



**NORGE**

**[NO]**

**STYRET  
FOR DET INDUSTRIELLE  
RETTSVERN**

**[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 150948**

**[C] (45) PATENT MEDDELT  
16. JAN. 1985**

**(51) Int. Cl.<sup>3</sup> B 29 B 1/04, B 32 B 27/30,  
C 08 J 3/20**

**(21) Patentsøknad nr. 773710**

**(22) Inngitt 28.10.77**

**(24) Løpedag 28.10.77**

**(41) Alment tilgjengelig fra 03.05.78**

**(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 08.10.84**

**(30) Prioritet begjært 29.10.76, Frankrike, nr 7632792**

**(54) Oppfinnelsens benevnelse** Termoplastisk arklignende materiale, samt fremgangsmåte ved fremstilling av dette.

**(71)(73) Søker/Patenthaver** ATO CHIMIE,  
Tour Aquitaine,  
F-92400 Courbevoie,  
Frankrike.

**(72) Oppfinner** SIMON KORNBAUM,  
Caluire,  
Frankrike.

**(74) Fullmektig** A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

**(56) Anførte publikasjoner** Dansk (DK) patent nr 102645.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et arkformig materiale av den art som er angitt i krav 1's ingress, samt en fremgangsmåte som angitt i krav 4's ingress. Materialet har forbedret gasspermeabilitetsegenskaper og/eller visse forbedrede fysikalske og mekaniske egenskaper som kan utnytted  
5 eksempelvis ved emballering av karbondioksydholdige væsker.

Med forbedrede gasspermeabilitetsegenskaper forstås i søknaden en nedsatt permeabilitet.  
10

Visse anvendelser av plastmaterialer krever en meget lav gasspermeabilitet. Det er også kjent at denne permeabilitet er selektiv og at den varierer på en uforsibar måte. Gasspermeabilitetskoeffisientene for et gitt plastmateriale  
15 kan variere meget avhengig av den spesielle gass. Det bør også bemerkes at disse forskjeller kan være komplementære, f.eks. kan et plastmateriale være permeabelt med hensyn til gass A og upermeabelt med hensyn til gass B, mens det komplementære materiale ville være upermeabelt for gass A og permeabelt for gass B. Det ville således synes normalt å kombinere disse to materialer for å oppnå en blanding som har en lav permeabilitetskoeffisient med hensyn til begge gassene A og B.  
20

Ofte hender det at materialene som man ønsker å kombinere er uforenelige. Dette kan eksempelvis føre til ved koekstrudering av flerlagsmaterialer et produkt som har en tendens til spaltning og er således ikke egnet for anvendelse hvor det kreves et minimum av kohesjon og adhesjon.  
25

Dette viser seg ytterligere når eksempelvis en blanding av uforenelige polymerer ekstruderes, ved fremstilling av et produkt som har en ikke-homogen struktur. Denne hetereogen kan sees med det blotte øye eller med forstørrelsesglass  
30 og noen ganger ved hjelp av et mikroskop. Det erholdte produkt har således en struktur som minner om en emulsjon eller en størknet suspensjon med så vel kontinuerlige som diskontinuerlige faser. Hvis permeabiliteten for dette produkt måles vil det finnes at den er den samme som den for den kon-

150948

2

tinuerlige fase. Den tilsiktede fordel med reduksjon av permeabiliteten som polymeren i den diskontinuerlige fase ville ha bidratt med, som ville ha vært fordelaktig for visse formål, er ikke oppnådd.

5

Materialet er særpreget med det som er angitt i krav 1's karakteriserende del.

10

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen blandes polymerene som i det minste er delvis uforenelige på en hvilken som helst konvensjonell måte. Blandingen blir deretter gelet ved hjelp av den kombinerte virkning av varme, trykk og kvaing. Den gelede blanding bringes deretter til å strømme laminært mellom i det vesentlige parallelle overflater, slik som flate platedyser, ringformede dyser eller dyser med en hvilken som helst tverrsnittform. Forholdet mellom lengdene av disse overflater i strømningsretningen for materialet og avstanden mellom disse overflater er større enn 10 og fortrinnsvis større enn 20. Polymerblandingen som således erholdes får en struktur som omfatter en kontinuerlig fase og en diskontinuerlig fase som hver inneholder en polymer eller blandinger av polymerer som er forenelige. Den diskontinuerlige fase har generelt en lamellær form med lav tykkelse i forhold til dens lengde og bredde og er fordelt gjennom den kontinuerlige fase parallelt til hoveddimensjonene for filmer, ark, plater eller ekstrudater med en sirkulær eller hvilket som helst annet tverrsnitt når den forlater dysen.

20

30

Fremgangsmåten er særpreget med det som er angitt i krav 4's karakteriserende del.

35

I henhold til oppfinnelsen innbefatter således den kontinuerlige fase polyvinylklorid og den diskontinuerlige fase innbefatter polyvinylalkohol eller en kopolymer som i det vesentlige består av vinylalkohol, idet andelene av blandingen utgjøres av 100 vektdeler polyvinylklorid pr. 1 - 100, fortrinnsvis 5 - 30 vektdeler polyvinylalkohol. K-verdien for polyvinylkloridet er 50 - 80, fortrinnsvis 56 -

62. Graden av hydrolyse for polyvinylalkoholen er 50 - 100%, fortrinnsvis 80 - 95%. Viskositeten ved 20°C i en 4%ig vandig oppløsning av polyvinylalkoholoppløsningen er 2 - 70 cP, fortrinnsvis 4 - 10 cP.

5 Naturligvis kan blandingen også inneholde hvilke som helst konvensjonelle tilsetningsmidler såsom stabilisatorer, smøremidler, fargemidler, midler som forbedrer sjokkmotstandsevnen og som tilsettes eller vanligvis tilsettes under fremstilling av faste polyvinylkloridforbindelser.

10

En av fordelene ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det faktum at den ikke krever et antall ekstrudere eller dyser lik antallet anvendte polymerer og bindemidler.

15

Ytterligere kreves det ikke på hverandre følgende operasjoner av forskjellige maskiner slik som koekstrudering, overlegning, belegning, sammenpresning av to lag, lagekstrudering eller andre kjente prosesser for fremstilling av produkter fremstilt av materialer med en flerlags-struktur.

20

Betegnelsene "polymer" og "plastmaterialer" er ment å omfatte alle naturlige eller kunstige makromolekylære termoplastiske materialer eller slike materialer som erholdes syntetisk ved polymerisering, polykondensering eller andre kjemiske reaksjoner, uansett om de inneholder eller ikke inneholder forskjellige additiver som normalt tilsettes av hensyn til modifisering av egenskapene, anvendelse eller av økonomiske hensyn.

25

30

Betegnelsen "uforenelighet" slik som anvendt i foreliggende beskrivelse er definert slik at polymeren er antatt å være delvis eller fullstendig uforenelig med den andre polymer hvis en blanding av de to polymerer i visse forhold og under visse blandedbetingelser resulterer i et plastmateriale som har en ikke-homogen struktur eller blanding.

35

Uttrykket "en blanding av polymerer" er ment å bety en pulverisert, granulær eller fast masse inneholdende to eller

150948

4

flere polymerer etter at disse har vært underkastet homogeniseringsprosesser, i form av partikler eller makromolekyler, i utstyr som normalt anvendes for disse operasjoner såsom langsomme eller hurtige blandere, interne eller sylindriske elteapparater, granulaterekstrudere, granulatorer, etc..

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen foretrekkes det å anvende enkeltskrue, dobbeltskrue eller multippelskrue-ekstrudere med en planetær skrue eller plate for omdannelse av blandingene til ferdige eller halvferdige produkter. Imidlertid kan en hvilken som helst annen anordning som er i stand til å bringe blandingen til en smeltet tilstand og bringe denne til en kontinuerlig eller avbrutt strøm gjennom en dyse eller mellom to nær hverandre liggende parallelle overflater benyttes.

Den laminære strøm som er nødvendig for dannelse av lamellstrukturen erholdes ved passasje av det smeltede materialet gjennom en eller flere dyser. Dysens utløp kan være sirkulær, lineær eller ha en hvilken som helst annen profil eller form avhengig av den geometriske form av det ønskede sluttprodukt, eksempelvis hule legemer med et sylindrisk, ovalt eller kvadratisk tverrsnitt, filmer med glatte eller teksturerte overflater etc..

En viktig faktor er lengden i strømningsretningen, av det konstante tverrsnittåpningssegment av dysen, også kjent som "die land" som dannelsen av de lamellære lag er avhengig av. Den optimale lengde er en funksjon av de reologiske egenskaper for det behandlede materialet, dysens overflate, strømningshastigheten for materialet så vel som andre åpenbare parametere som er nødvendige for å oppnå det ønskede strømningsforhold.

I en foretrukket utførelsesform for oppfinnelsen er polyvinylkloridets K-verdi 50 - 80 og hydrolyseringsgraden for polyvinylalkoholen er 50 - 100% og polyvinylalkoholens viskositet i en 40%'ig vandig oppløsning er 2 - 70 cP.

Fig. 1 viser som eksempel et fotomikrografi i 50 x forstørrelse av en del av en vegg av en ekstrudert flaske hvori er anvendt en blanding i henhold til oppfinnelsen og som er behandlet med kokende vann for å gjøre lamellestrukturen synlig.

De etterfølgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

10

15

20

25

30

35

150948

6

Eksempel 1

Blandingene 1, 2 og 3 fremstilles som følger:

BESTANDDELER	Blanding		
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
	(vektdele)		
PVC-suspensjon, homopolymer med en K-verdi = 57	100	100	100
PVAL <sup>1)</sup>	0	20	30
"PARALOID K 120 N"	1	1	1
tio-tinn-stabilisator (fast)	0,3	0,3	0,3
"CIRE OP"-smøremiddel	0,3	0,3	0,3
1) Polyvinylalkohol med de følgende egenskaper: <ul style="list-style-type: none"> <li>- Viskositet i en 4%'ig vandig oppløsning .5 cP</li> <li>- Hydrolyseringsgrad 88 mol-%</li> <li>- Polymerisasjonsgrad 550</li> </ul>			

Polyvinylalkoholen tørkes under vakuum før anvendelse.

Blandingene ble utført i en rask "Papenmeier"-blander inntil temperaturen nådde 90°C.

En del av hver av blandingene eltes i en blander forsynt med sylindere oppvarmet til en temperatur på 180°C i 5 min., hvorved det erholdes ark med en tykkelse på 0,5 mm.

Arkene presses til å gi plater med en tykkelse på 0,1 mm for bestemmelse av oksygen og karbondioksydpermeabilitet.

Pressing av platene utføres ved hjelp av en 100 mm kompresjonspresse fremstilt av LESCUYER &amp; VILLENEUVE.

Betingelsene under pressing er som følger:

Pressplatenes temperatur: 180°C

Forvarmes i 2 min.

Presses i 4 min. ved 200 bar.

Det observeres og resultater av målinger gitt i det etterfølgende bekrefter at teknikken vedrørende trekking og pressing av platene i seg selv ikke resulterer i en komposisjon med en lamellær struktur.

En annen del av blandingen overføres til 250 ml flasker ved blåseekstrudering ved hjelp av en "HESTA model B33 S11"-maskin forsynt med et enkelt rett hode og et sirkulært dyserør med et gap ved utløpet på 1,5 mm og en dyselengde (die-land) på 45 mm hvilken således tilsvare et forhold slik som tidligere definert på 30/1.

Betingelsene under blåseekstruderingen var:

Temperaturprofil fra innløpet til utløpet 165 - 160 -  
165 - 155 - 200°C

Skruehastighet: 60 omdr./min.

Blåselufttrykk: 3 bar

Syklus: 11 s.

Veggene i flasken hadde en tykkelse på ca. 0,65 mm erholdt fra blandingene 2 og 3, (men ikke de erholdt fra blanding 1) og hadde en lamellær struktur som var synlig med mikroskopet når veggene var skåret med saks eller ved å knuse flaskene for hånd.

Plater med en tykkelse på 0,1 mm fremstilles fra veggene fra flaskene på samme måte som de fremstilt fra arkene fra sylindreblanderen.

Måling av oksygen- og karbondioksyd-permeabilitet ved 22°C utføres på den følgende måte.

Måleceller deles i to kamre av platen hvis permeabilitet skal måles. Prøvegassen er tilstede i ett av kamrene ved et trykk på 4 bar mens det andre kammeret spyles med rent nitrogen. Gassen som passerer platen føres med nitrogenet og måles.

Målingen utføres på følgende måte:

Med hensyn til oksygenet så anvendes et "HERSCH"-batteri hvori bly-platinaelektroder er adskilt av en porøs vegg mettet med en kaliuminnholdende oppløsning. Oksygenet omdannes ved katoden til negative hydroksylioner som utlades mot anoden. Strømmen som passerer de to elektroder er således proporsjonal med tilstedeværende oksygen.

Karbondioksydet måles med et apparat "COSMA Corporation" som er basert på infrarød strålingsabsorpsjon.

Resultatene av permeabilitetsmålingene er vist i den etterfølgende tabell 1.

TABELL 1

PLATER FREMSTILT AV BLANDINGER	PERMEABILITET, P $10^{10}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sek} \cdot \text{cmHg}$	
	av $\text{O}_2$	av $\text{CO}_2$
Nr. 1 valset til ark	0,58	1,06
Nr. 1 ekstrudert til flasker	0,50	1,05
Nr. 2 valset til ark	0,38	0,70
Nr. 2 ekstrudert til flasker	0,06	0,07
Nr. 3 valset til ark	0,32	0,50
Nr. 3 ekstrudert til flasker	0,05	ikke målbar

Plater fremstilt fra flasker og som hadde den lamellære struktur utviste permeabiliteter som er betydelig lavere enn for plater fremstilt av ark erholdt fra sylindrerblanderen. I realiteten for arkene erholdt fra sylindrerblanderen er ikke de laminære strømningsbetingelser tilstede og det er således ingen lamellær struktur til tross for den relativt høye andel av polyvinylalkohol i blandingene 2 og 3. Som en følge derav er oksygen- og karbondioksyd-permeabiliteten kun noe mindre enn den for blanding 1 som ikke inneholder noe polyvinylalkohol.

#### Eksempel 2

En serie på 7 blandinger inneholdende forskjellige volumandeler av polyvinylalkohol (V') og polyvinylklorid (V'') slik som vist i tabell 2, ble fremstilt. Blandingene inneholdt ytterligere 1% "Paraloid K 120 N", 0,3 % av en fast tinnstabilisator og 0,3% "Cire OP"-smøremiddel.

Blandingen av bestanddelene og overføringen av blandingene til 250 ml's flasker ved blåseekstrudering utføres med den samme anordning og under de samme betingelser som beskrevet i eksempel 1.

Tabell 2 viser oksygenpermeabiliteter målt i henhold til den ovenfor beskrevne metode. Tabell 3 viser elastisitetsmodulen ved bøyning og trekking, samt "Vicat"-punktet under 5 kp belastning for noen av blandingene.

TABELL NR. 2

Blanding nr.	V'	V''	$PO_2 \cdot 10^{10}$ i $\frac{cm^3 \cdot mm}{cm^2 \cdot sek \cdot cmHg}$
4	0,0	0,978	0,43.....0,50
5	0,011	0,967	0,37.....0,45
6	0,052	0,927	0,26.....0,37
7	0,098	0,881	0,14.....0,19
8	0,141	0,840	0,08.....0,12
9	0,180	0,802	0,11.....0,12
10	0,247	0,736	0,08.....0,15

De noe høyere verdier for  $PO_2$  til høyre i kolonnen tilsvarer flasker fremstilt ved blåseekstrudering av resirkulert materiale. Materialer som forkastes under fremstillingen kan således gjenanvendes og vil likevel i en betydelig grad bibeholde deres nedsatte oksygenpermeabilitet.

TABELL NR. 3

EGENSKAPER	MÅLEENHET	BLANDING NR.			
		4	7	9	10
Elastisitetsmodul (bøyning)	kp/cm <sup>2</sup>	30 700	31900	33200	36 300
Elastisitetsmodul (trekking)	"	26 600	--	28200	30 400
Vikatpunkt under 5 kp	°C	80	80	80	80

Den forhøyede elastisitetsmodul er av spesiell betydning for emballering av karbondioksydholdige drikkevarer i polyvinylkloridflasker da dette sikrer en bedre dimensjonsstabilitet. Som et resultat derav kan tynnere flaskevegger anvendes, hvilket naturligvis fører til mindre materialforbruk og lavere omkostninger.

Den nedsatte oksygenpermeabilitet er likeledes åpenbar av målingene utført direkte på 250 ml's flasker fremstilt ved blåseekstrudering. Den anvendte målemetode er den som er beskrevet av Calvano et al i Modern Packaging, november 1968, sidene 143-145. Den midlere tykkelse av flaskeveggene var ca. 0,65 mm. Tabell 4 angir oksygenpermeabilitetskoeffisienter ( $PO_2$ ), bestemt ved denne metode.

TABELL NR. 4

Blanding nr.	$PO_2 \cdot 10^{10}$	$\frac{cm^3 \cdot mm}{cm^2 \cdot sek \cdot cmHg}$
4		0,55
8		0,037
9		0,022
10		ikke målbar

$PO_2$ -koeffisientene for blandingene 8, 9 og 10 erholdt ved direkte måling av flaskene er vesentlig lavere enn de som er angitt i tabell 2 som ble målt for pressede plater som hadde en tykkelse på 0,1 mm. Forskjellen kan muligens tilskrives ulinearitet for permeabilitetskoeffisienten som en funksjon av tykkelse som en følge av materialets lamellære struktur. I realiteten er det mulig at antallet av lamellære grenseflater øker med økende tykkelse og en ytterligere gjennomgangsmotstand dannes for passasje av gassmolekylene. Dette kan muligens tilskrives en avtagende trykkgradient over det lamellære materialet.

Eksemplene 1 og 2 viser klart at det i tilfellet for polyvinylklorid vil fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gjøre det mulig å forbedre gasspermeabiliteten og elastisitetsmodulen for polyvinylkloridet. Disse egenskaper er naturligvis av største betydning for emballasjematerialer ved emballering av materialer som er oksygenfølsomme eller som inneholder karbondioksydgass i polyvinylkloridbeholdere som er i stand til å bibeholde deres strukturelle helhet.

150948

12

P a t e n t k r a v

1. Termoplastisk arklignende materiale, fremstilt ved pas-  
5 sasje av smeltet materiale gjennom en eller flere dyser  
omfattende minst to polymerer som i det minste er helt  
eller delvis uforenelige, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at materialet har minst en kontinuerlig fase inn-  
befattende polyvinylklorid og minst en diskontinuerlig fase  
10 innbefattende polyvinylalkohol eller kopolymer i det vesent-  
lige bestående av en polyvinylalkohol og at vektforholdet  
mellom polyvinylklorid til polyvinylalkohol ligger i om-  
rådet 100:1 til 1:1, og hvor den diskontinuerlige fase  
foreligger i form av lamellære lag som er tynne i forhold  
15 til deres lengde og bredde og er fordelt i den kontinuer-  
lige fase parallell med dennes hoveddimensjoner.

2. Materiale ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at vektforholdet mellom polyvinylklorid til poly-  
20 vinylalkohol er i området 100:5 til 100:30.

3. Materiale ifølge kravene 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at K-verdien for polyvinylkloridet er  
i området 50 - 80, polyvinylalkoholens hydrolyseringsgrad  
25 er 50 - 100 % og viskositeten for en 4 %-ig vandig opp-  
løsning av polyvinylalkoholen ligger i området 2 - 70 cP.

4. Fremgangsmåte ved fremstilling av et termoplastisk  
materiale fra minst to helt eller delvis uforenelige poly-  
30 merer, hvor polymerene blandes, eventuelt tilsatt stabili-  
satorer, smøremidler, fargende bestanddeler eller midler  
som beforder sjokkmotstand og geles ved å utsette bland-  
ingen for en kombinert effekt av varme, trykk og elting,  
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes poly-  
35 merer omfattende polyvinylklorid og en polyvinylalkohol  
eller kopolymer i det vesentlige bestående av en polyvinyl-  
alkohol, hvor vektforholdet mellom polyvinylklorid til  
polyvinylalkohol ligger i området 100:1 til 1:1, og at den  
gelede blanding utsettes for laminær strøm ved å presses

150948

13

gjennom en dyse som består av to adskilte, i det vesentlige parallelle overflater, og hvor forholdet mellom overflatenes lengde i strømningsretningen til avstanden mellom overflatene er større enn 10.

5

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et forhold mellom lengden av overflatene og avstanden mellom disse som er større enn 20.

10

6. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en polymerblanding hvor vektforholdet mellom polyvinylklorid til polyvinylalkohol er i området 100:5 til 100:30.

15

20

25

30

35

150948

