



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **177600**

(13) B

(51) Int Cl⁶ C 08 L 77/00, B 65 B 55/19

Styret for det industrielle rettsvern

| | | | |
|---------------------|----------|--------------------------------------|--------------------------|
| (21) Søknadsnr | 910071 | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer | 06.07.89, PCT/SE89/00387 |
| (22) Inng. dag | 08.01.91 | (85) Videreføringsdag | 08.01.91 |
| (24) Løpedag | 06.07.89 | (30) Prioritet | 11.07.88, SE, 8802609 |
| (41) Alm. tilgj. | 29.01.91 | | |
| (44) Utlegningsdato | 10.07.95 | | |

| | |
|------------------|---|
| (71) Patentsøker | A/S Haustrup Plastic, Box 24, DK-5550 Langeskov, DK A/S PLM Haustrup Holding, Naesbyvej 20, DK-5000 Odense C, DK |
| (72) Oppfinner | Erik Frandsen, Odense, DK Rolando Mazzone, Asperup, DK |
| (74) Fullmektig | Bryns Patentkontor AS, Oslo |

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for å øke holdbarheten av varer i forseglet emballasje

(56) **Anførte publikasjoner** GB 1499442
Chemical Abstracts, vol. 91, 1971, 58055s

(57) **Sammendrag** Polymer-sammensetning som har til hensikt å øke holdbarheten til gods som finnes seg i en forseglet emballasje, som har et gassfylt rom, i hvilket sammensetningen befinner seg. En aktiv komponent i sammensetningen utgjøres av en metallforbindelse som har evnen til å forbruke molekylært oksygen som finnes seg i rommet. Metallforbindelsen er et metallion med kompleksdannende egenskaper samt en polymer, som inneholder grupper og/eller atomer som danner et kompleks med metallionet. Sammensetningen fremstilles ved å behandle polymeren med en metallforbindelse som er oppløst i en vælling i et flyktig løsningsmiddel ved koking under tilbakeløpsbetingelser, og da for å fremstille den aktive komponenten i sammensetningen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for å øke holdbarheten av varer som befinner seg i en forseglet emballasje.

5 I fylte og forseglede emballasjer vil det av fyllingstekniske grupper være et gassrom (head-space) som er fylt med en gass, som vanligvis inneholder oksygen. Dersom emballasjen er fylt med produkter som er ømfintlig overfor oksygen, dvs. består av eller inneholder komponenter som er i stand til å reagere med oksygen, og hvorved produktets egenskaper eller karakter endres, er det viktig at emballasjens innhold i minst mulig grad blir utsatt for det oksygen som befinner seg i nevnte gassrom. Spesielt når det dreier seg om emballasjer som inneholder tørre produkter som er ømfintlig overfor oksygen, som f.eks. kaffe, krydder, farmasøytiske tilberedninger i form av pulver eller tabletter, etc., så vil volumforholdet mellom nevnte gassrom (og følgelig mengden av oksygen) og produktet ofte være relativt stort. I slike tilfeller er det således spesielt ønskelig å fremskaffe et hjelpemiddel som på en enkel måte kan redusere eller eliminere mengden av nærværende oksygen i det nevnte gassrom, og som dessuten ikke på noen måte påvirker det emballerte produkt. Et slikt hjelpemiddel vil naturligvis også kunne reagere med oksygen som tilføres i gassrommet etter at innpakning og forsegling har funnet sted, f.eks. hvis emballasjen blir åpnet og på nytt forseglet, eller hvis emballasjen er fremstilt av et materiale som er permeabelt for oksygen, som f.eks. plast eller papir/papp.

30 Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse anvendes en polymersammensetning som kan anordnes i gassrommet i en forseglet emballasje slik at det innpakke produkt ikke vil bli påvirket av oksygen som er tilstede i gassrommet.

35 Ifølge oppfinnelsen er sammensetningen effektiv med hensyn til å redusere eller eliminere oksygen i nevnte gassrom. Ifølge et ytterligere trekk ved oppfinnelsen plasseres

sammensetningen i en permeabel pakning, såsom et nett, en pose e.l., og som da inngår i emballasjen.

Foreliggende oppfinnelse er basert på den oppdagelse at visse metallkomplekser, spesielt av overgangsmetaller, har evne til å binde oksygen, og på denne måte eliminere molekylært oksygen fra nevnte rom, samt å kunne utnytte denne effekt i forbindelse med polymerer.

Polymerene omfatter polyamider og kopolyamider, hvorved sistnevnte omfatter kopolymerer av polyamider og andre polymerer. Polyamidene kan være aromatiske og alifatiske, f.eks. poly-m-xylylen-adipamid eller nylon 6.6. En foretrukket gruppe polyamider er MX-nylon. Dette er polymerer som inneholder minst 70 mol-% strukturenheter som man har fått fra m-xylylen-diamin alene, eller en xylylen-diamin-blanding som inneholder m-xylylen-diamin og p-xylylen-diamin i en mengde som er mindre enn 30% av den totale mengden, samt en α, ω -alifatisk dikarboksylsyre med 6-10 karbonatomer.

Eksempler på slike polymerer innbefatter homopolymerer, såsom poly-m-xylylen-adipamid, poly-m-xylylen-sebacamid og poly-m-xylylen-speramid, kopolymerer såsom m-xylylen/p-xylylen-adipamidkopolymer, m-xylylen/p-xylylen-pyperamidkopolymer og m-xylylen/p-xylylen-azelamidkopolymer, og kopolymerer av disse homopolymer- eller kopolymerkomponenter, samt alifatiske diaminer såsom heksametylendiamin, cykliske diaminer såsom piperazin, aromatiske diaminer såsom p-bis(2-aminoetyl)benzen, aromatiske dikarboksylysyre såsom tereftalsyre, laktamer såsom ϵ -kaprolaktam, ω -aminokarboksylysyre såsom ω -aminoheptoinsyrene og aromatiske aminokarboksylysyre såsom p-aminobenzosyre.

I disse MX-nyloner kan det være innarbeidet polymerer såsom nylon 6, nylon 66, nylon 610 og nylon 11.

Foreliggende oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte for å øke holdbarheten for varer som befinner seg i en forseglet emballasje som oppviser et rom fylt med en gass inkludert oksygen ved forbruk av tilstedeværende molekylært oksygen i nevnte rom, kjennetegnet ved at man i nevnte rom virkningsfullt anordner en metallforbindelse, som har til formål å kombineres med molekylært oksygen og som hovedsakelig består av et metallion som oppviser kompleksdannende egenskaper og en polymer, til hvilken nevnte metallion er kombinert som et metallkompleks hvorved nevnte metallion utgjøres av jern, kobolt, nikkel, platinametaller, palladiummetaller, kobber eller mangan og polymeren er en polyamid eller en kopolyamid, hvorved metallkomplekset er dannet av metallionet og de grupper og/eller atomer som stammer fra polymeren.

Virkingen av polymersammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse, dvs. evnen til å forbruke oksygen, benevnes som "oxygen scavenger"-effekten eller bare "scavenger"-effekten. Som en teori fremføres at oppnåelsen av denne effekt forutsetter dannelsen av et aktivt metallkompleks, hvilket bare er mulig dersom polymeren inneholder grupper og/eller atomer som kan koordinere til metallionet, og at polymerkjeden eller plymerkjedene kan innta en konformasjon hvor gruppene og/eller atomene befinner seg i riktige posisjoner i forhold til metallionet. en annen forutsetning er at metallionet, som har evnen til å danne et aktivt metallkompleks, befinner seg på et sted i molekylstrukturen hvor dannelsen av komplekset er mulig. Metallkomplekset har ligander som stammer fra grupper og/eller atomer som befinner seg i polymeren eller som er dannet av slike.

Det antas at effekten av det aktive metallkomplekset er irreversibel ved at det koordinerte oksygenmolekylet er omdannet til kraftig oksyderende ioner, f.eks. ioner såsom superoksyd eller peroksyd, hvilke reagerer videre i den "organiske" plastfasen, hvori de befinner seg.

Når det gjelder den ovenfor beskrevne teorien som foreliggende oppfinnelse ikke skal være bundet til, og som kan forklare foreliggende oppfinnelse, skal det konstateres at teorien snarere er av akademisk enn av teknisk interesse, og at det primære trekk er polymersammensetningens evne til å forbruke (scavenge) oksygen ved anvendelsesmuligheter hvor et oksygenholdig miljø er skadelig.

Ifølge oppfinnelsen anvendes polyamider eller kopolyamider sammen med i det minste ett av følgende metallioner: kobolt, nikkel, jern, palladiummetaller, dvs. rutenium, rodium, palladium; platinametaller, dvs. osmium, iridium, platina; kobber eller mangan. Av disse foretrekkes jern og kobolt, og da aller helst kobolt.

Sekundære komponenter kan være tilstede i sammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse, og da komponenter som er konvensjonelle og som ikke i vesentlig grad innvirker på den oksygenforbrukende effekten. Eksempler på slike komponenter er tørkemidler, midler som hindrer sammenklumping, fargestoffer, fortynningsmidler, fyllstoffer etc.

Ifølge en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen foreligger sammensetningen som partikler, som f.eks. granuler og pellets. Pellets, normalt i form av sfæriske kuler eller små sylinderlegemer, foretrekkes mest, og da i hovedsak på grunn av holdbarhet.

Partiklenes størrelse er ikke kritisk, men for å oppnå effektive resultater foretrekkes størrelser i området 0,001-0,05 cm³. Mengden av partikler i forhold til topprommets volum er en funksjon av følsomheten til godset når det gjelder oksygennedbrytning og generelt bør volumet til partikler i gassrommet være mellom 1 og 50 prosent av gassrommets volum eksklusivt sammensetningen.

En fremgangsmåte for å fremstille polymersammensetningen omfatter behandling av polymeren som fortrinnsvis foreligger i partikkelform med en metallforbindelse, og da i oppløst tilstand eller oppslemmet i en flyktig løsningsmiddelsammensetning.

Den flyktige løsningsmiddelsammensetningen kan være et enkelt løsningsmiddel eller en blanding av løsningsmidler, hvorav ikke alle behøver å være flyktige. Fortrinnsvis utgjøres løsningsmidlet av etanol, fortrinnsvis 96% etanol.

Polymeren, som fortrinnsvis kan være granulert eller pelletert, blir gjenstand for tilbakestrømming med metallforbindelsen som er oppløst eller suspendert i oppslemmingen i den flyktige sammensetningen i en tidsperiode som er tilstrekkelig for å danne den aktive oksygenforbrukende (scavenging) komponent av sammensetningen. Den nevnte tidsperiodes lengde under hvilken tilbakestrømming finner sted, kan lett bestemmes av en fagmann i hvert tilfelle og er ifølge oppfinnelsen ikke kritisk.

Ifølge en ytterligere foretrukket utførelsesform omfatter metallforbindelsen et salt, fortrinnsvis et halogenid, og da spesielt et klorid av de ovenfor nevnte metaller, og da spesielt av jern, kobolt og nikkel. Disse metaller, dvs. jern, kobolt og nikkel, palladiummetallene og platinametallene betegnes som overgangsmetaller tilhørende seriene 1, 2 og 3 i grunnstoffenes periodiske system. Valget av det egnede salt beror på dets løselighet i løsningsammensetningen ved at tiden som er nødvendig for å lage den aktive komponenten er desto kortere jo lettere løselig metallsaltet er. Anionet til metallforbindelsen kan være uorganisk, f.eks. et klorid, eller organisk. f.eks. et acetat eller stearat.

Oppfinnelsen skal nærmere forklares nedenfor under henvisning til utførelseseksempler og forsøk som er utført for å vise den oksygenforbrukende effekten til sammensetningen.

Eksempel 1

5 500 g nylon 6,6 ("Ultramid", BASF) i form av pellet ble kokt under tilbakeløp i ca. 24 timer med 500 ml etanolholdig vannløsning av koboltklorid ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i en konsentrasjon av 0,24 g/ml. Koboltinnholdet i det oppnådde granulat ble funnet å være 7000 ppm (gjennomsnittsverdi).

Eksempel 2

10 Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, men isteden for nylon 6,6, ble det anvendt poly-m-xylylen-adipamid (en polymer som fremstilles og selges av Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan, under betegnelsen "MXD6"). Koboltinnholdet i det oppnådde tørkede granulatet var 4500 ppm (gjennomsnittsverdi). Ved å øke konsentrasjonen av koboltklorid i løsningen, samt mengdeforholdet mellom løsningsmengde og mengden av polyamid, kunne man ifølge eksempel 1 fremstille granulat
15 av nylon 6,6 med et koboltinnhold på 15000 ppm og granulat av poly-m-xylylen-adipamid med et koboltinnhold på 9000 ppm ifølge eksempel 2. En undersøkelse av de tørkede granulatene ifølge eksemplene 1 og 2 viste at polymeren ikke var mettet med metallioner.
20

Eksempel 3

25 Fremgangsmåten ifølge eksempel 2 ble gjentatt, men da med metallforbindelsene hhv. jernklorid og nikkeltklorid i løsning med en konsentrasjon på 0,25 g/ml. Polymeren var "MXD6". Ved
30 å variere løsningsmengden i forhold til mengden av polyamid, ble det fremstilt granuler med forskjellig metallinnhold.

Eksempel 4

35 Fremgangsmåten fra eksempel 1 ble gjentatt, men det ble her anvendt ulike salter av metaller tilhørende palladiumgruppen

og platinagruppen, dvs. rutenium rodium og palladium, samt osmium, iridium og platina.

Forsøk for å bestemme oksygeninnholdet i hermetisk lukkede bokser som inneholder sammensetningen.

Granulat som består av nylon 6,6 og som inneholder 7000 ppm kobolt ble fremstilt i henhold til eksempel 1, og granulat bestående av poly-m-xylylen-adipamid som inneholder 4500 ppm kobolt fremstilt i henhold til eksempel 2, ble pakket i metallbokser (40 g/60 ml boks), som ble forseglet ved hjelp av dobbeltfalsede metallokk. Størrelsen til pelletene var 0,01-0,02 cm³ og volumet til gassrommet var 33-35 cm³. Det ble tatt prøver fra gassrommet (en prøve pr. boks) umiddelbart etter fylling, etter to uker og etter 4 uker for gasskromatografisk analyse av oksygeninnholdet. Resultatene er gjengitt i tabell 1.

TABELL 1

| <u>Polymer</u> | <u>Metall-</u> <u>kompleks</u> | <u>Oksygenkonsentrasjon %</u> | | | | | |
|-------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------|-------------------------------|------|-------------------------------|-----|
| | | <u>straks etter</u> <u>fylling</u> | | <u>etter</u> <u>2 uker</u> | | <u>etter</u> <u>4 uker</u> | |
| Poly-m-xylylen-adipamid | Co | 20,4 | 20,4 | 10,2 | 10,2 | 4,3 | 2,5 |
| Nylon 6,6 | Co | 19,5 | 19,6 | 5,9 | 3,4 | 0,3 | 0,3 |

Tilsvarende prøver som ble tatt fra bokser som er pakket med polymergranulat og som var konvensjonelle og ikke behandlet ifølge foreliggende oppfinnelse, viste ingen endring av oksygeninnholdet i gassrommet. Effekten som oppnås med sammensetningen ifølge foreliggende oppfinnelse, og som klart fremgår av tabell 1, kan økes ved økning av metallion-konsentrasjonen i polymeren, samt ved økning av kontakt-overflaten mellom polymersammensetningen og gassrommet.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for å øke holdbarheten for varer som befinner seg i en forseglet emballasje som oppviser et rom fylt med en gass inkludert oksygen ved forbruk av tilstedeværende molekylært oksygen i nevnte rom, k a r a k t e r i s e r t v e d at man i nevnte rom virkningsfullt anordner en metallforbindelse, som har til formål å kombineres med 10 molekylært oksygen og som hovedsakelig består av et metallion som oppviser kompleksdannende egenskaper og en polymer, til hvilken nevnte metallion er kombinert som et metallkompleks hvorved nevnte metallion utgjøres av jern, kobolt, nikkel, platinametaller, palladiummetaller, kobber eller mangan og 15 polymeren er en polyamid eller en kopolyamid, hvorved metallkomplekset er dannet av metallionet og grupper og/eller atomer som stammer fra polymeren.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at nevnte metallkompleks innføres i nevnte rom i en pakning som er gjennomtrengelig for oksygen.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallkomplekset foreligger i form av granuler eller pellet.

30

35