

(19) **DANMARK**



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) **PATENTSKRIFT**

(11) **167963 B1**

(21) Patentansøgning nr.: **0915/89**

(51) Int.Cl.5

B 32 B 27/20

(22) Indleveringsdag: **27 feb 1989**

(41) Alm. tilgængelig: **30 aug 1989**

(45) Patentets meddelelse bkg. den: **10 jan 1994**

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: **29 feb 1988 JP 63/47862**

(73) Patenthaver: ***Kuraray Co. Ltd.; 1621 Sakazu; Kurashiki-City, JP**

(72) Opfinder: **Hidemasa *Oda; JP, Tohei *Moritani; JP, Satoshi *Hirofujii; JP, Kenji *Okuno; JP**

(74) Fuldmægtig: **Internationalt Patent-Bureau**

(54) **Beholder af laminatmateriale, samt harpiksblending til brug ved fremstilling af en sådan beholder**

(56) Fremdragne publikationer

EP off.g.skrift nr. 204324

GB pat. nr. 1136350

US pat. nr. 3463350, 4528235, 4536425, 4618528

(57) Sammendrag:

915-89

Beholdere af flerlaget materiale omfattende et lag af en komposition indeholdende en gasbarriereharpiks, især ethylen-vinylalkoholcopolymer, og et uorganisk pulver, såsom glimmer, og et lag af en komposition indeholdende en termoplastisk harpiks og et uorganisk pulver, såsom glimmer. Beholderne har fortrinlige gasbarriereegenskaber efter varmebehandling, udviser meget lille deformation under varmebehandling og har desuden fortrinlig mekanisk styrke.

Opfindelsen angår en beholder af laminatmateriale, samt harpiksblanding til brug ved fremstilling af en sådan beholder.

Sådanne beholdere har fortrinlige levnedsmiddelbevarende egenskaber på grund af deres gode gasbarriereegenskaber, især har de fortrinlige egenskaber til opbevaring af varmebehandlede levnedsmidler.

Ethylen-vinylalkoholcopolymerharpiks (i det følgende af og til betegnet EVOH) er en termoplastisk harpiks med gode gasbarriereegenskaber, og den anvendes til beholdere til opbevaring af mange forskellige slags levnedsmidler. Til beholdere, der udsættes for varme-sterilisation, dvs. sterilisation i varmt vand med en temperatur på mindst 100°C, især 105-135°C, under højt tryk, har det imidlertid været det problem, at gasbarriereegenskaberne forringes pga. fugt absorberet i EVOH under behandlingen. Blanding af et uorganisk pulver, såsom glimmer i en harpiks til forbedring af dens gasbarriereegenskaber har været foreslået. F.eks. beskrives i japansk patentansøgning nr. 32939/1982 at oxygenpermeabiliteten af polypropylen (i det følgende af et til forkortet PP) blandet med 30% glimmer er lavere end af PP, der ikke er blandet med glimmer. I Plastic Technology (dec. 1987, s. 77-79) beskrives, at inkorporering af glimmer i EVOH forbedrer gasbarriereegenskaberne, og i japansk patentansøgning med offentliggørelsesnummeret 148532/1987 beskrives en gasbarrierefilm omfattende en blanding af en termoplastisk harpiks, såsom EVOH, og glimmer. Desuden angives i japansk patentansøgning nr. 22327/1983 at støbte artikler med fortrinlige, mekaniske egenskaber opnås ved smeltestøbning af en blanding indeholdende EVOH og glimmer, og i de japanske patentansøgninger med offentliggørelsesnumrene 11335/1988 og 11336/1988 angives, at flerlagede strukturer kan opnås ved laminering af et lag omfattende en termoplastisk harpiks indeholdende glimmer med et lag af en anden termoplastisk harpiks.

Yderligere skrifter, der beskriver inkorporering af uorganiske pulvere, såsom glimmer, i formstoffer til forbedring af disses gasbarriereegenskaber, er EP-A-204.324, GB-patentskrift nr. 1.136.350 og US-A-5 3.463.350, 4.528.535, 4.536.425 og 4.618.528.

Således omhandler ovennævnte EP-A-204.324 harpikslaminater af et gasbarrierelag indeholdende fyldstof, eksempelvis glimmer, med et polyolefinharpikslag lamineret på begge sider, idet et sådant laminat blandt 10 andet kan benyttes til fremstilling af beholdere til fødevarer, hvor beholderne skal kunne tåle varmebehandling.

Det har nu overraskende vist sig, at man ved at inkorporere glimmer både i strukturlag og i gasbarrierelag i et laminat kan opnå en barrierevirkning mod 15 oxygen, der overstiger summen af barrierevirkningerne i lagene hver for sig.

I overensstemmelse hermed er beholderen ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at den omfatter et lag af 20 en blanding (A) omfattende mindst ét uorganisk pulver valgt blandt glimmer, sericit, talkum og glasflager i en mængde på 5-50 vægt% og en gasbarriereharpiks, og et lag af en blanding (B) omfattende mindst ét uorganisk pulver valgt blandt glimmer, sericit, talkum og glasflager i en mængde på 3-60 vægt% og en termoplastisk 25 harpiks; og harpiksblandingen ifølge opfindelsen til brug ved fremstilling af en beholder af denne art er ejendommelig ved, at den indeholder 5-50 vægt% glimmer, 3-30 vægt% af tørremiddel og mindst 40 vægt% af en gasbarriereharpiks. 30

Når en hydrofil gasbarriereharpiks, især EVOH, anvendes til et gasbarrierelag til beholdere, der skal varmebehandles, stiger oxygengastransmissionshastigheden (OTR) på grund af gasbarriereharpiksens fugtabsorption, hvorfor gasbarrierelagets tykkelse må gøres større 35 end ved materialer til beholdere, der ikke skal

varmebehandles. Dette er uhensigtsmæssigt af hensyn til omkostninger. Endvidere ønsker man stærkt en forlængelse af holdbarheden af plastcontainere til forbedring af levnedsmiddelbevarende egenskaber.

- 5 Der kan opnås særdeles gode gasbarrierebeholdere ved anbringelse af det blandede lag (B) af det uorganiske pulver og den termoplastiske harpiks på indersiden af EVOH-blandingslaget (A). Desuden har det vist sig, at beholdere med endnu bedre gasbarriereegenskaber kan
10 opnås ved inkorporering af fine partikler af et tørremiddel, i et vilkårligt af lagene, fortrinsvis i lag (A).

Det uorganiske pulver, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse vælges blandt glimmer, sericit,
15 talkum og glasflager. Sådanne uorganiske pulvere kan anvendes enkeltvis eller som en blanding af to eller flere af disse pulvere. Desuden kan de uorganiske pulvere anvendt i lagene (A) og (B) være ens eller forskellige. Glimmer er særligt foretrukket blandt de
20 ovennævnte uorganiske pulvere.

Glimmer vælges hensigtsmæssigt blandt muscovit, phlogopit, biolit, sodaglimmer, syntetiske glimmerarter og lignende.

Der er ingen særlige begrænsninger med hensyn
25 til formen af de uorganiske pulvere, der anvendes ifølge opfindelsen, men de har fortrinsvis et vægt-middelsideforhold på mindst 10 og en vægt-middel-flagediameter på højt 50 μ .

Vægtmiddel-flagediameteren af et uorganisk pulver
30 ver (især glimmerpulver) som anvendt i forbindelse med den foreliggende opfindelse bestemmes ved den følgende fremgangsmåde:

Pulveret klassificeres med mikrosigter og sigter med forskellige åbninger, og resultatet afbildes på et
35 Rosin-Rammlar-kort. Åbningen, l_{50} , af mikrosigten eller sigten, der lader 50% af den samlede masse af pulveret

passere, aflæses af kortet. Derefter er vægtmiddel-flagediameteren, l , defineret ved formlen (1) eller (2):

$$\begin{aligned} 5 \quad l &= l_{50} \text{ (når der anvendes en mikrosigte)} & (1) \\ l &= \sqrt{2} \times l_{50} \text{ (når der anvendes en sigte)} & (2) \end{aligned}$$

hvor store partikler i pulveret klassificeres ved hjælp af sigte, mens små partikler klassificeres gennem mi-
10 krosigte.

Vægt-middel-sideforholdet, α , af et uorganisk pulver anvendt i forbindelse med den foreliggende opfindelse betyder en værdi beregnet ud fra vægt-middel-flagediameteren l , og vægt-middel-flagetyk-
15 kelsen, d , af det uorganiske pulver og bestemt ved fremgangsmåden givet nedenfor ud fra formlen (3):

$$\alpha = l/d \quad (f)$$

20 Vægt-middel-flagetykkelsen, d , er en værdi, der beregnes under anvendelse af formlen (4) ud fra vandoverfladearealet, S , der optages af flagen, og bestemmes ved fremgangsmåden foreslået i en publika-
tion, "Particle Size Measurement by a Powder Film
25 Method" af C. E. Capes og R. C. Coleman, (Ind. Eng. Chem. Fundam., vol 12, nr. 1, s. 124-126 (1973)), ved hvilken middelpartikelstørrelsen bestemmes ved måling af det sammenpressede areal af en monopartikel-
film af pulveret spredt ud på en væskeoverflade:

30

$$d = \frac{W}{\rho (1 - \varepsilon) \cdot S} \quad (4)$$

35 hvor W er den målte vægt af pulveret, ρ er pulverets specifikke massefylde, og $(1-\varepsilon)$ er forholdet mellem

arealet optaget af pulveret og det samlede overfladeareal af vandet, når pulveret er i dets tættest pakkede tilstand på vandoverfladen, hvilken værdi i almindelighed er 0,9 for glimmerpulver.

- 5 Gasbarriereharpikserne anvendt ifølge opfindelsen til fremstilling af laget af blandingen (A) er fortrinsvis de harpikser, der har en oxygentransmissionshastighed målt ved 20°C, 65% RH (relativ fugtighed) på højst $300 \text{ cm}^3 \times 20 \text{ } \mu\text{m}^2 \times \text{dag} \times \text{atm}$. Hydrofile gasbar-
- 10 riereharpikser, især EVOH, er de mest foretrukne. Ethylen-vinylalkoholcopolymeren (EVOH) kan være en vilkårlig polymer, så længe den opnås ved hydrolyse af vinylacetatkomponenten af en copolymer af ethylen og vinylacetat. Som EVOH'er, der er særligt egnede i
- 15 forbindelse med den foreliggende opfindelse, kan nævnes dem, der har et ethylenindhold på 20-50 mol%, især 27-40 mol%, en forsæbningsgrad af vinylacetatkomponenten på mindst 96%, fortrinsvis mindst 99%, og et smelteindeks (190°C, 2160 g) på 0,2-60 g/10 min. Den EVOH,
- 20 der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, kan være en, der er modificeret med højst 5 mol% af en copolymeriserbar monomer. Eksempler på sådanne modificerende monomere omfatter blandt andre propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, acrylsyreestere,
- 25 methacrylsyreestere, maleinsyre, fumarsyre, itaconsyre, højere fedtsyre-vinylestere, alkylvinylethere, N-(2-dimethylaminoethyl)-methacrylamider eller kvaternære forbindelser deraf, N-vinylimidazol eller kvaternære forbindelser deraf, N-vinylpyrrolidon, N,N-butoxy-
- 30 methylacrylamid, vinyltrimethoxysilan, vinylmethyldimethoxysilan og vinyltrimethoxysilan.

De hydrofile gasbarriereharpikser kan også være polyvinylalkoholer, andre vinylalkoholcopolymerer end EVOH, polyamider og lignende harpikser.

- 35 Eksempler på polyamidharpikser (i det følgende af og til betegnet PA) omfatter blandt andre

polycaprolactam (nylon-6), poly- ω -aminoheptansyre
 (nylon-7), poly- ω -aminononansyre (nylon-9), polyundeca-
 amid (nylon-11), polylauryllactam (nylon-12), poly-
 ethylendiaminadipamid (nylon-2, 6), polytetramethylena-
 5 dipamid (nylon-4, 6), polyhexamethylenadipamid
 (nylon-6, 6), polyhexamethylensebacamid (nylon-6,10),
 polyhexamethylendodecamid (nylon-6, 12), polyoctamethy-
 lenadipamid (nylon-8, 6), polydecamethylenadipamid
 (nylon-10, 6) og polydodecamethylensebacamid (nylon-10,
 10 8); copolymere, såsom caprolactam/lauryllactamco-
 polymere (nylon-6/12), caprolactam/ ω -aminononansyreco-
 polymere, (nylon-6/9), caprolactam/hexamethylendi-
 ammoniumadipatcopolymere (nylon-6/6, 6), lauryl-
 lactam/hexamethylendiammoniumadipatcopolymere (nylon-
 15 12/6, 6), hexamethylendiammoniumadipat/hexamethylen-
 diammoniumsebacatcopolymere (nylon-6, 6/6, 10),
 ethylendiammoniumadipat/hexamethylendiammoniumadi-
 patcopolymere (nylon-2, 6/6, 6), caprolactam/hexa-
 methylendiammoniumadipat/hexamethylendiammonium-
 20 sebacatcopolymere (nylon-6/6, 6/6, 10), poly-
 hexamethylenisophthalamid, polyhexamethylenterephthala-
 mid og hexamethylenisophthalamid/terephthalamidcopo-
 lymerer; og metaxylylenholdige polyamider, såsom poly-
 metaxylylen-adipinsyreamid, polymetazylylen-sebacin-
 25 syreamid, polymetaxylylen-korksyreamid, metaxylylen/-
 paraxylylen-adipinsyreamidcopolymere, metaxylylen/-
 paraxylylen-piperinsyreamid og methaxylylen/para-
 xylylen-azelainsyreamid.

Andre anvendelige gasbarriereharpikser i forbin-
 30 delse med opfindelsen kan endvidere være polyvinyli-
 denchlorid (f.eks. vinyliden chlorid-vinylchlorid-copo-
 lymerer), polyacrylonitril, mættede polyestere (f.eks.
 polyethylenterephthalat), polyesteramider og lignende.
 Gasbarriereharpikserne kan anvendes enkeltvis eller i
 35 en blanding af to eller flere.

Især foretrækkes det, at anvende en blanding af
 EVOH og en polyamidharpiks på grund af dens fortrinli-
 ge termoformningsevne.

Som repræsentative, termoplastiske harpikser, der udgør blanding (B) i beholderen ifølge opfindelsen, kan nævnes hydrofobe, termoplastiske harpikser, især polyolefiner.

5 Eksempler på polyolefinharpikser anvendt ved opfindelsen omfatter bl.a. polyethylen med høj, middel-høj eller lav massefylde, copolymere af polyethylen med vinylacetat, acrylsyreestere eller α -olefiner, såsom buten, hexen, 4-methyl-1-penten, ionomere, poly-
10 propylenhomopolymer; polypropylen podet med ethylen, copolymere af propylen med α -olefiner, såsom ethylen, hexen, 4-methyl-1-penten og lignende, poly-1-buten, poly-4-methyl-1-penten og modificerede polyolefiner, herunder de ovennævnte polyolefiner modificeret med
15 maleinsyreanhydrid, eller lignende. Blandt de ovennævnte er polypropylen (PP) den mest egnede i forbindelse med den foreliggende opfindelse.

De termoplastiske harpikser, der udgør en bestanddel af blanding (B) i forbindelse med opfindelsen
20 kan desuden være polyamider, polyesteramider, mættede polyestere, polystyren, polyvinylchlorid, polyacrylonitril, polyvinylidenchlorid, polyurethaner, polyvinylacetat, polyacetal, polycarbonater og lignende.

Det skal bemærkes, at en og samme harpiks ikke
25 må anvendes til lag (A) og lag (B) samtidig.

Mængden af det uorganiske pulver inkorporeret i laget af blanding (A) vælges i området fra 5-50 vægt%, fortrinsvis i området fra 20-40 vægt% på basis af vægten af blanding (A). Hvis den inkorporerede mængde er
30 mindre end 5% vil den forbedrende virkning af pulveret på gasbarriereegenskaberne hurtigt aftage, mens den forbedrende virkning og flydeevnen ved smeltning af blandingen også aftager, når mængden overskrider 50%.

Mængden af det uorganiske pulver, der inkorpore-
35 res i laget af blanding (B) vælges i området fra 3-60 vægt%, fortrinsvis i området fra 5-40 vægt% på basis af

blanding (B)'s vægt. Laminering af laget af blanding (B) indeholdende et uorganisk pulver på laget af blanding (A) indeholdende et uorganisk pulver forbedrer gasbarriereegenskaberne drastisk og forbedrer den mekaniske styrke af beholdere til hvilke laminatet er anvendt, hvorved beholderens resistens mod deformation under varmesterilisation forbedres.

De tørremidler, der fortrinsvis anvendes i forbindelse med opfindelsen, er salte, der kan danne et hydrat, dvs. salte, der absorberer vand som krystalvand. Særligt foretrukken blandt sådanne salte er phosphater såsom natriumdihydrogenphosphat, dinatriumhydrogenphosphat, trinatriumphosphat og natriumpyrophosphat, og anhydrider deraf. Også andre hydratdannende salte, f.eks. natriumborat, natriumsulfat og især anhydrider deraf og andre hygroskopiske forbindelser, f.eks. natriumchlorid, natriumnitrat, sukker, silicagel, bentonit, molekylsigte, superabsorberende polymere og lignende kan hensigtsmæssigt anvendes. Disse forbindelser kan anvendes enkeltvis eller som en blanding af to eller flere.

Der er ingen bestemte begrænsninger med hensyn til formen af det pulverformige tørremiddel anvendt ved opfindelsen, men det foretrækkes, at tørremiddelkornene omfatter partikler med en maksimal længde på mindst 10 μ og en volumen-areal-middeldiameter på højst 30 μ , især højst 25 μ , helst højst 20 μ .

Sådanne findelte partikler opnås f.eks. ved den følgende fremgangsmåde.

30 Først og fremmest ønskes det, når man udskiller et salt fra en vandig opløsning deraf ved sprøjtning og tørring, at rette en speciel opmærksomhed mod opnåelse af partikler med en så lille diameter som mulig. Det således opnåede salt kan anvendes efter klassifikation i partikler med en diameter på højst 30 μ , fortrinsvis højst 10 μ , men i almindelighed underkastes

de tørrede salte for en ultrafin pulverisering under anvendelse af en strålemølle, en slagmølle, en kuglemølle, en vibrationsmølle eller lignende. Det således pulveriserede materiale klassificeres gennem en klassificeringsanordning, såsom en pneumatisk klassificeringsanordning, til partikler med en ultrafin kvalitet og en diameter på højst 30 μ , fortrinsvis højst 10 μ .

Udtrykket "højst 30 μ " betyder, som det anvendes heri, at partikler med en diameter på mere end 30 μ er tilstede i en mængde på mindre end 0,01% på basis af volumen, dvs. partikler med en diameter på højst 30 μ m udgør mindst 99,9% af det samlede volumen. Partikelstørrelsen af de således opnåede, ultrafine partikler måles med en Coulter counter. Med henblik på at opnå partikelstørrelsen mere nøjagtigt sigtes partiklerne om nødvendigt indledningsvist under partikelstørrelsesmålingen gennem en grov sigte med en maskevidde på 10-75 μ til opsamling af en lille mængde af grove partikler, og de grove partikler på sigten analyseres dernæst ved hjælp af Coulter counteren.

Mængden af tørremiddelpartikler inkorporeret i blanding (A) eller blanding (B) er mindst 3 vægt% fortrinsvis fra 5-30 vægt% på basis af blandingen, til opnåelse af en beholder med særligt gode gasbarriereegenskaber.

Indholdet af gasbarriereharpiks, såsom EVOH, i blanding (A) er fortrinsvis mindst 40 vægt%, helst mindst 50 vægt% på basis af vægten af blandingen (A).

Til blanding (A) kan man også hensigtsmæssigt anvende en blanding af EVOH og et polyamid, idet den har en fortrinlig termoformningsevne. I dette tilfælde er det foretrukne indhold af EVOH og polyamidet henholdsvis mindst 30 vægt% og 5-40 vægt% på basis af blandingen (A).

I det følgende beskrives fremgangsmåder til fremstillingen af blandingen anvendt til laget af blanding (A).

Til blanding af EVOH med et uorganisk pulver og eventuelt desuden med et tørremiddel anvendes en fremgangsmåde, der omfatter blanding af EVOH-pulver eller EVOH-pellets med det uorganiske pulver ved hjælp af en sædvanlig blander, f.eks. en Henshel-blander, en superblander eller en tromleblander, eller en fremgangsmåde, der omfatter at man først fremstiller en masterbatch ved blanding af en EVOH-smelte med det uorganiske pulver og derefter blander den med EVOH-pulveret, -partiklerne, -pelleterne eller -smelten. Den således opnåede blanding æltes dernæst ved temperaturer, der er højere end EVOH's smeltepunkt, til opnåelse af den ønskede blanding. Desuden kan EVOH og et uorganisk pulver tilføres direkte uden den forudgående blanding beskrevet ovenfor til en æltemaskine, hvor de æltes sammen. De mest egnede æltemaskiner til opnåelse af en blanding med en meget ensartet dispersion er kontinuerlige æltemaksiner, såsom en kontinuerlig, intensiv-blander, en dobbelt-snekke-extruder af æltetypen (ensrettede eller forskelligt rettede snekker). Æltemaskiner af batchtypen, såsom en Banbury-blander, en intentiv-blander og en kompressionsæltemaksine, kan også anvendes. Andre kontinuerlige blandeapparater, der kan anvendes, er roterende skiver med en rivende virkning, såsom en stenmølle, f.eks. KCK-kneaderextruderen fremstillet af KCK Co. Enkeltsnekke-extrudere udstyret med en æltesektion (Dulmage, CTM, osv.) eller handy-type æltere, såsom en Brabender-blander, kan også anvendes.

Af disse æltemaskiner er den mest foretrukne æltemaskine i forbindelse med den foreliggende opfindelse en kontinuerlig intensiv-blander. Kommercielt tilgængelige modeller er FCM, der fremstilles af Farrel Co., CIM, der fremstilles af The Japan Steel Works, KCM, NCM, LCM og ACM, der fremstilles af Kobe Steel Works, og lignende.

Ud fra et praktisk synspunkt foretrækkes det, at et apparat udstyret med en æltemaskine med en enkelt-snekke ekstruder monteret under æltemaskinen tilpasses til udførelse af æltning og ekstrusionspelletering
5 samtidig.

Æltningen af det uorganiske pulver og om nødvendigt de fine partikler af tørremidlet, såsom natrium-dihydrogenphosphat, med en termoplastisk harpiks, som anvendes i laget af blanding (B), kan udføres på samme
10 måde som beskrevet ovenfor.

Den flerlagede struktur ifølge den foreliggende opfindelse kan fremstilles ved forskellige laminerings-metoder, som f.eks. coekstrusion, tørlaminering, sandwich-laminering, ekstrusionslaminering og coekstrusion-
15 slaminering, blandt hvilke coekstrusion giver det bedste resultat. Ved coekstrusionsmetoden kan der som et af udgangsmaterialerne inkorporeres rester, der fås under fremstillingen af beholderene af flerlaget materiale ifølge opfindelsen, i laget af blanding (B). I den
20 forbindelse indeholder laget af blanding (B) foruden en termoplastisk harpiks (f.eks. en polyolefin), uorganisk pulver og tørremiddel også EVOH og en adhæsivharpiks, hvilket ikke har en uheldig virkning på fordelene opnået ved den foreliggende opfindelse. Ved genanvendelse
25 af rester, kan en blanding omfattende det uorganiske pulver og en termoplastisk harpiks, især en polyolefin, tilsættes som en master batch, hvis indholdet af uorganisk pulver bliver for lille. Desuden kan restmaterialer anvendes til fremstilling af et lag, der er uafhæn-
30 gigt af lagene (A) og (B).

Laget af blanding (B) udviser dets virkning enten når det anbringes på begge sider eller på en side af laget af blanding (A). Det har imidlertid vist sig, at en særlig god forbedring af gasbarriereegenskaberne
35 opnås, når blanding (B) kun anbringes på indersiden af laget af blanding (A). I dette tilfælde kan ydersiden

af laget af blanding (A) forsynes med et eller flere lag af en termoplastisk harpiks, fortrinsvis af en polyolefin, især af PP.

Når beholderen af flerlaget materiale ifølge opfindelsen fremstilles ved coekstrusion, kan der anvendes en kendt metode til laminering af hovedlagene (A) og (B) ved hjælp af en adhæsivharpiks, der anbringes mellem dem. Som adhæsivharpiks, til anvendelse her- til, kan nævnes modificerede harpikser omfattende po- lyolefiner, såsom polypropylen, polyethylen, copolymere af ethylen og en monomer, der er copolymeriserbar der- med (f.eks. phenylacetat, acrylsyreester eller lignende), modificeret ved tilsætning af maleinsyre- anhydrid eller lignende. Adhæsivharpikslaget kan også indeholde ovennævnte, uorganiske pulver og/eller fine partikler, såsom natriumdihydrogenphosphat.

En eller flere af lagene af beholderen af fler- laget materiale ifølge opfindelsen kan i mængder, der ligger indenfor grænser ved hvilke de tilsigtede for- dele ifølge opfindelsen ikke forringes, indeholde andre polymere eller additiver, såsom antioxidant, ultra- violette absorbere, blødgøringsmidler, antistatiske midler, smøremidler, farvestoffer og fyldstoffer. Eksempler på andre additiver end polymerene er følgen- de:

Stabilisatorer: calciumacetat, calciumstearat, hydrotalicer, metalsalte af ethylendiamintetraeddike- syre, og lignende.

Antioxidanter: 2,5-di-t-butylhydroquinon, 2,6- di-t-butyl-p-cresol, 4,4'-thiobis-(6-t-butylphenol), 2,2'-methylen-bis(4-methyl-6-t-butylphenol), octadecyl- 3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat, 4,4'- thiobis-(6-t-butylphenol) og lignende.

Ultraviolette absorbere: ethyl-2-cyano-3,3-di- phenylacrylat, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotria- zol, 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlor-

benzotriazol, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2,2'-di-hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenon og lignende.

Blødgøringsmidler: dimethylphthalat, diethyl-
5 phthalat, dioctylphthalat, voks, paraffinolie, phosphorsyreestere og lignende.

Antistatiske midler: pentaerythritmonostearat, sorbitanmonopalmitat, oleinsyresulphat, polyethylen-oxid, smøremidler og lignende.

10 Smøremidler: ethylenbissstearoamid, butylstearat og lignende.

Farvestoffer: carbon black, phthalocyanin, quinacridon, indolin, azo-farvestoffer, titanoxid, Indian red og lignende.

15 Fyldstoffer: glasfibre, asbest, mica, ballastonit, sericit, talkum, glasflager, calciumsilicat, aluminiumsilicat, calciumcarbonat og lignende.

De ovenfor beskrevne flerlagede beholdere af materialer ifølge opfindelsen anvendes til fødevare-
20 emballage som følger: De fyldes med en fødevare, og luften i beholderen fjernes eller erstattes med en indifferent gas, såsom nitrogen eller carbondioxid ved en kendt fremgangsmåde. Dernæst forsegles emballagen tæt ved varmeforsegling eller lignende, hvorefter den
25 udsættes for sterilisation ved kogning eller autoklavering.

Fødevarer, der kan emballeres i de flerlagede emballagematerialer ifølge opfindelsen er fødevarer, der i forvejen er tilberedte, hvilke indtages som de
30 er, eller delvist tilberedte fødevarer, der opvarmes inden indtagelse. Eksempler på sådanne fødevarer er som følger: færdige karryretter, færdig hachis, bankekød, borsch, kødsovs, braiseret svinekød med sød-sur sovs, sukiyaki, sauté og chop-suey, kogt kød og kartofler,
35 bixsemad ("hotchpotch"), kogt asparges, sød majs, svampe, flødekogt tun, supper, såsom consommé, potage,

miso-suppe, suppe af svinekød og grøntsager og "Kenchin"-suppe, kogt ris, kogt ris og røde bønner, grydekogt ris med hjælpeingredienser, ("Kamameshi"), stegte ris, pilaf, risvælling, spaghetti, tilberedte
 5 boghvede-vermicelli, japanske nudler, kinesiske nudler, nudler, krydderier, såsom krydderier til Kamameshi og til kinesiske nudler, kogte røde bønner, tyk bønnemels-
 suppe med sukker og riskage ("Zenzai"), kogte ærter med honning og bønnemos ("Anmitsu"), queneller, hamburgers,
 10 oksebøffer, stegt svinekød, svinekødssauté, sprængt oksekød, skinke, pølse, grillede fisk, stegt kød, stegte fugle, stegt kylling, røget fisk, bacon, kogt fiskepasta, budding, gele, sød bønnegele ("Yokan") og forskellige slags kæledyrsfoder.

15 De flerlagede beholdere ifølge den foreliggende opfindelse er også fortrinlige som beholdere for frugt, såsom appelsiner, ferskner, annanas, kirsebær og oliven, krydderier, såsom soyasovs, sovs, vineddike, sød sake, dressing, mayonaise, ketchup, spiseolier, miso
 20 og fedt, hytteost af soyabønnemælk, marmelade, smør, margarine, frugtjuice, grøntsagsjuice, øl, cola, limonade, sake, destilleret spiritus, frugtvine, vine, whisky og brandy. Desuden kan beholderne ifølge opfindelsen anvendes til at indeholde medikamenter, såsom af
 25 Ringer's opløsning, landbrugskemikalier, kosmetika, vaskemidler eller flydende, organiske kemikalier, f.eks. benzen, xylen, acetone, methylethylketon, normal hexan, petroleum, benzin, fortynder, fedt, osv.

Ifølge den foreliggende opfindelse kan der op-
 30 nås beholdere af flerlagede materialer, som har fortrinlige gasbarriereegenskaber, især efter varmesterilisation, med en meget lille deformation under varmebehandling og med fortrinlige mekaniske egenskaber.

Andre træk ved opfindelsen vil fremgå af den
 35 følgende beskrivelse af eksempler på udførelsesformer, hvilke eksempler kun gives til nærmere belysning af op-

findelsen. I eksemplerne betyder "dele" vægtdele".

Eksempel 1

70 dele af et pulver af en harpiks med et ethy-
5 lenindhold på 30 mol% og et smelteindeks (190°C , 2160
g) på 1 g/10 min som EVOH og 30 dele muscovitpulver med
en vægt-middel-flagediameter på 20 μ , et vægt-middel-
sideforhold på 35 og en Hunter-klarhed på 50 blandedes
godt, og blandingen smelteextruderedes dernæst gennem
10 en ensrettet dobbeltsnekkeextruder med en diameter på
30 mm (mundstykketemperatur: 230°C) til opnåelse af
pellets af blandingen (blanding-A1). Separat ledtes
30 dele af det ovennævnte muscovit og 70 dele PP-pel-
lets (Mitsubishi Noble X-1B, fremstillet af Mitsubishi
15 Petrochemical Co.) begge gennem en anden fødeanordning
til den ovennævnte ekstruder (mundstykketemperatur:
 240°C) til opnåelse af pellets af blandingen (blan-
ding-B1). Dernæst opnåedes en flerlaget folie konstrue-
ret fra ydersiden af PP/ad/blanding-A1/ad/blanding-
20 B1/PP (tykkelse: 550/50/120/50/400/150 μ) ved hjælp af
en coekstrusionsfoliefremstillingsenhed af fordeler-
bloktypen udstyret med 4 ekstrudere og et T-mundstykke.
Som adhæsivharpiksen (ad) anvendtes Modic P-300F (en
ethylenvinylacetatcopolymer podet med maleinsyreanhy-
25 drid) fremstillet af Mitsubishi Petrochemical Co. Den
således opnåede, flerlagede folie termoformedes til en
kopformet beholder med en rund bund med en radius på 33
mm, en cirkulær åbning i toppen med en radius på 37 mm
og en højde på 37 mm under anvendelse af en vakuum-
30 lufttryk-termoformningsmaskine (fremstillet af Asano
Laboratories). Koppens konstruktionstykkelser var fra
ydtersiden 204/19/44/19/148/56 μ (harmoniske middel-
tykkelser). Efter udskiftning af den indvendige luft
med nitrogengas fyldtes koppen med 5 ml afluftet vand,
35 og den varmforsgledes med et låg fremstillet af en
laminatfilm af aluminiumfolie/polypropylen. Dernæst

varmebehandlede koppen ved 120°C i 30 min. Efter udtagelse fra autoklaven opbevarede koppen i 6 mdr. ved 20°C, 65% RH. Oxygengaskoncentrationen i koppen efter opbevaringen målt ved gaschromatografi til at være
5 0,32%, hvilket ville svare til en oxygengasabsorption på 4 ppm, når et vandigt levnedsmiddel pakkes i beholderen. Denne koncentration er tilstrækkelig lav til beskyttelse af forskellige levnedsmidler mod nedbrydning på grund af oxygen. Beholderen undergik næsten
10 ingen deformation ved varmebehandling og havde fortrinlig mekanisk styrke.

Sammenligningseksempel 1 og 2.

Eksempel 1 gentoges, med den forskel, at kom-
15 blanding-A1 og blanding B-1 ikke anvendtes ved coekstrusionen af en flerlaget folie, idet EVOH (som den der anvendtes som udgangsmateriale til blanding-A1) anvendtes i stedet for den førstnævnte og PP i stedet for den sidstnævnte. De således opnåede beholdere be-
20 dømtes for opbevaringsegenskaber (sammenligningseksempel 1). Eksempel 1 gentoges desuden med den forskel, at der anvendtes EVOH i stedet for blanding-A1 til opnåelse af en beholder, som dernæst også bedømtes (sammenligningseksempel 2). Oxygenkoncentrationerne i
25 beholderne (svarende til oxygenabsorption, når vandige levnedsmidler pakkedes i beholderne) var henholdsvis 1,17% (15 ppm) og 0,93% (12 ppm).

Sammenligningseksempel 3

30 Eksempel 1 gentoges, med den forskel, at man anvendte PP i stedet for blanding-B1 til opnåelse af en beholder. Den opnåede beholder bedømtes med hensyn til opbevaringsegenskaber til opnåelse af en oxygenkoncentration i beholderen opbevaret i 6 mdr.
35 (svarende til oxygenabsorption, når en vandig levnedsmiddel var pakket i beholderen) på 0,78% (10 ppm).

Af sammenligningseksempler 1-3 ses, at indførelse af glimmer i strukturlag alene vil reducere O_2 -adsorptionen fra 15 til 12 ppm og i barrierelag alene fra 15 til 10 ppm. I en beholder ifølge opfindelsen (glimmer i begge lag, Eks. 1) opnås derimod en reduktion helt ned til 4 ppm.

Eksempel 3-11

Eksempel 1 gentoges adskillige gange med ændring af arterne og mængderne af de iblandede uorganiske pulvere anvendt til blanding-A1 og blanding-B1 som vist i tabel 1 til opnåelse af forskellige beholdere. De bedømtes med hensyn til opbevaringsegenskaber, og resultaterne er vist i tabel 1. I tabellen betyder "lag A" eller "lag B" lagene af blanding-A1 eller -B1 i eksempel 1. Disse beholdere deformeredes meget let under varmebehandling og havde fortrinlig mekanisk styrke.

Tabel I

Eksempel	Uorganisk pulver	Form af uorganisk pulver		Indhold af uorganisk pulver		Oxygenabsorption efter opbevaring i 6 måneder, ppm
		flagediamter μ	sideforhold	lag (A)	lag (B)	
3	muscovit	20	35	15	55	5,1
4	muscovit	20	35	50	30	3,5
5	phlogopit	13	25	30	40	3,8
6	phlogopit	13	25	40	30	3,7
7	sericit	5	10	40	10	5,8
8	sericit	5	10	30	5	5,1
9	talkum	8	15	50	30	3,9
10	glasflager	55	20	20	20	5,2
11	glasflager	55	20	25	40	5,2

Eksempel 12

En flerlaget folie opnåedes på samme måde som i eksempel 1 med den omvendte konstruktion af konstruktionen ifølge eksempel 1, nemlig fra ydersiden PP/-komposition-B1/ad/blanding-Al/ad/PP (tykkelse: 150/400/50/120/50/550 μ). Den opnåede folie bedømtes på samme måde som i eksempel 1 til registrering af en oxygenabsorption i løbet af 6 mdr. på 5,8 ppm.

10

Eksempel 13

En flerlaget folie, der fra ydersiden har følgende konstruktion, pp/blanding-B1/ad/blanding-Al/ad/blanding-B1/PP (tykkelse 150/400/50/120/50/-400/150 μ) fremstilledes på samme måde som i eksempel 1. Efter samme fremgangsmåde som i eksempel 1 formedes folien til en beholder, i hvilken mængden af oxygen absorberet i løbet af 6 mdr. efter varmebehandling målttes til 4,9 ppm.

20

Eksempel 14

50 dele EVOH og 30 dele muscovit som anvendt i eksempel 1, og 20 dele af et vandfrit dinatriumhydrogenphosphatpulver (middelpartikeldiameter: 5,5 μ som median diameter) blandedes godt, og blandingen formedes til pellets (blanding-C1) på samme måde som i eksempel 1. Ud fra de således opnåede pellets formedes en flerlaget folie med konstruktionen PP/ad/blanding-C1/ad/PP, hvilken folie dernæst formedes til en beholder på samme måde som i eksempel 1. Beholderen varmebehandles, og oxygenabsorptionen målttes ved opbevaring i 6 mdr. efter varmebehandling til 2,9 ppm. Beholderen deformeredes meget lidt og havde fortrinlig mekanisk styrke.

35

Eksempel 15

En beholder, der fra ydersiden har følgende konstruktion PP/ad/blanding-C1/ad/blanding-B1/PP, fremstilledes under anvendelse af pellet'erne (blanding-
 5 C1) fremstillet i eksempel 14 på samme måde som i eksempel 1. Den således opnåede beholder varmebehandles og oxygenabsorptionen i løbet af 6 mdr. efter varmebehandlingen målt til 2,1 ppm.

Eksempel 16

10

Beklædningen af folierne i eksempel 1 knustes til opnåelse af granulater med en størrelse på ca. 5 mm (E1). Indholdet af glimmer i E1 var 14 vægt%. 81 dele E1 og 19 dele glimmer (muscovit) ledtes til
 15 den ensrettede dobbelt-snekke-ekstruder anvendt i eksempel 1 til opnåelse af pellets (blanding-F1). Glimmerindholdet i F1 var 30 vægt%. Pellet'erne formes til en beholder på samme måde som i eksempel 1, idet man anvendte F1 i stedet for B1. De således op-
 20 nåede beholdere bedømtes med hensyn til opbevarings-egenskaber. Oxygenabsorptionen i beholderen opbevaret i 6 mdr. var 4,1 ppm.

Eksempel 1-a

25 70 dele pellets af en EVOH med et ethylenindhold på 32 mol%, et smelteindeks (190°C , 2160 g) på 1,3 g/10 min. og et smeltepunkt på 181°C (som hovedendoterm ved DSC (scanningshastighed: 10°C)), 20 dele fint pulveriseret, vandfrit dinatriummonohydrogen-
 30 phosphat med en maksimal partikeldiameter (med Coulter counter) på 13 μ og en mediandiameter på 6,4 μ (partikler med en diameter på mindst 13 μ udgør mindre end 0,1 vol%) og 20 dele muscovitpulver med en vægt-middel-flagediameter på 20 μ , et vægt-middel-sidefor-
 35 hold på 35 og en Hunter klarhed på 50 blandedes godt. Blandingen æltes gennem en dobbelt-snekke-æltmaskine

med forskelligt rettede snekker (harpikstemperatur ved udløbet: 220°C) og smelteekstruderedes dernæst gennem en enkelt-snekke-ekstruder forbundet til den ovennævnte dobbelt-snekke-ekstruder til opnåelse af pellets
5 af blandingen.

Dernæst opnåedes en flerlaget folie, der fra ydersiden havde følgende konstruktion, polypropylen/-adhæsiv harpiks/den ovennævnte blanding/adhæsiv harpiks/polypropylen (tykkelse: $550/50/140/50/550\ \mu$) ved
10 hjælp af en coekstrusionsfoliefremstillingsenhed af fordelerbloktypen udstyret med tre ekstrudere og et T-mundstykke.

Den hertil anvendte polypropylen var Ubepolypro E-130D fremstillet af Ube Industries, Ltd. og adhæsiv-
15 harpiksen var Admer-QF-500 (en polypropylenmodificeret med maleinsyreanhydrid) fremstillet af Mitsui Petrochemical Industries Co.

Den således opnåede flerlagede folie termoformedes til en kopformet beholder med en rund bund med en
20 radius på 30 mm og en cirkulær åbning i toppen med en radius på 37 mm og en højde på 37 mm under anvendelse af et vakuum-lufttryktermoformningsapparat (fremstillet af Asano Laboratories). Konstruktionstykkelsen af koppen var fra ydersiden $204/19/52/19/204\ \mu$ (harmoniske
25 middeltykkelser). Efter udskiftning af luften i koppen med nitrogen gas fyldtes 5 ml afluftet vand i koppen som varmforsegledes med et låg fremstillet af en laminatfilm af aluminiumsfolie/polypropylen. Dernæst varmebehandlede koppen ved 120°C i 30 min. Efter udtagelse
30 fra autoklaven opbevarede koppen i 6 mdr. ved 120°C , 65% RH. Oxygengaskoncentrationen i koppen efter opbevaringen målt ved gaschromatografi til at være 0,26%, hvilket ville svare til en oxygengas's absorption på 3,3 ppm, hvis et vandigt levnedsmiddel var
35 pakket i beholderen. Denne koncentration er tilstrækkelig lav til beskyttelse af forskellige levnedsmidler

mod nedbrydning på grund af oxygen.

Sammenligningseksempel 1-a

Coekstrusion, termoformning og varmebehandling
5 udførtes på samme måde som i eksempel 1, med den for-
skel, at man anvendte EVOH (som anvendt i eksempel 1-a)
i stedet for blandingen angivet i eksempel 1-a. Den
opnåede beholder bedømtes med hensyn til opbevarings-
egenskaber. Oxygenkoncentrationen i beholderen opbeva-
10 ret i et år var 1,72%, og den tilsvarende oxygen-
absorption, når et vandigt levnedsmiddel var pakket i
beholderen var 22,1 ppm.

Eksempel 2-a til 5-a

15 Eksempel 1-a gentoges adskillige gange under an-
vendelse af de forskellige viste tørremiddelpulvere i
stedet for vandfrit dinatriumhydrogenphosphat med samme
konstruktion af EVOH, tørmiddel og glimmer til opnåelse
af forskellige beholdere. De bedømtes efter et års op-
20 bevaring. Resultaterne er vist i tabel 1-a. Alle be-
holdere havde lave oxygenkoncentrationer, hvilket viser
deres gode opbevaringsegenskaber.

23

Tabel 1-a

	Tørremiddel	Efter opbevaring i 1 år	
		Oxygenkonc. %	Oxygenab- sorption, ppm
5	Eksempel 2-a	vandfrit natrium- dihydrogenphosphat	0,27 3,5
10	3-a	vandfrit tri- natriumphosphat	0,28 3,6
	4-a	vandfrit tri- natriumphosphat	0,27 3,5
15	5-a	vandfrit natrium- pyrophosphat	0,26 3,3

Eksempel 6-a

Eksempel 1-a gentoges, med den forskel, at man
 20 anvendte phlogopit med en vægt-middel-flagediameter på
 13 μ og et vægt-middel-sideforhold på 25 til opnåelse af
 pellets af en lignende blanding. Disse pellets formedes
 til en beholder på samme måde som i eksempel 1-a, og
 den opnåede beholder bedømtes med hensyn til opbe-
 25 varingsegenskaber. Oxygenkoncentrationen i beholderen
 opbevaret i et år var 0,28%, og den tilsvarende oxygen-
 absorption, når et vandigt levnedsmiddel var pakket i
 beholderen var 3,6 ppm.

30

Eksempel 7-a

40 dele EVOH og 20 dele muscovit, begge som an-
 vendt i eksempel 1, 20 dele vandfrit dinatriumhydrogen-
 phosphat (middelpartikeldiameter: 5,5 μ) og 20 dele
 nylonharpiks blendedes godt, og blandingen formedes
 35 dernæst til pellets (blanding-D1) på samme måde som
 i eksempel 1. Den anvendte nylonharpiks var Ubenylon

7024B fremstillet af Ube Industries, Ltd. De opnåede pellets formedes til en flerlaget folie med følgende konstruktion, PP/ad/blanding-D1/ad/PP, hvilken folie dernæst termoformedes til en beholder på samme måde som
5 eksempel 1. Beholderen varmebehandlede og efter 6 mdr. målte oxygenabsorptionen til 3,2 ppm.

P A T E N T K R A V

1. Beholder af laminatmateriale, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter et lag af en blanding
5 (A) omfattende mindst ét uorganisk pulver valgt blandt glimmer, sericit, talkum og glasflager i en mængde på 5-50 vægt% og en gasbarriereharpiks, og et lag af en blanding (B) omfattende mindst ét uorganisk pulver valgt blandt glimmer, sericit, talkum og glasflager i
10 en mængde på 3-60 vægt% og en termoplastisk harpiks.
2. Beholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at gasbarriereharpiksen har en oxygentransmissionshastighed (målt ved 20°C, 65% relativ fugtighed) på højst $300 \text{ cm}^3 \times 20 \text{ } \mu\text{m}^2 \times \text{dag} \times \text{atm}$.
- 15 3. Beholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at gasbarriereharpiksen er en ethylen-vinylalkoholcopolymer med et ethylenindhold på 20-50 mol%.
4. Beholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det uorganiske pulver er glimmer.
- 20 5. Beholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at laget af blanding (B) er anbragt indenfor laget af blanding (A).
6. Beholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at et tørremiddel inkorporeres i et vilkårligt af
25 lagene i en mængde på mindst 3 vægt%.
7. Beholder ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at tørremidlet er et salt, der kan danne hydrat.
8. Beholder ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at tørremidlet er natriumdihydrogenphosphat, 30 dinatriumhydrogenphosphat, trinatriumphosphat, trili-
thiumphosphat eller natriumpyrophosphat.
9. Harpiksblending til brug ved fremstilling af en beholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder 5-50 vægt% glimmer, 3-30 vægt% af
35 tørremiddel og mindst 40 vægt% af en gasbarriereharpiks.