

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 802402 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 802402

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
B65B

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 31.07.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 31.07.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

04.08.1979 DE P_2931706.4

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Hoechst Aktiengesellschaft, 65926 Frankfurt am Main, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Zimmermann, Wolfgang, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

2 •Harreus, Albrecht, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Laminoitu kalvo, menetelmä sen valmistamiseksi, sen käyttö ja siitä muodostettu pakkausmateriaali.

Laminerad folie, förfarande för dess framställning, dess användning och av denna bestående förpackningsmaterieförpackningsmaterial.

802702

Hoechst Aktiengesellschaft,
D-6230 Frankfurt/Main 80,
Länsi-Saksa

Laminoitu kalvo, menetelmä sen valmistamiseksi, sen käyttö ja siitä muodostettu pakkausmateriaali - Laminerad folie, förfarande för dess framställning, dess användning och av denna bestående förpackningsmaterial

Keksinnön kohteena on pinnoitetusta kanninkelmusta tehty kelmuyhdistelmä, tämän valmistusmenetelmä, kelmuyhdistelmän käyttö pakkausmateriaalina, ja tätä kelmuyhdistelmää oleva pakkausmateriaali.

Kestomuoveista voidaan kuten tunnettua valmistaa kelmuja, ja myös kelmujen lakkaus ja painnoitus on ennestään tunnettua. On myös ennestään selitetty solulasista ja polyetyleenikelmusta samoin kuin polyetyleenikelmusta ja polytereftaalihappoglykolieristä valmistettuja kelmuyhdistelmiä [vrt. G.Schulz, Die Kunststoffe; Carl Hanser Verlag 2. Auflage 1964, sivu 511]. On myös tunnettua, että kevytmetallikelmuja voidaan lakata polyvinyylibutyraaleilla, joissa ei ole mitään pehmitintä [vrt. Kunststoff 41 (1951), sivu 431].

Keksinnön tehtävänä on aikaansaada kelmuyhdistelmä, joka perustuu kestopuovia olevaan kanninkelmuun, joka on pinnoitettu toisella kestopuovilla. Kelmuyhdistelmän on oltava vedenpitävä ja mahdollisimman hyvin kaasuja läpäisemätön ja pinnoitusmateriaalin on oltava fysiologisesti vaaraton.

Keksinnön kohteena on siis kelmuyhdistelmä, joka on kestopuovilla pinnoitettua kanninkelmua, ja joka tunnetaan siitä, että kanninkelmu on polyvinyylialkoholia, ja on toispuolisesti tai molemminpuolisesti pinnoitettu polyvinyyliasetaatilla.

Keksinnön kohteena on myös kelmuyhdistelmän valmistusmenetelmä, jonka mukaan kanninkelmu pinnoitetaan kestopuovilla ja tämä menetelmä tunnetaan siitä, että polyvinyylialkoholia oleva kanninkelmu pinnoitetaan tavanomaisissa olosuhteissa toispuolisesti tai molemminpuolisesti polyvinyyliasetaatilla.

Vaikka polyvinyylialkoholia (PVAL) olevien kelmujen tartuntalujuus toisiin muoveihin nähden kuten tunnettua on pieni [vrt. G. Schulz, Die Kunststoffe; Carl Hanser Verlag, 2. Auflage 1964, sivu 513)], on keksinnön mukaisella pinnoitteella yllätyksellisesti erinomainen adheesio eli kiinnitarttuminen polyvinyylialkoholia olevan kanninkelmun pintaan. Pinnoitusmateriaali muodostaa lisäksi myös ohuina kerroksina kelmuja, joiden koheesio eli koossalysyvyys on erittäin hyvä, ja jotka ovat fysiologisesti vaarattomia.

Keksinnön mukaan käytettävää polyvinyylialkoholia valmistetaan ennestään tunnetulla tavalla saippuoimalla, edullisesti alkoholysoimalla polyvinyyliestereitä, edullisesti polyvinyyliasetaattia (vrt. esim. DE-patenttijulkaisua 17 20 709 = GB-patenttijulkaisua 11 68 757). Polyvinyylialkoholin 4-paino-%:sen vesiliuoksen viskositeetti on 4-70 mPa.s, edullisesti 10-60 mPa.s (mitattu 20°C:ssa). Polyvinyylialkoholin esteriluku on rajoissa 10-250 mg KOH/g, edullisesti 20-200 mg KOH/g.

Polyvinyylialkoholin on oltava termoplastisesti muokattavissa ja se sisältää tätä varten tavallisesti pehmitintä. Pehmittiminä soveltuvat ennen kaikkea moniarvoiset alifaattiset alkoholit, joiden kiehumapisteet ovat yli 250°C, varsinkin kaksi - kuusiarvoiset alkoholit, joissa on 2-6 hiiliatomia, jolloin edullisesti käytetään kaksi - tai kolmiarvoisia alkanoleja. Esimerkkeinä mainitta-

koon etyleeniglykoli, glyseroli, trimetylolipropaani, neopentyyliglykoli ja sorbiitti. Yhden ainoan pehmittimen asemesta voidaan myös käyttää erilaisten pehmitinten seosta. Käytettävä pehmitinmäärä on 5-50, edullisesti 10-30 paino-% (polyvinyylialkoholista laskettuna).

Erikoisen edullisesti käytetään rakeista polyvinyylialkoholia, jolloin tässä granulaatissa on oltava vähintään 70 paino-%, edullisesti vähintään 90 paino-% hiukkasia, joiden halkaisija on 0,8-4 mm, edullisesti 1-3,5 mm ja johon granulaattiin pehmitin on homogeenisesti sekoitettu. Tätä pehmitinpitoista polyvinyylialkoholigranulaattia valmistetaan esim. siten, että 100 paino-osaa kuivaa polyvinyylialkoholigranulaattia, jossa on vähintään 70 paino-% hiukkasia, joiden halkaisija on 0,4 - 4 mm, ja 5-50 paino-osaa pehmitintä sekä sellaista vesimäärää, joka normaaliolosuhteissa ei riitä polyvinyylialkoholin liuottamiseen, sekoitetaan perusteellisesti ja homogeenisesti keskenään, ja seoksen lämpötilaa sekoitusvaiheen aikana korotetaan ja jälleen lasketaan siten, että polyvinyylialkoholihiukkaset paisuvat ja väliaikaisesti agglomeroituvat. Tällöin seoksen lämpötila jatkuvasti korotetaan huoneenlämmöstä alkaen maksimiin ja tämän jälkeen jälleen lasketaan, jolloin lämpötilan kohoamisen aikana muodostuu kuohkeita polyvinyylialkoholiagglomeraatteja, jotka lämpötilamaksimin tultua saavutetuksi helposti jälleen hajoavat. Lämpötilamaksimi ei ylitä arvoa 140°C ja on edullisesti rajoissa $100-130^{\circ}\text{C}$. Jäähdytysvaiheen aikana lämpötila lasketaan $40-70^{\circ}\text{C}$:seen, edullisesti $35-60^{\circ}\text{C}$:seen. Lämpötilan korottaminen ja lämpötilan alentaminen tehdään edullisesti suunnilleen yhtä pitkien aikavälien kuluessa. Tarvittava vesimäärä on käytetystä polyvinyylialkoholista riippuen 2-40 paino-%, edullisesti 4-30 paino-% (polyvinyylialkoholista laskettuna). Sekoitusvaiheen päätyttyä vielä jäljellä olevaa vettä ei tarvitse poistaa. Koko sekoittamiseen kuluu aikaa 10 minuuttia - 3 tuntia, riippuen seoskomponenttien tyypistä ja määrästä ja sekoittimen tyypistä. Kuivien polyvinyylialkoholihiukkasten sekoittuessa nestemäisen pehmittimen ja veden seokseen hiukkaset paisuvat, mikä helpottaa pehmittimen diffuusiota hiukkasiin.

Kanninkelmuja valmistetaan polyvinyylialkoholista soveltamalla tavanomaisia menetelmiä, esim. kalanteroimalla, ruiskupuristamalla

leveärakosuulakkeesta, valamalla tai edullisesti puristuspuhaltamalla. Kanninkelmut pinnoitetaan myös ennestään tunnettua menetelmää soveltaen polyvinyyliasetaatilla, käyttötarkoituksista riippuen joko toispuolisesti tai molemminpuolisesti. Toispuolinen pinnoittaminen tehdään esim. suihkuttamalla, telan avulla levittämällä tai pyyhkäisyveitsen avulla pyyhkäisemällä. Molemminpuolinen pinnoittaminen tehdään esim. upottamalla tai molemminpuolisesti suihkuttamalla, pyyhkäisemällä tai soveltamalla jotain muuta pinnoitusmenetelmää. Kanninkelmu pinnoitetaan tois- tai molemminpuolisesti edullisesti painamalla täyspinta-painolaitteen avulla, esim. soveltamalla täyspintaista fleksopainatusta tai täysppintaista painatusta syväpainsylinterin avulla.

Kanninkelmun paksuus on edullisesti 10-300 μm , edullisesti 20-100 μm . Pinnoitteen paksuus on 1-10 μm , edullisesti 3-6 μm . Kanninkelmun hapenläpäisevyyden on oltava pienempi kuin 10 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bari}$, edullisesti pienempi kuin 6 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{bari}$.

Polyvinyylialkoholia olevan kanninkelmun pinnoitusmateriaalina käytetään keksinnön mukaan polyvinyyliasetaalia, jota voidaan sinänsä tunnetulla tavalla valmistaa asetalisoimalla polyvinyylialkoholia alemman alifaattisen aldehydin, esim. formaldehydin, asetaldehydin, propionaldehydin ja edullisesti butyraldehydin avulla. Polyvinyyliasetaalia valmistetaan esim. kondensoimalla polyvinyylialkoholia ja aldehydiä vesivaiheessa, jossa on hapanta katalysaattoria, jolloin reaktioseos ensin pidetään korkeintaan 20°C:ssa reaktiotuotteen saattamiseksi saostumaan, minkä jälkeen reaktio saatetaan sujumaan loppuun alintaan 30°C:ssa (vrt. DE-kuulutusjulkaisua 23 65 005).

Polyvinyylibutyraali on erikoisen hyvin soveltuva pinnoitusmateriaali. Tässä on edullisesti 65-85 paino-% vinyylibutyraaliyksiköitä, 1-6 paino-% vinyyliasetaattiyksiköitä ja 15-30 paino-% vinyylialkoholiyksiköitä. Polyvinyylibutyraalin 5 paino-%:sen metanoliliuoksen viskosteetti on edullisesti 5-200 mPa.s, varsinkin 60-120 mPa.s (mitattu normin DIN 53015 mukaan Höppler-viskosimetriä käyttäen 20°C:ssa).

Pinnoitusmateriaali levitetään edullisesti liuoksena kanninkelmulle. Liuoksessa on 1-15 paino-%, edullisesti 2-6 paino-% pinnoitusmateriaalia. Liuottimina käytetään tällöin orgaanisia liuottimia, joiden kiehumapisteet ovat 50-150°C, edullisesti

55-125°C. Erikoisesti käytetään alifaattisia alkoholeja, joissa on 1-4 hiiliatomia, esim. metanolia, etanolia, propanolia, isopropanolia, n-butanolia ja isobutanolia ja edelleen glykolieettereitä, joiden alkoholikomponentissa on 1-3 hiiliatomia, esim. etyleeniglykolimonometyyliieetteriä, etyleeniglykolimonoetyyliieetteriä ja etyleeniglykolimonopropyliieetteriä ja edelleen etikkahappestereitä, joiden alkoholikomponentissa on 1-4 hiiliatomia, esim. metyyliasetaattia, etyyliasetaattia ja n-butyliasetaattia. Tällöin käytetään edullisesti liuotinseosta, jossa on vähintään yhtä alhaalla kiehuva ja yhtä korkealla kiehuva komponenttia edellä mainituissa lämpötilarajoissa. Pinnoittamisen jälkeen liuotin poistetaan haihduttamalla, liuotinhöyry tiivistetään ja liuotin otetaan talteen tavanomaisia menetelmiä soveltaen.

Pinnoitteen ominaisuuksien muuttamiseksi voidaan pinnoitusainetta mahdollisesti käyttää yhdessä lisäaineiden kanssa, joista mainittakoon pigmentit, esim. kaoliini tai liitu, liukoiset väriaineet, esim. metyyllisininen ja/tai fysiologisesti vaarattomat pehmittimet, esim. puhallettu risiiniöljy.

Keksinnön mukainen kelmuyhdistelmä on melkein täydellisesti kaasuja läpäisemätön ja vedenpitä. Sen hapenläpäisevyys on rajoissa 0,4- 5,0 cm³/m².24 h.bari, edullisesti 0,7-3,0 cm³/m².24h.bari (mitattu normin DIN 53380 mukaan). Kelmuyhdistelmä voidaan vaikeuksista muotoilla syvävetämällä ja se on hyvin hitsattavissa.

Kelmuyhdistelmä soveltuu ennen kaikkea pakkausmateriaaliksi, varsinkin ruokatavaroiden, nautinto-aineiden ja kosmetiikka-aineiden pakkaamiseksi aromin- ja hapenpitävästi. Lisäksi kelmumateriaalista voidaan valmistaa ilmanpitävästi sulkeutuvia pusseja, joita voidaan käyttää esim. virtsan tai ulosteiden väliaikaiseen varastointiin.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä. Prosenttimäärät ovat painoprosentteja.

Esimerkki 1

Polyvinyylialkoholista, jonka 4-%:tisen liuoksen viskositeetti on 18 mPa.s, esteriluku on 140 mg KOH/g, ja joka pehmittimenä sisältää 15 % glyserolia, valmistetaan puristuspuhaltamalla vesiliukoista kelmua, jonka paksuus on 30 µm. Tämä kelmu pingoitetaan 1 m x 1 m kokoiselle kehykselle ja pinnoitetaan tasaisesti molemmipuolisesti polyvinyylibutyraalilakalla pistooliruiskua

käyttäen. Lakkana on liuos, jossa on 150 g polyvinyylibutyraalia, joka sisältää 76 % vinyylibutyraaliyksiköitä, 3 % vinyyliasetaattiyksiköitä ja 21 % vinyylialkoholiyksiköitä, ja jonka 5-%:tisen liuoksen viskositeetti on 72 mPa.s, ja edelleen liuotinseosta, joka sisältää 450 g etanolia, 1725 g metanolia ja 5175 g metyyliasetaattia sekä 2 g metyleenisinistä, jota käytetään pinnoitteen tasaisuuden indikaattorina. Kuivataan 20 minuuttia 30°C:ssa, jolloin saadaan kelmuyhdistelmä, jonka kokonaispaksuus on 40 μm , joten polyvinyylibutyraalikerrosten paksuudet ovat kummatkin 5 μm . Kelmuyhdistelmä on molemminpuolisesti vedenpitävä ja kuumasaumattavissa ja sen hapenläpäisevyys on 0,9 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h.bari}$.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaan valmistettu polyvinyylialkoholikelmu pinnoitetaan toispuolisesti tasaisesti esimerkin 1 mukaisella polyvinyylibutyraalilakalla Jägenberg-tyyppistä pinnoituskonetta käyttäen. Kuivataan 8 minuuttia 45°C:ssa ja saadaan täten kelmuyhdistelmä, jonka kokonaispaksuus on 33 μm , joten polyvinyylibutyraalipinnoitteen paksuus on 3 μm . Kelmuyhdistelmä on pinnoitetulla puolella vedenpitävä ja hyvin hitsattavissa. Sen hapenläpäisevyys on 1,0 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h.bari}$.

Esimerkki 3

Esimerkin 1 mukaisella tavalla valmistettu polyvinyylialkoholikelmu pinnoitetaan tasaisesti toispuolisesti polyvinyylibutyraalilakalla pistooliruiskua käyttäen. Käytetty lakka vastaa esimerkissä 1 selitettyä lakkaa, joka kuitenkin lisäksi sisältää homogenoituna lietteenä 19 g kaoliinijauhetta 5 g:ssa metanolia ja 14 g:ssa metyyliasetaattia. Kuivataan 20 minuuttia 30°C:ssa ja saadaan kelmuyhdistelmä, jonka kokonaispaksuus on 35 μm joten lakkakerroksen paksuus on 5 μm . Kelmuyhdistelmän pinnoitettu puoli on vedenpitävä ja hyvin hitsattavissa. Kanninkelmu liukenee täydellisesti kylmään veteen 8 minuutin kuluessa.

Esimerkki 4

Esimerkin 1 mukaisesta polyvinyylialkoholista valmistetaan valumenetelmää soveltaen 25 μm paksua kelmua, joka fleksopainomenetelmää soveltaen molemminpuolisesti pinnoitetaan tasaisesti polyvinyyli butyraalilakalla. Lakkana on liuos, jossa on 200 g polyvinyylibutyraalia, joka sisältää 70 % vinyylibutyraaliyksiköitä, 3 % vinyyliasetaattiyksiköitä ja 27 % vinyylialkoholiyksiköitä ja jonka 5-%:tisen liuoksen viskositeetti on 18 mPa.s ja edelleen

liuotinseosta, joka sisältää 100 g n-butanolia, 25 g metanolia ja 75 g metyyliasetaattia. Kuivataan 4 minuuttia 45°C:ssa, jolloin saadaan kelmuyhdistelmä, jonka kokonaispaksuus on 35 μm joten polyvinyylibutyraalikerroksen paksuus on kulloinkin 5 μm . Kelmuyhdistelmä on molemminpuolisesti vedenpitävä ja hyvin hitsattavissa, ja se voidaan vaikeuksitta muotoilla syvävetämällä. Sen hapenläpäisevyys on 0,9 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h.bari}$.

Patenttivaatimukset:

1. Kelmuyhdistelmä, jonka kestopuovilla pinnoitettu kanninkelmu, t u n n e t t u siitä, että kanninkelmu on polyvinyylialkoholia ja on toispuolisesti tai molemminpuolisesti pinnoitettu polyvinyliasetaalilla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kelmuyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyliasetaalin kerrospaksuus on 1-10 μ m.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kelmuyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyliasetaalina on polyvinyylibutyraali.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen kelmuyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylibutyraali sisältää 65-85 paino-% vinyylibutyraaliyksiköitä, 1-6 paino-% vinyliasetaattiyksiköitä ja 15-30 paino-% vinyylialkoholiyksiköitä.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen kelmuyhdistelmä, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylibutyraalin 5-paino-%:sen metanoliliuoksen viskositeetti 20°C:ssa on 5-200 mPa.s.
6. Menetelmä kelmuyhdistelmän valmistamiseksi siten, että kanninkelmu pinnoitetaan kestopuovilla, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholia oleva kanninkelmu pinnoitetaan toispuolisesti tai molemminpuolisesti tavanomaisissa olosuhteissa polyvinyliasetaatilla.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pinnoittaminen tehdään levittämällä polyvinyliasetaatiliuosta orgaanisessa liuottimessa ja tämän jälkeen poistamalla liuotin.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen kelmuyhdistelmän käyttäminen pakkausmateriaalina.
9. Pakkausmateriaali, jonka on patenttivaatimuksen 1 mukainen kelmuyhdistelmä.

Patentkrav:

1. Foliekombination bestående av en med en termoplast övergragen bärande folie, k ä n n e t e c k n a d därav, att den bärande folien är av polyvinylalkohol och är enkelsidigt eller dubbelsidigt överdragen med en polyvinylacetal.
2. Foliekombination enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, polyvinylacetalens skiktthjocklek är 1...10 μm
3. Foliekombination enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyvinylacetalen är en polyvinylbutyral.
4. Foliekombination enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyvinylbutyralen består av 65....85 vikts-% vinylbutyralenheter, 1....6 vikts-% vinylacetatenheter och 15....30 vikts-% vinylalkoholenheter.
5. Foliekombination enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyvinylbutyralens viskositet som 5 viktsprocentig metanollösning vid 20°C är 5...200 mPa's.
6. Förfarande för framställning av en foliekombination genom att överdraga en bärande folie med en termoplast, k ä n n e t e c k n a t därav, att man enkelsidigt eller dubbelsidigt överdrager under sedvanliga förhållanden en bärande folie av polyvinylalkohol med en polyvinylacetal.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att man utför överdragandet genom att påföra en lösning av polyvinylacetalen i ett organiskt lösningsmedel och genom att sedan avlägsna lösningsmedlet.
8. Användningen av foliekombinationen enligt patentkravet 1 såsom förpackningsmaterial.
9. Förpackningsmaterial, bestående av en foliekombination enligt patentkravet 1.