

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 873157 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **873157**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B32B 27/08
B32B 27/30
B32B 27/40
C08J 7/04
B05D 1/36**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.07.1987**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **16.07.1987**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.01.1988**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

17.07.1986 GB 8617535

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Du Pont Canada Inc., Box 2200, Streetsville, Mississauga, Ontario, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Markiewicz, Stan John, Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Kaasunsulkurakenteita.

Spärrkonstruktioner för gas.

Kaasunsulkurakenteita

5 Tämä keksintö koskee niin kutsuttuja suuria kaasun-
sulkurakenteita, erityisesti kalvoja. Tällaisia rakentei-
ta tarvitaan pitkien varastointiaikojen saamiseksi elin-
tarvikkeille, jotka pyrkivät pilaantumaan hapettumisen
takia.

10 Tunnetaan tapa käyttää alumiinifoliota, vakuumi-
suljettua alumiinia, polyvinyylialkoholia, eteenin ja vi-
nyyliasetaatin saippuoituja kopolymeerejä ja polyvinyli-
deenikloridia kaasunsulkuina elintarvikkeiden pakkauk-
15 sessa, tavallisesti osana komposiittirakennetta. EP-jul-
kaisu nro 132 565, De Antonis et al, julkaistu 13.2.1985,
esittää laminaattikalvon, joka käsittää polyamidikerroksen
ja eteeni/vinyylialkoholi-kopolymeerikerroksen. Laminaatti
20 voi sisältää muita yhteensopivia polymeerisiä kalvokerrok-
sia ja liimoja. Laminaatti levitetään pinta-alaan, joka
on alle neljä kertaa sen alkuperäinen pinta-ala, ja edulli-
sesti se vedetään vetosuhteessa 1,5:1 - 4:1 yhdessä suun-
nassa. Etyleenin/vinyylialkoholi-kopolymeeri hydrolysoidaan
25 edullisesti hydrolyysiasteeseen 85 - 99,5 % ja se sisältää
15-65 mooliprosenttia etyleeniä. Laminaatilla esitetään ole-
van hyvät happisulkuominaisuudet, jotka ovat suurempia kuin
odotettaisiin erillisiltä orientoiduilta polyamidi- ja
etyleenin/vinyylialkoholi-kopolymeerikerroksilta.

30 JA-patentti nro 59 182 714, Kido Shigyo KK, julkais-
tu 17.10.1984, esittää menetelmän, joka käsittää etyleeni/-
vinyylialkoholi-kalvon puristamisen ja muiden kalvojen
laminoinnin puristetun kalvon kummallekin pinnalle. Kalvo-
ja, joilla on vesihöyryn kesto, esim. polyeteeni, polypro-
35 peeni, polyvinyylikloridi, polyvinylideenikloridi, polyes-
teri ja nylon, päällystetään edullisesti liimalla ja levi-
tetään puristetulle kalvolle. Laminoidulla kalvolla ilmoi-
tetaan olevan hyvät kaasunsulkuominaisuudet, jotka laske-
vat, kun eteeni/vinyylialkoholi-kopolymeeri absorboi kos-
teutta.

DE-patentti 3 207 740, Dahms et al, julkaistu 15.9.1983, esittää monikerroksista synteettistä kalvoa, joka koostuu keskimmäisestä kaasundiffuusion estokerroksesta, joka on päällystetty kummaltakin puolelta polymeerikerroksilla. Tällaista monikerroksista kalvoa käytetään vaippakerroksena synteettisille vesiputkille. Laminoidut suojakalvot polyeteeni/polyamidi/polyeteeni, polyeteeni/polyvinylideenikloridi/polyeteeni, polyeteeni/polyvinyylialkoholi/polyeteeniä. Sisempi sulkukerros voi myös olla laminaatti, esim. polyamidi/polyvinyylialkoholi, polyvinylideenikloridi/polyamidi/polyvinylideenikloridi tai polyvinylideenikloridi/polyesteri/polyvinylideenikloridi. Sulkukerroksen paksuus on 3-150 mikrometriä (μm) ja kahden ulomman kerroksen paksuus on vähintään sulkukerroksen paksuus. Hapen diffuusio putkeen, kun tällaista monikerroksista kalvoa käytetään putken vaippana, ilmoitetaan mitättömäksi.

JA-patentti nro 57 061 025, Kuraray KK, julkaistu 13.4.1982, esittää läpinäkyvän kalvon, jossa ei ole kalansilmä ja jolla on erinomaiset kaasunsulku- ja hikoilemattomuusominaisuudet. Kalvo käsittää termoplastisen kalvon, esim. polypropeeni, polystyreeni, polyesteri, nylon, regeneroitu selluloosa, polyeteeni, polyvinyylikloridi, joka on päällystetty eteeni/vinyylialkoholi-kopolymeerihartsin liuoksella, jonka saippuoitumisluku on vähintään 96 % ja eteenipitoisuus 25-60 paino-% ja joka sisältää 0,1 - 3 paino-% ei-ionista pinta-aktiivista ainetta, jonka hydrofiilinen-lipofiilinen tasapaino on 4-16. Eteeni/vinyylialkoholi-kopolymeerin liuotin voi olla veden ja n-propaanolin, isopropanolin, t-butyylialkoholien, metanolin, etanolin, dioksaanin jne. seoksia. Kun kalvon pinta on päällystetty, kuivattu ja liuotin poistettu, päällystetty kalvo lämmitetään edullisesti 80-170°C lämpötilaan hikoilemattomuus-, kaasunsulkuominaisuuden, mekaanisen lujuuden ja luiston parantamiseksi. Kalvo on käyttökelpoista pakkausmateriaalina erityisesti elintarvikkeille.

JP-patentti 57 059 720 (Unitika KK, julkaistu 10.4.1982) esittää valmistusta ja biaksiaalista orientaatiota vetosuhteessa yli 500 % komposiittikalvolla, joka käsittää amorfisen polyamidikalvon ja täysin saippuoidun polyvinyylialkoholikalvon. Valmistettu kalvo on käyttökelpoinen materiaalien pakkaukseen ja teollisiin sovelluksiin, esim. valun irrotekalvoksi. Tällaisella kalvolla ilmoitetaan olevan erinomaiset himmenemättömyysominaisuudet, valun irrotusominaisuudet, happisulku- ja hajusteen pidätysominaisuudet. Esimerkiksi polyvinyylialkoholi-kalvo, jonka paksuus oli 110 mikrometriä ja kosteuspitoisuus 7,5 %, polymerointiaste 1 680 ja saippuointiaste 99,4 mooli-%, laminoitiin polyamidikalvolla, jonka paksuus oli 70 mikrometriä (μm) käyttämällä uretaanipohjaista liimaa. Saatu laminaattikalvo (nylon 6) orientoitiin samanaikaisesti biaksiaalisesti vetosuhteessa 3 koneessa ja poikittaisiin suuntiin 135 °C:ssa, ja lämpökäsiteltiin sitten 195 °C:ssa 5 sekuntia. Komposiittikalvon vetolujuus oli yli 27 kg/mm² ja sillä oli erinomainen taivutuksen- ja hankauksenkesto.

JP-patentti 55 135 659 (Toray Industries Inc., julkaistu 22.10.1980) esittää laminaattikalvon, joka käsittää monia kerroksia saippuoitua eteeni/vinyyliaasetatitkopolymeeriä (EVOH) ja monia kerroksia polyamidia. Kaksi polymeerikerrostyyppiä levitetään vuorotellen toistensa päälle. Kerrosparien lukumäärä on 7 - 150. Tyypillisesti kymmenen 1 mikrometrin paksuista levyä EVOH'ia ja kymmenen 1 mikrometrin paksuista levyä polyamidia on ylivoimainen kaasun läpäisyvyydessä, iskulujuudessa ja dimensionaalisessa stabiilisuudessa verrattuna kaksikerroksiseen kalvoon, joka on valmistettu 10 mikrometrin paksuisesta kalvosta EVOH'ia ja 10 mikrometrin paksuisesta polyamidikerroksesta.

JP-patentti 54 104 988 (Toppan Printing KK, julkaistu 17.8.1984) esittää säiliön, joka käsittää:
a) sisäkerroksen, joka on valmistettu eteeni/vinyylialkoholikopolymeeristä, joka sisältää 20 - 50 mooli-% eteeniä ja jonka saippuoitumisaste on yli 95 mooli-%.

b) välikerroksen, joka on valmistettu oksastetusta ja modifioidusta polyolefiinista, ja tyydyttämättömästä karboksyylihaposta tai sen johdannaisesta, tai tyydyttymättömästä glysidyyliyhdisteestä, ja

5 c) ulomman polyamidikerroksen. Säiliö voi olla puristettu putki.

JA-patentti nro 54 047 776, Gunze KK, julkaistu 16.4.1979, esittää kalvon, joka käsittää ulompia hydrofobisia hartsikerroksia polyamidihartsia ja eteeni/vinyyliasetaatin saippuoitua kopolymeeriä, jossa eteenipitoisuus on 25-50 mooli-% ja saippuoitumisaste vähintään 90 prosenttia. Kun hydrofobisen hartsikerroksen ja eteeni/vinyyliasetaatin saippuoidun kopolymeerikerroksen komposiittikalvo laminoidaan hydrofobisen hartsikerroksen ja polyamidi-hartsikerroksen komposiittikalvolle, siten, että polyamidihartsikerros on kopolymeerikerroksen vieressä, kopolymeerikerros laminoidaan 230-270°C:ssa ja puristetaan välittömästi vähintään 5 kg/cm² lineaarisessa paineessa. Kun sidos polyamidi- ja hydrofobisen hartsin kerrosten välillä tai hydrofobisen hartsin ja kopolymeerikerrosten välillä ei ole riittävä, voidaan käyttää liima-kerrosta, esim. modifioitua polyolefiinia. Kalvoilla ilmoitetaan olevan hyvä kaasun läpäisemättömyys, läpinäkyvyys, lujuus ja kuuman veden kesto, jolloin ei tapahdu aaltoilua, ja tämä tekee niistä erityisen hyödyllisiä automaattiseen pakkaamiseen.

JA-patentti nro 53 035 778, Nippon Synthetic Chemical Industries, julkaistu 13.4.1978, esittää laminaatin, joka käsittää lämpösulkukerroksen, biaksiaalisesti venytetyn kerroksen, joka saadaan vetämällä saippuoitua etyleeni/vinyyliasetatti-kopolymeerin kalvoa ja biaksiaalisesti venytetyn polypropeenin, polyesterin tai nylonin kalvon. Saippuoidun eteeni/vinyyliasetatti-kopolymeerin eteenipitoisuus on 15-45 mooli-% ja saippuoitumisaste

yli 95 mooli-%, ja siitä valmistettu kalvo on vedetty vähintään 1,5-kertaiseksi koneessa ja poikittaissuuntaan, ja sen sulamislämpötila on yli 95°C vedessä.

JA-patentti nro 60 052 337, Toyobo KK, julkaistu 25.3.1985, esittää kalvon, joka käsittää seuraavaa:

a) polyesterikalvon, jonka kalvontiheys on jopa 1,355 g/cm³ ja maksimaalinen heijastusindeksi 1,590 pinnan suuntaisena,

b) pehmeän polymeerimateriaalin laminoituna mainitun polyesterikalvon vähintään toiselle puolelle, ja

c) hiukan kaasua läpäisevän materiaalin laminoituna pehmeälle polymeerille, ja sen hapen läpäisevyys on 30 ml/m² 24 h atm, 20°C:ssa laminoidun kalvon kuivatussa tilassa, ja kuorimislujuus vähintään 1000 g/15 mm 20°C:ssa, kun laminoitu kalvo on lämpösuljettu. Pehmeä polymeeri on edullisesti polyeteeni, polyuretaani tai polyesteri-elasto-
meeri. Hiukan kaasua läpäisevä materiaali on edullisesti polyvinyylialkoholi, saippuoitu eteeni/vinyyliasetaatti-kopoly-
meeri, polyamidi, alumiinifolio tai metallisoitu polyesteri
tai polyamidi.

JA-patentti nro 60 019 525, Toppan Printing KK, julkaistu 31.1.1985, esittää kalvon, joka saadaan sitomalla hydrofiilisiä kalvoja väliaineelle käyttämällä kosteudessa kovettuvan tyyppin liimaa materiaalin laminoimiseksi kalvojen kanssa. Hydrofiilisten kalvojen vesipitoisuus on 1-5 %. Liima on edullisesti uretaanipitoinen liima, hydrofiilinen kalvo on edullisesti nylon, polyvinyylialkoholi tai eteeni/vinyyliasetaatti-kopolymeeri ja välikalvo on edullisesti polyolefiini, polyesteri, polystyreeni tai selluloosa-kalvo.

US-patentti 4 544 698, Rouillet et al, julkaistu 1.10.1985, esittää termoplastista päällysmateriaalia, esim. polyolefiineja, polyamideja, polyesteriä, vesiliuoksen kanssa, jossa on polyvinyylialkoholia ja vedelle epäherkkää polymeerilateksia. Esityksen johtopäätöksenä näyttää olevan, että polyvinyylialkoholilla yksinään kaasun läpäisevyys

kasvaa suhteessa sen kosteuspitoisuuteen ja kosteuden aiheuttamiin tahroihin. Ilmeisesti mikä tahansa polyvinyylialkoholi on sopivaa käytettäväksi yhdessä vedelle epäherkän lateksin kanssa. Edullisesti polyvinyylialkoholi voi olla hydrolysoituja polyvinyyliasetaatteja, joissa on yli noin 90 % vinyylialkoholi-osuuksia, tai se voi olla hydrolysoituneita eteeni/vinyyliasetaatti-kopolymeerejä, jotka sisältävät alle 10 prosenttia eteeniyksiköitä. Sopii viin vedelle epäherkkiin polymeerilatekseihin lukeutuvat styreenibutadieeni- tai styreeni-alkyyliakrylaatti-lateksit, vinyylihalogenidilateksit, kuten vinyylikloridi ja vinylideenikloridi. Yhdistelmälle on luonteenomaista kaksoiskerroksisen päällysteen muodostuminen kuivumisen aikana siten, että lateksipolymeeri muodostaa jatkuvan faasin ja polyvinyylialkoholi muodostaa epäjatkuvan faasin.

Esimerkkeinä annetaan polyvinyylialkoholille ja polymeerilateksi-kerroksille päällystyspaksuuksiksi 2,9 - 4,3 mikrometriä (μm), jolloin saadaan hapen läpäisevyydeksi 45 prosentin suhteellisissa kosteudessa ja 40°C lämpötilassa $0,8 - 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1} \times 10^{12}$.

US-patentti 4 416 938, Haskell, julkaistu 27.11.1986, esittää läpinäkyvän kaasusulun dialdehydillä käsitellystä polyvinyylialkoholistä valmistetuille taivutettaville pusseille. Haskell osoittaa, että kemiallisesti kovetetusta tai kovettamattomasta polyvinyylialkoholistä tehtyjä kalvoja on käytetty pakkausmateriaaleissa, mutta niillä on havaittu olevan kosteusherkkyyttä, joka on epäyhdenmukaista hyvien sulkuominaisuuksien kanssa. Tämä ongelma voitetaan käyttämällä päällystysyhdistelmää, joka käsittää homogeenisena kombinaationa metalliortofofosfaattia ja dialdehydillä käsiteltyä polyvinyylialkoholia. Metallia on ensisijaisesti rautaa tai alumiinia, mutta se voi sisältää pieniä määriä tinaa, titaania tai zirkoniumia. Elvanol (tavaramerkki) 71-30 esitetään sopivaksi dialdehydillä käsiteltäväksi polyvinyylialkoholiksi. Päällysteet kuva-

taan oleellisen lasimaisiksi tai ei-kiteisiksi, ja ne voidaan panna muotoilluille substraateille, kuten kuiduille, kalvoille, ja säiliöille, jotka on valmistettu polyestereistä, polyamideista, polyolefiineista ja muista polymeereistä.

5 US-patentti 4 418 119, Morrow et al, julkaistu 29.11.1983, esittää kartongista valmistettua uunia kestävä levyä, jolla on polyvinyylialkoholi- ja silikonipäälysteitä. Polyvinyylialkoholia, esim. Elvanol brand, levitetään noin 1360-5440 g/riisi ja silikonipäälystettä, esim. 2
10 General Electric SS 4191-merkkistä levitetään noin 318 - 408 g/riisi. Silikonipäälyste kovetetaan käyttämällä kata- 12
lyyttiä ja kiihdytintä. Polyvinyylialkoholiksi voidaan valita mikä tahansa kaupallisesti saatava tuote. Morrow et al
15 esittävät, että tällainen uunia kestävä pahvi kestää lämpötiloja väliltä -18 - 177°C.

UK-patentti 2 115 770, julkaistu 7.8.1985, A.N.
Ferrar et al, esittää kalvokomposiittien valmistusta, jotka sisältävät kaasunsulkumateriaaleja. Tässä patentissa esitetään, että moninkertaiset ionomeeri/kaasunsulku/ionomeeri-, ionomeeri/kaasunsulku/polyesteri- tai ionomeeri/kaasunsulku/nylon -kerrosrakenteita voidaan valmistaa yhdistämällä liimaten useita kerroksia yksittäisiä aineita, yhdistämällä liimaten kombinaatio-komposiittikerroksia tai yhteispuristusprosessilla. Sopiviksi kaasunsulkukerroksiksi
20 esitetään sellaiset, jotka on valmistettu polyvinylideenikloridista, polyvinyylialkoholista tai eteeni/vinyyliasetatti-kopolymeeristä, joka voi olla osittain hydrolysoitunut. Erityisesti esitetään moninkertaisten rakenteiden valmistusta päälystämällä ionomeeripohjakerros polyvinylideenikloridi-kerroksella, ja sitten sitomalla liimaten lisäkerros, esim. nylonia, polyesteriä tai ionomeeriä, polyvinylideenikloridille.

35 Monissa alan aikaisemmissa rakenteista kaasunsulkukerros on kalvomuodossa tai osana yhteispuristetta. Kunkin kaasunsulkukerroksen paksuus on sellainen, että se

vaikuttaa tavallisesti rakenteen ominaisuuksiin, esim. taivutusmurtumalujuuteen, iskulujuuteen. Kaasusulkuminaisuudet voitaisiin saavuttaa merkittävästi ohuemmilla kerroksilla polyvinyylialkoholia tai eteeni-vinyylialkoholikopolymeeriä, mutta tällaiset puristeet tai kalvot pyrkivät reikiintymään, ja näin ollen se on epäkäytännöllistä. Pohjakalvon päällystys ohuella tällaisten kaasusulkuaineiden kerroksella antaisi välttämättömät kaasusulkuminaisuudet ja silti pohjakalvon rakenneominaisuudet pysyisivät ennallaan. Tähän asti polyvinyylialkoholia, levitettyä päällysteeksi liuoksesta tai dispersiosta, on käytetty liistausaineena ja liimana hydrofiilisiin, huokosiin aineisiin, kuten paperiin. On esitetty, että kaupallisesti toimivaa taipuisaa pakkausmateriaalia, jopa käyttämällä hydrofiilisiä kalvoja, kuten nylonia, ei voida valmistaa levittämällä suoraan märkää polyvinyylialkoholia, s.o. dispersiosta tai liuoksesta. Erityisesti sidos kaasusulkukerroksen ja pohjakerroksen välillä näyttää desintegroituvan, erityisesti silloin, kun komposiittikalvo jouuu kosteudelle alttiiksi.

Nyt on keksitty rakenne ja menetelmä tällaisen rakenteen valmistamiseksi, joilla voitetaan edellämainitut vaikeudet.

Tässä keksinnössä esitetään komposiittirakenne, joka käsittää synteettisen, termoplastisen pohjakerroksen, jonka toisella puolella on kaksi päällystettä, ensimmäinen päällyste pohjakerroksen vieressä on liuotin-pohjaista uretaani-pohjustetta, joka kuivana sallii polyvinyylialkoholin vesidispersion tai liuoksen "kastella" pohjusteen, ja sitä on noin $0,3$ - noin $3,0 \text{ g/m}^2$ pohjakerroksella, ja toinen kerros levitetään ensimmäisen päällysteen kuivalle pinnalle, ja se on polyvinyylialkoholi-kaasunsulkumateriaalia, noin $2,0 \text{ g/m}^2$ mainitulla pohjakerroksella, ja mainittu toinen päällyste on muodostettu dispersiosta tai liuoksesta.

yhdessä toteutuksessa kuivan pohjusteen pinnan vapaa energia on vähintään 36 mN/m.

Edullisessa toteutuksessa ensimmäinen päällyste on kaksikomponenttinen uretaani-pohjuste.

5 Toisessa toteutuksessa toisen päällysteen saippuointumisluku on vähintään noin 90 mooli-%, edullisesti vähintään noin 99 mooli-%.

10 Vielä yhdessä toteutuksessa polyvinyylialkoholikaasusulkuainetta on läsnä 0,15 - 2,0 g/m², erityisesti 0,5 - 1,0 g/m².

Riippuen komposiittirakenteen loppukäytöstä pohjakerros voidaan muodostaa nylonista, eteeni/vinyylialkoholi-kopolymeeristä, polyolefiinista, polyesteristä tai olefiini-kopolymeereistä, esim. ionomeereistä, eteeni/vinyyliasettaatti-kopolymeereistä. Pohjakerros voi olla kalvomuodossa tai valumuodossa. Esimerkiksi lihan jne pakkaukseen edullinen pohjakerros on nylonia kalvomuodossa. Ruokatarjottimen päällysmateriaalin edullisia pohjakerroksia ovat polyesteri tai nylon, kalvona tai esimuovatussa tilassa.

20

Tässä keksinnössä käyttökelpoisiin pohjakerroksiin lukeutuvat erityisesti polypropeeni, polyesteri, HD-polyeteeni, LD-polyeteeni, nylon 6 ja nylon 66.

25 Muissa toteutuksissa komposiittikerroksessa on lämpökiinnittyvä kerros, esim. polyeteeniä tai ionomeerikalvoa, joka on laminoitu kiinnittävästi kaasusulkukerrokseen tai lämpökiinnitettävään kerrokseen, esim. polyeteeni tai ionomeeri-kalvo laminoituna päällystettynä kaasusulkukerrokselle.

30 Keksintö esittää myös menetelmän komposiittikalvon muodostamiseksi, ja menetelmä sisältää seuraavaa:

a) päällystetään synteettinen polymeeri-pohjakerros liuotin-pohjaisella uretaani-pohjustimella, jolle kuivana voidaan levittää vesidispersio- tai liuos polyvinyyliä ja mainittu pohjuste kuivataan pohjustuksen

35

muodostamiseksi, jonka määrä on noin 0,5 - noin 3,0 g/m², pohjakalvolle;

5 b) päällystetään kuiva päällyste polyvinyylialkoholin vesidispersiolla tai -liuoksella ja kuivataan mainittu dispersio tai liuos, jolloin muodostuu kaasunsulkupäällystettä noin 2,0 g/m² pohjakalvolle.

Toteutuksessa kuivan pohjusteen pinnan vapaa energia on vähintään 36 mN/m.

10 Toisessa toteutuksessa polyvinyylialkoholi-kaasunsulkuainetta on läsnä noin 0,15 - 2,0 g/m², erityisesti 0,5 - 1,0 g/m².

Edullisessa toteutuksessa komposiittikalvon kaasunsulkupäällystettä laminoidaan sitten kiinnittävästi lämpösuljettavalle kalvolle.

15 Yllättäen on havaittu myös, että komposiittikalvo, joka käsittää orientoimatonta synteettistä termoplastista polymeeristä pohjakalvoa, jolla on uretaani-pohjustetta noin 0,5 - noin 3,0 g/m², ja polyvinyylialkoholi- tai kaasunsulkupäällystettä levitettynä pohjusteelle
20 noin 2,0 g/m², voidaan orientoida tuhoamatta komposiittikalvon kaasunsulkuominaisuuksia. Orientointi voi olla monoakσιαalinen tai biakσιαalinen.

Keksinnössä esitetään myös elintarvikepakkaus, joka käsittää elintarviketta käärittynä komposiittikalvoon, ja mainittu komposiittikalvo käsittää synteettisen termoplastisen polymeerisen pohjakalvon pakkauksen ulkopuolella, pohjustetta noin 0,5 - noin 3,0 g/m² pohjakalvon sisäpuolella, kaasunsulkupäällystettä pohjusteen päällä noin 2,0 g/m² pohjakalvoa kohti, ja lämpökiinnitettävän kerroksen liimattuna kaasunsulkupäällysteeseen liimavalla laminoinnilla tai puristuspäällystyksellä, ja
25 mainittu pohjuste on uretaani-pohjuste, ja kaasunsulkukerros käsittää polyvinyylialkoholia, ja mainittu kaasunsulkukerros on levitetty vesidispersiosta tai liuoksesta.
30

Termin pohjuste ("primer") tässä käytettynä alaa tuntevat ymmärtävät tarkoittavan sellaisia päällysteitä, jotka formuloidaan edistämään adheesiota kahden materiaa-
 5 likerroksen välillä, mutta jotka eivät päällystysproses-
 sissa kiinnity tai siirry osittain tai kokonaan pinnoille, jotka ovat päällysteen kanssa kosketuksessa ennen päällim-
 mäisen päällysteen levitystä. Tässä keksinnössä käyttökel-
 poiset pohjusteet ovat tunnettuja. Pohjusteitä, joita voi-
 10 daan käyttää, ovat polyesteri tai polyeetteri-pohjaiset nes-
 temäiset polyuretaani-hartsit.

Liuotinpohjaisiin uretaani-pohjusteisiin lukeutu-
 vat ne, jotka ovat liukoisia oleellisen ei-polaarisiin
 liuottimiin, esim. metyylietyyliketoni, etyyliasetaatti
 ja tolueeni, ja niihin eivät lukeudu ne, jotka ovat liu-
 15 koisia suhteellisen polaarisiin liuottimiin, esim. vesi,
 alkoholit.

Tässä käytettynä "polyvinyylialkoholi" on tuote,
 joka muodostetaan hydrolysoimalla (saippuoimalla) polyvi-
 nyylisasetaattia. Sitä kutsutaan kaupassa joskus nimellä
 20 PVAL. Sellaiset polyvinyylialkoholit, jotka ovat hyvin
 saippuoituneita (esim. 90 - 99,99 mooliprosenttia) ovat
 hyödyllisimpiä kaasunsulkuaineina, ja ne ovat erityisen
 edullisia tässä keksinnössä.

Tässä keksinnössä PVAL-aineita ei muodosteta en-
 25 sin kalvoksi eikä niitä sulapuristeta synteettiselle ter-
 moplastiselle polymeeri-pohjakerrokselle. PVAL levite-
 tään pohjakerrokselle dispersiosta tai liuoksesta.

Komposiittikalvon suhteen seuraavassa kuvataan tyy-
 pillistä keksinnön menetelmää ja tuotetta. Vaikka viita-
 30 taankin vain nylon-pohjaiseen kalvoon, se on ymmärrettä-
 vä vain esimerkiksi.

Nylonkalvo vedetään rullalta ja kuljetetaan kahden
 päällystysaseman ohi. Tyypillisesti nylonkalvo on noin
 20-80 μ m, ja riippuen loppukäytöstä se voi olla orien-
 35 toitua tai orientoimatonta. Useimpiin elintarvikkeiden
 pakkauksiin orientoimaton kalvo on edullista. Nylonkalvon

lineaarinopeus päällystysasemien ohi on tyypillisesti noin 90 m/min - 300 m/min kaupallista laitetta käytettäessä.

Uretaani-pohjuste voi olla esimerkiksi polyesteri- tai polyeetterikomponentin ja di-isosyanaatti-komponentin reaktiotuote. Sitä toimitetaan usein liuosmuodossa orgaanisessa liuottimessa, esim. asetonin, etyyliasetaatti tai tolueni. Uretaani-pohjustetta voidaan levittää käyttämällä syväpainsylinteriä. Pohjusteella päällystetty nylonkalvo kuivataan sitten liuottimen poistamiseksi. Uretaani-pohjustetta levitetään siten, että levitetty määrä on kuivana noin 0,5 - noin 1,5 g/m² nylonkalvoa kohti. Tyypillisesti määrä on noin 0,6 - 0,8 g/m². Sopivaa uretaani-pohjustetta on saatavana Morton Chemical Company'ltä kauppanimellä Adcote 503H. Kuten on esitetty aiemmin, on tärkeää, että pohjuste ei ole oleellisesti tuoreena tarttuvaa. Muutoin, kun pohjusteella päällystetty kalvo kulkee laminaattorin telaston läpi, pohjuste voi irrota, ja levitetty PVAL joutuu suoraan kosketukseen pohjakalvon kanssa ja sitoutuu heikosti pohjakalvoon. On tärkeää, että pohjuste kuivana voidaan "kastella" PVAL-liuoksella (tai dispersiolla). Termi "kastella" tarkoittaa PVAL-liuoksen tasaisen päällysteen muodostamista pohjusteelle siten, että päällysteeseen ei muodostu reikiä tai lammikoita. On havaittu, että parhaiten tulosten saamiseksi kuivan pohjusteen pinnan vapaan energian pitäisi olla korkea, esim. yli noin 36 mN/m. Vapaa energia mitataan ASTM nro D2578 menetelmän mukaisesti.

PVAL levitetään toisella päällystysasemalla. Isopropyylialkoholilla tai etanolilla voidaan lisätä liuokseen 50 paino-prosenttiin asti, esimerkiksi 5-35 painoprosenttia liuoksen painosta, liuoksen vaahtoamisen minimoimiseksi ja PVAL-päällysteen kuivumisen auttamiseksi. Muita yhdisteitä voidaan lisätä pienempiä määriä pohjusteen kasteluvuuden parantamiseksi, kuivan päällimmäisen päällysteen

kosteusherkkyyden laskemiseksi, kuten alaa tuntevat hyvin ymmärätävät. PVAL-liuos voidaan levittää käyttämällä syväpaino- tai vastakkais-syväpainotelaa. PVAL levitetään sillä tavalla, että kuivana levitetty määrä vastaa noin 2,0 g/m² nylonkalvolla, erityisesti 0,15 - 2,0 g/m². Tyyppillisesti määrä on noin 0,5 - 1,0 g/m², erityisesti 0,8 - 0,9 g/m². Sopivia PVAL'eja saa E.I. Du Pont Nemours and Company'ltä kauppanimillä ELVANOL 71-30 ja ELVANOL 90-50. PVAL-päällystetty rakenne viedään sitten kuivaajan läpi veden poistamiseksi. Kuivaaminen voidaan suorittaa tunnetuilla menetelmillä, esim. niin kutsutussa telauunissa tai kelluntaunissa.

PVAL-päällystetyksen suhteen pieni määrä PVAL'ia levitettyinä pohjalevyille ja korkea sidoslujuus pohjusteen ja PVAL'in välillä tarkoittaa, että PVAL-päällysteen paksuutta ei voida mitata tarkasti käyttämällä klassisia yksikköpainon mittaustekniikoita. Päällystyspaineet perustetaan teoreettiselle päällystystekniikan levityskyvylle ja PVAL-dispersion tai liuoksen konsentraatille.

PVAL-päällystetyt pohjakerrokset osoittavat erinomaisia happisulkuominaisuuksia. Esimerkiksi 25 μ m paksu nylonkalvo, joka oli päällystetty noin 0,7 g/m²:llä uretaanipohjustetta ja 0,9 g/m²:llä Elvanol 71-30 PVAL'ia, osoitti alle $15,5 \times 10^{-6}$ ml O₂/cm² kalvoa/24 h hapen läpäisevyyttä 0 % suhteellisessa kosteudessa.

Tämän keksinnön kaasunsululla päällystettyä kalvoa ei tavallisesti käytetä sitomatta toiseen kalvoon. Esimerkiksi yllä mainittu PVAL-päällystetty nylonkalvo voidaan laminoida liimaavasti tai puristuspäällystää lämmöllä suljettavalla kalvolla tai kerroksella. Lämmöllä kiinnitettävä kerros on tyyppillisesti alhaisen tiheyden polyeteeni, lineaarinen alhaisen tiheyden polyeteeni, eteeni/vinyyliasetaatii-kopolymeeri tai niiden seos, tai ionomeeri. Neljän tai viiden kerroksen rakennetta, esim. nylonkalvo-pohjuste - PVAL - puristuspäällystetty lämmöllä suljettava kalvo tai

nylonkalvo-pohjuste-PVAL- liima-lämmöllä suljettava kalvo, voidaan käyttää esimerkiksi wienerien ja pekonin pakkaukseen, jotka ovat herkkiä hapen aiheuttamalle pilaantumiselle.

5 Seuraavia esimerkkejä käytetään keksinnön kuvaamiseen.

Esimerkki 1

Tämä esimerkki ei kuulu tämän keksinnön laajuuteen, ja se on otettu mukaan vertailutarkoituksiin.

10 7 paino-prosenttista Elvanol 71-30 polyvinyylialkoholin vesiliuosta, joka sisälsi 5 paino-% isopropyylialkoholia, levitettiin 25 μ m paksulle, orientoimattomalle nylon 66 -kalvolle käyttämällä Faustel (kauppamerkki) päällystäjää, jossa on syväpainotela. "Linjanopeus" oli
15 12 m/min ja kuivausuunin lämpötilaksi säädettiin 150°C. Liuos "kasteli" hyvin nylonkalvon, ja PVAL-päällystetyn kalvon lämpötila uunista poistuessa oli 52-60°C. PVAL-päällystetty kalvo oli erittäin kirkas. Hapen läheisyys mitattuna ASTM F-372-menetelmällä oli noin $7,8 \times 10^{-6}$ ml/cm²/-
20 24 h 23°C lämpötilassa ja 0 % suhteellisessa kosteudessa (R.H.).

Näin valmistettu PVAL-päällystetty kalvo laminoitiin liimaavasti 76 μ m paksulle alhaisen tiheyden polyeteenikalvolle. Tämän laminaatin sidoslujuutta testattiin
25 vetämällä nylon- ja polyeteenikalvoja erikseen Suter (kauppamerkki) -testaajalla, ASTM D-1876 menetelmän mukaan. Sidoslujuudeksi saatiin noin 20 g/cm, kun PVAL-päällystettyä vedettiin nylonkalvolta.

Esimerkki 2

30 Esimerkki 1 toistettiin, paitsi että nylonkalvo päällystettiin ensin Adcote 503-H (kauppamerkki) -kaksikomponenttisella uretaanipohjusteella (katalyytin F kanssa) noin 0,7 g/m².

35 Sidoslujuus mitattiin. Sidoslujuus koko suhteellisten kosteuksien alueella (0-100 % R.H.) oli vähintään

390 g/cm. Hapen läpäisevyydet, ml/cm²/24 h 23°C:ssa olivat $15,5 \times 10^{-6}$ 0 % R.H.:ssa, $34,1 \times 10^{-5}$ 53 % R.H.:ssa, $52,7 \times 10^{-4}$ 75 % R.H.:ssa, ja $27,9 \times 10^{-3}$ 100 % R.H.:ssa. Tämä esimerkki kuuluu tämän keksinnön laajuuteen.

5

Esimerkki 3

Adcote 503-H uretaani-pohjustetta levitettiin 25 μ m nylon 66 -kalvolle noin 0,7 g/m², ja pohjuste kuivattiin. Pohjusteen pinnan vapaa energia oli 40 mN/m. 5 painoprosenttista Elvanol 71-30 -polyvinyylialkoholin vesiliuosta, joka sisälsi 9 paino-% isopropyylialkoholia, levitettiin pohjusteelle 0,8 g/m² ja kuivattiin. Näin päällystetyn kalvon hapen läpäisevyys oli alle $15,6 \times 10^{-6}$ ml/cm²/24 h 23°C:ssa ja 0 % R.H.:ssa (suhteellinen kosteus). Linjanopeus oli 90 m/min. Tämä esimerkki kuuluu tämän keksinnön laajuuteen.

15

Esimerkki 4

Esimerkki 2 toistettiin, paitsi että nylon-pohjakalvo korvattiin 12 μ m orientoidulla polyesterikalvolla, ja pohjusteen päällystyspainoa kasvatettiin 2,44 g/m²:iin. Sidoslujuudeksi mitattiin vähintään 275 g/cm 0 ja 100 % R.H.:ssa. Hapen siirtyminen oli alle $3,1 \times 10^{-5}$ ml/cm²/24 h 23°C:ssa ja 0 % R.H.:ssa.

20

Esimerkki 5

Esimerkki 2 toistettiin, paitsi että nylon-pohjakalvo korvattiin 51 μ m orientoimattomalla lineaarisella alhaisen tiheyden polyeteenikalvolla. Sidoslujuudeksi mitattiin vähintään 275 g/cm 0 ja 100 % R.H.:ssa. Hapen siirtyminen oli alle $77,5 \times 10^{-6}$ ml/cm²/24 h 23°C:ssa ja 0 % R.H.:ssa.

25

30

Esimerkki 6

25 μ m orientoimaton nylon 66 -kalvo päällystettiin Adcote 503H kaksikomponenttisellä uretaani-pohjusteella 2,44 g/m². Pohjuste kuivattiin. 5 paino-% Elvanol 90-50 polyvinyylialkoholi vesiliuosta, joka sisälsi 25 paino-% isopropyylialkoholia, levitettiin pohjusteelle 0,81 g/m²,

35

linjanopeudella 12 m/min. Valmistettu polyvinyylialkoholi laminoitiin liimaavasti 51 μm paksulle alhaisen tiheyden polyeteenikalvolle. Tämän laminaatin sidoslujuus testattiin vetämällä nylon- ja polyeteenikalvoja erikseen Instron -testerillä (kauppanimi) 0 % R.H.:ssa. Sidoslujuudeksi havaittiin vähintään 275 g/cm. Hapen siirtymiset, $\text{ml}/\text{cm}^2/24 \text{ h}$, 23°C:ssa olivat $46,5 \times 10^{-6}$ 0 % R.H.:ssa, 109×10^{-6} 59 % R.H.:ssa, 0,002 434 75 % R.H.:ssa, 0,003 472 80 % R.H.:ssa ja 0,014 353 100 % R.H.:ssa.

10 Esimerkki 7

Esimerkki 2 toistettiin, paitsi että orientoimaton nylonkalvo oli 76 μm paksu. Sitten päällystetty kalvo orientoitiin koneen suunnassa. Vetosuhde oli 3,1:1. Päällystetyn kalvon paksuus oli silloin noin 25 μm . Hapen läpäisevyydeksi mitattiin $31 \times 10^{-6} \text{ ml}/\text{cm}^2/24 \text{ h}$ 0 % R.H.:ssa ja 0,0062 $\text{ml}/\text{cm}^2/24 \text{ h}$ 100 % R.H.:ssa. Orientoitu päällystetty kalvo laminoitiin sitten liimaavasti lineaariselle alhaisen tiheyden polyeteenikalvolle. Sidoslujuudeksi mitattiin yli 158 g/cm.

20 Esimerkki 8

Esimerkki 2 toistettiin, paitsi että polyvinyylialkoholi saostettiin Elvanol 71-30:n (kauppanimi) 1,25 paino-%:isesta liuoksesta. Päällysteen painoksi arvioitiin kuivana 0,16 g/m^2 . Päällystetyn kalvon hapen läpäisevyydeksi mitattiin $77,5 \times 10^{-6} \text{ ml}/\text{cm}^2/24 \text{ h}$.

Esimerkki 9

Adcote 333 yksikomponenttista uretaanipohjustetta levitettiin 25 μm :n nylon 66 -kalvolle. Pohjusteen päällystyspaino oli 2,44 g/m^2 . Päällyste kuivattiin. Kuivan pohjusteen pinnan vapaa energia oli 34 mN/m. Pohjuste "ei kastunut" käytettäessä 5 paino-%:ista Elvanol 71-30 -polyvinyylialkoholin vesiliuosta ja 35 paino-% etanolia.

Tämä esimerkki ei ole keksinnön mukainen.

Esimerkki 10

Lukuisia vesipitoisia pohjusteita, tämän keksinnön laajuuden ulkopuolelta, levitettiin 25 μm :n orientoimattomalle nylon 66 -kalvolle käyttämällä syväpainotelaa.

- 5 Pohjusteet kuivattiin ja päällystettiin sitten 5 painoprosenttisella Elvanol 71-30:n vesiliuoksella, joka sisälsi 25 paino-% isopropyylialkoholia. PVAL-päällysteen paino kuivumisen jälkeen oli noin $0,81 \text{ g/m}^2$. PVAL-päällystekalvot laminoitiin liimaavasti 51 μm paksulle alhaisen tiheyden polyeteenikalvoille. Hapen siirtyminen ja sidosl
- 10 juudet mitattiin. Tulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

	Pohjuste	Päällysteen paino (g/m ²)	Optiikka	O ₂ -siirty- minen [†]	Sidos g/cm 0 % RH 80 % RH
15	SPENBOND* 650 2 osaa epoksia	3,74	heikko	0,001 64	> 275 67
	AD77T670*	5,37	heikko	0,001 27	> 275 84
20	1 osa akryy- liä				
	AD77T660*	5,37	heikko	0,000 20	240 43
	2 osaa akryy- liä				
25	SERFENE* 2060 PVdC -emulsio	5,37	heikko	0,000 02	30 -

+ $\text{ml/cm}^2/24 \text{ h}$

30 * kauppamerkki

Ylläolevat kokeet osoittavat, että ylläolevilla pohjusteilla näyttää olevan joko hyvä hapen läpäisevyys tai hyvä sidosluku, mutta ei kumpaakin.

Patenttivaatimukset

1. Komposiittikalvorakenne, t u n n e t t u siitä, että se käsittää synteettisen termoplastisen polymeeripohjakerroksen joukosta nylon, polyeteeni, polypropeeni, polyesteri, ionomeeri ja eteeni/vinyyliasetaatti-kopolymeeri, ja mainitun kerroksen päällä on toisella puolella kaksi päällystettä; ensimmäinen kerros pohjakerroksen päällä ja se on liuotinpohjaista uretaanipohjustetta, joka kuivana sallii polyvinyylialkoholien vesidispersioiden tai -liuoksen kastella pohjusteen, määränä noin 0,5 - 3,0 g/m² pohjakerroksen pinta-alaa kohti, ja toinen päällyste on ensimmäisen päällysteen vapaan pinnan päällä ja se käsittää polyvinyylialkoholi-kaasunsulkumateriaalia, määränä jopa 2,0 g/m² mainitun pohjakerroksen pinta-alaa kohti, ja mainittu toinen päällyste on muodostettu dispersiosta tai liuoksesta; ja rakenne on orientoitu päällystysten jälkeen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiittirakenne, t u n n e t t u siitä, että pohjuste on kaksikomponenttinen uretaanipohjuste.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiittirakenne, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholia on läsnä 0,15 - 1,0 g/m².

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiittirakenne, t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholien saippuoitumisluku on vähintään 90 mooli-%.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen komposiittirakenne, t u n n e t t u siitä, että rakenne on monoaksiaalinen.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiittirakenne, t u n n e t t u siitä, että lämmöllä suljettava kerros kiinnitetään toiseen päällysteeseen.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen komposiittirakenne, t u n n e t t u siitä, että lämmöllä suljettava ker-

ros päällystetään liimaavasti toiselle päällysteelle.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen komposiittirakenne, t u n n e t t u siitä, että lämmöllä suljettava kerros puristepäällystetään toiselle päällysteelle.

5 9. Menetelmä komposiittikaasunsulkukalvon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

a) päällystetään pohjakalvo liuotinpohjaisella uretaanipohjusteella, joka kuivana sallii polyvinyylialkoholin vesiliuoksen tai dispersion kastella pohjusteen, ja
10 mainittu pohjuste kuivataan, jolloin muodostuu pohjustepäällystettä noin 0,5 - noin 3,0 g/m² pohjakalvon pinta-alaa kohti;

b) päällystetään kuivunut pohjuste polyvinyylialkoholin vesiliuoksella tai dispersiolla, ja kuivataan mainittu dispersio tai liuos, jolloin muodostuu kaasunsulkupäällystettä noin 0,5 - noin 2,0 g/m² pohjakalvon pinta-
15 alaa kohti; ja

c) orientoidaan päällystetty kalvo.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
20 t u n n e t t u siitä, että komposiittikalvon kaasunsulkupäällyste laminoidaan sitten liimaavasti lämmöllä suljettavalle kalvolle.

11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että polyvinyylialkoholipäällystettä on läsnä 0,15 - 1,0 g/m².
25

12. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että komposiittikalvo orientoidaan monoaksiaalisesti.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä,
30 t u n n e t t u siitä, että pohjakalvo vaiheessa a) on orientoimatonta nylonkalvoa.

14. Patenttivaatimuksen 6 mukaisen kalvorakenteen käyttö elintarvikkeiden pakkaukseen.

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIVIRAS- TOJEN JULK.	LUOKKA	TYYPPI **)	HUOM!
1) GB 2 150 934			
2) GB 1 126 952			
3) US 3 023 126			
4)			
5)			
6)			
7)			
8)			
9)			

KÄÄNNÄ!

PATENTTIVIRAS- TOJEN JULK.	LUOKKA	TYYPPI **)	HUOM!
10)			
11)			
12)			
13)			
14)			
15)			
16)			
17)			
18)			
19)			

MUITA JULKAISUJA / ON-LINE TUTKIMUS, JOS TEHTY (TIETOKANTA,
HAKUSANAT YM.)

HELSINKI

30.10.91

PÄIVÄYS

Esko Kinnunen

ALLEKIRJOITUS