NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **313955** (13) B1

(51) Int Cl[7] B 32 B 27/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19984716	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1997.04.08, PCT/DK97/00148
(22) Inng. dag	1998.10.09	(85) Videreføringsdag	1998.10.09
(24) Løpedag	1997.04.08	(30) Prioritet	1996.04.12, DK, 419/96
(41) Alm. tilgj.	1998.10.09		1996.09.04, DK, 947/96
(45) Meddelt dato	2003.01.06		

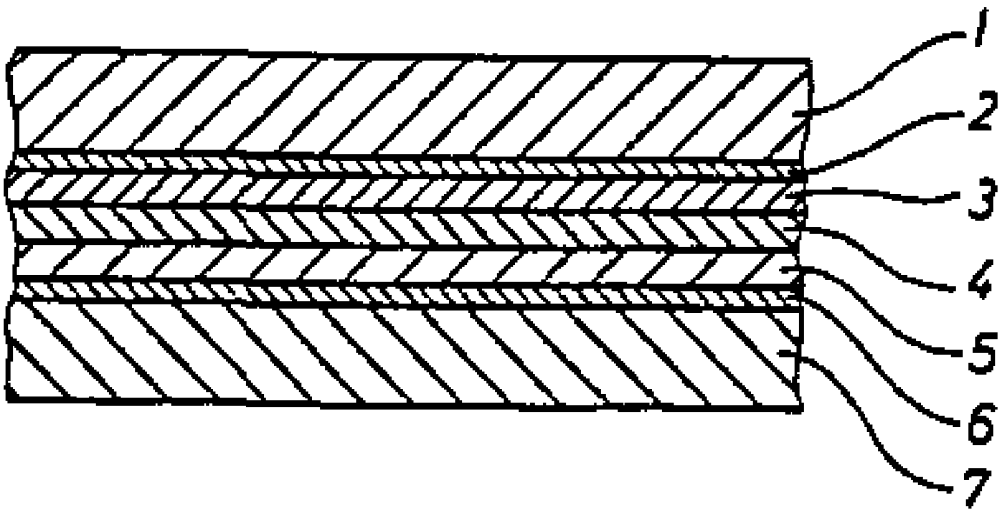
(71) Patenthaver Danisco A/S, Postboks 17, DK-1001 København K, DK
(72) Oppfinner Kirsten Lykke, Silkeborg, DK
(74) Fullmektig Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Emballasjemateriale med en O_2-barriere**

(56) Anførte publikasjoner Ingen

(57) Sammendrag

Et emballasjemateriale med en 0_2-barriere, spesielt for fleksible emballasjer, om- fatter en plastfilm (1) belagt med et organisk belegg (4) omfattende minst et av materialene etylenvinylalkohol (EVOH) og polyvinylalkohol (PVOH) påført plastfilmen (1) i flytende form. Det organiske belegg (4) er belagt med et uorganisk belegg (5) omfattende et metalloksid eller et ikke-metalloksid.



TEKNISK OMRÅDE

Oppfinnelsen vedrører et emballasjemateriale med en O_2-barriere, særlig for fleksible emballasjer.

TEKNIKKENS STAND

Ved emballering av visse produkter som næringsmidler som er sensitive overfor oksygen og/eller vanndamp er det kjent å anvende emballasjematerialer i form av plastlaminater med en barriere mot inntrenging av oksygen og/eller vanndamp. Det er også kjent å anvende slike laminater med barriereegenskaper for emballering av næringsmidler i en gassatmosfære for å hindre at gass forlater emballasjen.

De nevnte barriereegenskaper kan oppnås ved hjelp av et metalliseringslag som utgjør en del av plastlaminatet. Det er videre fra US-A-4.457.977 og EP-A-2-0 340 910 kjent at forbedrede barriereegenskaper oppnås ved å belegge en plastfilm med et organisk belegg som deretter metalliseres.

For å tilveiebringe gjennomsiktige eller gjennomskinnelige emballasjematerialer med barriereegenskaper er det blitt foreslått å belegge plastfilmer med gjennomsiktige metalloksider eller ikke-metalloksider med vakuumavsetning (jfr. GB-B-22 108 826, GB-B-2 246 794, GB-B- 22 46 795 og EP-B-00 70 875). en O_2-barriere på mer enn 1 $cm^3/m^2/24$ timer oppnås derved.

Videre lærer EP-B-00 70 875 og EP-A-0 437 946 kombinasjonen av metallbelegning og metalloksidbelegning for å oppnå forbedrede barriereegenskaper mens den gjennomsiktige eller gjennomskinnelige karakter av emballasjematerialet opprettholdes. Det fremgår også av publikasjonene at plastfilmen kan grunnes før avsetningen av metallet/metalloksidet.

EP 0 723 860 lærer et emballasjemateriale omfattende en film belagt med et uorganisk belegg av silisiumoksid og en film av polyolefin. Et klebemiddel anbrakt mellom silisiumoksidet og filmen av polyolefin er en termoplastharpiks inneholdende minst en hydroksylfunksjon. Silikonoksidbelegget blir ikke forsynt med et organisk belegg omfattende EVOH eller PVOH.

Endelig lærer WO 95/34396 en gjennomsiktig filmblanding omfattende et polymersubstrat med en modifisert propylenoverflate, et organisk hudlag (EVOH-

hudlag) på det modifiserte propylenlag og et gjennomsiktig metalloksidgass-barrierelag avsatt på EVOH-laget.

De følgende prosesser nevnes for tilveiebringelse av EVOH-laget:

1) ko-ekstrusjon av en EVOH-hud og det modifiserte substrat;
2) ekstrusjonsbelegning av EVOH-laget på overflaten av det modifiserte substrat; og
3) ko-laminering av en tynn film av EVOH på overflaten av den modifiserte polypropylenbane.

KORT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et emballasjemateriale med en O_2-barriere, særlig for fleksible emballasjer, og som omfatter en plastfilm belagt med et organisk belegg påført plastfilmen i flytende form, idet det organiske beleggovertrukket med et uorganisk belegg omfattende et metalloksid eller et ikke metalloksid, hvor emballasjematerialet er kjennetegnet ved at det organiske belegg omfatter minst et av materialene etylen-vinylalkohol (EVOH) og polyvinylalkohol (PVOH) og er fremstilt fra en dispersjon eller en oppløsning omfattende minst et av materialene EVOH og PVOH. Ved å påføre metalloksid-belegget eller ikke-metalloksidbelegget på et EVOH-belegg eller PVH-belegg er det overraskende blitt oppnådd forbedrede barriereegenskaper sammenlignet med en direkte påføring av metalloksidbelegget eller ikke-metalloksidbelegget på plastfilmen eller på en grunning uten barriereegenskaper belagt på plastfilmen. En O_2-permeabilitet på 0,1 $cm^3/m^2/24$ timer er således blitt oppnådd. Videre er det funnet at de gode O_2-barriereegenskaper opprettholdes etter foldning (Gelbo-foldninger) til tross for den høye sprøhet av metalloksid-belegget eller ikke-metalloksidbelegget. De gode barriereegenskaper antas å skyldes en glattere overflate tilveiebrakt ved EVOH-belegget eller PVOH-belegget som tilveiebringer et glattere og mer ensartet metalloksid-belegg eller ikke-metalloksidbelegg og ved en sergistisk effekt mellom EVOH-belegget eller PVOH-belegget og metalloksidbelegget eller ikke-metalloksidbelegget. De gode O_2-barriereegenskaper oppnådd etter foldning antas å skyldes elastisiteten av EVOH-laget eller PVOH-laget og en overraskende god adhesjon mellom EVOH-belegget eller PVOH-belegget og metalloksidbeleg-

get eller ikke-metalloksidbelegget såvel som ved den ovennevnte synergistiske effekt av de to belegg.

I henhold til oppfinnelsen kan det anordnes et grunningslag mellom plastfilmen og det organiske belegg (EVOH-belegget eller PVOH-belegget) for å øke klebingen av det organiske belegg til plastfilmen.

Videre kan det organiske belegg i henhold til oppfinnelsen i seg selv ha en O^2-permeabilitet på mindre enn $10cm^3/m^2/24$ timer, foretrukket mindre enn $5cm^3/m^2/24$ timer.

Videre kan i henhold til oppfinnelsen det organiske belegg ha en tykkelse på 0,5 til 3μm, foretrukket mellom 0,7 til 1,8μm. I praksis er det oppnådd utmerkede resultater med en organisk beleggtykkelse på 1,2μm tilsvarende en O_2-permeabilitet på omtrent 3 $cm^3/m^2/24$ timer av det nevnte belegget. Belegget kan tilveiebringes ved hjelp av hvilken som helst belegningsprosess som for eksempel valsebelegning, for eksempel belegning med glatt valse, belegning med gravyrvalse, forstøvningsbelegning eller dyppebelegning. I praksis er det oppnådd utmerkede resultater med belegning med glatt valse.

I henhold til oppfinnelsen kan plastfilmen være orientert i maskinretningen og er foretrukket biaksialt orientert.

I henhold til oppfinnelsen kan plastfilmen som foretrukket er en gjennomsiktig film og omfatter minst et materiale valgt blant olefiner, polyamider, polyestere og polykarbonater. I denne forbindelse skal det bemerkes at den gjennomsiktige film fordelaktig kan være forsynt med trykk på baksiden og forsynt med et mellomliggende grunningslag før den er blitt belagt med det organiske belegg og det uorganiske belegg på siden som er forsynt med trykk.

Videre kan det uorganiske belegg i henhold til oppfinnelsen omfatte et oksid valgt fra gruppen omfattende aluminiumoksider, magnesiumoksider og silisiumoksider. I denne forbindelse skal det bemerkes at i tillegg til de nevnte oksider kan det uorganiske belegg også omfatte tilsvarende metaller eller ikke metaller, idet mengden av de sistnevnte foretrukket er slik at det uorganiske belegg forblir gjennomsiktig eller i det minste gjennomskinnelig.

Videre kan det uorganiske belegg i henhold til oppfinnelsen ha en tykkelse på mellom 50-1000 Ångstrøm, foretrukket mellom 100-300 Ångstrøm.

I henhold til oppfinnelsen kan endelig emballasjematerialet sett i retningen fra plastfilmen mot beleggene omfatte et indre lag av et forseglende medium anordnet etter beleggene og omfattende et polyolefin, foretrukket polyetylen eller polypropylen eller kopolymerer derav.

KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGENE

Oppfinnelsen er forklart mere detaljert i det følgende med henvisning til tegningen hvis eneste illustrasjon er et snitt gjennom en utførelsesform av emballasjematerialet i henhold til oppfinnelsen.

BESTE UTFØRELSESFORM FOR OPPFINNELSEN

Når det viste emballasjematerialet ses fra utsiden mot innsiden av en emballasje omfatter dette en ytre hovedsakelig gjennomsiktig film 1, som kan være en enkeltlagsfilm eller et laminat tildannet av flere filmer, og omfatter foretrukket et polyolefin, et polyamid eller en polyester som er biaksialt orientert. Den ytre film 1 er forsynt med trykk på sin innside. En grunning 3 er belagt på trykket 2 for å tilveiebringe god klebing til et organisk belegg 4 omfattende EVOH eller PVOH. Det organiske belegg 4 er påført grunningen i form av en oppløsning eller dispersjon som tørkes etter påføringen ved hjelp av valsebelegning. Et uorganisk belegg 5 er vakuumavsatt på EVOH-laget eller PVOH-laget 4, idet laget 5 omfatter metalloksid, foretrukket i form av et aluminiumoksid eller magnesiumoksid, eller et ikkemetalloksid, foretrukket i form av et silisiumoksid. Et indre lag 7 av et forseglende medium er klebet til det uorganiske belegg 5 ved hjelp av et klebemiddel 6. Det indre varmforseglende lag 7 er typisk et polyolefin, foretrukket et polyetylen eller en ko-polymer derav.

Oppfinnelsen illustreres videre ved hjelp av de etterfølgende eksempler:

Eksempel 1

En biaksialt orientert polyesterfilm (PETP-film) med en tykkelse på 12 μm ble belagt med en polyuretanbasert grunning 3 på sin innovervendte side. Grunningen 3 ble belagt med et EVOH-belegg i form av en alkohol-/vannoppløsning av et EVOH-granulat. En mengde på omtrent 1,2 g/m^2 (tørr vekt) ble avsatt tilsvaren-

de en tykkelse på omtrent 1μm (tørket). EVOH-belegget ble tørket. Et Al_2O_3 med en tykkelse på omtrent 150 Ångstrøm ble vakuumavsatt på EVOH-belegget. En PE-film ble laminert til Al_2O_3-belegget 5 ved hjelp av et to-komponent polyuretanklebemiddel 6.

Det fremstilte laminat var gjennomsiktig og hadde en O_2-permeabilitet < enn 0,1 $cm^3/m^2/24$ timer.

En Gelbo-foldningstest viste at O_2-barrieren forble uendret etter tyve Gelbo-foldninger gjennomført i henhold til MIL-V-131G, FED-STD-101, metode nr. 2017.

Eksempel 2 - Sammenligningseksempel

Et laminat ble fremstilt som beskrevet i eksempel 1, hvor EVOH-belegget ble utelatt.

Laminatet hadde en O_2-permeabilitet på omtrent 4 $cm^3/m^2/24$ timer før foldningen.

Etter 20 Gelbo-foldninger hadde laminatet en O_2-permeabilitet på omtrent 25 $cm^3/m^2/24$ timer.

De to eksempler viser at en vesentlig forbedret O_2-barriere ble oppnådd ved hjelp av det kombinerte EVOH-belegg og Al_2O_3-belegget både før og etter foldning sammenlignet med et Al_2O_3-belegg uten et EVOH-belegg. Den høye O_2-barriere både før og etter foldningen er ansett å være overraskende selv om det anvendte EVOH-belegg i seg selv har en O_2-permeabilitet på omtrent 3 $cm^3/m^2/24$ timer.

PATENTKRAV

1. Emballasjemateriale med en O_2-barriere, spesielt for fleksible emballasjer, omfattende en plastfilm (1) belagt med et organisk belegg (4) påført plastfilmen i flytende form, idet det organiske belegg (4) er overtrukket med et uorganisk belegg (5) omfattende et metalloksid eller et ikke-metalloksid,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske belegg (4) omfatter minst et av materialene etylenvinylalkohol (PVOH) og polyvinylalkohol (PVOH) og er fremstilt fra en dispersjon eller en oppløsning omfattende minst et av materialene EVOH og PVOH.

2. Emballasjemateriale ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d et grunningslag (3) anbrakt mellom plastfilmen (1) og det organiske belegg (4) (EVOH-belegget eller PVOH-belegget).

3. Emballasjemateriale ifølge krav 1 eller 2,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske belegg (4) i seg selv har en O_2-permeabilitet på mindre enn 10 $cm^3/m^2/24$ timer, foretrukket mindre enn 5 $cm^3/m^2/24$ timer.

4. Emballasjemateriale ifølge ett av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det organiske belegg (4) har en tykkelse på 0,5 til 3 µm, foretrukket mellom 0,7 og 1,8 µm.

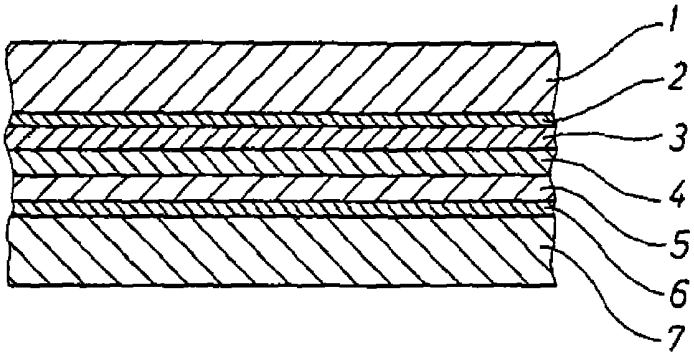
5. Emballasjemateriale ifølge ett eller flere av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at plastfilmen (1) er orientert i det minste i maskinretningen og er foretrukket biaksialt orientert.

6. Emballasjemateriale ifølge krav 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at plastfilmen (1) omfatter minst et materiale valgt blant polyolefiner, polyamider, polyestere og polykarbonater.

7. Emballasjemateriale ifølge ett eller flere av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det uorganiske belegg (5) omfatter et oksid valgt fra gruppen omfattende aluminiumoksider, magnesiumoksider og silisiumoksider.

8. Emballasjemateriale ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at det uorganiske belegg har en tykkelse på mellom 50-1000 Ångstrøm, foretrukket mellom 100-300 Ångstrøm.

9. Emballasjemateriale ifølge ett eller flere av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at det når det ses i retningen fra plastfilmen (1) mot beleggene omfatter det et indre lag (7) av et forseglende medium anordnet etter beleggene og omfattende et polyolefin, foretrukket polyetylen eller polypropylen eller ko-polymerer derav.


1
2
3
4
5
6
7