethylen niedriger Dichte,
linearem Polyethylen niedriger Dichte,
metallocenkatalysiertem Polyethylenplastomer,
metallocenkatalysiertem Polyethylen,
metallocenkatalysiertem Polyethylencopolymeren,
Ethylen-Methacrylat-Copolymer,
Ethylen-Vinylacetat-Copolymer,
Ionomerharz
und Gemischen daraus.

12. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die Zusammensetzung der Wickelschicht ausgewählt ist aus:

einem kristallinen Polypropylen mit einem isotaktischen Gehalt von 90-93 %,
einem schwach isotaktischen Polypropylen mit einem isotaktischen Gehalt von weniger als 90 %,
einer Kaschschicht aus einem Blockcopolymergemisch von Polypropylen,
einem Polymer mit einer Matter-Finish-Oberfläche,
metallocenkatalysiertem Polyethylen,
statistischem Ethylen-Propylen-Copolymer,
metallocenkatalysiertem Polypropylen,

Buten-Propylen-Copolymer
und Gemischen daraus.

13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, worin die Wickelschicht behandelt ist, um eine Oberfläche zur Laminierung oder Beschichtung mit Klebern oder Druckfarben bereitzustellen.

14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, worin die hochkristalline Propylenhomopolymer-Harzschicht eine Dicke von 6 bis 40 μm aufweist.

15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 14, worin das hochkristalline Propylenhomopolymer Folgendes aufweist:

einen isotaktischen Gehalt von 95-98 %,
eine Schmelzflussrate von 0,5 bis 5 g/10 min,
einen Schmelzpunkt von 163-167 °C,
eine Kristallisationstemperatur von 108-126 °C,
eine Schmelzwärme von 86-110 J/g,
eine Kristallisationswärme von 105-111 J/g und
eine Dichte von 0,90-0,91.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen