FI000105263B

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 105263 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **14.07.2000**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

B32B 27/18, 27/32, 27/30 // B65D 65/40

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **913213**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **02.07.1991**

(24) Alkupäiva - Löpdag **02.07.1991**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **04.01.1992**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

03.07.1990 US 547703 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Viskase Corporation, 6855 West 65th Street, Chicago, IL 60638, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Schuetz,Jeffrey Michael, 2048 Vantage Street, Woodridge, IL 60517, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Vicik,Stephen James, 418 70th Street, Darien, IL 60559, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Borenius & Co Oy Ab
Kansakoulukuja 3, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Vinylideenikloridi-sekapolymeerilä olevan estokerroksen käsittävä, hajuttomaksi tehty monikerroksinen kalvo
Luktfri flerskiktsfilm med ett barriärskikt av vinylidenkloridsampolymer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB A 2185986 (C08J 3/20), JP A 63-037155, WPI-AN: 88-087264

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on monikerroksinen, lämpömuovautuva kalvo, jossa on vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estokerros sekä vähintään toinen, polyolefiinia oleva kerros, joka on laminoitu mainittuun estokerrokseen, jossa kalvossa vähintään estokerrosta on säteilytetty. ja jossa hydrotalsiittia on sekoitettu polyolefiiniin estokerroksen ionisoivan säteilytyksen seurauksena syntyvän hajun olennaiseksi vähentämiseksi.

Uppfinningen avser en termoplastisk flerskiktsfilm med ett barriärlager av en vinylidenkloridsampolymer och minst ett andra lager av polyolefin laminerat till barriärlagret, varvid åtminstone barriärlagret är bestrålat och polyolefinen är blandad med hydrotalcit för att väsentligen reducera den lukt som uppstår genom att barriärlagret bestrålas med joniserande strålning.

Vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen käsittävä, hajuttomaksi tehty monikerroksinen kalvo
Luktfri flerskiktsfilm med ett barriärskikt av vinylidenkloridsampolymer

Oheinen keksintö kohdistuu hajuttomaksi tehtyyn, monikerroksiseen, lämpömuovautuvaan kalvoon, joka käsittää vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen ja vähintään toisen, tähän estokerrokseen laminoidun polyolefiinikerroksen, jolloin vähintään estokerrosta on säteilytetty. Tämä kalvo voi olla kaksiakselisesti suunnattua ja lämmössä kutistuvaa siten, että se soveltuu tuoreiden punaisten lihojen ja jalostettujen lihatuotteiden kutistuvaksi pakkausmateriaaliksi.

Elintarviketuotteita lämpömuovautuvalla kalvolla pakattaessa hapen ja kosteuden estokerroksena käytetään laajasti vinylideenikloridi-sekapolymeereja, joiden valmistuksessa on käytetty komonomeereina esimerkiksi vinyylikloridia tai metyyliakrylaattia. Esimerkiksi eräs tavanomaisesti käytetty kalvo on monikerroksista, lämmössä kutistuvaa tyyppiä, joka käsittää vinylideenikloridi-vinyylikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen ja tämän estokerroksen yhdelle puolelle laminoidun, esimerkiksi eteeni-vinyyliasetaattia (EVA) olevan polyolefiinikerroksen lämpösaumattavan kerroksen muodostamiseksi. Usein käytetään myös kulutusta kestävää kerrosta, joka on laminoitu estokerroksen vastakkaiselle puolelle. Tämä kerros on voitu muodostaa myös polyolefiinista, esimerkiksi EVA:sta. Tuloksena olevaa kolmikerroksista kalvoa venytetään kaksiakselisesti, mikäli lämmössä kutistuvuus on toivottava ominaisuus, ja siitä valmistetaan pusseja siten, että lämpösaumattava kerros on pussin sisäpuolella ja joutuu suoraan kosketukseen elintarviketuotteen kanssa, kulutusta kestävän kerroksen ollessa pussin ulkopuolella.

Sen jälkeen kun elintarviketuote, esimerkiksi tuore punainen liha tai jalostettu lihatuote, on laitettu pussiin, pussista voidaan poistaa ilma kalvon sisäpinnan saamiseksi lihatuotteen ulkopintaa vasten, mutta joka tapauksessa pussin avoin pää suljetaan, tavallisimmin lämmön avulla, eli lämpösaumaamalla. Joissakin tapauksissa elintarviketuote voidaan myös kypsentää tässä suljetussa pussissa upottamalla se kuumaan vesihauteeseen, jolloin kysymyksessä on "keittopussijärjestelmä" (engl. "cook-in").

Tavallista on myös kalvon säteilyttäminen ennen pussin valmistamista, ja monikerroksisten kalvojen tapauksessa seurauksena on eri kerrosten eriasteinen ristisitoutuminen, riippuen kerroksen koostumuksesta sekä etäisyydestä säteilylähteeseen. Säteilytykseen on kaksi pääsyytä: lämpömuovautuvan kalvon fysikaalisten ominaisuuksien kuten iskulujuuden ja vetolujuuden vahvistaminen sekä myöskin lämpömuovautuvan kalvon pehmenemispisteen

nostaminen. Tämä puolestaan laajentaa lämpösaumausaluetta, jolloin lämpösaumauslaitetta voidaan käyttää suuremmissa lämpötiloissa.

Tiedetään, että säteilyttämisen seurauksena lämpömuovautuviin, ainakin osittain vinylideenikloridi-sekapolymeereista muodostettuihin pusseihin kehittyy hajuja. Samoin on todettu, että säteilytetyssä kolmikerroksisessa, tyyppiä polyolefiini/vinylideenikloridi-sekapolymeeri/polyolefiini olevassa kalvossa nämä hajut syntyvät pääasiassa vinylideenikloridi-sekapolymeerista. Vaikka tämä ei olekaan ongelma useimpien elintarvikepakkausten tapauksesssa, koska nämä hajut ovat suhteellisen heikkoja eivätkä ne tunkeudu itse elintarvikkeeseen, niin kuitenkin aina silloin tällöin elintarviketuotteiden jalostajat tekevät valituksia hajuista.

Näiden hajujen oletetaan olevan peräisin yhdisteistä, joita muodostuu suoraan tai epäsuoraan vinylideenikloridi-sekapolymeerin osittaisesta hajoamisesta säteilytyksen seurauksena. Esimerkiksi, tämä materiaali on termisesti pysymätöntä, ja sen lämmetessä säteilytyksen seurauksena siitä vapautuu kloorivetyhappoa tai suolana olevaa kloridia. Jäljelle jää hiilipitoinen jäännös. Tämä reaktio on melko mutkikas ja siihen vaikuttavat kiintoaineessa tapahtuvat fysikaaliset muutokset, vinylideenikloridi-sekapolymeerin valmistusmenetelmä sekä sen puhtaus. Polymeerin väri muuttuu vähitellen valkoisesta keltaiseksi, muuttuen äärimmäisissä olosuhteissa ruskeaksi ja lopulta mustaksi.

Vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estoydinkerroksen käsittävissä monikerroksisissa kalvoissa esiintyvien hajukomponenttien analyysi osoittaa, että läsnä on eri tyyppisiä epäorgaanisia ja orgaanisia happoja, alkoholeja, ketoneja, estereitä ja aldehydejä erilaisina määrinä. Useimpien näiden tunnistettujen kemiallisten lajien on todettu olevan peräisin vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevasta estokerroksesta.

Alalla jo julkaistussa kirjallisuudessa on esitetty lukuisia teorioita näiden yhdisteiden alkuperästä, mutta yleisesti on kuitenkin todettu, että edellä mainittu HCl (joka on vinylideenikloridi-sekapolymeerin hajoamistuote) on hajoamismekanismin kannalta tärkein reaktantti. Jos monikerroksinen kalvo sisältää eteeni-vinyyliasetaattia vähintään yhdessä muussa kerroksessa, niin säteilytyksessä syntyy etikkahappoa. Oletetaan, että lukemattomia kemiallisia yhdisteitä syntyy kalvossa olevien lisäaineiden, esimerkiksi käsittelyä helpottavien aineiden hajotessa ja liittyessä toisiinsa vapaina radikaaleina. Kloorivetyhappo reagoi ainakin joidenkin näiden kemiallisten yhdisteiden kanssa vähintään eräitä hajua tuottavia yhdisteitä muodostaen.

Vinylideenikloridi-sekapolymeerien stabiilisuus riippuu myös komonomeerista. Vinyylikloridia ja akrylaattia sisältävät sekapolymeerit hajoavat hitaasti. Akrylonitriilisekapolymeerit hajoavat nopeammin ja vapauttavat yhdisteitä HCN sekä HCl.

Vinylideenikloridi-sekapolymeerien stabilointimenetelmät ovat hyvin kehittyneitä. On oletettu, että ihanteellisen stabilointijärjestelmän tulisi kyetä absorboimaan vapautunut HCl tai yhdistymään sen kanssa palautumattomasti toimintaolosuhteissa siten, ettei järjestelmä kuitenkaan irroita HCl:ää polymeeriketjusta, ja että sillä olisi mahdollisesti hapettumista estävää aktiivisuutta siten, että se estää karbonyyliryhmien ja muiden, kloridia aktivoivien rakenteiden muodostumisen.

Alalla on testattu lukuisia erilaisia kaupallisesti saatavia yhdisteitä, joiden tiedetään poistavan tehokkaasti hajuja polyvinylideenikloridi-sekapolymeerijärjestelmistä, mutta yksikään niistä ei ole osoittautunut tyydyttäväksi. Erityisesti on kokeiltu happoa vastaanottavia yhdisteitä masentavin tuloksin. Näistä yhdisteistä voidaan mainita epoksoitu soijaöljy, natriumsitraatti ja tetranatriumpyrofosfaatti.

Eräs muu hyvin tunnettu, kloorivetyhappoa absorboiva aine on hydrotalsiitti. Sen tiedetään olevan mineraali, jolla on kaavan $Mg_{4,5}\ Al_2\ (OH)_{13}\ CO_3\ 3{,}5H_2O$ mukainen kemiallinen rakenne, ja jota esiintyy luonnossa vain hyvin harvalla rajallisella alueella kuten Suarumissa, Norjassa ja Ural-vuoristossa. Lisäksi japanilainen yhtiö Kyowa Chemical Industry Co., Ltd, Tokio, syntetisoi, valmistaa ja myy hydrotalsiittia. Ohessa käytetyllä käsitteellä "hydrotalsiitti" tarkoitetaan edellä kuvattua yhdistettä riippumatta sen alkuperästä, eli riippumatta siitä, onko se luonnossa esiintyvää vai synteettisesti valmistettua. Menetelmä hydrotalsiitin valmistamiseksi on kuvattu esimerkiksi nimellä Kumura et al. myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 3 539 306, joka katsotaan tähän selitykseen kuuluvaksi asiaan liittyvin osin. Tämä menetelmä käsittää yleisesti vaiheen, jossa (A) alumiinihydroksidin, alumiiniaminohapposuolojen, alumiinialkoholaatin, vesiliukoisten aluminaattien, alumiininitraatin ja alumiinisulfaatin joukosta valittuun alumiinikomponenttiin sekoitetaan (B) valittua magnesiumkomponenttia ja (C) alkalikarbonaattia. Mainittu magnesiumkomponentti on valittu magnesiumoksidin, magnesiumhydroksidin ja vesiliukoisten magnesiumsuolojen joukosta. Sekoittaminen tapahtuu vesipitoisessa väliaineessa alueella 0-150 °C olevissa lämpötiloissa, vähintään 8 olevassa pH:ssa. Tässä seoksessa moolisuhde Al_2O_3:MgO on olennaisesti 1:6. Hydrotalsiitti saadaan sakkana, joka pestään toivottaessa vedellä, minkä jälkeen kiintoaine erotetaan kiintoaineen ja nesteen erottamiseksi tunnetulla tavalla, esimerkiksi sentrifugoimalla, mitä seuraa kuivaus kuivan tuotteen saamiseksi.

Kumura:n et al. mukaan kriittinen piirre tässä hydrotalsiitin valmistusprosessissa on se, että alumiinikomponentin, magnesiumkomponentin ja hiilidioksidin välinen reaktio toteutetan vedessä emäksisissä olosuhteissa. Tällä tavalla voidaan saada hiilidioksidia karbonaatti-ionina, minkä ansiosta lämpötilan ja paineen suhteen lievät reaktio-olosuhteet on esitetty käyttökelpoisiksi.

GB-A-julkaisusta 2 185 986 tunnetaan muotoiltu tuote, joka koostuu kerroksesta hydrotalsiittia sisältävää polyolefiinia sekä estokerroksesta, joka voi olla esim. vinylideenikloridia. Julkaisusta ei ilmene kuitenkaan kerrosten säteilyttäminen.

JP-A-julkaisusta 63 037155 ilmenee hydrotalsiitin käyttö hajun poistajana säteilytetyssä puristemuovatussa tuotteessa, joka muodostuu hartsiseoksesta, jossa on kestomuovia kuten polyolefiinia tai polyvinylideenikloridia sekä 0,005-3 % hydrotalsiittia. Julkaisusta ei ilmene monikerroksinen rakenne.

Hakijat menettelivät tekniikan nykytason mukaisesti valmistaessaan lämmössä kutistuvia, kaksiakselisesti suunnattuja, kolmikerroksisia, lämpömuovautuvia kalvoja siten, että kaksiakselisesti suunnatun, lämmössä kutistuvan monikerroksisen kalvon, jossa on EVA-sisäkerros ja EVA-ulkokerros, vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estokerros sisältää pienen pitoisuuden, esimerkiksi 0,1 paino-% hydrotalsiittia. Tällä tavalla onnistuttiin vähentämään osittain kalvon hajua 3-4 MR:n suuruisen säteilytyksen jälkeen. Säteilytetyn kalvon haju oli kuitenkin yhä huomattavissa. Hajunpoiston parantamiseksi vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen hydrotalsiittipitoisuus nostettiin edelleen arvoon 0,3 ppm. Haju väheni edelleen, mutta hydrotalsiittikuormitus oli valitettavasti niin suuri, että se johti hiukkasten agglomeroitumiseen ja kuplien toistuvaan puhkeamiseen siten, että tämä kaksoiskuplaan perustuva prosessi oli keskeytettävä kalvon kaksiakselisen suuntaamisen aikana. Näiden kokeiden perusteella oli ilmeistä, ettei säteilytetyn kalvon hajua kyetty poistamaan olennaisesti lisäämällä hydrotalsiittia vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevaan estokerrokseen.

Tämän ongelman oletetaan johtuvan osittain siitä, että säteilytettyyn, monikerroksiseen kalvoon kuuluvassa, vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevassa estokerroksessa esiintyvien, hajua aiheuttavien yhdisteiden kokonaiskemia on äärimmäisen monimutkainen. Säteilytetystä kalvosta vapautuvan, hajua tuottavan kaasun komponentteina on tunnistettu 50-60 erilaista yhdistettä.

Oheisen keksinnön tavoitteena on saada aikaan parannettu, säteilytetty, monikerroksinen,

lämpömuovautuva kalvo, jossa on vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estoydinkerros, ja jonka tunnusomaisena piirteenä on olennaisesti heikompi haju kuin tekniikan nykytason mukaisissa tähän saakka valmistetuissa vastaavissa kalvoissa.

Toisena tavoitteena on saada aikaan parannettu menetelmä lämmössä kutistuvan, kaksiakselisesti suunnatun, säteilytetyn monikerroksisen kalvon valmistamiseksi, jossa kalvossa on vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estokerros, ja jonka kalvon tunnusomaisena piirteenä on olennaisesti heikompi haju kuin tekniikan nykytason mukaisilla tekniikoilla valmistetuissa vastaavissa kalvoissa.

Edelleen muuna tavoitteena on saada aikaan kaksiakselisesti suunnattu, lämmössä kutistuva, lämpömuovautuva pussi, joka on tehty säteilytetystä monikerroksisesta kalvosta, jolla on hyvin heikko haju (tai ei lainkaan hajua), ja joka kalvo käsittää vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen sekä polyolefiinia olevan sisä- ja ulkokerroksen siten, että nämä kolme kerrosta on liitetty toisiinsa ristisidoksilla kohdistamalla koko kalvoon ionisoivaa säteilyä.

Muuna tavoitteena on saada aikaan elintarvikepakkaus, jonka käsittämä elintarviketuote on suljettu kokonaan lämpömuovautuvan pussin sisään, joka pussi on muodostettu välittömästi edellä olevassa kappaleessa kuvatulla tavalla säteilytetystä monikerroksisesta kalvosta, joka on kutistettu lämmön avulla elintarviketuotteen ympärille siten, että kalvon sisäkerroksensisäpinta rajoittuu elintarviketuotteeseen, pussista vapautuvan hajun ollessa hyvin heikko (tai hajua ei vapaudu lainkaan).

Keksinnön muut tavoitteet ja edut ilmenevät seuraavasta kuvauksesta ja liitteenä olevista patenttivaatimuksista. Kuten jäljempänä on selitetty, edellä kuvatut tavoitteet saavutetaan tämän keksinnön avulla, odottamattomalla ja halvalla tavalla.

Keksinnön puitteissa on nyt yllättäen todettu, että edellä mainitut tavoitteet voidaan saavuttaa sellaisessa monikerroksisessa, lämpömuovautuvassa kalvossa, jossa on vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estokerros sekä siihen laminoitu vähintään toinen polyolefiinia oleva kerros, ja jossa kalvossa vähintään estokerrosta on säteilytetty. Kalvoon aikaansaatu parannus käsittää hydrotalsiitin sekoittamisen polyolefiiniin sellaisena määränä, joka on vähintään noin 0,1 paino-% koko seoksen painosta. Vertailukokeet ovat osoittaneet, että hydrotalsiitti toimii huomattavasti tehokkaammin hajuja tukahduttavana aineena säteilytettyyn kalvoon kuuluvassa, polyolefiinia olevassa toisessa kerroksessa kuin vinylideenikloridia-sekapolymeeria olevassa kerroksessa. Tämä on sangen yllättävää, koska yleisesti olete-

taan, että hajut ovat pääasiassa peräisin vinylideenikloridisekapolymeerin säteilytyksen aikana syntyvistä yhdisteistä. Niinpä olisi odotettavaa, että hajua tukahduttava aine on kaikkein tehokkain suoraan hajun lähteeseen sijoitettuna.

Samoin on yllättävää, että haju kyetään tukahduttamaan sisäkerroksessa olevalla hydrotalsiitilla huolimatta siitä, ettei säteilytetyn, polyvinyylikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen kellastuminen hidastu. Toisin sanoen, kellastuminen johtuu HCl-molekyylien pilkkoutumisesta, johon keksintö ei vaikuta. Oletetaan, että kloorivetyhappo käynnistää useita sellaisia reaktioita, joissa syntyy haisevia yhdisteitä, mutta keksinnön avulla nämä hajut kyetään kuitenkin tukahduttamaan drastisesti.

Oletetaan, että hajujen tällainen yllättävä väheneminen johtuu ainakin osittain siitä, että haisevat yhdisteet diffundoituvat suhteellisen suuritiheyksistä vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevasta estokerroksesta, jossa näiden yhdisteiden pitoisuus on suhteellisen suuri, tiheydeltään pienempään polyolefiinikerrokseen, jossa haisevien yhdisteiden pitoisuus on suhteellisen pieni. Esimerkiksi, vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen tiheys on noin 1,7, kun taas polyolefiinikerroksen tiheys on suuruusluokkaa 0,9. Toinen mahdollinen tekijä on se, että vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva kerros kiteytyy ja muodostaa järjestyneen rakenteen, joka rajoittaa hajua tuottavien kaasumolekyylien liikkuvuutta, kun taas polyolefiini on amorfista ja sallii näiden molekyylien suuremman liikkuvuuden.

Edullisessa suoritusmuodossa edellä kuvattu estokerros on kolmikerroksisen kalvon ydinkerros, jossa kalvossa eteeni-vinyyliasetaatti-tyyppistä polyolefiinia on läsnä vähintään komponenttina sisemmässä toisessa kerroksessa ja ulommassa kolmannessa kerroksessa. Eräässä vieläkin edullisemmassa suoritusmuodossa tätä kolmikerroksista kalvoa on venytetty kaksiakselisesti ja se on tehty tällä tavalla lämmössä kutistuvaksi. Tällöin sitä voidaan käyttää erilaisten tuotteiden kuten esimerkiksi elintarvikkeiden kutistuvana pakkausmateriaalina.

Keksinnön toinen piirre kohdistuu kaksiakselisesti venytettyyn ja lämmössä kutistuvaan, lämpömuovautuvaan, monikerroksisesta kalvosta muodostettuun pussiin. Mainittu kalvo käsittää vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen, eteeni-vinyyliasetaattia olevan sisäkerroksen, joka on laminoitu tämän ydinkerroksen yhdelle puolelle, ja joka sisältää vähintään noin 0,1 paino-% hydrotalsiittia, sekä ulkokerroksen, joka on laminoitu ydinkerroksen vastakkaiselle puolelle. Koko kalvo on säteilytetty. Nämä pussit voidaan tehdä esimerkiksi keksinnön mukaisesta kolmikerroksisesta kalvosta lämpösaumaamalla.

Esimerkiksi, jos tämän keksinnön mukainen kalvo on valmistettu putkimaisena kalvona, niin siitä voidaan valmistaa pusseja lämpösaumaamalla tästä putkimaisesta kalvosta saadun pituuden yksi pää tai sulkemalla putken molemmat päät, minkä jälkeen yksi reuna viilletään auki pussin suun aikaansaamiseksi. Jos keksinnön mukainen kalvo tehdään laakeiksi arkeiksi, niin tällöin niistä voidaan valmistaa pusseja lämpösaumaamalla kahden päällekkäin laitetun kalvoarkin kolme reunaa. Lämpösaumaustoimenpidettä suoritettaessa sauman muodostamista varten toisiinsa lämpösaumattavat pinnat ovat keksinnön mukaisten kalvojen mainittuja sisäkerroksia. Niinpä esimerkiksi kun muodostetaan pussi lämpösaumaamalla putkimaisesta kalvosta saadun pätkän yksi reuna, niin tällöin putken sisäpinta, eli itseensälämpösaumautuva pinta, on kalvon sisäkerros.

Edelleen, keksinnön eräs muu piirre liittyy elintarviketuotteesen, joka on suljettu kokonaan edellä mainitun pussin sisään, jolloin kalvo on kutistettu lämmön avulla elintarviketuotteen ympärille siten, että pussin sisäkerroksen sisäpinta rajoittuu tähän elintarviketuotteeseen.

Oheisen keksinnön kohteena on myös menetelmä lämmössä kutistuvan, monikerroksisen, lämpömuovautuvan kalvon valmistamiseksi, jonka käsittämissä vaiheissa (a) saadaan aikaan vinylideenikloridi-sekapolymeerihartsia, seos, joka sisältää eteeni-vinyyliasetaatti-(EVA-) hartsia ja vähintään noin 0,1 paino-% hydrotalsiittia, sekä polyolefiinihartsia; (b) ydinkerroksen muodostava vinylideenikloridi-sekapolymeeri, ydinkerroksen yhdelle puolelle toisen kerroksen muodostava EVA-hydrotalsiitti-seos sekä ydinkerroksen vastakkaiselle puolelle kolmannen kerroksen muodostava polyolefiini suulakepuristetaan yhdessä kolmikerroksisen kalvon muodostamiseksi. Kalvo kuumennetaan, suunnataan kaksiakselisesti ja lopuksi koko kalvo säteilytetään.

Hydrotalsiitin pitoisuus toisen kerroksen muodostavassa polyolefiinikerroksessa on edullisesti vähemmän kuin noin 0,5 % kerroksen kokonaispainosta (mikä esitetään ohessa merkinnällä "p-%"). Suuremmilla pitoisuuksilla ei päästä parempaan hajunpoistoon, ja ne voivat aiheuttaa vaikeuksia kalvon valmistuksessa. Hydrotalsiitin edullinen pitoisuus on noin 0,2 p-%.

Vaikka keksintö onkin kuvattu erityisesti kolmikerroksisen kalvon avulla, niin kuitenkin sen yleisimmässä muodossa vain kaksi kerrosta ovat välttämättömiä, nimittäin vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estokerros ja yksi polyolefiinikerros. Kalvo voi myös käsittää useampia kuin kolme kerrosta, mahdollinen on esimerkiksi viisikerroksinen kalvo, jonka uloimmat kerrokset on tehty polypropeenista tai eteeni-propeeni-sekapolymeerista, jossa kalvossa on edellä kuvattua vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estokerros sekä

liimakerros kummankin uloimman kerroksen ja estokerroksen välissä.

Keksinnön mukainen monikerroksinen kalvo voidaan valmistaa tunnetuilla tekniikoilla, esimerkiksi suulakepuristamalla samanaikaisesti nämä monet kerrokset rengasmaisen suuttimen läpi putkeksi. Mikäli halutaan lämmössä kutistuva kalvo, niin tätä putkea voidaan venyttää kaksiakselisesti tavanomaisella "kaksoiskupla"tekniikalla, joka on kuvattu nimellä Pahlke myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 3 456 044. Vaihtoehtoisesti, nämä kalvot voidaan valmistaa suulakepuristuspinnoituksella siten, että ensin suulakepuristetaan perusputki, jonka päälle pinnoitetaan peräkkäisiä kerroksia esimerkiksi tavalla, joka on kuvattu nimellä Brax et al. myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 3 741 253. Samoin tämä monikerroksinen kalvo voidaan valmistaa rakovalamalla ja venyttää kaksiakselisesti pingottamalla, ennenkuin tuloksena saadusta arkista valmistetaan pusseja. Edelleen, keksinnön mukainen monikerroksinen kalvo voidaan tehdä valmistamalla erillisiä kerroksia, minkä jälkeen nämä kerrokset laminoidaan toisiinsa. Oheinen keksintö kattaa puhalletut kalvot sekä yksiakselisesti tai kaksiakselisesti suunnatut kalvot, joissa on vähintään kaksi kerrosta.

Keksinnön mukaisen edullisen, lämmössä kutistuvan monikerroksisen kalvon kokonaispaksuus on noin 1,75-4,0 mil (noin 44,5-101,6 μm), edullisesti noin 2,0-4,0 mil (noin 50,8-101,6 μm). Kun monikerroksisen kalvon paksuus on suurempi kuin 4,0 mil, niin tällöin törmätään sinkilöintiongelmiin siinä suhteessa, että tällaisesta kalvosta tehdyn pussin avoimen pään kokoaminen on vaikeata. Kun monikerroksisen kalvon paksuus on vähemmän kuin 1,75 mil, niin tällöin pussin puhkeamislujuus on heikentynyt.

Mikäli edullinen kolmikerroksinen kalvo on lämmössä kutistuvaa elintarviketuotteen pakkaamista varten, niin tällöin ensimmäisen ulomman kerroksen paksuus on edullisesti noin 1,1-2,0 mil (noin 27,9-50,8 μm); ydinkerroksen paksuus on edullisesti noin 0,20-0,45 mil (noin 5,1-11,4 μm); ja toisen ulkokerroksen paksuus on edullisesti noin 0,4-1,5 mil (noin 10,2-38,1 μm). Ensimmäisen ulkokerroksen, joka on pussin sisäkerros, paksuus on edullisesti mainitulla alueella, koska muussa tapauksessa kalvokerroksen saumautuvuus ja jatkokäsittelyominaisuudet heikkenisivät. Ydinkerroksen paksuus on edullisesti edellä mainitulla alueella, koska estokerrosominaisuudet olisivat riittämättömät siinä tapauksessa, että ydinkerros on ohuempi kuin noin 0,2 mil. Ydinkerroksen paksuuden edullinen yläraja 0,45 mil perustuu monikerroksisen kalvon aiotuissa käyttösovellutuksissa välttämättömän estokerroksen tehokkuuteen. Toisen ulkokerroksen, joka on pussin ulkokerros, paksuus on edullisesti edellä mainitulla alueella toivotun sitkeyden ja puhkeamislujuuden saavuttamiseksi, sekä kalvon kokonaispaksuuden pitämiseksi noin mainitulla

alueella 1,75-4,0 mil (noin 44,5-101,6 μm).

Edullisesti keksinnön mukainen koko monikerroksinen kalvo säteilytetään. Jos kalvo on suunnattu kaksiakselisesti sen saamiseksi lämmössä kutistuvaksi, niin tällöin säteilytysvaihe seuraa edullisesti kaksiakselista suuntaamisvaihetta. Kuten nimellä Lustig et al. myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 4 737 391 on selitetty, tällainen jälkisäteilytys on edullista, koska tällöin säteilytettävä kalvo on paljon ohuempi kuin suuntaamaton kalvo, jolloin yhtäsuureen ristisitoutumiseen päästään pienemmällä sähköisellä jännitteellä kuin venyttämätöntä kalvoa säteilytettäessä. Jälkisäteilytystä käytettäessä keksinnön mukainen monikerroksinen kalvo säteilytetään edullisesti noin 1-5 megaradia olevalla säteilyannoksella, edullisimmin noin 2-4 megaradia olevalla säteilyannoksella, käyttäen mitä tahansa sopivaa menetelmää kuten elektronisuihkua. Kun energiataso on mainitun alueen alapuolella, niin tällöin ei päästä riittävään ristisitoutumiseen monikerroksisen kalvon lämpösaumautuvuus- ja sitkeysominaisuuksien kannalta. Kun energiataso on edellä mainitun alueen yläpuolella, niin tällöin kalvon kutistuvuus pienenee merkittävästi, eikä kalvon lämpösaumautuvuus- tai sitkeysominaisuuksia saada paremmiksi.

Kun vinylideenikloridi-sekapolymeeri on tai sisältää vinyylikloridi-sekapolymeeria ja kun kaksiakselinen venyttäminen on toivottavaa, niin tällöin viimeksimainitun molekyylipaino on edullisesti vähintään noin 75 000, jolloin päästään vaivattomaan kaksiakseliseen suuntaamiseen ja kalvon sitkeyteen, ja korkeintaan noin 135 000 suulakepuristuksen pitämiseksi helppona. Molekyylipaino on edullisimmin noin alueella 120 000 - 130 000. Samoin, vinyylikloridin pitoisuus sekapolymeerissa on edullisesti vähintään noin 5 paino-% suulakepuristuksen pitämiseksi helppona ja korkeintaan noin 35 paino-% mahdollisimman tehokkaiden esto-ominaisuuksien saavuttamiseksi, edullisimman pitoisuusalueen ollessa noin 15-30 paino-% vinyylikloridia.

Kun vinylideenikloridi-sekapolymeeri on tai sisältää metyyliakrylaatti-sekapolymeeria, niin tällöin viimeksimainitun molekyylipaino on edullisesti vähintään noin 75 000, jolloin päästään vaivattomaan kaksiakseliseen suuntaamiseen ja kalvon sitkeyteen, ja korkeintaan noin 130 000 suulakepuristuksen pitämiseksi helppona. Molekyylipaino on edullisimmin noin alueella 90 000-110 000. Samoin metyyliakrylaatin pitoisuus kopolymeerissa on edullisesti vähintään noin 5 paino-% suulakepuristuksen pitämiseksi helppona ja korkeintaan noin 15 paino-%, joka on US-terveysviranomaisten (Food and Drug Administration) sallima yläraja. Metyyliakrylaattipitoisuus vinylideenikloridia käsittävässä sekapolymeerissa on kaikkein edullisimmin noin 6-10 paino-%.

Keksinnön mukaiseen kalvoon kuuluva vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva kerros voi myös käsittää kahden sekapolymeerin sekoitteen. Kuten esimerkiksi nimellä Schuetz myönnetyssä US-patenttijulkaisussa 4 798 751 on kuvattu, sopiva sekoite voi sisältää vinylideenikloridi-metyyliakrylaatti-sekapolymeeria ja vinylideenikloridi-vinyylikloridi-sekapolymeeria, metyyliakrylaattipitoisuuden ollessa noin 2,9-13,5 paino-% ja vinyylikloridipitoisuuden ollessa noin 2,9-11,6 paino-%. Tällä sekoitteella päästään tasapainoiseen tilanteeseen, jossa väri ei muutu merkittävästi säteilytyksen eikä suuren lämpötilan pitkäaikaisen vaikutuksen seurauksena ja jossa valmistuksen aikana vältytään käsittelyvaikeuksilta.

Vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva ydinkerros sisältää edullisesti vähemmän kuin 5 paino-% pehmennintä, laskettuna sekapolymeerisekoitteen ja kaikkien lisäaineiden, mainittu pehmennin mukaan lukien, kokonaispainosta, ohuen kalvon esto-ominaisuuksien maksimoimiseksi. Ydinkerroksessa voidaan käyttää tavanomaisia pehmintimiä kuten dibutyylisebakaattia ja epoksidoitua soijaöljyä.

Keksinnön mukainen polyolefiinikerros voidaan valmistaa kahden tai useamman olefiinin kuten eteenin ja suurempien alfa-olefiinien, esimerkiksi C_3-C_{10}-tyyppisten olefiinien välisistä sekapolymeereista tai olefiinien ja muun hiilivedyn välisistä sekapolymeereista, kuten esimerkiksi eteeni-vinyyliasetaatista (EVA) tai sekapolymeerien sekoitteista. Esimerkkeinä voidaan mainita polypropeeni, pienitiheyksinen polyeteeni (LDPE), lineaarinen pienitiheyksinen polyeteeni (LLDPE) sekä hyvin pienitiheyksinen polyeteeni (VLDPE), jota joskus kutsutaan erittäin pienitiheyksiseksi polyeteeniksi (ULDPE).

Edullisia polyolefiineja ovat LLDPE, VLDPE, EVA ja niiden sekoitteet. Lineaarinen pienitiheyksinen polyeteeni (LLDPE) tarkoittaa eteenin sekapolymeeria yhden tai useamman komonomeerin kanssa, jotka komonomeerit on valittu edullisesti C_4-C_{10}-alfa-olefiineista, joista voidaan mainita buteeni-1 tai okteeni, joita käytettäessä syntyy pitkiä sekapolymeeriketjuja, joissa on suhteellisen vähän sivuketjuhaaroja tai ristisidoksia. Haaroittuneisuus on vähäisempää kuin tyypillisessä tavanomaisessa pienitiheyksisessä tai tiheydeltään keskimääräisessä polyeteenissä. LLDPE:n tunnusomaisena piirteenä on samoin sen valmistukseen käytetty, tunnettu, pienessä lämpötilassa ja pienessä paineessa toteutettu valmistusprosessi. LLDPE:n tiheys on tunnetusti noin 0,91-0,93 g/cm^3, ja sen sulamispiste on noin 120 °C. VLDPE on eteenin ja vähintään yhden muun, C_4-C_{10}-alfa-olefiinien joukosta valitun komonomeerin välinen sekapolymeeri, jonka tiheys on noin 0,86 - 0,91 g/cm^3, ja jonka sulamispiste on noin 120 °C. EVA on eteenin ja vinyyliasetaatin välinen sekapolymeeri. Edulliset EVA-hartsit käsittävät noin 1-20 paino-%, edullisimmin 3-12 paino-%, vinyyliasetaattia. Edullisesssa tapauksessa EVA voi olla sekoitteena LLDPE:n tai

VLDPE:n kanssa.

Samoin kerroksiin on voitu sekoittaa liima-aineita tai liimakerrokset on voitu laminoida, pinnoittaa tai suulakepuristaa yhdessä muiden kerrosten kanssa. Sopivista liimahartseista voidaan mainita anhydridiin perustuvat EVA- ja LLDPE-hartsit.

Yleisesti, keksinnön mukaiseen monikerroksiseen kalvoon voidaan sisällyttää erilaisia tavanomaisia lisäaineita kuten liukastusaineita, tarttumista estäviä aineita ja pigmenttejä, mikä on alalla tunnettua.

Hartsit ja mahdolliset lisäaineet laitetaan suulakepuristimeen (tavallisesti yksi suulakepuristin kutakin kerrosta kohden), jossa hartsit pehmennetään sulattamalla lämmön avulla, minkä jälkeen ne johdetaan samanaikaisen suulakepuristuksen mahdollistavaan suuttimeen putken muodostamista varten. Suulakepuristimen ja suuttimen lämpötilat riippuvat yleensä kyseessä olevasta hartsista tai käsiteltävistä, hartsia sisältävistä seoksista, ja kaupallisesti saatavien hartsien tapauksessa sopivat lämpötila-alueet ovat alalla yleisesti tunnettuja tai ne on löydettävissä hartsivalmistajien julkaisemissa teknisissä tiedonannoissa. Käsittelylämpötilat voivat vaihdella riippuen muista valituista prosessiparametreistä. Esimerkiksi samanaikaisessa suulakepuristuksessa sylinterin ja suuttimen lämpötilat voivat vaihdella noin alueella 175-250 °C. Alan asiantuntija kykenee kuitenkin huomioimaan valmistusprosessista ja erityisesti käytetystä laitteistosta ja muista vallitsevista prosessiparametreistä riippuvat vaihtelut ja määrittämään todelliset prosessiparametrit, prosessilämpötila mukaan lukien, vähäisin kokein.

Edullisessa samanaikaisessa suulakepuristuksessa eli kaksoiskuplaan perustuvassa prosessissa, joka on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3 456 044, suuttimesta saatava ensimmäinen putki puhalletaan täyteen ilmaa, jäähdytetään, annetaan romahtaa ja suunnataan sitten edullisesti täyttämällä uudestaan ilmalla toisen kuplan saamiseksi, lämmittäen samalla kalvon suuntaamisen (vetämisen) kannalta sopivalle lämpötila-alueelle. Koneen suuntainen (M.D.; machine direction) suuntaaminen toteutetaan vetämällä esimerkiksi telaparin avulla, jonka telat liikkuvat eri nopeuksilla, ja poikittainen suuntaaminen (T.D.; transverse direction) toteutetaan kuplan säteittäisellä venytyksellä. Suunnattu kalvo kovetetaan jäähdyttämällä. Koneen suuntaisen venytyksen ja poikittaisen venytyksen väliset suhteet ovat noin 1,5:1 - 3,5:1, noin 2,5:1 olevan suhteen ollessa edullinen.

Keksintö on ymmärrettävissä täydellisemmin seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä laboratoriomitan suulakepuristuslaitteella valmistettiin näytteiksi 1-4 taipuisat, kolmikerroksista kalvoa olevat putket, joiden leveys litistettynä oli noin 10 3/4 tuumaa (noin 27,3 cm), ja joiden rakenteissa oli olennaisesti samanlainen sisäkerros, estoydinkerros ja ulkokerros lukuunottamatta sitä, että eräät kerrokset sisälsivät pieniä määriä hajua poistavia lisäaineita, kuten jäljempänä esitetään.

Tässä esimerkissä 1 kalvot eivät olleet symmetrisiä siinä suhteessa, että niiden sisäkerroksen (saumakerroksen) ja ulkokerroksen (kulutuskerroksen) koostumus oli erilainen. Sisäkerroksen [jonka paksuus oli noin 1,4 mil (noin 35,6 μm)] koostumus oli 100 % EVA, jossa vinyyliasetaatin pitoisuus oli 10 paino-% ja jonka sulaindeksi oli 0,25 (valmistettu yhtiön Union Carbide Corporation hartsituotteesta 6833). Ydinestokerros [paksuus noin 0,2 mil (noin 5,1 μm)] oli tehty sekoitteesta, joka käsitti vinylideenikloridi-vinyylikloridi-sekapolymeeria ja vinylideenikloridi-metyyliakrylaatti-sekapolymeeria (joiden kummankin valmistaja on Solvay Chemical Company, Belgia). Metyyliakrylaatti muodosti tästä seoksesta 6,8 paino-% ja vinyylikloridi muodosti siitä 2,3 paino-%. Ulkokerros [paksuus noin 0,6 mil [noin 15,2 μm)] oli tehty sekoitteesta, joka sisälsi 75 % sellaista EVA:aa, joka sisälsi 12 paino-% vinyyliasetaattia (yhtiön DuPont hartsituote Elvax 3135X), sekä 25 % sellaista EVA:aa, joka sisälsi 4,5 paino-% vinyyliasetaattia (yhtiön United States Industries hartsituote NA 357). Lisäksi näytteessä 1 vain estokerros sisälsi 0,1 paino-% synteettistä hydrotalsiittia, jota yhtiö Kyowa Chemical Company, Tokyo, Japani, myy tuotenimellä DHT-4A. Näyte 2 sisälsi 0,1 paino-% tätä samaa synteettistä hydrotalsiittia sekä sisäkerroksessa että estokerroksessa. Näyte 3 sisälsi 0,1 paino-% natriumsitraattia, joka on hyvin tunnettu puskuri, ja joka oli sekoitettu vain estokerrokseen. Sitä lisättiin hajun mahdolliseksi poistamiseksi reaktiolla HCl:n kanssa siten, että HCl muuttuu natriumkloridiksi NaCl. Näyte 4 oli vertailu, joka ei sisältänyt hydrotalsiittia missään kerroksessa.

Kaksoiskuplatekniikalla tai pidätettyyn kuplaan perustuvalla tekniikalla toteutetun kaksiakselisen suuntaamisen jälkeen näytekalvoja 1-4 säteilytettiin käyttäen noin 3 MR:n säteilyannosta.

Kunkin kalvonäytteen sisäpinnan pH mitattiin vedellä kostutetulla, elektrodityyppisellä koettimella. Lisäksi kalvonäytteet vakioitiin laittamalla 12 neliötuuman (noin 77,4 cm^2) näyte lasiastiaan 3 vuorokaudeksi 120 °F:n (noin 48,9 °C) lämpötilaan, minkä jälkeen kolmen henkilön paneeli arvioi hajun ympäristön lämpötilassa. Tämä hajuarviointi oli luonteeltaan kvalitatiivinen ja se perustui seuraavaan asteikkoon:

1 hyvin lievä haju
3 huomattava haju
5 voimakas haju.

Esitetyt hajuarviot ovat arvosteluun osallistuneiden henkilöiden antamien arvojen aritmeettisia keskiarvoja.

Esimerkin 1 kokeista saadut tulokset on koottu taulukkoon A.

Taulukko A

Monikerroksinen, Solvay:n PVDC:stä saatu kalvo

Näyte-no.	Kalvotyyppi	Sisäpuolen pH	Hajuarvio (keskiarvo)
1	0,1 % hydrotalsiittia estokerroksessa	4,2	3,3
2	0,1 % hydrotalsiittia sisä- ja estokerroksessa	4,3	1,6
3	0,1 % natriumsitraattia estokerroksessa	4,1	3,0
4	vertailu - ei hydrotalsiittia	4,0	2,3-4,5*

* Useista kokeista saadut tulokset.

Taulukosta A nähdään, että estokerroksessa oleva hydrotalsiitti johtaa vain vähäiseen, mikäli lainkaan, hajun heikkenemiseen, samoin kuin natriumsitraattikin, mutta yllättäen haju parani olennaisesti, kun sama pitoisuus hydrotalsiittia lisättiin myös sisäkerrokseen. Koska pH (joka mitattiin sisäkerroksen sisäpinnalta) oli suunnilleen sama kaikissa näytteissä, niin hajunpoiston tehostuminen ei ilmeisestikään johtunut HCl:n poistumisesta.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä samalla, esimerkissä 1 kuvatulla laboratoriomitan suulakepuristuslaitteella ja menetelmällä valmistettiin näytteiksi 6-8 taipuisat, kolmikerroksista kalvoa olevat putket, joiden leveys litistettynä oli noin 10 1/4 tuumaa (noin 26,0 cm). Yksittäisten kerrosten ja kalvon paksuudet olivat suunnilleen samat kuin esimerkissä 1. Sisä- ja ulkokerrokset oli tehty samoista, esimerkissä 1 käytetyistä EVA-hartseista, ainoan eron ollessa estokerroksessa käytettyjen vinylideenikloridi-sekapolymeerien alkuperä. Esimerkissä 1 käytetyt

aineosat oli hankittu yhtiöstä Solvay, kun taas näytteissä 6-8 käytetty vinylideenikloridi-vinyylikloridi-sekapolymeeri oli hankittu yhtiöstä Kureha Kagaku Kogyo Kabushika Ltd., Tokio, Japani, ja vinylideenikloridi-metyyliakrylaatti-sekapolymeeri oli hankittu yhtiöstä Dow Chemical Company. Kuten esimerkissä 1, sekoite sisälsi 6 paino-% metyyliakrylaattia ja 7,2 paino-% vinyylikloridia.

Näyte 6 sisälsi 0,05 paino-% hydrotalsiittia pelkästään sisäkerroksessa, kun taas näyte 7 sisälsi 0,1 paino-% hydrotalsiittia pelkästään sisäkerroksessa. Vertailunäyte 8 ei sisältänyt hydrotalsiittia missään kerroksessa.

Kalvonäytteitä vakioitiin 3 vuorokauden ajan 120 °F:n (noin 48,9 °C:n) lämpötilassa, minkä jälkeen niiden haju arvioitiin edellä kuvatun asteikon avulla kuitenkin siten, että arvioinnin teki kuuden henkilön paneeli. Näistä kokeista saadut tulokset on koottu taulukkoon B.

Taulukko B

Monikerroksinen, Dow:n PVDC:stä saatu kalvo

Näyte-no.	Kalvotyyppi	Sisä-puolen pH	Hajuarvio (keskiarvo)
6	0,05 % hydrotalsiittia sisäkerroksessa	4,1	1,08
7	0,1 % hydrotalsiittia sisäkerroksessa	4,0	1,08
8	vertailu - ei hydrotalsiittia	4,1	1,58

Taulukkoja A ja B vertaamalla nähdään, että vaikka estokerroksen pääkomponentit ovat samat, niin kuitenkn Dow PVDC:n tapauksessa hajuarvo on pienempi kuin Solvay PVDC:n tapauksessa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että valmistajat käyttävät erilaisia polymerointiprosesseja, ja myöskin siitä, että PVDC-hartsien lisäaineet ovat erilaisia.

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä tuotantomitan suulakepuristuslaitteella valmistettiin, samanaikaisella suulakepuristuksella, näytteiksi 9-12 taipuisat, kolmikerroksista kalvoa olevat putket, joiden leveys litistettynä oli noin 15 tuumaa (noin 38,1 cm), ja joiden rakenteissa oli

olennaisesti samanlainen sisäkerros ja ulkokerros lukuunottamatta sitä, että eräät kerrokset sisälsivät pieniä määriä hajua poistavia lisäaineita, kuten jäljempänä esitetään. Hydrotalsiitti on esimerkeissä 1 ja 2 käytettyä tyyppiä.

Toisin kuin esimerkin 1 ja 2 mukaisten kalvojen tapauksessa, esimerkin 3 mukaisissa kalvoissa sisä- ja ulkokerrokset olivat samanlaisia. Kumpikin niistä käsitti 75 paino-% tuotetta Attane 4001, joka on äärimmäisen pienitiheyksistä polyeteeniä, sekä 25 paino-% edellä mainittua, yhtiöstä Union Carbide saatua EVA:aa (10 paino-% vinyyliasetaattia). Kalvon paksuus oli noin 2,2 mil (noin 55,9 μm). Sisäkerroksen (lämpösaumautuvan kerroksen) paksuus oli noin 1,4 mil (noin 35,6 μm) ja ulkokerroksen (kulutuskerroksen) paksuus oli noin 0,6 mil (noin 15,2 μm). Estokerros, jonka paksuuus oli noin 0,2 mil (noin 5,1 μm), oli samaa, vinylideenikloridi-vinyylikloridi-metyyliakrylaatti-sekapolymeeria (joka perustui yhtiöstä Solvay hankittuihin hartseihin) kuin esimerkissä 1.

Näyte 9 ei sisältänyt lainkaan hydrotalsiittia, joten se oli vertailu. Näyte 10 sisälsi 0,1 paino-% hydrotalsiittia vain estokerroksessa, kun taas näyte 11 sisälsi 0,3 paino-% hydrotalsiittia vain estokerroksessaan. Tämä pitoisuus todettiin liian suureksi, koska tämä lisäaine agglomeroitui ja johti usein kuplien halkeamiseen kaksiakselisen suuntaamisen aikana. Näyte 12 sisälsi 0,2 paino-% hydrotalsiittia vain sisäkerroksessa.

Esimerkin 3 kalvot suunnattiin kaksiakselisesti kaksoiskuplamenetelmällä, minkä jälkeen niitä säteilytettiin noin 4 MR:n säteilyannoksella ristisidosten muodostamiseksi. Kalvon sisäpinnan pH mitattiin samalla tavalla kuin esimerkeissä 1 ja 2. Samoin kolmesta henkilöstä muodostetun paneelin annettiin arvioida kalvonäytteiden haju edellä kuvattujen numeroarvojen avulla. Näistä kokeista saadut tulokset on koottu taulukkoon C.

Taulukko C

Tuotantomitan kokeet

Näyte-no.	Kalvotyyppi	Sisä-puolen pH	Hajuarvio (keskiarvo)
9	vertailu - ei hydrotalsiittia	3,8	3,5
10	0,1 % hydrotalsiittia estokerroksessa	5,3	2,5
11	0,3 % hydrotalsiittia estokerroksessa	5,4	1,5
12	0,2 % hydrotalsiittia sisäkerroksessa	5,6	1,0

Näyte 10 on parantunut vertailunäytteeseen 9 nähden sen ansiosta, että sen estokerros sisältää 0,1 % hydrotalsiittia. Parempaan hajunpoistoon pääsemiseksi hydrotalsiittipitoisuus nostettiin kolminkertaiseksi näytteessä 11. Myös tässä näytteessä (0,3 paino-% hydrotalsiittia vain estokerroksessa) päästiin olennaiseen hajunpoistoon, mutta koska suuri lisäainekuorma johti hiukkasten agglomeroitumiseen ja kuplan toistuvaan halkeamiseen, niin tämä järjestelmä ei sovellu kaupalliseen tuotantoon. Niinpä näytteen 10 tyyppisen kalvon (joka sisältää hydrotalsiittia vain ydinkerroksessa) suorituskykyä ei voida parantaa suurentamalla olennaisesti tämän lisäaineen kuormaa estokerroksessa. Taulukko C osoittaa, että näytteessä 12, joka sisälsi 0,2 paino-% hydrotalsiittia vain sisäkerroksessa, hajunpoisto parani dramaattisesti (hajuarvo 1,0), ja tämän näytteen haju oli todellakin hyvin lievä. Sen pH-arvo oli suunnilleen sama kuin näytteessä 10, mikä osoittaa, ettei HCl:n poisto ollut pääasiallinen syy parannukseen.

Näytteen 12 erinomaisesta suorituskyvystä johtuen siitä ja vertailunäytteestä 9 (ei hydrotalsiittia) analysoitiin haihtuvien aineiden pitoisuus. Käytetyssä toimenpiteessä estokerroksesta tai näytekalvoista 50 °C:n lämpötilassa vapautuneet kaasut pidätettiin nesteyttämällä ne nestemäistä typpeä sisältävässä hauteessa. Sitten ne haihdutettiin kaasukromatografiin, tunnistettiin vertaamalla tunnetuilla kaasuilla saatuihin piikkeihin ja kvantitoitiin integraattorilla. Saatuja määriä verrattiin sitten kokonaispinta-alaan perustuen.

Näistä analyyseistä saadut tulokset on koottu taulukkoon D.

Taulukko D

Haihtuvien aineiden pitoisuus

Näyte-no.	Kalvotyyppi	Kokonais-pinta-ala*	Näytteen paino (g)
9	vertailu - ei hydrotalsiittia	koko kalvo $14,4x10^7$	2,6
		vain estokerros $50,6x10^7$	1,3
12	0,2 % hydrotal-siittia sisä-kerroksessa	koko kalvo $12,5x10^7$	2,6
		vain estokerros $7,6x10^7$	1,4

* Haihtuvien aineiden pitoisuuden mitta

Taulukosta D nähdään, että keksinnön mukaisessa kalvossa orgaanisten haihtuvien aineiden pitoisuus ydinkerroksessa on pienentynyt noin seitsemänteen osaan, yhdistettä HCl lukuunottamatta. Monikerroksisista kalvonäytteistä aistittu haju johtuu ainakin osittain näistä haihtuvista aineista, ja saadut tulokset kvantitoivat kalvon sisäkerroksessa läsnäolevan hydrotalsiitin kyvyn poistaa osittain näitä haihtuvia aineita. Näin ollen taulukko D on kvantitatiivinen osoitus (arvostelupaneelin suorittamista hajukokeista saatujen kvalitatiivisten tulosten lisäksi) siitä, että hydrotalsiitin pieni pitoisuus VLDPE-EVA-sekoitetta olevassa sisäkerroksessa heikentää tehokkaasti niitä hajuja, jotka johtuvat vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevaa ydin/estokerrosta säteilytettäessä syntyvistä orgaanisista yhdisteistä. Tämä oli erityisen yllättävää, sillä tietojemme mukaan alan asiantuntijat tuntevat hydrotalsiitin pelkästään happoa sitovana aineena.

Näytteiden 9 ja 12 eräät fysikaaliset ja optiset ominaisuudet mitattiin ja todettiin samankaltaisiksi. Täten, oheinen keksintö ei vaikuta haitallisesti kalvon ominaisuuksiin.

Esimerkki 4

Tässä esimerkissä tuotantomitan suulakepuristuslaitteella valmistettiin, samanaikaisella suulakepuristuksella, näytteiksi 13-16 taipuisat, kolmikerroksista kalvoa olevat putket, joiden leveys litistettynä oli noin 14 tuumaa (noin 35,6 cm), ja joiden rakenteissa oli olennaisesti samanlainen sisäkerros ja ulkokerros lukuunottamatta hydrotalsiitin ja/tai natriumsitraatin pieniä lisättyjä määriä. Sisä- ja ulkokerroksen peruskoostumus oli sama kuin näytteissä 9-12 (esimerkki 3) ja estokerros oli sama kuin esimerkeissä 1 ja 3. Kaikki kalvot suunnattiin kaksiakselisesti ja sitten ne säteilytettiin 3,6 MR:n säteilyannoksella. Kalvon paksuus oli noin 2,2 mil (55,9 μm), sisäkerroksen paksuuden ollessa noin 1,4 mil (35,6 μm) ja ullkokerroksen paksuuden ollessa noin 0,6 mil (15,2 μm).

Näyte 13 ei sisältänyt hydrotalsiittia, joten se oli vertailu. Näyte 14 sisälsi 0,2 paino-% hydrotalsiittia vain sisäkerroksessa, näyte 15 sisälsi ainoastaan 0,6 g/1000 ft^2 (noin 6,5 mg/m^2) jauhemaista natriumsitraattia, joka oli pölytetty sisäkerroksen päälle, ja näyte 16 sisälsi sekä 0,2 paino-% hydrotalsiittia sekä 0,6 g/1000 ft^2 (noin 6,5 mg/m^2) natriumsitraattia. Näytteitä vakioitiin kolmen vuorokauden ajan 120 °F:n (noin 48,9 °C) lämpötilassa, minkä jälkeen 8 henkilöstä muodostettu paneeli arvosteli niiden hajun edellä kuvatun asteikon avulla.

Näistä kokeista saadut tulokset on koottu taulukkoon E.

Taulukko E

Kokeet, joissa käytetty natriumsitraattia

Näyte-no.	Sisäkerrostyyppi	Hajuarvio (keskiarvo)
13	vertailu	2,81
14	0,2 % hydrotalsiittia	2,19
15	0,6 g/1000 ft^2* natriumsitraattia	1,88
16	0,6 g/1000 ft^2* natriumsitraattia, 0,2 % hydrotalsiittia	1,50

* noin 6,5 mg/m^2

Taulukosta E nähdään, että haju väheni olennaisesti kun näyte sisälsi joko vain 0,2 % hydrotalsiittia tai vain 0,6 g/1000 ft^2 (noin 6,5 mg/m^2) natriumsitraattia, mutta pienin hajuarvo saatiin näytteen 16 sisältämällä yhdistelmällä. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että hydrotalsiitti vähentää eräitä, ei kuitenkaan kaikkia hajuja, ja natriumsitraatti voi vähentää eri hajuja. Yhdessä ne näyttävät vähentävän laajempaa hajualuetta, ja tällainen yhdistelmä on keksinnön edullinen suoritusmuoto. Toisin sanoen, hydrotalsiitin lisäksi polyolefiinia oleva toinen kerros sisältää vähintään noin 0,2 g natriumsitraattia/1000 ft^2 (noin 2,2 mg/m^2). Viimeksimainittu toimii myös tarttumisen estäjänä. Edullisemmin, natriumsitraattipitoisuus on vähemmän kuin noin 2 g/1000 ft^2 (noin 2,2 mg/m^2), sillä suuremmat pitoisuudet eivät tehosta hajunpoistoa eikä tarttumisen estämistä. Natriumsitraatti on kaikkein tehokkainta, kun se levitetään jauhepinnoitteeksi hydrotalsiittia sisältä-

vän polyolefiinikerroksen ulkopinnalle, eli tuotteen sisältävän kalvopakkauksen, esimerkiksi pussin tai päällyksen sisäpinnalle. Tämä todetaan vertaamalla natriumsitraatin vaikutustehoa esimerkeissä 1 ja 4.

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä hydrotalsiittia käytettiin erilaisina pitoisuuksina niiden vaikutustehon vertaamiseksi.

Esimerkissä valmistettiin samalla laboratoriomitan laitteella näytteiksi 17-19 kolmikerroksista kalvoa olevia taipuisia putkia, joiden leveys litistettynä oli noin 10 tuumaa (noin 25,4 cm), ja joiden sisä- ja ulkokerroksella oli sama EVA-koostumus kuin esimerkissä 1. Ydinkerroksen koostumus oli sama kuin esimerkissä 1, paitsi että aineosat oli saatu esimerkissä 2 mainituista lähteistä. Kaikki kalvot suunnattiin kaksiakselisesti, minkä jälkeen niitä säteilytettiin 3 MR:n säteilyannoksella. Kalvojen paksuudet olivat noin 2,2 mil (noin 55,9 μm), sisäkerroksen paksuuden ollessa noin 1,3 mil (33,0 μm) ja ulkokerroksen paksuuden ollessa noin 0,6 mil (noin 15,2 μm). Valmistuksen jälkeen kalvoja vakioitiin edellä kuvatulla tavalla, minkä jälkeen 5 henkilöstä muodostettu paneeli arvosteli kalvojen hajun edellä kuvatun asteikon avulla.

Näyte 17 ei sisältänyt hydrotalsiittia, joten se oli vertailu. Näyte 18 sisälsi 0,2 paino-% hydrotalsiittia vain sisäkerroksessa, ja näyte 19 sisälsi 0,3 paino-% hydrotalsiittia vain sisäkerroksessa. Näiden kokeiden tulokset on koottu taulukkoon F.

Taulukko F

Erilaiset hydrotalsiittikuormat

Näyte-no.	Sisäkerrostyyppi	Hajuarvio (keskiarvo)
17	vertailu	3,40
18	10,2 % hydrotalsiittia	1,80
19	0,3 % hydrotalsiittia	2,20

Taulukosta F nähdään, että pienin hajuarvo saatiin silloin, kun hydrotalsiitin pitoisuus oli 0,2 paino-%, ja 0,3 paino-%:n hydrotalsiittipitoisuudella saatu hajuarvo oli hieman tätä suurempi, kuitenkin vielä olennaisesti parempi kuin vertailunäytteellä saatu arvo. Näin

ollen edullisin pitoisuus keksintöä käytäntöön sovellettaessa on 0,2 paino-% hydrotalsiittia.

Esimerkki 6

Näytekalvo 9 (vertailu - ei hydrotalsiittia) ja näytekalvo 12 (0,2 % hydrotalsiittia sisäkerroksessa) tutkittiin myös sen jälkeen, kun niitä oli säilytetty 120 °F:n (noin 48,9 °C) lämpötilassa, 100 %:n suhteellisessa kosteudessa. Tämän kokeen katsotaan vastaavan ankarampia olosuhteita kuin jotka kohdistuvat kalvoihin säilytettäessä niitä kuusi kuukautta tai kauemmin varastossa normaalissa lämpötilassa.

Vertailunäyte 9 sisälsi 0,29 mg HCl ja 0,32 mg etikkahappoa neliöjalkaa kohden (noin 3,1 mg/m^2 HCl ja noin 3,4 mg/m^2 etikkahappoa), sen väri oli tumma, haju voimakas ja sen tarttuvuus oli 100 %, eli putken sisäkerrokset olivat tarttuneet toisiinsa. Sitä vastoin näyte 12 ei sisältänyt ilmaistavia HCl-määriä ja se sisälsi etikkahappoa 0,10 mg/ft^2 (noin 1,1 mg/m^2), sen alkuperäinen vaalea väri ei ollut muuttunut merkittävästi, sillä oli heikko haju, jota pidettiin hyväksyttävänä, ja se avautui helposti.

Vaikka edellä onkin esitetty, että hydrotalsiitti lisätään monikerroksisen, vinylideenikloridi-sekapolymeeria olevan estokerroksen käsittävän kalvon polyolefiinikerrokseen, niin kuitenkin on selvää, että tämän polyolefiinikerroksen lisäksi hydrotalsiittia voidaan myös lisätä mihin tahansa muuhun tai kaikkiin muihin kerroksiin, monikerroksisen kalvon ydin- tai väli- tai ulkokerrokset mukaan lukien, ja että nämä muut kerrokset voivat käsittää samanlaisia tai erilaisia polyolefiineja tai muita polymeereja.

Esimerkki 7

Joukko kokeita toteutettiin "Abscents"-tuotteen, joka on kaupallisesti saatava, yhtiön UOP Molecular Sieve Absorbents markkinoima, hajuja poistava jauhe, tehokkuuden selvittämiseksi. Tämä materiaali on modifioitua kiteistä zeoliittista aluminosilikaattia. Kalvoissa oli kolme kerrosta, ja niistä oli muodostettu putkia, joiden leveys litistettynä oli noin 10 tuumaa (noin 25,4 cm). Nämä näytteet 20-24 valmistettiin samalla laboratoriomitan laitteella ja niiden sisäkerroksella ja ulkokerroksella oli sama EVA-koostumus kuin esimerkissä 1. Ydinkerroksella oli sama koostumus kuin esimerkissä 1, paitsi että aineosat oli saatu esimerkissä 2 mainituista lähteistä. Kaikki kalvot suunnattiin kaksiakselisesti ja säteilytettiin sitten 3 MR:n säteilyannoksella. Kalvon paksuudet olivat noin 2,2 mil (noin 55,9 μm), sisäkerroksen paksuuden ollessa noin 1,3 mil (noin 33,0 μm) ja ulkokerroksen paksuuden noin 0,6 mil (noin 15,2 μm). Valmistuksen jälkeen kalvot vakioitiin edellä kuvatulla

tavalla, minkä jälkeen 5 henkilöstä muodostettu paneeli arvosteli niiden hajun edellä kuvatun asteikon avulla. Näin ollen, lisäaineita lukuunottamatta nämä kalvot ovat hyvin samankaltaisia kuin esimerkin 5 mukaiset kalvot, ja niitä voidaan verrata näihin kalvoihin hajunpoistoa ajatellen.

Näyte 20 ei sisältänyt lisäaineita, joten se oli vertailu, kun taas näytteet 21 ja 22 vastaavasti sisälsivät vain sisäkerroksessaan 0,1 paino-% ja 0,2 paino-% Abscents-tuotetta. Näytteet 23 ja 24 sisälsivät vastaavasti 0,3 paino-% ja 0,5 paino-% Abscents-tuotetta vain ydinkerroksessaan. Näistä kokeista saadut tulokset on koottu taulukkoon G.

Taulukko G

Abscents-tuotteen tehokkuus

Näyte-numero	Abscents-pitoisuus	Hajuarvio keskiarvo)
20	puuttuu (vertailu)	2,80
21	0,1 p-% sisäkerroksessa	2,40
22	0,2 p-% sisäkerroksessa	2,40
23	0,3 p-% ydinkerroksessa	2,50
24	0,5 p-% ydinkerroksessa	2,30

Taulukkoja G ja F vertaamalla todetaan, että Abscents oli tehoton hajunpoistaja oheiseen keksintöön verrattuna.

Vaikka tämän keksinnön eräät suoritusmuodot onkin kuvattu yksityiskohtaisesti, niin kuitenkin on selvää, että niitä voidaan muokata ja eräitä piirteitä voidaan yhdistää toisiin piirteisiin keksinnön hengestä ja tavoitteista tällöin kuitenkaan poikkeamatta.

Patenttivaatimukset

1. Monikerroksinen, lämpömuovautuva kalvo, jossa on vinylideenikloridi-sekapolymeeria oleva estokerros sekä vähintään toinen, polyolefiinia oleva kerros, joka on laminoitu mainittuun estokerrokseen, jolloin polyolefiiniin on sekoitettu luonnollisesti esiintyvää tai synteettisesti valmistettua hydrotalsiittia, jonka kaava on

$$Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3\ 3{,}5\ H_2O$$

sellaisena määränä, että hydrotalsiitin pitoisuus on vähintään 0,1 paino-%, ja estokerros ei sisällä hydrotalsiittia, t u n n e t t u siitä, että vähintään estokerrosta on säteilytetty ja että kloorivedyn ja orgaanisten haihtuvien aineiden säteilytyksestä johtuva vapautuminen on vähentynyt mainitun hydrotalsiitin johdosta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että estokerros on vinylideenikloridin ja vinyylikloridin välistä sekapolymeeria, vinylideenikloridin ja metyyliakrylaatin välistä sekapolymeeria tai sekoitetta, joka on saatu vinylideenikloridi-vinyylikloridi-sekapolymeerista ja vinylideenikloridi-metyyliakrylaatti-sekapolymeerista.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että polyolefiinia oleva toinen kerros sisältää natriumsitraattia vähintään noin 0,2 g/1000 ft^2 (noin 2,15 mg/m^2).

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että polyolefiinia oleva toinen kerros on eteeni-vinyyliasetaattia, sekoitetta, joka on saatu eteeni-vinyyliasetaatista ja lineaarisesta pienitiheyksisestä polyeteenistä tai sekoitetta, joka on saatu eteeni-vinyyliasetaatista ja erittäin pienitiheyksisestä polyeteenistä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että mainittu monikerroksinen kalvo on kaksiakselisesti suunnattua ja lämmössä kutistuvaa.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että sekä estokerrosta että polyolefiinikerrosta on säteilytetty.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että polyolefiinia oleva toinen kerros sisältää noin 0,2 paino-% hydrotalsiittia.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että polyolefiinia oleva kolmas kerros on laminoitu estokerrokseen polyolefiinia olevaan toiseen kerrokseen nähden vastakkaiselle puolelle.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu yhdessä suulakepuristamalla.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen kaksiakselisesti suunnattu ja lämmössä kutistuva monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että polyolefiinia oleva toinen kerros, joka on laminoitu estokerrokseen ja sekoitettu hydratalsiitin kanssa, käsittää eteenivinyyliasetaattia, jolloin estokerroksen mainitun polyolefiinia olevan toisen kerroksen suhteen vastakkaiselle puolelle on laminoitu polyolefiinia oleva kolmas kerros ja mainittu kalvo on valmistettu yhdessä suulakepuristamalla ja sen jälkeen kaksiakselisesti suuntaamalla, kalvon ollessa säteilytetty manitun suuntaamisen jälkeen.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen monikerroksinen kalvo, t u n n e t t u siitä, että polyolefiinia oleva toinen kerros sisältää jauheen muodossa olevaa natriumsitraattia vähintään noin 0,2 g/1000 ft^2 (noin 2,15 mg/m^2) kerroksen ulkopinnalla.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukaisesta monikerroksisesta kalvosta valmistettu kaksiakselisesti suunnattu ja lämmössä kutistuva lämpömuovautuva pussi.

13. Menetelmä patenttivaatimuksen 10 tai 11 mukaisen lämmössä kutistuvan monikerroksisen kalvon valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että sen vaiheina:

(a) saadaan aikaan vinylideenikloridisekapolymeerihartsi, eteenivinyyliasetaatin (EVA) ja vähintään 0,1 paino-% hydratalsiittia sekoite ja polyolefiinihartsi,

(b) suulakepuristetaan yhdessä mainittu vinylideenikloridisekapolymeeri ydinkerroksena, EVA-hydrotalsiittisekoite toisena kerroksena ydinkerroksen toisella puolella ja polyolefiini kolmantena kerroksena ydinkerroksen vastakkaisella puolella kolmikerroksisen kalvon muodostamiseksi,

(c) lämmitetään kolmikerroksinen kalvo ja suunnataan se kaksiakselisesti, ja

(d) säteilytetään kaksiakselisesti suunnattu kolmikerroksinen kalvo.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun toisen kerroksen ulkopinnalle saatetaan natriumsitraattijauhetta vähintään noin 0,2 g/1000 ft^2 (noin 2,15 mg/m^2) kaksiakselisesti suuntaamisen jälkeen ja ennen säteilytystä.

Patentkrav

1. En termoplastisk flerskiktsfilm med ett barriärlager av en vinylidenkloridsampolymer och minst ett andra lager av polyolefin laminerat till barriärlagret, varvid polyolefinen är blandad med en naturligt förekommande eller syntetsiktframställd hydrotalcit med formeln

$$Mg_{4,5}Al_2(OH)_{13}CO_3\ 3{,}5\ H_2O$$

i en mängd om minst 0,1 vikt-% och där barriärlagret inte innehåller hydrotalcit, k ä n n e t e c k n a d av att åtminstone barriärlagret är bestrålat och frigöringen av klorväte och organiska flyktiga ämnen på grund av att barriärlagret bestrålats har reducerats genom nämnda hydrotalcit.

2. Flerskiktsfilm enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att barriärlagret är en sampolymer av vinylidenklorid och vinylklorid, en sampolymer av vinylidenklorid och metylakrylat eller en blandning sampolymerer av vinylidenklorid-vinylklorid och vinylidenklorid-metylakrylat.

3. Flerskiktsfilm enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d av att det andra lagret som är av polyolefin innehåller minst ca 0,2 g/1000 ft^2 (ca 2,15 mg/m^2) natriumcitrat.

4. Flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d av att det andra lagret som är av polyolefin är av etenvinylacetat, en blandning av vinylacetat och lineär lågdensitetspolyeten eller en blandning av etenvinylacetat och ytterst lågdensitetspolyeten.

5. Flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d av att flerskiktsfilmen är biaxialt orienterad och i värmekrympbar.

6. Flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d av att såväl barriärlagret som polyeolfinlagret är bestrålat.

7. Flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d av att det andra lagret som är av polyolefin innehåller ca 0,2 vikt-% hydratalcit.

8. Flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d av att ett tredje lager som är av polyolefin är laminerat till barriärlagret på motsatt sida från det andra lagret som är av polyolefin.

9. Flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a d av att det framställts genom coextrusion.

10. Biaxilt orienterad och i värme krympbar flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d av att det andra lagret som är av polyolefin och är laminerat till barriärlagret och blandat med hydrotalcit omfattar etenvinylacetat, varvid ett tredje lager som är av polyolefin är laminerat till barriärlagret på motsatt sida från det andra lagret som är av polyolefin, varvid filmen framställts genom coextrusion och därefter genom biaxial orientering och bestrålats efter orienteringen.

11. Flerskiktsfilm enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a d av att det andra lagret som är av polyolefin innehåller minst ca 0,2 g/1000 ft^2 (ca 2,15 mg/m^2) natriumcitrat i pulverform på lagrets ytteryta.

12. Biaxilt orienterad och i värme krympbar termoplastisk påse som framställts av en flerskiktsfilm enligt patentkravet 10.

13. Förfarande för framställning av en i värme krympbar flerskiktsfilm enligt något av patentkraven 10 och 11, k ä n n e t e c k n a t av att det omfattar stegen:

(a) åstadkommande av ett vinylodenkloridsampolymerharts, en blandning av eten-vinylacetat (EVA) harts och minst 0,1 vikt-% hydrotalcit samt ett polyolefinharts,

(b) coextrusion av vinylidenkloridsampolymeren som ett kärnlager, EVA-hydrotalcit-blandningen som ett andra lager på en sida av kärnlagret och polyolefinen som ett tredje lager på motsatt sida av kärnlagret för att bilda en treskiktsfilm,

(c) värmer och biaxialt orienterar treskiktsfilmen, och

(d) bestrålar den biaxialt orienterade treskiktsfilmen.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t av att minst ca 0,2 g/1000 ft^2 (ca 2,15 mg/m^2) natriumcitratpulver appliceras på det nämnda andra lagrets ytteryta efter den biaxiala orienteringen och före bestrålningen av filmen.