

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143587 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 5949/73 (51) Int.Cl.³ A 47 J 41/02
- (22) Indleveringsdag 2. nov. 1973
- (24) Løbedag 2. nov. 1973
- (41) Alm. tilgængelig 11. maj 1974
- (44) Fremlagt 14. sep. 1981
- (86) International ansøgning nr. -
- (86) International indleveringsdag -
- (85) Videreførelsesdag -
- (62) Stamansøgning nr. -
- (30) Prioritet 10. nov. 1972, 305451, US 21. maj 1973, 362561, US
20. aug. 1973, 389748, US
- (71) Ansøger THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, US.
- (72) Opfinder Wilhelm Egbert Walles, US.
- (74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.
-
- (54) Vakuumbeholder og fremgangsmåde
til fremstilling deraf.

Den foreliggende opfindelse angår en vakuumbeholder med en vægopbygning, som er særdeles uigennemtrængelig for gasser, og nærmere betegnet angår den vakuumbeholdere af plast med en dobbeltvægget konstruktion, som er i stand til at holde et vakuum i lange tidsrum. Plastbeholderen udviser betydelig modstandsevne over for brud og har fortrinlige varmeisolerende egenskaber, som varer op til 5 år eller længere. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af vakuumbeholderen.

- 10 Vakuumbeholderen omfattende en afgrænsende væg bestående af et plastmateriale, der omslutter det evakuerede rum, og et metallag på mindst én overflade af den afgrænsende væg, er ejendommelig ved, at et overtræk af gasuigennemtrængeligt plastmateriale klæber til metallaget.
- 15 Ved fremgangsmåden til fremstilling af en vakuumbeholder ifølge opfindelsen gøres en overflade af den afgrænsende væg vandbefugtelig, og et metal påføres på den vandbefugtelige overflade til dannelse af et i det væsentlige kontinuerligt lag deraf, det omsluttede rum evakueres, der sættes et gasabsorberende materiale til det omsluttede rum, og det evakuerede rum afspærres hermetisk fra atmosfæren. Fremgangsmåden er ejendommelig ved, at et gasuigennemtrængelige plastmateriale i form af en latex påføres på det resulterende metallag til dannelse af et i det væsentlige kontinuerligt lag af det gasuigennemtrængelige plastmateriale, som klæber til metallaget.
- 20
- 25

Det har overraskende vist sig, at de dobbeltvæggede plastbeholdere ifølge opfindelsen er overlegne med hensyn til at holde et vakuum i forhold til lignende beholdere, hvori den indre overflade af den afgrænsende væg er blevet metalliseret, men ikke overtrukket med gasuigennemtrængeligt plastmateriale. Endnu mere overraskende er det, at plastbeholderne ifølge opfindelsen bevarer et højere vakuum i længere tidsrum end beholdere, hvori den afgrænsende vægs overflade kun er metalliseret eller kun overtrukket med gasuigennemtrængeligt plast-

30

materiale. Det sammensatte materiales gasgennemtrængelighed er meget lavere end den beregnede gasgennemtrængelighed af de ovenpå hinanden lagte komponenter hver for sig. Ved udøvelsen af opfindelsen er det således vigtigt, at det gasuigennemtrængelige plastlag påføres på den metalliserede overflade, hvis det ønskede vakuum skal holdes.

De metalliserede og overtrukne plastdele, som kan anvendes til fremstilling af beholderne ifølge nærværende opfindelse, fremstilles ved påføring af det gasuigennemtrængelige plastmateriale på den metalliserende overflade i form af en latex. Plastdelene kan anvendes som beholdere til kød, mejeriprodukter og olieholdige næringsmidler, som emballage for andre produkter såvel som til vakuumbeholdere ifølge opfindelsen.

Plastbeholderne ifølge opfindelsen kan anvendes som beholdere til at holde gasformige, flydende eller faste materialer i varm eller kold tilstand i lange tidsrum. Plastlågene er anvendelige til lukning af varmeisolerende vakuumbeholdere fremstillet af en lang række materialer, såsom glas, stål og plast.

Opfindelsen illustreres nærmere under henvisning til tegningen, hvor

fig. 1 set fra siden viser en foretrukken plastbeholder ifølge opfindelsen, delvis i snit, og

fig. 2 set fra siden viser et tilhørende plastlag, delvis i snit.

I fig. 1 er vist en foretrukken plastbeholder 1 med en afgrænsende væg 4 af et plastmateriale, som omslutter det evakuerede rum 7. På den indvendige overflade 9 af væggen 4 er et lysreflekterende metallag 5 påført. På overfladen 13 af mtallaget 5 er et lag 6 af et gasuigennemtrængeligt plastmateriale påført. Kombinationen af væggen 4, metallaget 5

og plastmaterialelaget 6 omfatter en indre del 3 til at rumme indholdet og en ydre del 2. Den indre del 3 og den ydre del 2 er sammensvejst langs svejselinier 12. Den ydre del 2 har en åbning 11, hvorigennem bestanddele, såsom gasabsorberende fast, partikelformet materiale 8, kan indføres, og gasser, som fylder rummet 7, kan fjernes. I det mindste en del af rummet 7 optages af et gasabsorberende fast partikelformet materiale 8 til opfangning af gasser, som findes i rummet 7 som resultat af ufuldstændig evakuering af rummet 7, gasser, som stammer fra afgangningen fra plastmaterialelaget og det gasuigennemtrængelige plastlag, og gasser, som trænger gennem kombinationen af den afgrænsende væg 4, metallaget 5 og det gasuigennemtrængelige plastlag 6. En prop lukker det afspærrede rum 7 efter evakuering. Proppen kan bestå af et vilkårligt materiale, som er egnet til lukning af huller i plaster, således at der opretholdes et vakuum på mindst 10^{-1} mm Hg.

I fig. 2 er vist et foretrukket plastlåg 20 med en afgrænsende væg 4 omfattende to sektioner: først en lukkedel 30, som skal indføres i munden af en varmeisolerende vakuumbeholder, f.eks. som vist i fig. 1, og dernæst en lågdæl 31, som er svejst eller på anden måde fastgjort til lukkedelen 30 langs svejselinien 12. Den afgrænsende væg består af et plastmateriale og omslutter et evakueret rum 7. På den indvendige overflade 9 af væggen 4 er et metallag 5 påført. På overfladen 13 af metallaget 5 er et lag 6 af et gasuigennemtrængeligt plastmateriale påført. I det mindste en del af rummet 7 optages af et gasabsorberende fast, partikelformet materiale 8 til opfangning af gasser, som findes i det evakuerede rum 7 som resultat af ufuldstændig evakuering af rummet, gasser, der stammer fra afgangning fra plastmaterialelaget og det gasuigennemtrængelige plastlag, og gasser, som trænger gennem kombinationen af den afgrænsende væg, metallaget og det gasuigennemtrængelige plastlag. Den ydre overflade 32 af den afgrænsende væg 4 har fortrinsvis skruegænger 33, som muliggør påskruining af låget på en varmeisolerende beholder. Lågdelen 31 har en åbning 11, gennem hvilken det gasabsorberende

5 faste partikelformede materiale 8 kan indføres i rummet 7, og gasser, som optager rummet 7, kan fjernes. Metallaget 5 og det gasuigennemtrængelige plastlag kan påføres også fordelagtigt gennem åbningen 11 som beskrevet i det følgende. En prop 10 lukker åbningen 11, efter at rummet 7 er evakueret, således at der opretholdes en hermetisk lukning mellem rummet 7 og atmosfæren.

10 Plastmaterialer, som er egnede til brug i den afgrænsende væg, er de normalt faste, organiske polymere, som let kan formes eller støbes eller på anden måde bearbejdes til den ønskede beholderform, og som har tilstrækkelig stivhed til at holde denne form under de betingelser, som de vil blive udsat for. Polymerene er fortrinsvis termoplastiske og er forholdsvist indifferente over for de materialer, som beholderen skal rumme. På grund af deres lave pris og overlegne strukturelle egenskaber foretrækkes i almindelighed polymere, som anvendes til konstruktive anvendelser, de såkaldte ingeniørplaster, såsom polystyren, styren/acrylonitrilcopolymerer, styren/butadiencopolymerer, styren/butadien/acrylonitril=

15 copolymerer, gummimodificerede styrenpolymerer og andre polymerer af monovinylidenaromatiske carbocycliske monomere. Andre polymerer, som hensigtsmæssigt kan anvendes, er acetalplaster, såsom polyformaldehydharpiks, polyolefiner, såsom polypropylen og polyethylen, polycarbonater, polysulfoner, polyamider,

20 såsom nylon, stift polyvinylchlorid, polyestere, såsom poly(ethylenterephthalat), acrylharpiks, såsom poly(methylmetacrylat), og de andre normalt faste polymerer, som kan formes til den ønskede facon ved hjælp af almindelige formningsmetoder, f.eks. ved blæsestøbning eller sprøjtstøbning.

25 Af særlig interesse, især til formning af den del af den afgrænsende væg, som vil komme til at indeholde varme væsker, er plaster, der er modstandsdygtige over for høj temperatur, såsom styren/maleinsyreanhydridcopolymerer indbefattende deres gummimodificerende varianter og andre sådanne polymerer

30 omfattende imid- og lavere N-alkylimidformer. Ud over de nævnte polymerer kan den afgrænsende væg endvidere indeholde et

35

eller flere additiver, såsom f.eks. fyldstoffer, stabilisatorer, overflademodificeringsmidler, gasabsorberende materialer og farvestoffer.

- Da sprøjttestøbning eller lignende metoder foretrækkes ved fremstilling af den afgrænsende væg, er plastmaterialerne fortrinsvis termoplastiske. Der kan imidlertid også anvendes termohærdende polymere. Alle syntetiske polymere, hvadenten de er termoplastiske eller termohærdende, er i almindelighed ude af stand til at holde et stort vakuum i et udstrakt tidsrum. Følgelig udviser organiske plastmaterialer, som sædvanligvis anvendes til den afgrænsende væg, en sådan permeabilitetsgrad for atmosfærens gasser, at et vakuum på 10^{-1} mm Hg ikke kan holdes i beholdere fremstillet alene af sådanne plastmaterialer.
- Den afgrænsende væg kan have en tykkelse i området 0,025 - 7,6 mm, men har fordelagtigt en tykkelse på 0,5 - 7,6 mm og har fortrinsvis en tykkelse på 1,27 - 2,54 mm. Væggen bør i almindelighed være tykkere inden for nævnte område, når der anvendes polymere med noget lavere modstandsdygtighed ved høj temperatur. Det vil derfor forstås, at vægtykkelsen er passende, hvis den bibringer beholderen tilstrækkelig styrke til at modstå deformation under normale betingelser. Den afgrænsende væg formes til den ønskede facon ved hjælp af almindelige polymerformningsmetoder, såsom sprøjttestøbning, blæsestøbning og kombinationer deraf. Det vil forstås, at den afgrænsende væg kan formes ved støbning af væggen i to eller flere dele og derefter sammensvejsning af delene. I sådanne tilfælde kan de sammensvejste dele af væggen omfatte forskellige polymere. Den indre del af væggen som skal rumme væsken eller det faste materiale, kan f.eks. omfatte højtemperaturharpiks, såsom styren/maleinsyreanhydrid, og den ydre del af væggen kan omfatte en harpiks til generelle formål, såsom en styren/acrylonitrilcopolymer.

Metalovertrækket, som bibringer den afgrænsende væg delvis

gasuigennemtrængelighed, omfatter kobber, sølv, bly, nikkel, aluminium, kobber, guld, titan, tin, vismut, antimon, chrom, mangan, jern, kobolt, metaller af platingruppen og legeringer af to eller flere af ovennævnte metaller. Metalovertræk-
5 ket omfatter fortrinsvis sølv, nikkel eller en legering der-
af. I særligt foretrukne udførelsesformer påføres et overtræk
af tin, på den underliggende plastoverflade forud for påføring
af et eller flere af ovennævnte foretrukne metaller. Hvis der
påføres et tinovertræk, påføres dette sædvanligvis i mængder
10 i området fra ca. 0,5 til ca. 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Tinovertrækket på-
føres fortrinsvis ved at den vandbefugtelige overflade af
plastunderlaget bringes i berøring med en fortyndet vandig
opløsning af en tinforbindelse, såsom tindichlorid.

Metalliseringen udføres fortrinsvis ved først at gøre pla-
15 stens vægoverflade vandbefugtelig og derefter plettere metal
på overfladen ved hjælp af en ikke-galvanisk metode, såsom
metoderne beskrevet af F.A. Lowenheim i Metal Coating of
Plastics, Noyes Data Corporation (1970). Se endvidere Pinner,
S.H., et al, Plastics: Surface and Finish, Daniel Davey & Co.,
20 Inc. 172-186 (1971) og USA patentskrift nr. 2.464.143. Væg-
overfladen gøres fortrinsvis vandbefugtelig ved hjælp af en
gasfasesulfoneringsmetode. Det må imidlertid forstås, at andre
metoder til at gøre polymere vandbefugtelige, såsom corona-
udladning, væskefasesulfonering osv., også er egnede. Andre
25 metoder til metallisering af plastoverflader, såsom elektro-
plettering, kan hensigtsmæssigt anvendes, selvom sådanne andre
metoder ikke er så ønskelige som de ikke-galvaniske pletterings-
metoder.

Metalmængden, som påføres ved dannelsen af det ønskede metal-
30 lag, er den mængde, som danner en i det væsentlige kontinuert
hinde over den ønskede overflade af den afgrænsende, og som
derved gør væggen delvis gasuigennemtrængelig. Den påførte
metalmængde ligger fordelagtigt i området fra 2,0 til 11.000
mikrogram pr. cm^2 , fortrinsvis fra 10 til 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Til-
35 svarende tykkelser af metallaget er 0,002 til 110 mikrometer,

fortrinsvis 0,01 til 0,5 mikrometer. Metallaget bør være i det væsentlige kontinuert og tilstrækkelig udstrakt til, at det evakuerede rum i det væsentlige er omsluttet af metallaget. Metallaget påføres hensigtsmæssigt på i det mindste ca. 95% af den afgrænsende vægs totale overfladeareal nærmest det evakuerede rum (i det følgende omtalt som den indre overflade), fortrinsvis på mindst 90%. Det vil forstås, at metallaget er sammensat af metalkrystaller med nogle åbne rum derimellem. I stedet for eller yderligere kan metallaget påføres på den afgrænsende vægs ydre overflade, dvs. overfladen længst borte fra det evakuerede rum, selvom en sådan påføringsmåde er mindre foretrukket end påføring af metallaget på den afgrænsende væg indre overflade.

Et gasuigennemtrængeligt plastmateriale til brug i en vakuumbeholder ifølge opfindelsen er en normalt fast, organisk polymer, som har en gennemtrængelighed for atmosfærens gasser på mindre end $6 \text{ cm}^3/645 \text{ cm}^2/0,025 \text{ mm tykkelse/dag}$, fortrinsvis mindre end ca. $0,9 \text{ cm}^3/645 \text{ cm}^2/0,025 \text{ mm/dag}$. De egnede gasuigennemtrængelige plaster formes til i det væsentlige kontinuerte hinder, som let kan klæbes på metaloverflader. Eksempler på gasuigennemtrængelige plaster er vinylidenchlorid/vinylchloridcopolymer, vinylidenchlorid/acrylonitrilcopolymer og copolymerer af sådanne monomere som acrylonitril, methacrylonitril, methylacrylat, methylmethacrylat og acrylamid. De må endvidere forstås, at blandinger af sådanne polymerer også er egnede. De gasuigennemtrængelige plaster er fortrinsvis vinylidenchloridpolymerer.

De gasuigennemtrængelige plaster påføres fortrinsvis på metalovertrækkene i form af latexer, som danner i det væsentlige kontinuerte hinder efter tørring ved temperaturer under varmedeformationspunktet for den afgrænsende vægs plastmateriale. Varmedeformationspunktet for en polymer er den laveste temperatur, ved hvilken en genstand fremstillet af polymeren deformerer som følge af polymerens tendens til at genantage sin facon fra før bearbejdningen og/eller som følge af den

mindste ydre kraft. Det må imidlertid forstås, at andre former for gasuigennemtrængelige plaster, såsom opløsningsmiddelovertræk, ikke-vandige dispersioner og pulvere også hensigtsmæssigt kan anvendes. Overtræksmetoder som dypning, sprøjtning, pulverovertrækning, plasmastråle og glødeudladning og lignende er egnede til påføring af det gasuigennemtrængelige plastmateriale på metallet.

Mængden af gasuigennemtrængeligt plastmateriale, der påføres på metallet, ligger i området fra 5 til 24.000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, fortrinsvis fra 60 til 5.000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Tykkelserne af overtrækket af gasuigennemtrængeligt plastmateriale ligger tilsvarende i området fra 0,025 til 125 mikrometer, fortrinsvis fra 0,25 til 25 mikrometer. Overtrækket bør være tilstrækkelig udstrakt til i det væsentlige at omslutte det evakuerede rum. Overtrækket af gasuigennemtrængeligt plastmateriale påføres fordelagtigt på mindst 95% af metallets totale areal, fortrinsvis på mindst 99%.

Et gasabsorberende materiale sættes til det omsluttede rum forud for eller efter vakuumanlæggelsen i rummet, fortrinsvis efter evakuering. Det gasabsorberende materiale er sædvanligvis et findelt fast stof eller en blanding af findelte faste stoffer, såsom kønrøg og aktiveret kulpulver, diatoméjord og andre kulholdige pulvere hydrerende fra pyrolyse og/eller aktivering af organiske materialer med vanddamp, såsom kokosnødder, kornskaller, sukker; pulverformede metaller og metaloxider og hydroxider, f.eks. barium, lithium, natriumhydroxid, calciumoxid; metalsilikater, calciumsilikat, magnesiumsilikat og findelte oxider af silicium, titan (TiO_2) og aluminium (Al_2O_3) med stor overflade. Porøse pulvere af gasabsorberende faste stoffer med et gennemsnitligt overfladeareal på 100-2000 m^2 pr. gram er generelt ønskelige. Pulveret har mest fordelagtigt en gennemsnitlig partikelstørrelse i området fra ca. 10^{-2} til ca. 10 mikron. Den anvendte pulvermængde går sædvanligvis fra meget små mængder, såsom 0,3 g, op til store mængder, som i det væsentlige fylder det omsluttede

rumms rumfang. Det må forstås, at de gasabsorberende faste stoffer optager atmosfæriske gasser ved hjælp af såvel fysiske adsorptions- som kemiske absorptionsmekanismer.

5 Det af den afgrænsende væg omsluttede rum evakueres ved hjælp af en hvilken som helst konventionel vakuumpumpe, såsom af den type, der anvendes ved evakuering af konventionelle vakuumisolerede beholdere.

10 Efter tilsætningen af det gasabsorberende materiale til det omsluttede rum eller efter evakuering af det omsluttede rum, uanset hvad der foretages senest, bliver åbningen eller åbningerne, hvorigennem materialet tilsættes og vakuet anlægges, lukket, så at et vakuum opretholdes (såkaldt hermetisk lukning). Konventionel teknik til lukning af vakuumbeholdere, der er fremstillet af andre materialer, kan anvendes
15 til lukning af den afgrænsende væg. En prop af plastmateriale svarende til eller i det mindste sammensmelteligt med den afgrænsende vægs plastmateriale indføres imidlertid fortrinvis i hver åbning og drejes, indtil friktion mellem proppen og overfladerne nærmest åbningen sammensmeltes med
20 den afgrænsende væg og derved danner en hermetisk lukning. Proppen kan alternativt i åbningen bringes til at lukke denne ved hjælp af ultrasonisk svejsning eller ved anvendelse af et klæbemiddel, såsom en epoxyharpiks.

25 De følgende eksempler belyser opfindelsen yderligere. Alle dele og procenter er henholdsvis vægtdele og vægtprocenter med mindre andet er anført.

Eksempel 1

30 Styren/acrylonitrilcopolymer (75/25) formes ved ekstrusionsformning til en ydre del af den afgrænsende væg som vist i fig. 1. Den ydre dels væg har en tykkelse på 2,0 mm. Styren/maleinsyreanhydridcopolymer med en varmedeformationstemperatur på 285°C ved en belastning på 18,5 kg/cm² formes ved ekstru-

sionsformning til en indre del af den afgrænsende væg som vist i fig. 1. Den indre dels væg og den ydre dels væg har hver en tykkelse på 2,0 mm. De ydre og indre dele svejses sammen ved opvarmning med et ultrasonisk middel til dannelse af en afgrænsende væg med beholderfacon som vist i fig. 1. Den afgrænsende vægs indre overflade, dvs. den overflade, som grænser op til eller er nærmest det omsluttende rum, overfladesulfoneres i et omfang på 1 mikrogram svovltrioxid=ækvivalenter pr. cm^2 ved at lede tør luft indeholdende 2% svovltrioxidgas ind i det omsluttede rum ved 25°C i 1 min.

Et metalliseringsbad fremstilles ved blanding af 1 del af hver af følgende opløsninger:

- 0,006% $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ i vand
- 0,30% NaOH i vand
- 0,15% glucose og 0,15% fructose i vand.

Umiddelbart efter at badet er fremstillet, dyppes den afgrænsende væg i badet, og metalliseringen er afsluttet i løbet af 1 minut.

Den metalliserede afgrænsende væg overtrækkes med en gasuigennemtrængelig plast ved dypning af den i en 50% tørstof= latex af vinylchlorid/acrylonitril/sulfoethylmethacrylat (90/8/2)-terpolymer, hvilken latex har en gennemsnitlig partikelstørrelse på ca. 0,22 mikron. Den afgrænsende væg fjernes derefter fra latexen, og overskydende latex får lov til at løbe af væggen. Væggen tørres derefter ved 60°C i 15 min.

Rummet, som omsluttet af den afgrænsende væg, evakueres til et tryk på 10^{-2} mm Hg, og 80 g aktiveret trækul med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 0,2 mikron sættes til det omsluttede rum under vakuum. Før tilsætningen til det omsluttede rum anbringes trækullene i et vakuum i 48 timer ved 10^{-7} mm Hg. Det omsluttede rum lukkes hermetisk ved indsætning

af en prop af styren/acrylonitril-(75/25)-copolymer i åbningen, der fører ind i det sluttede rum, samtidig med at vakuet opretholdes, og proppen rotationsvejsses til den afgrænsende væg til dannelse af den ønskede plastbeholder, hvis dobbelte vægge opretholder vakuet. Fortrinsvis bliver en del af propoverfladen metalliseret og/eller overtrukket med gasuigennemtrængeligt plastmateriale med henblik på at give den afgrænsende væg et kontinuerligt gasuigennemtrængeligt overtrækslag. Vakuumbeholderen afprøves og viser sig at have varmeisolerende egenskaber, som kan sidestilles med de varmeisolerende egenskaber af i handelen gående glas- og stålvakuumbeholdere.

Eksempel 2

Som vidnesbyrd om det tidsrum, hvori vakuumbeholderne ifølge opfindelsen kan holde et vakuum, fremstilles en vakuumflaske i overensstemmelse med eksempel 1 og afprøves for luftpermeabilitet. Flasken, som rummer 0,95 liter, har en overflade mod det evakuerede omsluttede rum på 1500 cm^2 , et evakueret rumfang på 500 cm^3 og en tykkelse af den afgrænsende væg (eksklusive tykkelsen af metal og gasuigennemtrængeligt plastmateriale) på 2,0 mm. Resultaterne er anført i tabel I, og den projekterede levetid for vakuumbeholderen er beregnet og er også angivet i tabel I.

Med henblik på sammenligning fremstilles forskellige beholdere på en måde svarende til den i eksempel 1 beskrevne med den undtagelse, at enten metalliseringen eller overtrukningen med gasuigennemtrængeligt plastmateriale udelades. De resulterende beholdere og en kontrolbeholder, som ikke er blevet behandlet eller overtrukket med noget materiale, afprøves for luftpermeabilitet, og resultaterne er angivet i tabel I. Endvidere er den projekterede levetid for hver af beholderne beregnet, og resultaterne af disse beregninger er vist i tabel I.

Tabel I

Prøve nr.	Overtræk	Luftpermeabilitet (1) cm ³ luft/dag	Projekteret beholderlevetid (2)
5	1	0,01	6-20 år
			Metal og gasuigennemtrængeligt plastmateriale
	2*	3,2	7,5-25 dage
10	3*	1,1	22,5-75 dage
			Gasuigennemtrængeligt plastmateriale
	C*	9	3-9 dage
			Intet

* Ikke et eksempel ifølge opfindelsen.

15 (1) Bestemt under anvendelse af et massespektrometer til måling af atmosfæriske gasser, som er trængt igennem

20 (2) Under antagelse af, at det gasabsorberende faste stof, som fylder det evakuerede rum, kan absorbere i alt ca. 24-80 cm³ luft (aktiveret trækul, som anvendtes i eksempel 1, har en sådan kapacitet), beregnes den projekterede levetid for vakuumbeholderen ud fra følgende ligning:

$$\text{Projekteret levetid} = \frac{\text{fast stofs gasabsorberingskapacitet}}{\text{luftpermeabilitet}}$$

Eksempel 3

25 Som vidnesbyrd om den synergistiske virkning af at overtrække metallaget med det gasuigennemtrængelige plastmateriale blev flere strimler polystyrenfilm (tykkelse = 0,13 mm) under anvendelse af de i eksempel 1 beskrevne betingelser overfladesulfoneret til opnåelse af en sulfoneringsgrad på 1,5 mikrogram svovltrioxidækvivalenter pr. cm² film. Tre strimler af 30 den overfladesulfonerede film overtrækkes med varierende tykkelser af det gasuigennemtrængelige plastmateriale ved på-

føring af en 50% tørstoflatex af vinylidenchlorid/acrylonitril/sulfoethylmethacrylat-(90/8/2)-terpolymer. Polystyrenstrimlerne, der var overtrukket med de forskellige tykkelser af det gasuigennemtrængelige plastmateriale, en strimmel ubehandlet polystyrenfilm og en strimmel af overfladesulfoneret polystyrenfilm afprøves for oxygengennemtrængelighed, og resultaterne udtrykt som oxygentransmissionsgrad er anført i tabel II.

To sulfonerede strimler polystyrenfilm metalliseres i overensstemmelse med metalliseringsmetoden ifølge eksempel 1. En metalliseret strimmel overtrækkes med gasuigennemtrængeligt plastmateriale ved hjælp af proceduren anført i det foregående afsnit. Den resulterende overtrukne metalliserede strimmel og den ikke overtrukne metalliserede strimmel afprøves for oxygenpermeabilitet, og resultaterne udtrykt som oxygentransmissionsgrad er anført i tabel II.

TABEL II

Prøve nr.	Type	Overtrækstykkelse µg/cm	Målt oxygentransmission cm ³ /cm ² /mm/dag/atm.
1	Sølv Gasuigennemtrængeligt plastmateriale	220 2200	0,21
2*	Sølv	220	101,62
3*	Gasuigennemtrængeligt plastmateriale	710	6,94
4*	Gasuigennemtrængeligt plastmateriale	980	5,00
5*	Gasuigennemtrængeligt plastmateriale	1420	3,23
6*	Intet overtræk, sulfoneret overflade	--	403,25
7*	Intet overtræk, ubehandlet	--	406,48

* Ikke et eksempel ifølge opfindelsen.

(1) Bestemt under anvendelse af et massespektrometer til måling af oxygen, der er trængt igennem ved 25°C i 24 timer.

Eksempel 4

Et hult polypropylenlågs afgrænsende væg som vist i fig. 2 med en vægtykkelse på 1,9 mm fremstilles ved svejsning af lågdelen 31 til lukkedelen 30 under anvendelse af ultrasonisk vibrering. Overfladen af den afgrænsende væg, der omslutter det hule rum, sulfoneres i et omfang på 1 mikrogram svovl=trioxidækvivalenter pr. cm^2 ved at tør luft indeholdende 2% svovltrioxidgas ledes gennem åbningen 11 i lågdelen 31 ind i det omsluttede rum ved 25°C i et tidsrum på 1 minut.

En metalliseringsvæske fremstilles ved blanding af 1 del af hver af følgende opløsninger:

(A) 0,60% $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ i vand og

(B) 0,30% NaOH, 0,15% glucose og 0,15% fructose i vand.

Umiddelbart efter, at opløsningen (A) og (B) er blandet, sprøjtes en ringe mængde af blandingen gennem åbningen 11 ind i det af låget omsluttede rum 6, og forsølvningen er afsluttet i løbet af 1 min. Den forsølvede overflade skylles derefter med vand. Sølvovertrukket har en overtrækstæthed på 100 mikrogram pr. cm^2 , hvilket svarer til en overtrækstykkelse på ca. 0,1 mikrometer.

Lågets forsølvede overflade overtrækkes med et gasuigennemtrængeligt plastmateriale ved at en 50% tørstoflatex af vinylchlorid/acrylonitril/sulfoethylmethacrylat-(90/8/2)-terpolymer indsprøjtes i låget gennem åbningen 11, hvilken latex har en gennemsnitlig partikelstørrelse på ca. 0,22 mikron. Låget vendes derefter, og overskydende latex får lov til at løbe ud af det omsluttede rum 6 gennem åbningen 11. Låget tørres derefter ved 60°C i 15 minutter. Det tørrede overtræk af gasuigennemtrængeligt plastmateriale har en overtrækstykkelse på 25 mikrometer.

Rummet, som omsluttet af låget, evakueres til et tryk på 0,001 mm Hg, og 30 g aktiveret trækul med en gennemsnitlig partikelstørrelse på 0,2 mikron indføres i det omsluttede

rum gennem åbningen 11 under vakuum. Forud for indføringen af trækul i det omsluttede rum anbringes trækullet under vakuum i 8 timer ved 10^{-4} mm Hg ved 350°C . Det omsluttede rum lukkes derefter hermetisk ved rotations svejsning af en polypropylenprop 14 i åbningen 11. Alternativt kan et glas- eller kobberør fastgøres til låget omkring åbningen 11 forud for evakueringen og derefter lukkes ved at bevæge en flamme langs glasrøret eller sammenklemme kobberøret. Som en yderligere lukkemethode kan lågdelen 31 formes således, at et rør af plastmateriale rager ud fra åbningen 11. Der kan derefter opnås en hermetisk lukning ved sammenklemning af sidevæggene samtidig med, at der tilføres varme til smeltning af plastmaterialet.

Det resulterende lågs varmeisolerende egenskaber bestemmes ved fastgørelse af låget til en vakuumflaske med vid munding og med en forsølvet vakuumiseret 453,6 g glasindsats med vid munding og et plastfor. indeholdende 465 ml vand ved ca. 90°C . Den lukkede flaske får lov at henstå i 10 min., og begyndelsestemperaturen (T_{start}) bestemmes derefter. Efter 60 min. fra målingstidspunktet for begyndelsestemperaturen måles sluttemperaturen (T_{slut}), og flaskens halveringstid ($t_{1/2}$) beregnes under anvendelse af følgende formel:

$$t_{1/2} = \frac{(T_{\text{start}} + T_{\text{slut}})^{0,5} - T_{\text{stue}}}{T_{\text{start}} - T_{\text{slut}}} \times 0,693 \text{ timer.}$$

Flaskens halveringstid er den tid i timer, hvorefter halvdelen af det i flasken opbevarede materiales varmekalorier er gået tabt til omgivelserne. Flaskens halveringstid udtrykker f.eks. den tid, det tager for et lagret varmt næringsmiddel med en temperatur på 100°C at falde til $62,5^{\circ}\text{C}$, når stuetemperatur er 25°C . Under anvendelse af ovennævnte formel bestemmes det omhandlede låg til at have en halveringstid på 9,5 timer.

30 Eksempel 5

De indre overflader i to flasker fremstillet af styren/acrylo-

nitrilcopolymer og med en tykkelse på 2,5 mm overfladesulfo-
neres til opnåelse af et sulfonatlag med en tykkelse på 3
mikron ($20 \mu\text{g}/\text{SO}_3/\text{cm}^2$) ved at bringe overfladerne i berøring
med tør luft indeholdende 2% svovltrioxidgas ved 25°C i 1 min.

- 5 De overfladesulfonerede flasker skylles med 0,001% SnCl_2 i
vand til opnåelse af et tinovertræk på de sulfonerede over-
flader, hvilket overtræk har en tykkelse på 0,5 mikron.

Et metalliseringsbad fremstilles ved blanding af 1 del af
hver af følgende opløsninger:

- 10 0,60% $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ i H_2O
0,30% NaOH i H_2O
0,15% glucose og 0,15% fructose i H_2O .

De tinovertrukne flasker dypes i badet, og metalliseringen
af de sulfonerede overflader er afsluttet i løbet af 1 minut.

- 15 De metalliserede flasker fjernes fra badet og vaskes med vand.
Mængden af påført metal bestemmes til $\sim 1000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

- Den indre overflade af en flaske overtrækkes med en vinyliden=
chlorid/acrylonitril/sulfoethylmethacrylat-(90/8/2)-terpolymer
ved at en 50% tørstoflatex af copolymeren med en gennemsnit-
20 lig partikelstørrelse på 0,22 mikron hældes i flasken, og
flasken hvirvles rundt, således at hele den indre overflade
kommer i berøring med latexen. Overskydende latex hældes ud
af flasken, og den resterende latex tørres til en film med en
overtræksvægt på $2500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. På lignende måde overtrækkes
25 den resterende flaske med en 35% tørstoflatex af styren/buta=
diencopolymer.

- De resulterende flasker afprøves for nitrogengennemtrængelig-
hed ved anbringelse af flaskerne i en ovn ved 76°C i 6 dage
og måling af gennemtrængt nitrogen med et massespektrometer.
30 Nitrogengennemtrængeligheden er $0,03 \text{ ml N}_2/645 \text{ cm}^2/\text{atm}/\text{dag}$
for flasken overtrukket med vinylidenchlorid-terpolymer og

0,09 ml N₂/645 cm²/atm/dag for flasken overtrukket med styren/
butadiencopolymer.

P a t e n t k r a v

1. Vakuumbeholder (1) omfattende en afgrænsende væg (4) be-
stående af et plastmateriale, der omslutter det evakuerede
5 rum (7), og et metallag (5) på mindst én overflade (9) af den
afgrænsende væg (4), k e n d e t e g n e t ved, at et over-
træk (6) af gasuigennemtrængeligt plastmateriale klæber til
metallaget.
2. Vakuumbeholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
10 at det gasuigennemtrængelige plastmateriale er en vinyliden=
chloridpolymer.
3. Vakuumbeholder ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at den afgrænsende væg (4) er 0,5 til 7,6 mm tyk, at metal-
laget (5) er 0,002 til 110 mikrometer tykt, og at overtrækket
15 (6) af gasuigennemtrængeligt plastmateriale er 0,025 til 125
mikrometer tykt.
4. Vakuumbeholder ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e -
t e g n e t ved, at den afgrænsende vægs plastmateriale er en
polymer af en monovinylidenaromatisk carbocyklisk monomer.
- 20 5. Vakuumbeholder ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e -
t e g n e t ved, at den afgrænsende vægs plastmateriale er
polypropylen.
6. Fremgangsmåde til fremstilling af en vakuumbeholder ifølge
ethvert af kravene 1-5, hvor en overflade af den afgrænsende
25 væg gøres vandbefugtelig, og et metal påføres på den vandbefug-
telige overflade til dannelse af et i det væsentlige kontinu-
erligt lag deraf, det omsluttede rum evakueres, der sæt-
tes et gasabsorberende materiale til det omsluttede rum, og

det evakuerede rum afspærres hermetisk fra atmosfæren, k e n d e t e g n e t ved, at et gasuigennemtrængeligt plastmateriale i form af en latex påføres på det resulterende metal- lag til dannelse af et i det væsentlige kontinuerligt lag af 5 det gasuigennemtrængelige plastmateriale, som klæber til metallet.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 6, k e n d e t e g n e t ved, at den afgrænsende væg bibringes en tykkelse på 0,025 til 7,6 mm, at metallet bibringes en tykkelse på 0,002 til 10 110 mikrometer, og at overtrækket af gasuigennemtrængeligt plastmateriale bibringes en tykkelse på 0,025 til 125 mikrometer.

Fremdragne publikationer:

USA patenter nr. 1694967, 2643021.

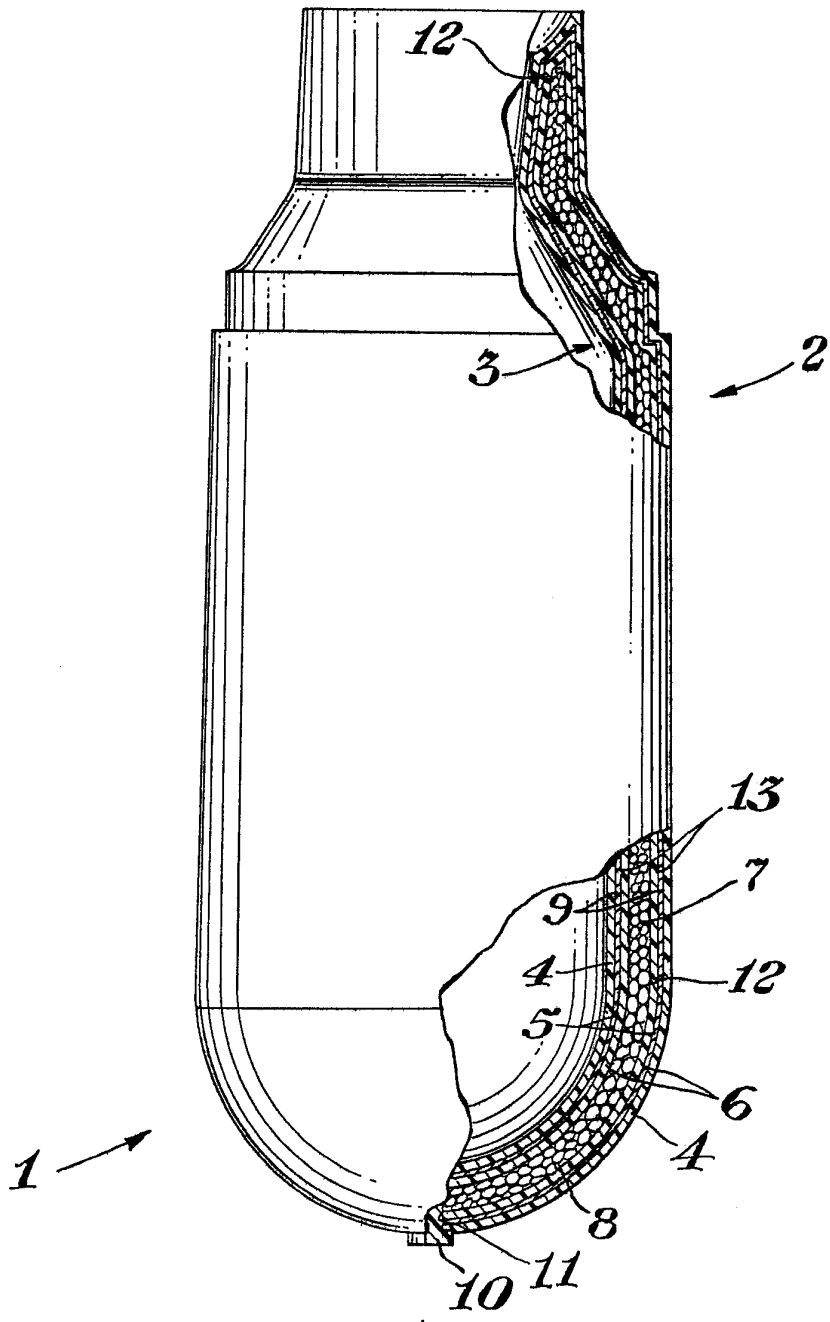


Fig. 1

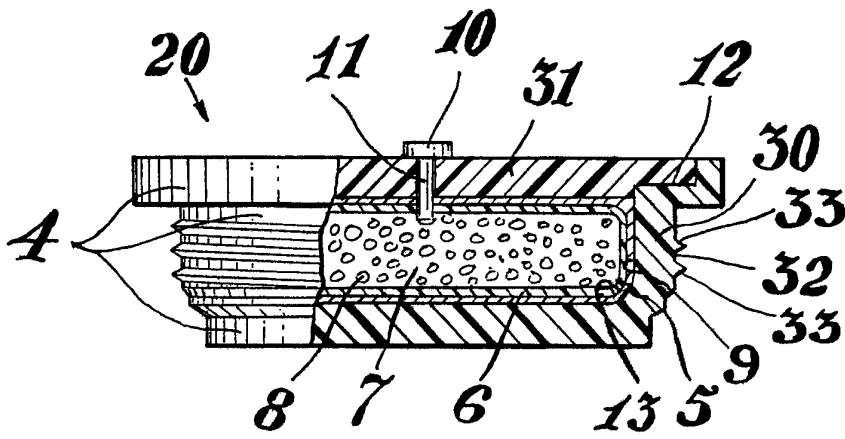


Fig. 2