



CH 684 746 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 684 746 A5

⑥ Int. Cl.⁵: B 32 B 15/08
B 65 D 65/40
B 65 D 75/36
B 29 C 55/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 576/93

⑦ Inhaber:
Alusuisse-Lonza Services AG 8034 Zürich
Zustelladresse: Neuhausen am Rheinfall

㉒ Anmeldungsdatum: 25.02.1993

㉔ Patent erteilt: 15.12.1994

④ Patentschrift
veröffentlicht: 15.12.1994

⑦ Erfinder:
Breitler, Hans-Peter, Kreuzlingen
Sommerer, Klaus, Allensbach (DE)
Roulin, Monique, Schaffhausen

⑤ **Laminat.**

⑦ Tief- und/oder streckziehfähiges Verbundlaminat, beispielsweise zur Herstellung von streckgezogenen Behältern für pharmazeutische Produkte.

Das Laminat enthält eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht eine Kunststoffschicht, wobei die Metallschicht eine Dicke von 8 bis 80 µm aufweist, und die Kunststoffschichten je eine Dicke von 20 bis 50 µm aufweisen und die Kunststoffschichten Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen.



CH 684 746 A5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein streck- und/oder tiefziehfähiges Metall-Kunststoff-Verbundlaminat, die Verwendung des Laminates und Behälter daraus.

Es ist bekannt, streckengezogene Aluminium-Formpackungen für Pharmaprodukte und Lebensmittel z.B. als Durchdrückpackungen, Behältnisse, Untersiegelwannen, Doppelausformungen usw. einzusetzen. Diese sind in der Lage, die hohen Schutzanforderungen der Füllgüter gegen das Eindiffundieren von Sauerstoff, Wasserdampf und Licht oder das Ausdiffundieren von z.B. Duftstoffen optimal zu erfüllen, sowie die Benutzerfreundlichkeit der Verpackung zu verbessern.

Ausserdem gehören oft Sterilisierbarkeit, die Pasteurisierbarkeit oder die Heissabfülleignung zu den gestellten Anforderungen.

Es ist Stand der Technik, streckgezogene Behälter aus Laminaten herzustellen, die eine mittlere Aluminiumschicht, eine äussere Schicht aus orientiertem Polyamid und eine innere Schicht aus Polyvinylchlorid aufweisen. Aus Gründen des Umweltschutzes ist heute die Verwendung von Polyvinylchlorid einzuschränken. Polyvinylchloridfreie oder -arme Schichten haben den Vorteil, dass, wenn sie nicht stoff-rezykliert sondern energie-rezykliert werden, beim Verbrennen keine oder nur wenig Schadstoffe entstehen. Auch ist es für eine Entsorgung und Rezyklierung von solchen Laminaten vorteilhaft, dass möglichst wenig verschiedene Materialklassen vorhanden sind.

Verbundlaminat für Verpackungen, die kein Polyvinylchlorid enthalten, sind an sich bekannt.

In der EP-A 0 474 587 wird ein Verbundlaminat für Behälter beschrieben, das Barriereigenschaften aufweist. Das Verbundlaminat weist eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht je eine Polyolefinschicht auf. Dieses Laminate vermag nicht allein heute geforderten Eigenschaften gerecht zu werden.

Die DE-OS 2 757 370 beschreibt eine Verbundfolie zur Herstellung von tiefgezogenen Formteilen. Die Verbundfolie ist jedoch auf eine spezifische Aluminiumfolie angewiesen.

Die US-Patentschriften 4 085 244 und 4 216 268 beschreiben einen laminierten Verpackungsfilm aus einem äusseren biaxial orientierten Polyamidfilm, einer flexiblen Metallfolie, einem biaxial orientierten Polypropylen und einer inneren Siegelschicht zur Herstellung von Beuteln.

Diese Folie ist aufgrund ihres asymmetrischen Aufbaus mit einer verhältnismässig starken inneren Polypropylen-schicht als Streckziehlaminat wenig geeignet. Im weiteren ist das Rezyklieren durch die Anwendung von Kunststoffen zweier Klassen erschwert.

In der DE-Patentschrift 3 436 412 ist eine ein- oder beidseitig mit einer biaxial orientierten Polyesterfolie kaschiertes Metallblech beschrieben, das zum Ziehen von Dosen geeignet sein soll. Um den sicheren Verbund von Metall mit der Polyesterfolie zu erzielen, muss das Metallblech eine Doppelschicht aus hydratisiertem Chromoxid aufweisen. Ein derartiges Metallblech ist in seiner Herstellung

aufwendig und Chromoxidschichten sind z.B. in der Lebensmittelverpackung unerwünscht bzw. können verboten werden.

Keiner dieser bisher beschriebenen Folienverbunde oder Laminat kann die zum Streckziehen geforderten optimalen Eigenschaften auf sich vereinigen. Dies betrifft auch die aus Umweltschutzgründen geforderten Eigenschaften, die z.B. die Rezyklierbarkeit von Laminaten resp. der daraus gefertigten Gegenstände, wie Verpackungen, fordern.

Die bisher bekannt gewordenen Verpackungslaminat weisen den Nachteil auf, nicht alle von der Verpackungsindustrie geforderten Eigenschaften, wie die Planheit (Steifigkeit) nach einer Umformung und die Befähigung der Laminat für Tief- oder Streckziehverfahren und auch für schockartig und/oder langeinwirkende Kälte- und Vakuumbedingungen sowie lange Lagerbedingungen, Pasteurisier- und Sterilisierbedingungen gleichermaßen geeignet zu sein.

Ein geeignetes Verbundlaminate muss das Dehnen der Metallschicht während dem Streckziehprozess unterstützen, so dass Flächendehnungen von 80% und höher ohne Beschädigung, wie Perforierung der Metallschicht erreicht werden können. Der Schutz der Metallschicht bezüglich Beschädigung durch Reißen oder Perforation ist von grosser Bedeutung, da die Metallschicht vornehmlich als Barriere-schicht gegen das Eindiffundieren von Gasen, wie Sauerstoff, von Wasserdampf und von Licht, sowie gegen das Ausdiffundieren von Duft- und Aromastoffen dient.

Das Laminate muss auch nach dem Streck- oder Tiefziehverfahren ohne Delamination und Formänderung den Bedingungen eines Schockgefrier- und/oder eines Gefrietrocknungsprozesses gewachsen sein.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, ein tief- und/oder streckziehfähiges Metall-Kunststoff-Verbundlaminate zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile nicht aufweist und die geforderten Eigenschaften hat.

Erfindungsgemäss wird das gestellte Ziel durch ein tief- und/oder streckziehfähiges Laminate erreicht, wobei das Laminate eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht eine Kunststoffschicht enthält, wobei die Metallschicht eine Dicke von 8 bis 80 μm aufweist und die Kunststoffschichten je eine Dicke von 20 bis 50 μm aufweisen und die Kunststoffschichten Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen.

Die Metallschicht des Laminates kann beispielsweise aus Eisen, Stahl oder Kupfer sein, bevorzugt ist eine Metallschicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Zweckmässig ist eine Metallschicht aus Aluminium mit einer Reinheit von 98,6% und höher, bevorzugt von 99,2% und höher und besonders bevorzugt von 99,5% und höher. Weiter zweckmässig sind Aluminiumlegierungen, z.B. des Typs AA 8014, AA 8079 oder AA 8101.

Bevorzugt sind Folien aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Die Folien weisen beispielsweise eine Reissdehnung von kleiner als 30% und insbesondere kleiner als 10%, jeweils bei einer Deh-

nungsgeschwindigkeit von kleiner als 10%/sec auf (DIN 53 455).

Insbesondere bevorzugt ist als Metallschicht ein weichgeglühtes, feinkörniges und/oder weitgehend texturfrees (isotropes) Aluminiumdünnband, insbesondere mit wenigstens 5 und besonders bevorzugt 7 Kornlagen über die Dicke des Bandes.

Die Oberfläche der Metallschicht und insbesondere der Aluminiumschicht ist vorzugsweise homogen, ohne Restschmiermittel und mit definierter Oberfläche. Die Aluminiumoberflächen können beispielsweise mit Einbrennlackierungen auf Epoxy- oder Phenolbasis oder mit Konversionsschichten, wie Mischoxid- und/oder Hydratschichten, behandelt sein. Weiter können die Oberflächen durch eine Koronaentladungsbehandlung vorbehandelt sein.

Die Kunststoffschichten enthalten einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis oder können überwiegend einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis enthalten oder können aus einem Thermoplasten auf Polyamid-Basis bestehen.

Zu den Thermoplasten auf Polyamid-Basis gehören beispielsweise die Polyamide Polyamid 6, ein Homopolymerisat aus ϵ -Caprolactam (Polycaprolactam); Polyamid 11, Polyamid 12, ein Homopolymerisat aus ω -Laurinlactam (Polylaurinlactam); Polyamid 6,6, ein Homopolykondensat aus Hexamethylendiamin und Adipinsäure (Polyhexamethylenadipamid); Polyamid 6,10, ein Homopolykondensat aus Hexamethylendiamin und Sebacinsäure (Polyhexamethylensebacamid); Polyamid 6,12, ein Homopolykondensat aus Hexamethylendiamin und Dodecandisäure (Polyhexamethylendodecanamid) oder Polyamid 6-3-T, ein Homopolykondensat aus Trimethylhexamethylendiamin und Terephthalsäure (Polytrimethylhexamethylenterephthalamid), sowie Gemische davon. Bevorzugt sind Polycaprolactame.

Mit den Kunststoffschichten können z.B. Monofilme oder -schichten und Verbunde von zwei oder mehreren Filmen oder Schichten aus Kunststoffen, wie aus Polyamiden, Polyamidgemischen oder Misch-, Block-, Pfropf- oder Copolyamiden umfasst sein.

Die Kunststofffolien an sich können als Monofilm, jedoch auch als Verbund zweier oder mehrerer Filme vorliegen.

Die Polyamide und die Kunststoffschichten oder die Kunststofffolien daraus können mit Zusätzen, wie z.B. Stabilisatoren, Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten etc. versehen werden.

Die Kunststoffschichten können gereckt sein und sind zweckmässig uniaxial und bevorzugt biaxial gereckt. Insbesondere können die Kunststoffschichten, insbesondere Kunststofffolien, uniaxial und bevorzugt biaxial gereckte Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen. Ganz besonders bevorzugt sind uniaxial oder insbesondere biaxial gereckte Polyamide, insbesondere Polyamidfolien.

Das Fließverhalten der Kunststoffschichten in Form von Folien und insbesondere der biaxial gereckten Polyamidfolien ist zweckmässig möglichst isotrop.

Im weiteren werden Kunststofffolien bevorzugt, deren Fließverhalten eine hohe Verfestigung zeigt.

Mit hoher Verfestigung wird ausgedrückt, dass mit zunehmender Dehnung der Folie die Spannung in Maschinenrichtung und transversale Richtung ansteigt.

Ebenfalls bevorzugt ist ein Fließverhalten der Folien, das durch einen positiven Verfestigungsanstieg, zumindest in der Maschinenrichtung oder der transversalen Richtung, gekennzeichnet ist. Der positive Verfestigungsanstieg drückt den Quotienten des Spannungsinkrementes über dem Dehnungsincrement aus und liegt deshalb bevorzugt über einem Wert von 0, das heisst der Wert ist bevorzugt positiv.

Besonders geeignete Kunststofffolien weisen einen hohen R-Wert auf, wobei ein R-Wert insbesondere über 1 liegt. Der R-Wert drückt aus, ob das Material bevorzugt aus der Breite oder aus der Dicke der jeweiligen Folie fließt. Ein R-Wert über 1 bedeutet, dass das Material bevorzugt aus der Breite der Probe fließt.

Zu den bevorzugten Folien gehören beispielsweise biaxial gereckte Polyamidfolien mit einer Zugfestigkeit in beiden Richtungen von über 150 MPa, bevorzugt über 200 MPa.

Die Bruchdehnung bevorzugter Folien liegt z.B. bei über 40% und insbesondere bei über 50%.

Die Spannung im Dehnungsbereich von 5 bis 15% von bevorzugten Folien liegt zweckmässig zwischen 40 und 120 MPa und insbesondere zwischen 50 und 100 MPa.

Die Dicke der Metallschicht kann bevorzugt von 40 bis 70 μm und insbesondere von 45 bis 60 μm betragen.

Die Dicke der Kunststoffschichten beträgt jeweils bevorzugt 20 bis 50 μm und insbesondere 20 bis 30 μm .

Die Kunststoffschichten beidseits der Metallschicht des erfindungsgemässen Verbundlaminates können beispielsweise die gleiche Dicke aufweisen oder die Dicke der beiden Kunststoffschichten differiert bevorzugt nicht mehr als 20%, insbesondere nicht mehr als 10%, d.h. die Dicken der Kunststoffschichten differieren bevorzugt um 0 bis 20%, respektiv 0 bis 10%, ihres Masses der Dicke voneinander.

Die beidseitig der Metallschicht befindlichen Kunststoffschichten und insbesondere die Thermoplaste auf Polyamid-Basis können unabhängig voneinander jeweils ein- oder beidseitig zusätzlich mit einer aussenliegenden siegelfähigen Schicht und/oder einer Sperrschicht aus thermoplastischen Kunststoffen versehen sein.

Das erfindungsgemässe Verbundlaminat kann auch auf einer oder beiden Aussenseiten eine Siegelschicht oder siegelfähige Schicht aufweisen.

Das Verbundlaminat nach vorliegender Erfindung bildet einen kunststofffolienhaltigen Verbund und der kunststofffolienhaltige Verbund kann zur Erweiterung dessen Eigenschaften, mit einer bzw. mehreren weiteren Materialschichten, wie z.B. Folien aus Kunststoff, überzogen werden.

Siegelfähige Schichten sind z.B. siegelbare Folien, die z.B. mittels Lackkaschierung, z.B. mit lösemittelhaltigen oder lösemittelfreien Klebern, bzw. wasserbasierenden Klebstoffsystemen, durch Extrusion

sionskaschierungen oder durch Extrusionsbeschichtung aufgebracht werden. Siegelbare Folien können beispielsweise LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE, Polypropylen, Polyethylenterephthalat oder Ionomere auf Polyolefinbasis enthalten oder daraus bestehen. Ionomere oder ionenhaltige Polymere mit typischen Ionomereigenschaften können thermoplastische Copolymere von Olefinen mit carboxylhaltigen Monomeren, von denen ein Teil als freie Carboxylgruppen vorliegen und der Rest mit Metallkationen gebunden ist, so dass eine gewisse Quervernetzung erreicht wird, darstellen. Ionomere auf Basis von Polyethylenen sind unter dem Markennamen Surlyn bekannt. Siegelbare Folien können eine Dicke von 6 bis 100 µm aufweisen. Es können auch eine oder mehrere Schichten z.B. eines Sieglacks oder Heissieglacks durch eine Lackanwendung auf den Kunststofffolienverbund, beispielsweise in einer Dicke von 1 bis 10 µm, aufgebracht werden.

Sowohl durch eine einseitige als auch beidseitige Coextrusion der Kunststoffschichten mit beispielsweise einem Polypropylen/Polyethylen-Copolymer erhält man einen einseitig resp. beidseitig siegelbaren Verbund.

Demnach ist es zweckmässig, dass die Kunststoffschichten einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen und wenigstens einer der Thermoplasten auf Polyamid-Basis auf wenigstens einer Seite mit einer Siegelschicht versehen ist. D.h., jede Schicht aus einem Thermoplasten auf Polyamid-Basis kann, unabhängig von den anderen Schichten, ein- oder beidseitig mit einer siegelfähigen Schicht bedeckt sein.

Neben der Metallfolie kann auch wenigstens eine weitere Schicht als Sperrschicht für Gase, Dämpfe, Feuchtigkeit, Geruch- und Geschmackstoffe vorgesehen werden. Beispiele von Sperrschichten sind Folien mit Sperreigenschaften aus thermoplastischen Kunststoffen. Beispiele sind Folien aus Ethylenvinylalkohol-Copolymeren, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril, z.B. BAREX, Polyacryl-Polyamid-Copolymere Sperrschicht-Copolyester, z.B. Mitsui B-010, aromatische und amorphe Polyamide, z.B. N-MXD6 der Mitsubishi Gas Chemical, bestehen oder diese Polymere enthalten und können z.B. 6 µm bis 100 µm dick sein. Bevorzugt ist eine PolyvinylidenSperrschicht. Beispielsweise liegen Sperrschichten zwischen der Metallschicht und der oder den Polyamidschichten, bevorzugt liegen die Sperrschichten an der Polyamidschicht, auf der Metallschicht abgewandten Seite, an. Insbesondere ist eine Sperrschicht auf einer Seite der Metallschicht, aufliegend auf der Polyamidschicht vorgesehen.

Die Oberfläche der Kunststoffolien soll zweckmässig mindestens 35 mN/m, bevorzugt mindestens 38 mN/m Oberflächenspannung aufweisen, damit das Auftragen von Kleber auf die Kunststoffoberfläche optimal durchgeführt werden kann.

Durch Korona-, Plasma- oder Flammvorbehandlung der Oberflächen der Kunststoffolien und/oder der Metall-, wie Aluminiumoberflächen können die Oberflächenspannungen und damit auch die Klebeigenschaften gesteuert werden.

Zum Verbinden der Kunststoffolien mit dem Aluminium oder der Kunststoffolien unter sich wird

zweckmässig ein Kaschierkleber und/oder ein Haftvermittler (Primer) angewendet. Der Kaschierkleber kann durch Lackkaschierung auf die zu verklebende Oberfläche aufgetragen werden.

5 Geeignete Kleber sind beispielsweise Vinylchlorid-Copolymerisate, Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerisate, polymerisierbare Polyester, Vinylpyridin-Polymerisate, Vinylpyridin-Polymerisate in Kombination mit Epoxidharzen, Butadien-Acrylnitril-Methacrylsäure-Copolymerisate, Phenolharze, Kautschukderivate, Acrylharze, Acrylharze mit Phenol bzw. Epoxidharzen, siliciumorganische Verbindungen, wie Organosilane, modifizierte Polyolefine, wie säuremodifizierte Polyolefine oder Ethylenacrylsäure (EAA).

10 Bevorzugt werden EAA (Ethylenacrylsäure) oder modifizierte Polyolefine, wie z.B. modifizierte Polypropylene.

20 Ein bevorzugtes modifiziertes Polypropylen ist ein Addukt aus Maleinsäureanhydrid und einem Ethylen-Propylen-Copolymer. Ganz besonders bevorzugt werden Dispersionen von modifizierten Polyolefinen. Ein Beispiel einer Dispersion eines modifizierten Polypropylens ist Morprime (Markenname der Firma Morton Chemical Division of Norton Norwich Products, Inc.).

25 Weiter geeignet sind Haftvermittler, wie Nitrilkautschuk-Phenolharze, Epoxide, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, urethanmodifizierte Acryle, Polyester-copolyamide, Heisschmelzpolyester, mit Heisschmelzpolyester vernetzte Polyisocyanate, polyisobutylenmodifizierte Styrol-Butadien-Kautschuke, Urethane, Polyurethane, Ethylen-Acrylsäure-Mischpolymere und Ethylenvinylacetat-Mischpolymere.

30 Werden als Kleber Kaschierkleber angewendet, so können die Kaschierkleber lösungsmittelhaltig oder lösungsmittelfrei und auch wasserhaltig sein. Beispiele sind lösungsmittelhaltige, lösungsmittelfreie oder wässrige Acrylatkleber oder Polyurethan-Kleber.

35 Bevorzugt werden Kaschierkleber auf Polyurethan-Basis.

40 Der Haftvermittler oder Primer kann beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 10 g/m², zweckmässig in Mengen von 0,8 bis 6 g/m² und bevorzugt in Mengen von 2 bis 6 g/m² angewendet werden.

45 In der Regel wird eine Schichtdicke des Klebers von 1 bis 12 µm und bevorzugt von 1,5 bis 9 µm eingehalten. Anstelle der Schichtdicke lässt sich die Menge des Klebers, insbesondere zwischen der Metallschicht und den beidseitig der Metallschicht unmittelbar angeordneten Kunststoffschichten durch die Menge des Kaschierklebers ausdrücken. Beispielsweise liegt die Menge bei 1,0 bis 14 g/m², zweckmässig bei 1,5 bis 9 g/m² und bevorzugt bei 1,5 bis 6 g/m². Die Menge ist ohne allfälliges Lösungsmittel angegeben. Die Kunststoffolien können auch gegenseitig oder auf die Metall-, wie Aluminiumoberfläche wärmekaschiert werden.

50 Typische Schichtaufbauten für Verbundlamine nach vorliegender Erfindung enthalten beispielsweise

65 a) eine mittlere Schicht aus Aluminium in einer Dicke von beispielsweise 8 bis 80 µm, bevorzugt

von 40 bis 70 μm und insbesondere 45 bis 60 μm und beidseitig der Aluminiumschicht

b) und b') je eine Schicht eines Kaschierklebers und/oder Haftvermittlers in einer Dicke von 1,5 bis 9 μm , resp. 1 bis 10 g/m^2

c) und c') je eine Schicht eines biaxial gereckten Polyamides in einer Dicke von beispielsweise 20 bis 50 μm , bevorzugt 20 bis 40 μm und insbesondere 20 bis 30 μm und gegebenenfalls

d) und/oder d') eine Sperrschicht oder je eine Sperrschicht und gegebenenfalls

e) und/oder e') eine Schicht eines Siegellackes oder eine Siegelschicht oder je eine Schicht eines Siegellackes oder eine Siegelschicht in Mengen von 2 bis 6 g/m^2 , resp. in bis 10 μm Dicke.

Zwischen den Schichten c) und d), c) und e) und/oder d) und e), resp. c') und d'), c') und e') und/oder d') und e') können ebenfalls Kaschierkleber- und/oder Haftvermittlerschichten b), resp. b') angewendet werden.

Zweckmässige Verbundlaminare enthalten beispielsweise die Schicht a), die Schichten b) und b'), die Schichten c) und c') und eine Schicht e) oder enthalten die Schicht a), die Schichten b) und b'), die Schichten c) und c') und die Schicht e'). Andere zweckmässige Verbundlaminare enthalten beispielsweise die Schicht a), die Schichten b) und b'), die Schichten c) und c'), gegebenenfalls eine weitere Schicht b') und darauf eine Schicht d'), sowie gegebenenfalls auf der Schicht c) und/oder d') je eine Schicht e) respektive e'). Zwischen der Schicht c) und e) oder Schicht d') und e') kann jeweils auch eine Schicht b) respektive b') vorgesehen sein. Sinngemäss befinden sich auf einer Seite der Schicht a) die Schichten b), c), d) und e) und auf der anderen Seite der Schicht a) die Schichten b'), c'), d') und e').

Aus den erfindungsgemässen Verbundlaminaten hergestellte Verpackungen oder Teile von Verpackungen müssen z.B. hitzebeständig und kältebeständig sein, sowie diesen Bedingungen, auch im Vakuum, widerstehen. Deshalb sind die einzelnen Bestandteile des Laminates sowohl für sich, als auch in gegenseitigem Verbund zweckmässig hitzebeständig und kältebeständig. Diese Eigenschaften treffen insbesondere für die einzelnen Kunststofffolien, allfällige Extrudate, Coextrudate oder Laminare und die verwendeten Kleber und Haftvermittler zu.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemässen streckziehfähigen Laminates zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen und insbesondere streckgezogenen Behältern, z.B. Bodenteilen, Blisterpackungen, Blisterpackungsbodenteilen oder Behältern oder Bodenteilen mit einer Mehrzahl von Fächern, Vertiefungen oder Näpfchen. Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung des erfindungsgemässen Laminates zur Herstellung von kalt tief- und/oder streckgezogenen und insbesondere streckgezogenen Behältern.

Die tief- und/oder streckziehfähigen Verbundlaminare gemäss vorliegender Erfindung sind beispielsweise zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von beispielsweise 1 zu 4 und zweck-

mässig von 1 zu 3,7 bis 3,2, insbesondere bei flachem Behälterboden, geeignet.

Mit Durchmesser sind bei Behältern nicht runden Grundrisses sinngemäss die Länge der Diagonale oder die durchschnittlichen Längen der Diagonalen zu verstehen.

Die Verfahren zum Tiefen, wie Tiefzieh- oder Streckverfahren oder Kombinationen davon, zur Herstellung von Behältern aus den erfindungsgemässen tief- und/oder streckziehfähigen Verbundlaminaten sind an sich bekannt. In der Regel wird ein Abschnitt des Laminates über eine Matrize gelegt. Am Rande der Matrize, mit Hilfe eines Niederhalters, wird das Laminat festgehalten und ein Stempel senkt sich unter Verformung des Laminates in die Matrize. Die erfindungsgemässen Verbundlaminare eignen sich insbesondere zum Streckziehen. Die erfindungsgemässen Verbundlaminare eignen sich insbesondere zum kalten Tiefen und zum kalten Streckziehen.

Das Laminat wird beim Streckziehen, da aus dem Randbereich kein Material nachfliessen kann, gestreckt. Dadurch nimmt die Dicke des Laminates ab.

Der beschriebene Verbundaufbau des erfindungsgemässen Laminates hat eine optimale Streckzieheignung mit kontrollierten mechanischen Eigenschaften, die das Dehnen der Aluminiumschicht während des Streckziehprozesses unterstützen, so dass Flächendehnungen von 80% und höher ohne Beschädigung der Metallschicht erreicht werden können.

Im uniaxialen Spannungszustand können Dehnungen ohne Beschädigung der Aluminiumschicht bis 40% und höher erreicht werden.

Die vorliegende Erfindung umfasst auch Behälter aus dem erfindungsgemässen streckziehfähigen Verbundlaminat, zweckmässig mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser von 1 zu 4 und bevorzugt von 1 zu 3,7 bis 1 zu 3,2, insbesondere bei flachem Behälterboden.

Die Behälter, die aus dem erfindungsgemässen streckziehfähigen Metall-Kunststoff-Verbund hergestellt werden, sind ihrerseits beispielsweise zur Aufnahme von Nahrungsmitteln für Mensch oder Tier geeignet. Andere Verwendungszwecke sind z.B. Behälter für pharmazeutische Erzeugnisse, wie Dragees, Tabletten, Pulver etc. und kosmetische Produkte, wie parfümierte Servietten, Färbemittel etc.

Vorliegendes erfindungsgemässes Verbundlaminat eignet sich insbesondere zur Verwendung zum Streckziehen zur Formung von Tablettenverpackungen. Solche Tablettenverpackungen können einen Boden mit wenigstens einem und insbesondere eine Vielzahl, beispielsweise 5 bis 50 einzelne Fächer, Vertiefungen oder Näpfchen aufweisen, in die eine Tablette oder eine andere Darreichungsform eines Wirkstoffes eingelegt werden kann, um anschliessend ein Deckelmaterial aufzubringen und den Boden mit einem Deckel trennfest zu verbinden. Solche Tablettenverpackungen sind in der Fachwelt als Blisterpackungen bekannt. Die Bodenteile aus einem Verbundlaminat nach vorliegender Erfindung werden beispielsweise durch Vorbereiten

von Verbundlaminat in Form von Vorratsrollen oder Bögen und Zuführen des Verbundlaminates zu einer Streckvorrichtung, wobei ein Tiefen erfolgt, und anschliessendes Konfektionieren, erzeugt. Es ist auch möglich, das erfindungsgemässe Verbundlaminat für Bodenteile von Verpackungen für pharmazeutische Produkte zu verwenden, wobei das pharmazeutische Produkt in flüssiger Form in den Bodenteil einer Verpackung mit Vertiefungen gegeben, gefroren oder schockgefroren und einem Gefrier-trocknungsprozess unterworfen wird, um anschlies-send den Bodenteil mit einem Deckel zu verbinden, wobei das gefriergetrocknete pharmazeutische Pro- dukt jeweils in einer Vertiefung im Bodenteil ver- bleibt.

Beispielsweise kann ein pharmazeutischer Wirk- stoff in eine wasserlösliche Matrix aufgenommen werden, wobei die Matrix eine Mischung von Sacharid und Polymer sein kann, und wobei die Formulierung auch andere Hilfsstoffe, wie Suspen- sionshilfsmittel, Netzmittel, Stabilisatoren, Antioxi- dantien, Farbstoffe und Geschmacksstoffe enthalten kann. Aus diesen Materialien wird eine stabile wässrige Suspension erzeugt und die Suspension bereitgestellt. In jedes der einzelnen Vertiefungen eines Bodenteils wird eine vorbestimmte Menge der Suspension gefüllt, und der Bodenteil mit Inhalt ein- gefroren. Die Bodenteile werden einer Gefrier-trock- nungsvorrichtung zugeführt und den Gefrier-trock- nungsbedingungen ausgesetzt. Nach erfolgter Gef- riertrocknung bis zu einem vorbestimmten Grad werden die Bodenteile mit einem Deckelmaterial überdeckt und das Deckelmaterial um jedes Fach herum trennfest angesiegelt. Dieses Verfahren ist beispielsweise in «Manufacturing Chemist», Fe- bruary 1990, Seiten 36 und 37 beschrieben.

Geeignetes Deckelmaterial zur Erzeugung der Deckel kann beispielsweise eine Metallfolie, wie eine Aluminiumfolie, beispielsweise in einer Dicke von 15 bis 25 μm sein, die an einer 20 bis 25 μm dicken Polyethylenterephthalatfolie anliegt und wo- bei die unbeschichtete Seite der Aluminiumfolie mit einem Heiss-siegellack beschichtet ist und der Dek- el über den Heiss-siegellack am Bodenteil trennfest befestigt wird. Ein anderes Deckelmaterial kann bei- spielsweise von aussen nach innen folgende Schichten aufweisen, Kraftpapier mit einem Flä- chengewicht von 40 bis 60 g/m^2 , eine Polyethylen- terephthalatfolie einer Dicke von 10 bis 15 μm , eine 15 bis 25 μm dicke Aluminiumfolie und ein Siegel- lack in einer Menge von 6 bis 8 g/m^2 .

Beispiel 1

Auf ein Aluminiumdünnband mit einer Stärke von 45 μm und einer sauberen Oberfläche ohne Vorbe- handlung wird ein Polyurethan-Kaschierkleber mit einem Auftragsgewicht von 4 g/m^2 aufgebracht.

Das Lösungsmittel vom Kaschierkleber wird im Trockenkanal verdampft und anschliessend wird auf dem Aluminiumdünnband im Kaschierspalt unter Druck eine biaxial gereckte Polyamidfolie mit einer Stärke von 25 μm kaschiert und der Verbund auf- gewickelt oder gleich weiterverarbeitet.

Die Weiterverarbeitung erfolgt identisch wie vor-

hin, nur wird nun die andere Seite des Aluminium- dünnbandes unter gleichen Bedingungen eine Po- lyamidfolie einer Stärke von 25 μm kaschiert.

5 Eine der Polyamidfolien des Verbundes wird auf ihrer Aussenseite mit einem Heiss-siegellack, enthal- tend Polyvinylidenchlorid, in einer Menge von etwa 1,5 g/m^2 beschichtet.

Beispiel 2

10 Ein Verbundlaminat gemäss Beispiel 1 wird an- stelle des polyvinylidenchloridenhaltigen Siegel- laces mit einem Heiss-siegellack in einer Menge von 4 g/m^2 beschichtet.

Beispiel 3

15 Der Versuch gemäss Beispiel 1 wird wiederholt, anstelle der 45 μm dicken Aluminiumfolie wird eine 20 60 μm dicke Aluminiumfolie angewendet.

Beispiel 4

25 Der Versuch gemäss Beispiel 2 wird wiederholt, anstelle der 45 μm dicken Aluminiumfolie eine 60 μm dicke Aluminiumfolie angewendet.

Beispiel 5

30 Es wird aus einem Aluminiumdünnband, wobei die Reinheit des Aluminiums 98,5% und die Dicke des Bandes 45 μm beträgt, und einem Polyamidfilm einer Dicke von 25 μm , ein Verbundlaminat folgen- den Aufbaus hergestellt: Polyamidfilm 25 μm , Kle- 35 ber 3,5 g/m^2 , Primer oder Haftvermittler 2,0 g/m^2 , eine Aluminiumfolie einer Dicke von 45 μm , eine Kleberschicht von 4 g/m^2 und eine Polyamidfolie ei- ner Dicke von 25 μm . Es resultiert ein Verbund mit einem Flächengewicht von 188,5 g/m^2 .

Beispiel 6

40 Es wird ein Verbundlaminat hergestellt, enthal- tend den folgenden Schichtaufbau, Polyamidfilm ei- 45 ner Dicke von 25 μm , ein Kleber in einer Menge von 3,5 g/m^2 , ein Haftvermittler oder Primer von 2,0 g/m^2 , eine Aluminiumfolie in einer Dicke von 60 μm , ein Kleber in einer Menge von 4,0 g/m^2 und ein Polyamidfilm in einer Dicke von 25 μm . Das 50 Flächengewicht des fertigen Verbundes beträgt 229 g/m^2 .

Beispiel 7

55 Durch Streckziehen mit einem flachen Stempel von Durchmesser 27 mm und einer Matrize von Durchmesser 30 mm kann mit Mustern aus den Beispielen 1 bis 6 eine Bruchtiefe von über 9 mm erreicht werden.

60 Durch Streckziehen mit einem halbkugeligen Stempel mit Radius 13,5 mm und einer Matrize von Durchmesser 30 mm, kann mit Mustern aus den Beispielen 1 bis 6 eine Bruchtiefe von über 13 mm erreicht werden.

65 Ab einer Temperatur von 140°C kann eine aus-

reichende thermische Siegelung an den Mustern aus den Beispielen 1 bis 6 durchgeführt werden.

Die Sterilisation bei einer Temperatur von 121°C während 30 min nach der Umformung und eine Auslagerung während drei Monaten bei 45°C führen zu keinen Delaminationen der Schichten der Muster aus den Beispielen 1 bis 6.

Eine Kältebehandlung bei Temperaturen von -80°C während 3 Minuten oder bei -40°C während 2 h bei einem Unterdruck und eine anschliessende Auslagerung während drei Monaten bei 45°C führen zu keiner Delamination der Schichten der Muster aus den Beispielen 1 bis 6.

Eine Kältebehandlung bei Temperaturen von -80°C während 3 Minuten oder bei -40°C während 2 h bei einem Unterdruck, wobei die Oberfläche der Muster mit einer wässrigen Suspension bedeckt ist, führt zu keinen Delaminationen an den Mustern gemäss Beispielen 1 bis 6.

Patentansprüche

1. Tief- und/oder streckziehfähiges Verbundlaminat, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminate eine Metallschicht und beidseitig der Metallschicht eine Kunststoffschicht enthält, wobei die Metallschicht eine Dicke von 8 bis 80 µm aufweist, und die Kunststoffschichten je eine Dicke von 20 bis 50 µm aufweisen und die Kunststoffschichten Thermoplaste auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen.

2. Verbundlaminate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht eine Folie oder ein Dünnsband aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung ist.

3. Verbundlaminate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoplaste auf Polyamid-Basis ein Polycaprolactam oder ein Copolymer davon darstellen.

4. Verbundlaminate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschichten aus Thermoplasten auf Polyamid-Basis biaxial gereckte Polyamidfolien sind.

5. Verbundlaminate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschichten einen Thermoplasten auf Polyamid-Basis enthalten oder daraus bestehen und wenigstens einer der Thermoplasten auf Polyamid-Basis auf wenigstens einer Seite mit einer Siegelschicht versehen ist.

6. Verbundlaminate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht eine Dicke von 40 bis 70 µm beträgt.

7. Verbundlaminate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Kunststoffschichten je 20 bis 30 µm betragen.

8. Verbundlaminate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschichten in ihren Dicken um 0 bis 20% ihres Masses der Dicke differieren.

9. Verwendung des Verbundlaminates gemäss Anspruch 1 zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern.

10. Verwendung des Verbundlaminates gemäss Anspruch 9 zur Herstellung von tief- und/oder streckgezogenen Behältern mit einer Mehrzahl von

Fächern, Vertiefungen oder Nöpfchen (Blisterpackungen).

11. Verwendung des Verbundlaminates gemäss Anspruch 9 zur Herstellung von kalt tief- und/oder streckgezogenen Behältern.

12. Behälter hergestellt aus einem tief- und/oder streckziehfähigen Verbundlaminate gemäss Anspruch 1.