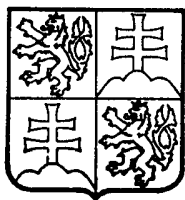


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00569-01.P

(13) A3

5(51) A 47 J 37 01,
B 32 B 27 22,
C 08 L 22 00

43

(22) 05.03.91

(32) 05.03.90, 05.03.90

(31) 90/489135, 90/488930

(33) US, US

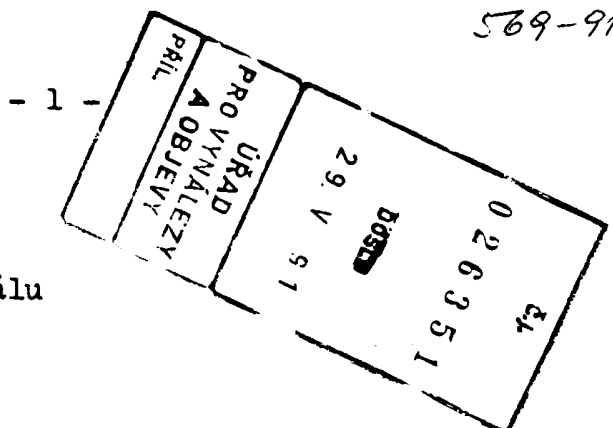
(40) 15.01.92

(71) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., The Hague, NL

(72) Gerlowski Leonard Edward, Katy, US
Kastelic John Robert, Katy, US
Korcz William Harold, Houston, US

(54) Kontejner z polymerního materiálu

(57) Nádoby jsou zhotoveny z polymerního materiálu, který sestává z tvarované vrstvy prvního materiálu, zhotovené z lineárního alternujícího polyketonového polymeru, který obsahuje opakující se skupiny vzorce $---CO---(---A---)$, ve kterém A představuje zbytek odvozený od stejných nebo rozdílných ethylenicky nenasycených uhlovodíků, které jsou polymerovány přes ethylenickou vazbu, a v souladu s touto vrstvou tvarované vrstvy druhého materiálu, která je tvořena kopolymerovým povlakem z vinylidenchloridu na alespoň jedné straně vrstvy prvního materiálu. Nádoby mají dobré barierové vlastnosti pro kyslík a vodu; jsou vhodné pro retortování nebo ohřívání jak v troubách vytápěných prouděním, tak v mikrovlnných troubách bez mechanického poškození.



Kontejner z polymerního materiálu

Oblast techniky

Tento vynález se týká nádoby na potraviny, která se může používat pro ohřívání nebo vaření potravin v horkém vzduchu, v troubách vytápěných prouděním, troubách pro domácnost a mikrovlnných troubách, stejně jako při sterilizaci v retortách nebo při způsobech zpracování horké náplně.

Tento vynález se zvláště týká nádob, které jsou stabilní při skladování a jsou rozměrově stabilní za tepla, jsou tvořeny polyketonem jako polymerem, a způsobu jejich výroby.

Dosavadní stav techniky

S nástupem použití mikrovlnných trub, kromě trub vytápěných prouděním, nastala potřeba obalů, které se mohou používat v obou typech trouby a které mají řadu stejných dalších charakteristických vlastností. Kovové obaly používané v minulých letech pro "večeře k televizi" neuspokojují jako polyfunkční obaly, protože kovové obaly jsou nepropustné pro mikrovlnné záření, což má za výsledek nerovnoměrné rozdělení tepla v potravě a může rovněž způsobit poškození mikrovlnné trouby. Tak se kovové tácky nahradily tácky z polymerního materiálu pro použití ve všech typech trub. Jsou známy obaly nebo tácky, které jsou zhotoveny z materiálu, který je propustný pro mikrovlnnou energii. Také bylo navrženo používat plastické materiály pro tácky, k zdokonalení rovnoměrného rozvádění tepla v potravinách v jediné přihrádce nebo tácku, při umístění v mikrovlnné troubě.

Jak je rozvedeno v evropské patentové přihlášce č. 306 115 majitele tohoto patentu, vícevrstvé nádoby z polymerů jsou naprosto běžné, ale nejsou vždy vhodné pro použití v troubách.

Jsou známé nádoby z lepenky nebo plastických hmot, jako je

- 1) amorfni polyamid,
- 2) polypropylen,
- 3) polyethylentereftalát (PET),
- 4) krystalický PET (CPET) a
- 5) polykarbonát.

Každá z těchto plastických hmot má jako obalová nádoba pro použití v troubě podstatné nevýhody.

1) Amorfni polyamid má například nízkou prostupnost pro plyny a vodu, která je sice výhodná, ale nádoba zhotovená z amorfniho polyamidu vyžaduje minimálně třívrstvou strukturu, protože teplota tepelné deformace (HDT) je poměrně malá. Alespoň jedna vrstva materiálu, který je více tepelně deformovatelný, by měla být spojena s přílnavými vrstvami, aby se struktura vyztužila. Může být také obsažena část rozemleté vrstvy. Také stupeň zpracování vyžadovaný při způsobu výroby nádob z amorfniho polyamidu je dvojitý:

- a) společné protlačování folie a následující
- b) formování za podmínek blízkých tavenině, v případě táčků.

Hlubší nádoby se zhotovují protlačováním, vyfukováním z taveniny nebo injekčním vyfukováním taveniny. Výsledná nádoba se může naplnit za horka (způsob, při kterém se nádoba naplní horkou kapalinou a potom uzavře, přičemž kapalina je horká), avšak nádoba zhotovená výlučně z amorfniho polyamidu není vhodná pro použití ve všech troubách ani není rozměrově stabilní za tepla po použití v retortě.

2) Polypropylen má mimořádně vysokou propustnost pro plynný kyslík a plynný oxid uhličitý (ačkoli propustnost pro vodu je velmi nízká), co způsobuje, že samotný je nevhodný jako stabilní obal ke skladování, který zabráňuje přístupu kyslíku. Proto polypropylenové nádoby obsahující

potraviny jsou obecně zhotoveny minimálně ze čtyř vrstev. Jako dodatečné vrstvy zahrnují vrstvu zabraňující přístupu kyslíku, přilnavou vrstvu a přebroušenou vrstvu, ke srovnání výmětu ^k tvořícího se při způsobu formování, který se opět používá výrobě dalších předmětů. Při výrobě obchodně nej-používanějších nádob (táček, pohárů, talířů, soudků) se vychází ze společně protlačené vícevrstvé folie, která se následně tepelně tvaruje za použití nepřetržitého pásu žeber, které vytvářejí řadu, která má větší počet opracovaných dutin.

Nádoby zhotovené z polypropylenu se nemohou používat v běžných troubách vyhřívaných teplem. Odolnost proti deformaci je u těchto nádob významně menší než mez pevnosti a ke ztrátě tuhosti dochází již asi při teplotě 120 °C. Obaly na bázi polypropylenu jsou však použitelné v mikrovlnných troubách. Řada průmyslově vyráběných produktů je v polypropylenových nádobách určených pro ohřívání v mikrovlnné troubě. Spotřebitel je však upozorněn na všech takových obalech, že obsah nesmí ohřívát v běžných troubách. Retortní sterilizace se provádí s produkty to je potravinami v nádobách tvořených polypropylenem. Musí se však provést určité přídatné zpracovatelské stupně a/nebo úpravy základního polypropylenového materiálu a/nebo konstrukce nádoby, aby se dosáhlo přečkání retortní sterilizace za teploty v rozmezí od 120 do 130 °C. Příklady takových stupňů jsou:

- 1) tvarování nádoby za teploty nad teplotou tání polypropylenu za účelem vyloučení zbytkového pnutí (tepelné paměti) polypropylenu. Jestliže se toto neprovede, potom zbytkové pnutí uvolní se během retortního zahřívání s výsledkem nepřijatelné rozměrové změny (deformace nádoby),
- 2) použití plniva, jako mastku, ke zvýšení jak tuhosti za zvýšené teploty, tak dosažení přídatné pevnosti k struktuře folie, aby se mohla dopravovat tavenina

- bez očekávané deformace při tvarování taveniny,
- 3) používání tlustých stěn (1,0 až 1,3 mm) a/nebo vlnovcové struktury k ochraně a/nebo zachycení tepelných a tlakových destruktivních sil, které působí na nádobu během sterilizace v retortě,
 - 4) řízení tlaku během sterilizace v retortě takovým způsobem, aby tlakový rozdíl uvnitř nádoby v porovnání s tlakem v retortě (vnější tlak) se snížil během zahřívání, udržování zvýšené teploty a chlazení v retortě.

3) Amorfnní nekystalický polyethylentereftalát (PET) a glykolem upravený polyethylentereftalát (PETG) mají poměrně malou prostupnost pro plyny a souteže schopnou prostupnost pro vodu, ale mají také velmi nízkou teplotu tepelné deformace, co se přičítá jejich krystalinitě. Tato nízká teplota tepelné deformace vylučuje jejich použití při způsobech prováděných v retortě nebo s horkou náplní a materiál není ani vhodný k použití v troubách.

Nenasycené nízko molekulární polyestery se mohou kombinovat jako pasty s vytvrzovacími prostředky a potom tvarované a chemicky zesíťované vytvářejí tácky z termosetu s vysokou teplotou tepelné deformace. Je však zapotřebí dvoustupňový způsob, při kterém se pasta

- 1) roztaví za tlaku a potom
- 2) udržuje po prodloužený časový interval tepelného vytvrzování v horké tavenině, co má za následek velmi pomalý, víceetupňový způsob.

V protikladu k zpracování termoplastů, které probíhá během sekund, je způsob výroby termosetů, který trvá minuty. Kromě toho odpad ze zpracování termosetů se nemůže

znovu použít při způsobu, co vytváří další podstatné náklady v místě tvarování a u spotřebitele. Konečně tento přístup sám neumožňuje připojení dalších vrstev materiálu, takže barierové vlastnosti těchto struktur jsou spíše špatné.

4) Krystalický polyethyltereftalát (CPET) má nízkou prostupnost pro plyny a vodu a může se tvarovat do nádob, které vyžadují pouze jedinou vrstvu CPET. Avšak vyžaduje se několik zpracovatelských stupňů, aby se zajistilo, že výsledná nádoba se může použít ve všech typech trouby nebo s horkou náplní. Třetí stupeň po tvarování^{je} rozhodující pro řízení stupně krystalizace polymeru, k dosažení přijatelné teploty tepelné deformace a rázové houževnatosti. Mimo to maximální krystalinita přípustná pro CPET je přibližně 40 %. Krystalinita větší než asi 40 % způsobuje, že nádoby jsou křehké a snadno se rozbijí. CPET je rozměrově stabilní za tepla při zpracování v retortě, jestliže rozsah krystalinity je nad 30 %. Avšak teploty při způsobu sterilizace v retortě jsou příčinou další krystalizace, co způsobí, že CPET vyskytující se v nádobě křehne.

5) Polykarbonát má vysokou prostupnost pro plyny. Zhotovovat z něho skladovatelné stabilní obaly je nevhodné. Polykarbonátové nádoby vyžadují strukturu alespoň čtyř vrstev, pro vysokou prostupnost a poměrně nízkou teplotu tepelné deformace polykarbonátů. Je zapotřebí dvou stupňů při způsobu zpracování a tak se získá výsledná nádoba, která je vhodná pro použití ve všech troubách.

Je zapotřebí termoplastický polymerní materiál, z kterého mohou být zhotoveny nádoby pro potraviny nebo nápoje, který má stabilní rázovou houževnatost, rozměrovou stabilitu za tepla, může se používat v běžných a mikrovlnných troubách, dá se plnit za horka, používat k retortování a je tuhý, nikoli však křehký.

Jak je uvedeno ve svrchu zmíněné evropské patentové přihlášce č. 306 115A, nádoby vyhovující těmto požadavkům, které mají vynikající mechanické a tepelné vlastnosti a vlastnosti působící jako bariera prostupnosti plynů se mohou zhotovovat z jednotlivých vrstev lineárního kopolymeru se střídajícími se skupinami z oxidu uhelnatého a skupinami z jedné nebo většího počtu olefinicky nenasyčených sloučenin, například ethylenu nebo propylenu. Avšak jak může být zřejmé z údajů uvedených v popise tohoto patentu (například v tabulce 4), barierové vlastnosti pro vodu u jednotlivých vrstev z tohoto materiálu jsou řádově stejně veliké jako u polykarbonátu a horší, než jaké má například polypropylen. To vede k závěru, že pro určitá použití, zvláště když nádoba je určena pro použití potravin nebo nápojů za vysokých teplot (troubu vyhřívané teplem, retortování) a nádoba je zhotovena z čistého polyketonu, ztráta vody je větší než je technicky nebo obchodně přijatelné.

Proto je zapotřebí materiál vhodný ke zhotovení nádob určených pro použití u potravin nebo nápojů za vysokých teplot, které mají stejně dobré barierové vlastnosti pro plyn, mechanické a tepelné vlastnosti jako lineární alternující polyketony a kromě toho mají nízkou prostupnost pro vodu. Kromě toho by výroba takových nádob měla být jednoduchá a vyžadovat pokud možno nejvýše dva stupně při způsobu výroby.

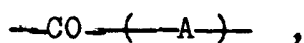
Nyní bylo nalezeno, že tuto potřebu je možné uspokojit získáním vícevrstvého polymerního materiálu, který sestává z vrstvy lineárního alternujícího polyketonu a vrstvy polyvinylidenchloridového kopolymeru.

Podstata vynálezu

Tento vynález se týká nádob zhotovených z polymer-

ního materiálu a vhodných pro použití s potravinami a nápoji za vysokých teplot, které se vyznačují tím, že polymerní materiál sestává z

- tvarované vrstvy prvního materiálu, zhotovené z lineárního alternujícího polyketonového polymeru, který má opakující se skupiny vzorce

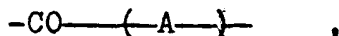


ve kterém A představuje zbytky odvozené od stejných nebo rozdílných ethylenicky nenasycených uhlovodíků, které jsou polymerovány přes ethylenickou vazbu a

- v souladu s touto vrstvou tvarované vrstvy druhého materiálu, která je tvořena kopolymerovým povlakem z vinylidenchloridu na alespoň jedné straně vrstvy prvního materiálu.

Tento vynález se také týká způsobu výroby takových nádob a vyznačuje se tím, že způsob zahrnuje tyto stupně:

- vyrobí se tvarovaná vrstva prvního materiálu, zhotoveného z lineárního alternujícího polyketonového polymeru, který obsahuje opakující se skupiny vzorce



ve kterém A představuje zbytky odvozené od stejných nebo rozdílných ethylenicky nenasycených uhlovodíků, které jsou polymerovány přes ethylenickou vazbu a

- alespoň jedna strana této vrstvy prvního materiálu

se povlékne vinylidenchloridem jako kopolymerem, za vzniku v souladu s první vrstvou tvarované vrstvy druhého materiálu.

Polyketonový polymer má velmi dobré barierové vlastnosti pro kyslík a oxid uhličitý a má místo blízké barierové vrstvě z PVDC pro vodu, co je výsledkem struktury, která má vynikající barierové vlastnosti pro plyny a vodu.

Výhodou této kombinace je, že i když v PVDC materiálu použitém pro povlak polyketonové polymerní vrstvy je významný počet kráterů, nejsou problémy s prostupností plynů, protože polyketonový polymerní materiál vytváří bariéru pro plyny. Naopak krátery v PVDC vrstvě použité k povlékání polypropylenové vrstvy by byly příčinou nepřijatelného množství kyslíku procházejícího polypropylenovou vrstvou, protože ji kyslík může překonat.

Kromě toho u systému tvořeného polyketonovým polymerem a PVDC, pokud tloušťka PVDC vrstvy se zvětšuje v malém rozsahu, tloušťka polyketonového polymeru se může snížit na polovinu, co významně snižuje množství pevných odpadů plastické hmoty, které se popřípadě odkládají v okolí člověka.

Zatímco polypropylen se musí nejprve ožahovat, aby se zajistila dostatečná přilnavost PVDC vrstvy, povrch polyketonového polymeru není nutné před spojením s PVDC vrstvou ožahovat, protože polyketony mají lepší adhezní vlastnosti než polypropylen.

Také v důsledku alespoň o 28 °C vyšší teploty tepelné deformace a teploty roztavení krystalické látky, která je nejméně o 50 °C vyšší u polyketonových polymerů než u polymerů z polypropyleny, není zapotřebí zvláštních opatření při zpracování taveniny nebo pro tlakové formování pevné fáze

z polyketonu, který tvoří základ retortovatelných nádob. Tak se při tvarování taveniny nevyžaduje použití plniv, nejsou požadavky na tloušťku stěny a není zapotřebí složitého vybavení k retortování (lineárně rostoucí teploty a řízení tlaku), co je základem hlavních výhod při zhotovování a používání jak u výrobce nádob, tak u zpracovatele potravin.

Tvarovaná vrstva prvního materiálu u nádob podle tohoto vynálezu je zhotovena z termoplastického polymeru, kterým je lineární alternující polymer, v němž se střídají skupiny vzniklé z oxidu uhelnatého a skupiny vzniklé z alespoň jedné ethylenicky nenasycené uhlovodíkové sloučeniny.

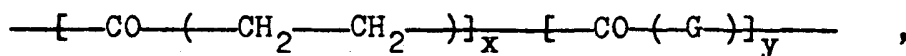
Lineární alternující polymery, nyní známé jako polyketony nebo polyketonové polymery, mají opakující se skupinu vzorce



ve kterém

A představuje zbytek odvozený od stejných nebo rozdílných ethylenicky nenasycených uhlovodíků, které jsou polymerovány přes ethylenickou vazbu.

Pro výrobu lineárních alternujících polymerů jsou vhodné různé ethylenicky nenasycené uhlovodíky, které obsahují až 10 atomů uhlíku včetně. Ilustrací takových uhlovodíků je ethylen, propylen, 1-buten, isobuten, styren, 1-okten a 1-dodecen. Typické polyketonové termoplastické polymery představuje obecný vzorec



ve kterém

G znamená zbytek sekundárního ethylenicky nenasycené-

ho uhlovodíku, který obsahuje alespoň 3 atomy uhlíku, zvláště propylenu, který je polymerován přes ethylenicky nenasycenou vazbu.

Skupiny vzorce $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a skupiny vzorce $-\text{CO}-\text{G}-$ jak bylo zjištěno, pokud jsou přítomny, se nacházejí v polymerním řetězci v nahodilém uspořádání a poměr $y:x$ s výhodou není větší než 0,5.

Polyketovoné polymery mají obvykle číselnou střední molekulovou hmotnost, stanovenou gelovou permeační chromatografií, od 1000 do 200 000, ale častěji od 20 000 do 90 000. Polymery mají běžně teplotu tání od 175 do 300 °C a limitní viskozitní číslo (LVN), stanovené v m-kresolu za teploty 60 °C v měřícím aparátě vybaveném standardní kapilárkou k určení viskozity, od 0,8 do 4 dl/g.

Lineární alternující polymery se mohou vyrábět tím, že se uvede do styku oxid uhelnatý a ethylenicky nenasycený uhlovodík v přítomnosti katalyzátorové směsi, kterou tvoří sloučenina palladia, kobaltu nebo niklu s aniontem nehalogenovodíkové kyseliny o hodnotě pK_a menší než 6, s výhodou pod 2 a s bidentátním ligandem fosforu, arsenu nebo antimonu.

Způsoby výroby polyketonů jsou ilustrovány v evropských patentových přihláškách č. 121 965, 181 014, 213 671, 257 663 a dalších spisech.

Výhodné lineární alternující polyketony pro použití podle tohoto vynálezu jsou lineární alternující polymery vzniklé z oxidu uhelnatého, ethylenu a propylenu. Obsah propylenu by měl být menší než 7,0 % hmotnostních, vztaženo na polyketon, aby se zajistila vyhovující teplota tepelné deformace. S výhodou obsah propylenu činí od 1 do 4 % hmot-

nostních, vztaženo na polyketon.

Průsvitnost polyketonu se může zvýšit orientací během výroby. To se může provést dloužením polyketonové folie při nebo těsně před roztavením, podle všeobecně užívané praxe při tlakovém tvarování pevné fáze. Pro dosažení dobré čirosti je přiměřené čtyřnásobné snížení nominální tloušťky, co se dosáhne dvojnásobným protažením ve dvou směrech. Protažení může překročit tuto úroveň, ale dosáhne se pouze slabě lepší čirosti. Protažení se nemá vyrovnávat.

Polyketon se může velmi rychle a v jednom stupni injekčně tvarovat do tenkých stěn. Injekční tvarování do tenkých stěn je velmi vhodné pro zhotovení přesných nádob typu "de luxe", které mají vysoký estetický vzhled. Krystalický polyethylentereftalát (CPET) se nemůže snadno injekčně tvarovat do tenkých stěn, protože jeho krystalinita se musí řídit, aby nebyla vyšší než asi 40 % nebo jinak by se získaly křehké nádoby. Kromě toho se krystalinita může vyvíjet a musí se řídit v CPET, aby se dosáhlo alespoň 30 %, k odolnosti nádob proti tepelné deformaci.

Krystalinita polyketonu nastává rychle a na rozdíl od CPET se maximálního procenta krystalinity v polyketonu snadno dosahuje s výsledkem, který je optimální pro barierové vlastnosti. Tato důležitá výhoda odbourává jakoukoli nutnost dodatečného tepelného zpracování po tvarování pro temperování za zvýšených teplot, jak se provádí u CPET. Pro nejlepší možnou zábranu prostupnosti kyslíku je výhodné použít taveniny zahřáté nad teplotu 80 °C a během tvarování použít vysoké síly k formování obalu. To má za výsledek vysokou úroveň krystalinity a optimální zabránění prostupnosti, ale dochází k nežádoucímu prodloužení tvarovacího cyklu.

Při jiném provedení se místo tvarování vrstvy prv-

ního materiálu injekčním tvarováním může polyketonová folie rychle formovat do tvaru táček, pohárů, talířů, soudků a podobně libovolným termoformovacím postupem, jako tlakovým lisováním pevné fáze nebo lisováním pevné fáze při dloužení. Injekční tvarování však dovoluje přesnější a funkčnější zhotovení nádoby, než jako lze získat při tvarování folie.

Tvarovaná vrstva prvního materiálu nádoby s výhodou tvoří tácek, pohárek, talíř nebo soudek, který obsahuje tenkou stěnu dna a okrajovou strukturu, kde okrajová struktura obsahuje tenkou okrajovou stěnu prodlouženou směrem vzhůru ze stěny dna a okraj, prodloužený vnějším směrem v horní části. Výrazem "tenká stěna" se označuje stěna o tloušťce, která není větší než 1,25 mm. S výhodou tyto stěny mají tloušťku od 0,125 do 1,14 mm a nejvýhodněji mají tloušťku od 0,25 do 0,76 mm. Tenké stěny se mohou snadno dosáhnout při použití techniky injekčního tvarování do tenkých stěn nebo termoformovacích způsobů, včetně tvarování taveniny, vyfukování taveniny a tlakového lisování pevné fáze. Přitom mohou být žádoucí obaly s tenkými stěnami. Výraz "obal s tenkými stěnami" označuje, že alespoň stěna dna a popřípadě okrajová stěna prodloužená ze stěny dna směrem vzhůru je tvořena tenkou stěnou.

Vrstva prvního materiálu, po svém povlečení postříkem vrstvou PVDC, jak bylo popsáno výše, tvoří nádobu, která je stabilní pro skladování, to znamená, že obal a obsah v něm uzavřený, zůstávají v podstatě stejné, bez jakýchkoli nežádoucích změn způsobených difuzí kyslíku do nádoby nebo difuzí vody z nádoby během skladování.

Nádoba je také rozměrově stabilní za tepla, to znamená, že může odolávat teplotám v trubkách vytápěných proudě-

ním až asi do 230 °C. Tato teplota je výrazně nad teplotou 175 °C pro opětovný ohřev, obvykle udávanou pro tácky typu CPET a poskytují dolní mez jistoty při kolísání teploty, které se projevuje u většiny trub vytápěných prouděním. Když se nádoba vystaví standardnímu testu "retortování" v autoklávu v páře o teplotě 135 °C po dobu 30 minut, nádoba v podstatě zachová všechny původní rozměry bez významného vzniku nežádoucí drsnosti povrchu, vrásnění nebo deformace. Tak se nádoby mohou používat pro sterilizační způsoby u potravin nebo kapalin. Nádoba se také může použít v horkém vzduchu, v troubách vytápěných prouděním, troubách pro domácnost nebo mikrovlnných troubách a odolává teplotám varu, například při způsobech s horkou náplní, bez významného vzniku drsnosti povrchu, vrásnění nebo deformace.

Materiál použitý pro zhotovení tvarované vrstvy druhého materiálu z nádoby podle tohoto vynálezu je povlak z vinylidenchloridového kopolymeru, obvykle označovaného jako PVDC.

Běžné komonomery pro PVDC jsou vinylchlorid a akrylonitril, ale počítá se s tím, že do rozsahu tohoto vynálezu stejně tak spadají méně obvyklé komonomery, jako je vinylidenfluorid, methylakrylát a methylmethakrylát. Velmi dobré výsledky se získají s materiálem označeným jako VICLAN 834 (ochranná známka), který dodává firma Imperial Chemical Industries. Obsah komonomeru by měl být takový, že výsledný kopolymer má jak dobré barierové vlastnosti, tak dobré mechanické (ohybové) vlastnosti, přičemž zahrnuje druhý komonomer v rozmezí obsahu od 2 do 80 % hmotnostních, obvykle v rozmezí od 10 do 60 % hmotnostních.

Za účelem získání nádob, které jsou technicky a obchodně atraktivní, se počítá s tím, že ztráta vody z libovolné nádoby, která je skladována v této nádobě, je menší

než 3 % hmotnostní za rok. Pro nádobu o objemu 118 ml toto množství představuje ztrátu asi 10 mg vody za den. Zřejmě ztráta vody obsažené v nádobě je závislá na tvaru nádoby (válcové nádoby mají menší povrch pro stejný objem než pravoúhlé nádoby), na teplotě (v popisu tohoto patentu jsou všechny hodnoty vztaženy na teplotu místnosti činící 23 °C, pokud není uvedeno jinak) a na vnějším parciálním tlaku vodní páry (vlhkosti). Avšak pro účely tohoto vynálezu jsou tyto účinky malé nebo skoro zanedbatelné a hrubá obecná představa výhodné tloušťky vrstvy se může vydedukovat z výše uvedených údajů, kdy se usiluje o ztrátu hmotnosti vody, která je menší než 3 % hmotnostní za rok.

Bylo shledáno, že tloušťka vrstvy druhého materiálu alespoň 1 μm , s výhodou v rozmezí od 2,5 do 30 μm , zvláště v rozmezí od 7,5 do 15 μm je účelná.

Vztah mezi tloušťkou první vrstvy a tloušťkou druhé vrstvy vyplývá z rozmezí, která jsou uvedena svrchu. S výhodou tloušťka prvního materiálu je dvacetinásobkem až šedesátinásobkem tloušťky druhého materiálu. Pokud se graficky vynese roční ztráta vody z nádoby proti tloušťce vrstvy druhého materiálu pro volbu tloušťky vrstvy prvního materiálu, dosáhne se přibližně výsledné hyperbolické křivky. Opakováním pro několik tlouštěk vrstvy prvního materiálu se dosáhne řady takových křivek, které více nebo méně začínají překračovat hodnoty tloušťky vrstvy druhého materiálu nad 30 μm (co odpovídá roční ztrátě vody, která je menší než přibližně 1 % hmotnostní). Z těchto diagramů by se mělo vzít v úvahu, že za účelem zajištění ztráty méně než 3 % hmotnostních vody za rok by nádoby s výhodou měly být zhotoveny z polymerního materiálu, u kterého tloušťka vrstvy je zvolena tak, že vyhovuje vztahu

$$(L_1)^5 (L_2)^4 > 10^{16},$$

ve kterém

L_1 a L_2 představují tloušťku vrstvy prvního materiálu a vrstvy druhého materiálu, uvedenou v μm .

PVDC vrstva se může aplikovat na tvarovanou vrstvu polyketonu způsoby, které jako takové jsou známé, jako například odléváním vodného latexu na povrchu a ponecháním latexu, aby zaschl (US patent č. 4 714 580A), postřikem v rozpouštědle (US patent č. 4 606 942A) nebo srážkovým postřikem (US patent č. 4 515 836A a US patent č. 4 573 429A). Jak je rozebráno v příkladech, bylo stanoveno, že srážkový postřik je výhodným způsobem aplikace PVDC vrstvy na vrstvu polyketonu.

Příklady provedení vynálezu

Čtyři PVDC povlaky ze tří skupin se ohodnotí při aplikacích na základě rozpouštědla a latexu. Všechny povrchy se omývají isopropanolem a kruhová část se ošetří k dosažení maximální adheze. Při jiném provedení se dá zjistit, že ošetření kruhové části není zapotřebí.

Roztoky povlaku spočívají v 20 a 5% hmotnostním roztoku kopolymerů označených jako S 120 a S 220, připravených ve směsi tetrahydrofuranu a toluenu v hmotnostním poměru 65:35. Pohárky o objemu 118 ml se ponoří do roztoku nebo postříkají a potom se upevní k vzduchovému motoru k pomalému otáčení pod jedinou skupinou infračervených zdrojů záření (teplota 49 až 60 °C). Bylo zjištěno, že povlaky na základě hmotnostně 20% roztoku vykazují určitou neprůkaznost. Větší počet povlaků z hmotnostně 5% roztoku se použil k získání výhodného povlaku o hmotnosti 1,40 mg/cm² (tabulka 1).

Tabulka 1

Hmotnost PVDC z povlaku nádob

Aplikační techniky	Zvláštní poznámka	Polymer (PVDC)	Hmotnost povlaku (mg/cm ²)
srážkový postřik	pomalé otáčení	V 834	1,71
" "	rychlé otáčení	D 8680	2,64
" "	pomalé otáčení+IPA+ +DI voda	V 834	1,47
ponoření v rozpouštědle	20 % hmot.	S 120	6,51
" " "	20 % hmot.	S 220	4,34
" " "	5 % hmot. jediný povlak	S 120	0,26
" " "	5 % hmot. jediný povlak	S 220	0,19
" " "	5 % hmot.	S 120	1,92
" " "	5 povlaků		
" " "	5 % hmot. 5 povlaků	S 220	1,78
postřik v rozpouštědle	5 % hmot.	S 220	
	1 povlak		0,42
	2 povlaky		0,67
	3 povlaky		0,87
	4 povlaky		1,47

Srážkový postřikový systém k aplikaci latexu PVDC se používá podle US patentu č. 4 515 836A a US patentu č. 4 573 429 A. Při aplikaci povlaku se nádoba z čistého polyketonu (vrstva prvního materiálu) umístí na horizontální rotační trn. Rotační rychlost trnu a trvání postřiku se stanoví tak, že se zajistí jeden úplný povlak s minimálním překrytím vrstvy. Při takovém výhodném provedení se nevzduchová stříkáci pistole umístí k postřiku dna nádoby a druhá nevzduchová stříkáci pistole se umístí k postřiku bočních stěn. Trysky stříkáci pistole stříkají tence jako vějíř 90° a jsou umístěny horizontálně, třebaže by se mohly otáčet v jakémkoli požadovaném úhlu. Množství povlaku aplikovaného na nádobu z vrstvy polyketonu se řídí polohou nádoby, postřikovým vějířem a tlakem pohonu (průtoková rychlost). Po jednom postřikání se trn odstraní z postřikové kabiny a připojí k vzduchovému motoru. Nádoba se potom otáčí mezi dvěma skupinami infračervených zdrojů světla (teplota 49 až 60°C) k vysušení, které trvá po dobu 2 až 5 minut.

Nádoby povlečené zpracováním s emulzí a srážkovým postřikem se potom ohodnotí na prostupnost vody a kyslíku před a poté, co se vystaví podmínkám v retortě. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2. Prostupnost vody se vyjadřuje jako rychlost přenosu vodní páry a měří se v gramech za den na nádobu. Prostupnost kyslíku se stanovuje v cm^3 za den na nádobu.

Prostupnost kyslíku se měří v analyzátoru kyslíku a hodnota $0,002 \text{ cm}^3$ za den na nádobu se pokládá za přijatelnou. Přenos vody se měří gravimetricky a hodnota $0,01 \text{ g}$ za den na nádobu je pokládána za přijatelnou. (Hodnota odpovídá ztrátě 3 % hmotnostních za rok pro tuto nádobu.)

Tabulka 2

Přenos kyslíku a vodní páry z nádob z polyketonu jako termoplastické hmoty, povlečené PVDC

Shrnutí údajů o povlácích z PVDC

Polymer	Aplikační technika	Před retortováním		Po retortování	
		Prostupnost kyslíku	Rychlost přenosu vodní páry	Prostupnost kyslíku	Rychlost přenosu vodní páry
S 120	rozpouštědlo	0,001	0,010	0,001	0,010
S 220	rozpouštědlo	0,001	0,010	0,001	0,030
V 834	ponoření v latexu	-	0,010	-	0,002
	srážkový postřik	0,0015	0,006	0,0013	0,002

Polymer V 834 je schopen vyhovět všem požadavkům s jedinou výjimkou velmi slabého žloutnutí, ke kterému dochází po retortování.

Při výhodném provedení tohoto vynálezu by materiál V 834 měl být srážkově nastříkán na nádobu zhotovenou z vrstvy polyketonu.

Tabulka 3 shrnuje srovnání tepelné zpracovatelnosti, odolnosti za tepla a bariarových vlastností pro materiály, o kterých se pojednávalo svrchu.

Tabulka 3

Srovnání tepelné zpracovatelnosti, odolnosti za tepla a barierových vlastností pro materiály a struktury tvořící nádoby

Materiál	Struktura	Zvláštní tepelné zpracování	Odolnost za tepla		Barierové vlastnosti
			Mikrovlonné Plnění za Sterilizace	Ohřev v trou- ohřívání horka v retortě (88-105 °C) prouděním voda kyslík (65-100 °C) (120-132 °C)(nad 175 °C)	
nylon (amorfní)	jediná vrstva	ne	v pořádku	v pořádku	selhání selhání dobré
polypropylen	jediná	ne	v pořádku	v pořádku selhání	selhání vynikající špatné
(čistý homopo-lymer)	vrstva				
polypropylen (složka)	více vrstev	ne	v pořádku	v pořádku selhání	roztavení velmi dobré
polypropylen (složka)	více vrstev	ano ¹	v pořádku	v pořádku slušná	roztavení velmi dobré
polykarbonát	jediná vrstva	ne	v pořádku	v pořádku v pořádku	selhání špatné špatné
PETG nebo amorfní PET	jediná vrstva	ne	v pořádku selhání	selhání selhání	slušné slušné
CPET	jediná vrstva	ano ²	v pořádku	v pořádku v pořádku	dobrá slušné dobré

...

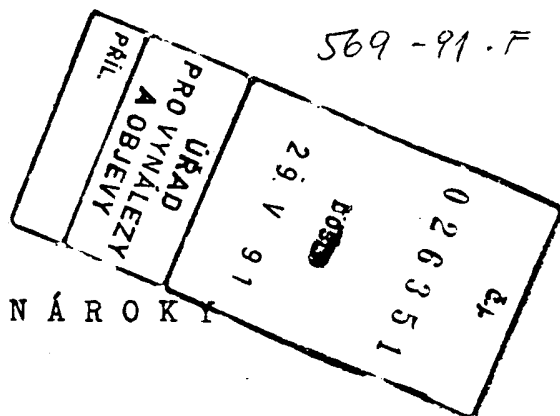
...

Tabulka 3 - pokračování

polyketon	jediná vrstva	ne	v pořádku	v pořádku	v pořádku	dobrá	špatné	dobré
polyketon	povlečená PVDC	ne	v pořádku	v pořádku	v pořádku	dobrá	dobré	velmi dobré

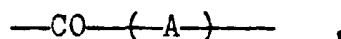
¹Formování taveniny z nádoby nad teplotou taní polypropylenu

²Rízení krystalizace na tepelně tvarovaném nástroji



1. Nádoba zhotovená z polymerního materiálu a vhodná pro použití s potravinami nebo nápoji za vysokých teplot, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polymerní materiál sestává z

- tvarované vrstvy prvního materiálu, zhotovené z lineárního alternujícího polyketonového polymeru, který obsahuje opakující se skupiny vzorce



ve kterém A představuje zbytek odvozený od stejných nebo rozdílných ethylenicky nenasycených uhlovodíků, které jsou polymerovány přes ethylenickou vazbu a

- v souladu s touto vrstvou tvarované vrstvy druhého materiálu, která je tvořena kopolymerovým povlakem z vinylidenchloridu na alespoň jedné straně vrstvy prvního materiálu.

2. Nádoba podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že polyketonový polymer obsahuje ethylen a propylen jako zbytky A odvozené od nenasycených uhlovodíků a obsah propylenu je menší než 7,0 % hmotnostních.

3. Nádoba podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tloušťka vrstvy prvního materiálu je v rozmezí od 125 do 1140 μm , zvláště v rozmezí od 250 do 760 μm .

4. Nádoba podle některého z nároků 1 až 3, v y -

z n a č u j í c í s e t í m , že tloušťka vrstvy druhého materiálu je v rozmezí od 2,5 do 30 μm , zvláště v rozmezí od 7,5 do 15 μm .

5. Nádobu podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tloušťka prvního materiálu je dvacetinásobkem až šedesátinásobkem tloušťky druhého materiálu.

6. Nádobu podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že tloušťky vrstev se volí tak, že vyhovují vztahu

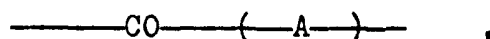
$$(L_1)^5(L_2)^4 > 10^{16} ,$$

ve kterém

L_1 a L_2 představují tloušťku vrstvy prvního materiálu a vrstvy druhého materiálu, která je uvedena v μm .

7. Způsob výroby nádoby zhotovené na základě polymeru, která je vhodná pro použití s potravinami nebo nápoji za vysokých teplot, v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje tyto stupně:

- vyrobí se tvarovaná vrstva prvního materiálu, zhotoveného z lineárního alternujícího polyketonového polymeru, který obsahuje opakující se skupiny vzorce



ve kterém A představuje zbytek odvozený od stejných nebo rozdílných ethylenicky nenasycených uhlovodíků, které jsou polymerovány přes ethylenickou

vazbu a

- povlékne se vinylchloridem jako kopolymerem alespoň jedna strana této vrstvy prvního materiálu za vzniku v souladu s první vrstvou tvarované vrstvy druhého materiálu.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že stupeň výroby tvarované vrstvy prvního materiálu se provádí injekčním tvarováním této vrstvy.

9. Způsob podle nároku 7 nebo 8, v y z n a č u - j í c í s e t í m , že stupeň povlékání kopolymeru na alespoň jedné straně vrstvy prvního materiálu se provádí srážkovým postřikem.