

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 753240 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 753240

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 18.11.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 18.11.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 19.05.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

18.11.1974 US 524728

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •National Distellers and Chemical, 99 Park Avenue, New York, N.Y., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Hoyt, J.M., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 •Fischer, Joseph, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Alkoholoitua eteeni-vinyyliaasettaattia oleva pakkausmateriaali

Förpackningsmaterial av alkoholiserat etenvinylacetat

National Distillers and Chemical Corporation; 99 Park Avenue, New York,
New York, Yhdysvallat

Alkoholoitua eteeni-vinyylasetaattia ^{polymeeriä} oleva pakkausmateriaali - Förpackningsmaterial av alkoholiserat etenvinylacetat 4

Nykyisen jakelumenettelyn mukaan tuoretta lihaa kuljetetaan teurastamolta suurina kappaleina, jotka muodostavat jopa neljänneksen ^{ruhosta} puolet tai koko ruhon. Nämä suuret tuoretta lihaa olevat kappaleet leikataan sitten pienemmiksi painoyksiköiksi, joita kutsutaan perusleikkauksiksi ja sitten alileikkauksiksi. Saavuttuaan varastoon tai keskuspakkaamoon jaetaan nämä perusleikkaukset ja alileikkaukset edelleen vähittäismyyntikokoon, so. paiseiksi, leikkeiksi, viipaleiksi jne. asiakkaalle jakamista varten.

On edullista, jos lopulliset leikkeet säilyttävät punaisen värinsä ollessaan näytteillä pitkähköjä aikoja, jopa useita päiviä. Vaikkakaan värin haaleneminen ei sinänsä ole merkki huonosta laadusta, suosivat kuluttajat ylivoimaisesti tuoreen lihan tavanomaista punaista väriä. Lihan punaisen värin säilyttämiseksi ja terveydellisesti hyväksyttävän pakkauksen saamiseksi on tavallisesti jokainen lihakappale kääritty kuumasaumattavaan muovikelmuun välittömästi leikkaamisen jälkeen. Tähän käytetyllä muovikelmulla täytyy olla määrättyjä kriittisiä ominaisuuksia, jotka takaavat paloiteltujen lihakappaleiden punaisen värin säilyvän halutun ajan, jonka ne ovat

esitteillä. Tiedetään esimerkiksi, että hapen läpäisyneopeuden tulee olla suurempi kuin $0,53 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$. Jos hapen läpäisy on tätä arvoa pienempi, pakkaukseen sisältyvä liha tummenee muutamassa tunnissa, mikä vaikuttaa haitallisesti asiakkaan käsitykseen. Jos toisaalta hapen läpäisyneopeus lihan ympäri käärityn muovikelmän lävitse on noin $0,53 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$, säilyy tuoreessa lihassa sen miellyttävä punainen väri. Käytännössä ei esiinny varsinaisesti ylärajaa hapen läpäisyneopeudelle.

Edellämainitun hapen läpäisyneopeuden raja-arvon lisäksi on myös suotavaa, jos hiilidioksidin läpäisyneopeus kelmun lävitse on verrattain suuri. Suuremmat kuin noin $1,5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$ olevat hiilidioksidin läpäisyneopeudet ovat siten edullisia ja ovat ne merkityksellisiä esimerkiksi niin kutsutussa lihan puhallusjäädätyksessä noin -57°C:n lämpötiloissa. Suuri hiilidioksidin läpäisyneopeus on välttämätön takaamaan sen, että oleellisesti kaikki pakastettuun lihaan jäänyt hiilidioksidi voi poistua siitä siirrettäessä pakkaus tavanomaiseen jääkaappilämpötilaan.

Kestomuovikelmujen, jotka on tarkoitettu tuoreen punaisen lihan vähittäismyyntipalojen käärimiseen, tulee omata myös asianmukainen veden tai vesihöyryn läpäisyneopeus (MVTR). On edullista, jos MVTR on korkeintaan noin $0,075 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 38^\circ\text{C:ssa}$ ja 90 %:n suhteellisessa kosteudessa. Jos MVTR on huomattavasti tätä arvoa suurempi, pakkauksessa oleva liha pyrkii menettämään huomattavan suuren vesimäärän näytteillä ollessaan, pakatun lihan paino alenee ja lihakappale pyrkii kuivumaan. MVTR-arvo ei kuitenkaan saa olla liian pieni; tällöin voi vesipisaroita tiivistyä ja kerääntyä pakkauksen sisäpinnalle, mikä ilmiötä yleensä kutsutaan "sameudeksi". Tuoreen lihan käärekelmun samentumisen estämiseksi on edullista valita kelmu, jonka MVTR-arvo on vähintään $0,015 \text{ g/cm}^2/24 \text{ h } 38^\circ\text{C:ssa}$ ja 90 %:n suhteellisessa kosteudessa, vaikkakin samentumista voidaan vähentää lisäämällä sitä estäviä aineita kelmua valmistettaessa käytettyyn hartsiin.

Edellämainitut kaasujen läpäisyneopeudet voidaan määrätä alalla tunnettujen menetelmien avulla. Esimerkiksi hapen ja hiilidioksidin läpäisyneopeudet voidaan sopivasti määrätä Dohrmann Polymeric Permeation Analyzer PPA-1 nimisen laitteen avulla (Dohrmann Envirotech Corporation, Mountain View, California). Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää myös Dow-kennoa ASTM menetelyn D-1434 mukaisesti. Veden tai vesihöyryn läpäisyneopeus voidaan määrätä General Foods Chamber (ASTM-menettely E 96) tai Honeywell Model W 825 Water Vapor Transmission Tester (Honeywell, Inc., Minneapolis, Minnesota) nimisten laitteiden avulla ja näistä saadut arvot voidaan muuttaa General Food-yksiköiksi.

Vaikkakin edellämainitut kaasun ja vesihöyryn läpäisyominaisuudet ovat ensiarvoisen tärkeitä, on esteettisistä syistä lisäksi edullista, jos kelmu on oleellisesti väritön ja kirkas. Kirkkaus mitataan esiintyvän sameuden suhteellisen määrän perusteella ASTM-menettelyn D1003-61 mukaisesti. Punaisen lihan pakkauskelmun samentumisasteen tulee olla mahdollisimman pieni ja on se edullisesti pienempi kuin 1 %. Kalvon tulisi olla myös kiiltävä ja kimalteleva.

Toinen tärkeä tämän tyyppisen ruokakelmun ominaisuus on niin sanottu "kiinnitakertuvuus", joka tarkoittaa kelmun pyrkimystä kiinnittyä itseensä tai siihen sisältöön, jonka päälle tai ympäri se on kääritty. On myös tärkeää, että kelmu omaa suuren myötölujuuden jännitysvenymien estämiseksi, jotka tekevät pakkauksen rumaksi. Tiiviisti kääritty vähittäismyyntileike ei vastaa asiakkaan odotuksia, jos tiukka kelmu menettää jännityksensä ja siitä muodostuu irrallinen ympärikääräisty rakenne.

Kelmun vetolujuuden tulee lisäksi olla riittävä samoinkuin sen vastustuskyvyn repeämistä ja reikien muodostumista vastaan. Kelmun tulee olla suljettavissa lämmön avulla, eikä siitä saa erottua terveydelle vaarallisia myrkyllisiä kaasuja kuumasauhauskäsittelyn aikana, joka tarvitaan vähittäismyyntikappaleiden käärimisen jälkeen.

Taloudellisista syistä, koska kaupallisia hartseja myydään yksikköpainon mukaan, mutta käytetään yksikköpinta-alan mukaan, on edullista, jos käärekelmuihin tarkoitetun hartsin tiheys on mahdollisimman pieni. Lisäksi on taloudellisesti edullista, jos hartsin ominaisuudet ovat sellaiset, että voidaan käyttää mahdollisimman ohutta kalvoa ja että tällainen mahdollisimman ohut kalvo voidaan valmistaa tavanomaisten kalvonpuhallusmenetelmien avulla.

Alalla on tunnettua, että pehmennetty polyvinyylikloridi (PVC) kalvona käytettynä täyttää riittävän hyvin edellämainitut vaatimukset tuoreen punaisen lihan käärettä varten ja suuria määriä näitä hartseja käytetään vuosittain tähän tarkoitukseen. Kuitenkin vinyylikloridiperusteisten hartsi-
 en käyttöllä tuoreen punaisen lihan vähittäismyyntikappaleiden käärimisessä on määrättyjä ominaisepäkohtia. Esimerkiksi on viime vuosina ilmoitettu, että pehmen-
 ninn, jota tavallisesti voi sisältyä 25-50 painoprosenttia pehmenne-
 tyn PVC-koostumuksen kokonaismäärään, voi uuttautua lihan rasvakudoksiin ja vie-
 läpä kerääntyä ihmisruumiiseen aiheuttaen mahdollisesti haitallisia seurauk-
 sia. Koska lisäksi PVC:n käsittely vaatii erilaisten stabiloijien käyttöä,
 esimerkiksi barium- ja kadmiumsuolojen ja määrättyjen organotinayhdisteiden
 käyttöä, mahdollisuus näiden aineiden uuttautumiseen täytyy myös ottaa huo-

mioon; tämän seurauksena hyväksytyjen stabiloijien ja muiden yhdisteiden, jotka on sallittu PVC:lle ravintotarkoituksiin, lukumäärä on verrattain rajoitettu.

Viime aikoina on kuitenkin esiintynyt suurta huolta siitä ilmeisestä seikasta johtuen, että jotkut maksasyöpätapaukset (angiosarkoma) voivat aiheutua vinyylikloridimonomeeristä (Chem. & Eng. News, sivu 6, helmikuu 18, 1974). Kokeissa on osoitettu, että tätä syöpätyyppiä voidaan muodostaa rotissa niinkin pienissä vinyylikloridin pitoisuuksissa ilmakehässä kuin 250 ppm. Ennen pakkausta ja kuljetusta voivat PVC-hartsit ilmoituksen mukaan sisältää 500-3000 ppm vinyylikloridimonomeeriä (Chem. & Eng. News, sivu 16, helmikuu 25, 1974).

Lisäksi käytettäessä pehmennettyä PVC-kelmuu tuoreen, punaisen lihan kappaleiden käärimiseen lämpösaumataan kelmu pakkaamisen jälkeen. Pakkaamista suorittavat työntekijät joutuvat alttiiksi kaikille myrkyllisille kaasuille, joita voi muodostua kuuma- ja kylmäsaumauksittelyn aikana ja viime aikoina on esitetty, että arveluttavia hengitysvaikeuksia voi esiintyä tällaisesta altistuksesta.

Vaikkakin esiteltävä keksintö kohdistuu pääasiassa tuoreen, punaisen lihan pakkaamiseen, tiedetään myös, että PVC-kalvoa käytetään laajasti tuotteiden kuten tuoreiden hedelmien ja kasvien varastopakkauksissa. Vaikka näissä pakkauksissa PVC-kalvo ei ole suorassa kosketuksessa rasvakudosten kanssa kuten lihapakkauksissa, esiintyy useita muita PVC-kalvon epäkohtia näitä tuotteita pakattaessa. Tällöin myrkyllisiä kaasuja voi kehittyä kuuma- ja kylmäsaumauksessa ja lisäksi potentiaalisesti myrkyllisten aineiden jäännöksiä voi siirtyä pakkauskalvosta sisältöön.

Yleensä ruuan yhteydessä käytettyjen PVC-perusteisten hartsien käyttöön liittyvien edellämainittujen vaikeuksien vuoksi on ilmeistä, että esiintyy tarvetta kalvonmuodostavasta hartsista, joka ideaalisesti:

a) on vastaava tai parempi kuin pehmennetty vinyylikelmu edellämainittujen kaasun ja vesihöyryn läpäisykyvyn ja lujuuden sekä optisten ja käsittelyominaisuuksien suhteen;

b) saavuttaa kohdan a) vaatimukset ilman pehmentimen lisäystä, joka voisi uuttautua pakattuun tuoreeseen punaiseen lihaan;

c) ei tarvitse stabiloijien lisäystä, jotka voisivat myös pyrkiä uuttautumaan pakattuun tuoreeseen punaiseen lihaan ja

d) ei sisällä vinyylikloridimonomeerejä tai muita vastaavia angiosarkomaa aiheuttavia aineita.

Esiteltävän keksinnön mukaisesti voidaan jokainen näistä vaatimuksista saavuttaa käyttämällä määrättyjä osittain alkoholoituja eteenin ja vinyyliasetaatin kopolymeerejä.

Niin kutsutut α -olefiinin, esimerkiksi eteenin ja vinyylialkoholin kopolymeerit ovat alalla hyvin tunnettuja ja saadaan niitä yleensä vastaavien eteeni-vinyyliesteri-kopolymeerien alkoholyysin tai saippuoinnin avulla (katso esim. Roland USA.-patentti no. 2,386,347, myönnetty 9. lokakuuta 1945). Kuitenkin itse asiassa nämä eteenin ja vinyylialkoholin kopolymeerit ovat pääasiallisesti eteenin, vinyylialkoholin ja pienten vinyyliesterin jäännösmäärien (noin 3 painoprosenttiin asti) terpolymeerejä. Puhtaat eteenin ja vinyylialkoholin binääriset kopolymeerit ovat vaikeasti saatavia minkään alalla tunnetun käytännöllisen alkolyysi- tai saippuointimenettelyn avulla, koska on vaikea reagoittaa viimeisiä kopolymeroituneen vinyyliasetaatin jäännösyksiköitä.

Alalla on tunnettua, että oleellisesti täysin hydrolysoituja edellä olevan tyyppisiä eteeni-vinyyliesteri-kopolymeerejä voidaan käyttää käärimisaineina ruokia, lääkkeitä ja muita aineita varten. Täten Gardner et al.'ien USA.-patentissa no. 3,585,177, myönnetty 15. kesäkuuta 1971, on esitetty, että määrättyjen alempien alfa-olefiini/vinyylialkoholi-kopolymeerien, joiden vinyyliesterin jäännöspitoisuus on pienempi kuin 3 painoprosenttia, hapen läpäisykyky on pienempi kuin $0,0015 \text{ cm}^2/\text{cm}^2/24 \text{ h/cm Hg}/25^\circ\text{C}$ ja 100% :n suhteellisessa kosteudessa ja MVTR pienempi kuin $0,013 \text{ g}/\text{cm}^2/24 \text{ h}/25^\circ\text{C}$:n lämpötilassa ja 100% :n suhteellisessa kosteudessa edellyttäen, että kopolymeerin alfa-olefiinipitoisuus on alueella 5-40 painoprosenttia. Eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeri, joka sisältää noin 75-97 painoprosenttia vinyyliasetaatia, tarvitaan muodostamaan tämän koostumuksen mukaisen eteeni-vinyylialkoholikopolymeerin.

Alalla on edelleen tunnettua (katso Gerow USA.-patentti no. 3,595,740 myönnetty 27. heinäkuuta 1971) laminaattirakenteen valmistaminen, joka käsittää estokerroksen sisältäen eteenin kopolymersaattia 35-85 mooliprosentin kanssa alemman alifaattisen yksiemäksisen hapen vinyyliesteriä, vähintään 85 % hydrolysoitua, jonka laminaatin hapen läpäisykyky on pienempi kuin $0,0045 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C}$:ssa.

Edelläesitetyn tarkastelun perusteella on ilmeistä, että niinkutsutut eteeni-vinyylialkoholikopolymeerit (jotka sisältävät vähemmän kuin 3 % jäännösvinyyliasetaatia), joita Gardner et al ovat esittäneet käytettäväksi pakkausmateriaaleiksi samoin kuin Gerow'in esittämät laminaatit eivät sovellu käytettäväksi kääre- tai pakkauskelmuiksi tuoretta punaista lihaa tai tuot-

teita varten, jotka vaativat hapen läpäisyä säilyäkseen moitteettomina, koska hapen läpäisykyky ($< 0,0045 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$) on liian pieni; kuten edellä on mainittu, pakkauskalvon tuoretta punaista lihaa varten hapen läpäisynopeuden täytyy olla vähintään $0,53 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$, muuten lihan suotava punainen väri häviää hapen puutteen vuoksi. Lisäksi näiden pakkausmateriaalien MVTR-arvot ovat liian pieniä tuoreen lihan pakkaustarkoituksia varten. Jälleen, kuten edellä on mainittu, MVTR-arvo noin $0,015\text{--}0,075 \text{ g/cm}^2/24 \text{ h } 38^\circ\text{C:ssa}$ ja 90 %:n suhteellisessa kosteudessa on edullinen samentumisen estämiseksi tällaisissa kääreissä.

Esiteltävän keksinnön mukaan saadaan alkoholoitu, eteeni-vinyyliasetaatihartsia ja siihen perustuva pehmentämätön kestopakkauskalvo, joka omaa huolellisesti tasapainoitettuja ominaisuuksia, jotka tekevät sen ideaalisesti sopivaksi tuoreen punaisen lihan pakkaamiseen. Hartsia valmistetaan eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeristä, joka sisältää noin 9-45, edullisesti 20-35, painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia ja jonka sulamisindeksi on 0,1-70, edullisesti 0,5-20, g/10 min. (määritettynä ASTM menetelmän D1238-65T olosuhteiden D mukaan). Siitä valmistettu alkoholoitu hartsia sisältää noin 5-20, edullisesti 8-18 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 0,1-100, edullisesti 0,5-10, g/10 min.

Tästä valmistettujen pakkauskalvojen hapen läpäisynopeuden on havaittu olevan suuremman kuin noin $0,53 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$, hiilidioksidin läpäisynopeuden suuremman kuin noin $1,5 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$ ja vesihöyryn läpäisynopeuden (MVTR) noin $0,015\text{--}0,075 \text{ g/cm}^2/24 \text{ h } 38^\circ\text{C:ssa}$ ja 90 %:n suhteellisessa kosteudessa. Lisäksi kalvon lujuusominaisuudet ovat erinomaiset, mukaanluettuna suuri vastustuskyky repeytymistä ja pistoja vastaan, samoin se omaa erinomaiset optiset ominaisuudet sumentuman ollessa pienemmän kuin 1 %. Kalvo on erittäin hyvin kiinnitarttuvaa ja voidaan se kuumasaumata ilman myrkyllisten kaasujen muodostumista.

Tyydyttäviä pakkausmateriaaleja voidaan valmistaa tästä alkoholoidusta hartsista minimipaksuisiksi tavanomaisia kalvonpuhalluslaitteita käyttäen. Kaupallisessa käytännössä, kustannusten alentamiseksi, lihan ja muiden tuotteiden pakkaukseen käytetyn PVC-kalvon paksuus on yleisesti välillä 15-30 mikrometriä. Tämän keksinnön mukaista hartsia voidaan helposti suulakepuristaa vielä ohuemmaksi kalvoksi (vähintään 9 mikrometrin paksuuteen) ilman vaaraa hajaantumista tai irtautumisista puristusvaiheen aikana, mitä yleisesti esiintyy PVC-materiaalia suulakepuristettaessa.

Nämä osittain alkoholoituneet eteeni-vinyyliasetaatikopolymeerit eroavat sekä koostumuksensa että ominaisuuksiensa suhteen edellämainitussa

Gardner et al.'ien patentissa esitetyistä materiaaleista. Esiteltävän keksinnön mukaan alkoholyysiin käytetyt eteeni-vinyyliesteri-peruskopolymeerit sisältävät oleellisesti pienempiä osuuksia kopolymeroitua vinyyliesteriä kuin Gardner et al.'ien kopolymeerireaktantit, jolloin saadut alkoholoidut tuotteet sisältävät oleellisesti suurempia osuuksia jäännösvinyyliesteriä, so. esiteltävän keksinnön mukaiset tuotteet ovat vain osittain alkoholoituja verrattuna oleellisesti täysin alkoholoituhiin Gardner et al.'ien tuotteisiin. Lisäksi esiteltävät osittain alkoholysoidut tuotteet sisältävät huomattavasti enemmän eteeniä kuin nimellisesti täysin hydrolysoidut Gardner'in polymeerit. Oletetaan, että nämä peruserot koostumuksissa aiheuttavat erilaiset hapen ja kosteuden läpäisyominaisuudet samoinkuin ne vaikuttavat repäisyä, pistoa ja iskua vastustaviin ominaisuuksiin, jotka ovat poikkeuksellisia esiteltäville alkoholysoiduille eteeni-vinyyliasetaatihartseille ja luovat perustan niiden käytölle lihan käärintäaineiksi.

Alkoholysoidut hartsit valmistetaan eteeni-vinyyliasetaatikopolymeerien valvotun osittaisen alkoholyysin avulla, kuten suomalaisessa patenttitanomuksessa no. 2772/73, päivätty 6. syyskuuta 1973, on esitetty. Kuten mainitussa patenttitanomuksessa on esitetty, valvottu, toistettava osittainen alkoholyysi voidaan taata suorittamalla hydrolyysireaktio hiilivedyn ja alemman alkoholin liuoksessa happamen tai emäksisen katalyytin läsnäollessa säilyttäen samalla veden kokonaispitoisuus reaktioväliaineessa oleellisesti vakiotasolla sekä jatkuvassa käytössä että panoksittain suoritettussa käytössä. Osittain hydrolysoitu kopolymeeri otetaan talteen saostamalla lisäämällä metanolia tai vaihtoehtoisesti poistamalla hiilivetyliuotin, käyttämätön alkoholi ja asetaattiesteriä oleva sivutuote höyrytislauksen avulla normaali-paineessa tai alennetussa paineessa.

Täten valmistettuja materiaaleja voidaan tuottaa tehokkaasti ja taloudellisesti verrattuna esimerkiksi edellämainittuihin Gardner et al.'ien patentin mukaisiin täysin hydrolysoituhiin kopolymeereihin. Ennen kaikkea tarvitaan vähemmän verrattain kallista vinyyliasetaatimonomeeriä, toiseksi eteeni-vinyyliasetaatimonomeeri-reaktantit voidaan valmistaa helposti tavanomaisia suurpaine polymerointimenettelyjä käyttäen, joita käytetään teollisuudessa pienitiheyksistä polyteeniä valmistettaessa sekä voidaan käyttää tavanomaisia initiaattoreita.

Lisäksi Gardner et al.'ien eteeni-vinyyliasetaatikopolymeerien (jotka sisältävät 75-97 % vinyyliasetaatia) synteesi täytyy suorittaa 44-46°C:n lämpötilassa, mikä on epäkäytännöllisen matala lämpötila suurpaineisen polyteenilaitoksen synteesissä. Myös Gardner et al.'ien mukainen prosessi on itse

asiassa liuospolymerointi, jossa ylimäärää vinyyliasetatimonomeeriä käytetään liuottimena. Täten Gardner et al'ien kopolymeeri otetaan talteen ylimääräisessä vinyyliasetatimonomeerissä ja sekoitettuna suurten tilavuusmäärien kanssa metanolia ja heksaania. Suuret määrät käyttämätöntä, vinyyliasetatimonomeeriä, metanolia ja heksaania on erotettava ja palautettava kiertoon.

Lisäksi on otettava huomioon, että Gardner et al'ien kopolymerin synteesissä tarvitaan erikoista huolellisuutta estämään homopolymerien samanaikaista muodostumista, erikoisesti polyvinyyliasetatin muodostumista. Polyvinyyliasetatin samanaikainen muodostuminen johtaa polyvinyylialkoholin esiintymiseen seuraavassa hydrolyysivaiheessa. Polyvinyylialkoholin läsnäolo hydrolysoidussa kopolymerituotteessa, mikä on havaittavissa differentiaalilämpöanalyysin (DTA) avulla, on merkittävä epäkohta pakkauskalvoille halutun kaasun läpäisyominaisuuksien kannalta. Tästä poiketen esiteltävän keksinnön mukaisten alkoholysoitujen eteeni-vinyyliasetatikopolymerien DTA-analyysissä ei ole havaittu enempää polyteenin kuin polyvinyylialkoholin homopolymerin läsnäoloa.

Eteeni-vinyyliesterikopolymerit, joita käytetään tämän keksinnön mukaisten osittain alkoholysoitujen hartsien ja pakkausmateriaalien valmistamiseen, ovat tavallisesti kiinteitä aineita huoneenlämpötilassa ja muodostuvat ne edullisesti eteeni-vinyyliasetatikopolymereistä. On kuitenkin huomattava, että vaikkakin esiteltävä keksintö kohdistuu pääasiassa vinyyliasetatin käyttöön vinyyliesterinä, vastaavia materiaaleja, esimerkiksi vinyyliformaattia, vinyylipropionaattia, vinyylibutyyraattia, vinyylitrimetyyliasetattia tai vinyylifluoroasetattia voidaan käyttää samalla tavalla.

Kuten edellä on mainittu, alkoholoidut eteeni-vinyyliasetatit voivat sisältää niinkin vähän kuin 9 painoprosenttia ja niinkin paljon kuin 45 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetattia, Parhaat tulokset on saavutettu käyttämällä eteeni-vinyyliasetatikopolymerejä, jotka sisältävät noin 25-30 painoprosenttia vinyyliasetattia ja joiden sulamisindeksi on noin 2-5 g/10 min.

Alkoholoitu kopolymeeri voi sisältää myös pieniä määriä muita komono-merejä, kuten esimerkiksi toista vinyyliesteriä (esim. jotain edellämainittua), hiilimonoksidia, metyyliakrylaattia, n-butyliakrylaattia, di-n-butyylimaleaattia, dietyyli-itakonaattia, akryylihappoa, metakryylihappoa, fumaarihappoa tai vastaavia. Jos tällainen kolmas komonomeeri lisätään alkuperäiseen polymeriin, käytetään sitä tavallisesti korkeintaan 10 painoprosentin suu-

2
mukaan

ruisia määriä siitä, lopun kopolymeerireaktantista muodostuessa eteeni- ja vinyyliasetaatimonomeerien yksiköistä edelläesitetyissä suhteissa.

Osittain alkoholysoidut tuotteet valmistettuina edellämainituista kopolymeereistä edelläesitetyllä tavalla ovat yleensä kiinteitä aineita huoneenlämpötilassa ja niiden sulamisindeksit ovat hieman korkeampia mutta riippuvaisia vastaavien perus-eteeni-vinyyliasetaatikopolymerien arvoista. Erikoisen suositeltavat alkoholysaatit sisältävät noin 10,6-14,5 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaattia ja niiden sulamisindeksi on noin 4,4-5,1 g/10 min.

On havaittu, että jokaiselle annetulle eteeni-vinyyliasetaatikopolymeri-reaktantille on edullinen määrätty alkoholyyssiastealue optimaalisten pakkauskalvo-ominaisuuksien saamiseksi. Seuraava likimääräinen vastaavaisuus on kokeellisten tutkimusten perusteella ehdotettu alkuperäisen vinyyliasetaatipitoisuuden ja optimaalisen alkoholyyssiasteen välille:

Perus-EVA-kopolymeri (% vinyyliasetaattia)	Alkoholyyssituote, optimaalinen vinyyliasetaatin jäännös-%
15	5-9
20	8-12
28	10-15
35	13-18
40	18-25
45	20-26

Analysoitaessa differentiaalilämpöanalyysin avulla (DTA) tämän keksinnön mukaisten alkoholysaattien on havaittu olevan ainakin osittain kiteisiä, sulamispiste-endotermien sijaitessa riippuvaisina jäännösvinyyliasetaatipitoisuudesta. Tätä vastaavaisuutta esittävät seuraavat arvot:

Vinyyliasetaatipitoisuus, paino-%		
Peruskopolymeri	Alkoholoitu kopolymeri	Sulamispiste-endotermi, °C
19,8	12,2	90
25,3	6,5	98
	10,5	93,5
	14,5	86,2
39,1	23,5	71

Esiteltävien materiaalien DTA-sulamispisteet poikkeavat täten edellämainituille Gardner et al.'ien kopolymeereille ilmoitetuista, jotka ovat noin

170°C. On selvää, että näiden aikaisempien materiaalien kidealueiden sulamispisteet ovat paljon korkeampia kuin esiteltävien hartsien. Lisäksi esiteltävien materiaalien DTA-käyrät eivät sisällä sulamispiste-endotermejä enempää homopolymeerille kuin polyvinyylialkoholille, kuten joskus tapahtuu Gardner et al.'ien mukaan, jos eteeni-vinyylisasetaattikopolymeerointia ei suoriteta verrattain matalissa lämpötiloissa, verrattain epämukavissa olosuhteissa tässä esitetylle liuospolymeeroinnille.

Onko oikein?
Tässä esitettyjä osittain hydrolysoituja kopolymeerejä voidaan pitää eteenin, vinyylialkoholin ja vinyylisasetaatin toistuvien yksiköiden muodostamana terpolymeerinä. Tavallisesti jäännösvinyylisasetaatin ja läsnäolevien vinyylialkoholiyksiköiden suhde on molaarisesti suunnilleen sama ja molaarisesti huomattavasti pienempi kuin liittyneiden eteeni- ja vinyylisasetaattiyksiköiden määrä. Toisin sanoen molaarisesti katsoen esitetyt terpolymeerit sisältävät paljon eteeniä ja vähäisemmät, mutta likimain yhtä suuret määrät vinyylialkoholia ja vinyylisasetaattia.

Vaikka edelläesitettyä pidetään esiteltävän keksinnön mukaisten osittain alkoholysoitujen polymeerien rakenteena, ei voida jättää huomiotta sitä, että tämä yksinkertainen, mahdollisesti liian idealisoitu käsitys peittää mahdollisesti muita rakenteellisia erikoisuuksia, joista osittain tai kokonaan johtuvat esiteltävän materiaalin ominaisuudet, jotka tekevät sen sopivaksi pakkauskalvoksi. Vastaavasti tässä esitettyä rakennetta ei ole pidettävä rajoittavana.

Alkoholysoidut eteeni-vinyylisasetaattihartsit voidaan suoraan ja helposti suulakepuristaa puhalletuiksi kalvoiksi, jotka soveltuvat tuoreen lihan ja muiden ruokatarvikkeiden pakkaamiseen lisäämättä pehmentimiä tai muita lisäaineita. Kalvonmuodostus puhaltamalla voidaan suorittaa tavanomaisella laitteella ja täten voidaan valmistaa kalvoja, joiden paksuus on niinkin pieni kuin 9 mikrometriä. Kalvot, joiden paksuus vaihtelee välillä 9-25 mikrometriä, edullisesti 10-20 mikrometriä, ovat erikoisen sopivia tuoreen punaisen lihan ja muiden tuotteiden pakkaamiseen.

Täten valmistettujen kalvojen on havaittu omaavan seuraavassa esiteltävät hapen, hiilidioksidin ja vesihöyryn läpäisynepeudet sekä muut edulliset ominaisuudet. Jos esimerkiksi erikoisen suositeltava alkoholysaatti, joka sisältää noin 10,6-14,5 painoprosenttia jäännösvinyylisasetaattia ja jonka sulamisindeksi on noin 4,4-5,1 g/10 min. suulakepuristetaan noin 19 mikrometrin paksuiseksi kalvoksi, on hapen läpäisynepeus noin $0,9 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$, hiilidioksidin läpäisynepeus on $39 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$ ja vesihöyryn läpäisynepeus on noin $0,022 \text{ g/cm}^2/24 \text{ h}$ 32°C:ssa ja 90 prosentin suhteellisessa kosteudessa.

Seuraavissa esimerkeissä esitetään lukuisia suositeltavia toteutuksia tämän keksinnön mukaisesta alkoholysoiduista eteeni-vinyylasetaattihartsista ja siitä muodostetusta pakkauskalvosta. Esimerkeissä, samoinkuin edelläolevassa esityksessä kaikki osat ja prosenttimäärät on annettu painon mukaan ellei toisin ole mainittu ja kaikki lämpötilat ovat Celsius-asteita. Esimerkit on tarkoitettu pelkästään kuvaaviksi.

Esimerkki 1

Keksinnön mukainen osittain alkoholysoitu eteeni-vinyylasetaattihartsi.

Hartsi joka on käyttökelpoinen valmistettaessa siitä edullista pakkauskalvoa, valmistettiin alkoholysoimalla osittain kaupallista eteeni-vinyylasetaattikopolymeeriä. Jälkimmäinen voidaan valmistaa suurpaineisessa polymerointilaitteessa, jota käytetään tuotettaessa teollisesti tavanomaista pientiheyksistä polyteeniä.

Määrätty eteeni-vinyylasetaattikopolymeeri, jota käytettiin tässä esimerkissä osittain alkoholysoidun hartsin valmistamiseen, sisälsi 27,9 painoprosenttia vinyylasetaattia lopun ollessa eteeniä ja sen sulamisindeksi oli 2,5 g/10 min. Osittaisalkoholyysi suoritettiin 376 litran reaktorissa, joka pääasiallisesti on esitetty suomalaisessa patenttihakemuksessa 2772/73, päivätty 6, syyskuuta 1973. Reaktori oli huolellisesti etukäteen puhdistettu ja kuivattu ja muodostettiin siihen typpi-atmosfääri, jota ylläpidettiin seuraavassa esitettävän alkoholyyssimenettelyn aikana.

Suoritettiin neljä alkoholyyssikäyttöä käyttäen seuraavassa taulukossa I esitettyjä määriä bentseeniä, metanolia ja natriumhydroksidikatalyyttiä. Jokaisessa käytössä panostettiin ensin benseeni reaktoriin ja hartsi lisättiin sitten pelletteinä. Reaktioseosta sekoitettiin ja kuumennettiin palautuslämpötilaan. Noin yhden tunnin sekoitus ja kuumennus palauttaen oli riittävä hartsin liuottamiseksi. Tarvittava määrä natriumhydroksidia liuotettuna metanoliin lisättiin tämän jälkeen noin 10 minuutin kuluessa ja alkoholyyssi-reaktiota jatkettiin vielä kaksi tuntia sekoittaen ja kuumentaen palauttaen.

Reaktio lopetettiin yhdellä kertaa lisäämällä palautukseen taulukossa I esitetty määrä jäätikkää. Tämän jälkeen lisättiin myös palautukseen riittävästi metanolia 15 minuutin aikana alkoholysoidun hartsituotteen saostamiseksi uudelleen. Muodostunut liuos jäähdytettiin sekoittaen 32°C:n lämpötilaan saostuksen suorittamiseksi. Saostunut, osittain alkoholysoitu tuote otettiin sitten talteen suodattamalla, pestiin metanolilla, vedellä ja lopuksi metanolilla ja kuivattiin 60-66°C:ssa tyhjiössä (710 mm Hg) Abbe-kier-
tokuivaajassa.

Jokaisessa käytössä saatu tuote oli väritön, raemainen kiinteä aine, jonka ominaisuudet on esitetty taulukossa I. Taulukon I neljä tuotetta sekoitettiin keskenään ja yhdistettyä näytettä käytettiin kalvon valmistamiseen koestusta varten (katso esimerkit 2-6).

Taulukko I

Osittain alkoholoidun EVA-hartsin valmistus

EVA-kopolymeerireaktantti: vinyyliasetaattia 27,9 paino-% (1)

MI, 2,5 g/10 min.

Alkoholyyysireaktio						Tuote						
Esim. Hartsin n:o	Hartsin kg	Benseeni H ₂ O kg ppm(2)	Metanoli H ₂ O ppm(2)	Jäätikkä CH ₃ COOH ml	Metanolia saostettuun tuotteeseen kg	Saanto kg	Vinyyli-asetaatti-jäännös, (1) paino-%	MI g/10 min.	Na ⁺ ppm (3)			
1-1	75	226	780	40	255	300	650	165	63	12.7	5.1	70
1-2	85	256	780	45	255	340	750	190	73	14.5	4.7	300
1-3	85	256	524	45	244	340	750	190	73	10.6	4.4	320
1-4	85	256	558	45	455	340	750	190	76	13.1	4.8	98

1) Saippuomalla

2) Karl Fischer analyysi ennen reaktoriin lisäämistä

3) Atomiabsorptio

Esimerkit 2-6

Esimerkin 1 mukaisesta hartsista valmistetut pakkauskalvot

Esimerkissä 1 esitetty osittain alkoholysoidun EVA-hartsin yhdistetty näyte valmistettiin kalvoksi seuraavasti:

Raemainen yhdistetty näyte pelletoitettiin ensin 121-149^oC:n lämpötilassa toimivan suulakepuristuslaitteen avulla. Pelletoitu hartsi puhallettiin sitten kalvoksi normaalia kalvonmuodostavaa puhalluslaitetta käyttäen. Tällöin saatiin erittäin ohuita, vain 7,2 mikrometrin paksuisia kalvoja; 12,5-20 mikrometrin paksuisia kalvoja, joita tavallisesti käytetään tuoretta punaista lihaa pakattaessa plastisoituun vinylykalvoon, voidaan valmistaa helposti ja valmistettujen kalvojen tartuntaominaisuudet olivat erinomaiset samoinkuin niiden kirkkaus ja kiiltävyys.

Esimerkin 1 mukaisista yhdistetyistä osittain alkoholysoiduista harteista valmistettujen eri paksuisten kalvojen fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa II. Vertailuarvot on esitetty tyypilliselle plastisoidulle vinylykalvolle, jollaista tavanomaisesti käytetään tuoreen punaisen lihan pakkaamiseen ja SURLYN[®] 1603 kalvolle (anionomeerihartsi kalvosovelutuksiin, valmistaa E.I. du Pont de Nemours & CO., Inc., Wilmington, Delaware) SURLYN[®] 1603 sisältää "ravintotarkoituksiin käytettävää" lisäainetta parannettujen käsittelyominaisuuksien saamiseksi puhallettuun kalvoon valmistajan mukaan.

TAULUKKO II

Esimerkin 1 mukaisesta hartsilyhdistelmästä puhallettujen kalvojen ominaisuudet

Koe	Plastisoitu vinyyli	Surlyn ^R 1603	Esim. 2	Esim. 3	Kalvot Esim. 4	Esim. 5	Esim. 6
Paksuus m	16	19	9	12,5	19	25	5
Vetolujuus kp/cm ² pitkittäin	315	370	400	350	307	315	240
Poikittain	256	295	173	200	218	203	207
Verymä, %							
Pitkittäin	151	137	142	150	171	179	191
Poikittain	193	191	208	183	197	180	198
Elmendorf- repeäminen g/25 m							
Pitkittäin	90	19,4	195	177	252	194	318
Poikittain	168	23,3	260	177	284	300	323
MVTR (1)	38,9	1,2	30,6	26,6	14,5	10,4	4,9
Kaasun lä- päisy nopeus (2)							
Happi	887	442	-	-	580	361	194
Hilii- dioksidi	3339	1667	-	-	2850	2036	1194
Tiheys g/cm ³	1,247	0,941	0,957	0,957	0,957	0,957	0,957
Valon lä- päisykyky, %	91,4	92,2	92,3	92,4	92,5	92,7	92,6
Himmeys, %	0,8	1,7	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0
Saumaus- lämpötila °C	188	110	99	99	99	110	110
Lihan säily- minen (3)							
24 h	1,0	1,25	-	1,10	1,10	-	-
48 h	1,0	1,55	-	1,20	1,25	-	-
72 h	1,10	1,65	-	1,40	1,35	-	-
100°C kutistuma poikittain	-	-	-	-8,1	-	-	-
pitkittäin	-	-	-	-4,8	-	-	-

1) Generala Foods kosteuden läpäisynopeudet määrättyinä General Foods Chamber-laitteessa (ASTM E 96) ja lausuttuna grammoina vesihöyryä, joka läpäisee määrätyn paksuisen testikalvon, jonka pinta-ala on 645 cm^2 (100 in^2) 24 tunnin aikana 38°C :ssa ja 90 %:in suhteellisessa kosteudessa.

2) Kuutiosentimetreinä (STP) kaasua, joka läpäisee määrätyn paksuisen testikalvon, jonka pinta-ala on 654 cm^2 24 tunnin aikana mainitun kaasun paineen ollessa 1 atmosfääri 23°C :ssa. Määrittäminen tehtiin Dow-kennon (ASTM 1434) avulla.

3) Lihakappaleet oli pakattu normaaleihin myymälöissä käytettäviin muovisiin tai selluloosaa oleviin laatikoihin, käärittiin ympäriinsä ja sijoitettiin myymälän näytepakastekaappiin, jonka lämpötila tavallisesti pidetään $+2^\circ\text{C}$:ssa. Pakatun lihan ulkonäköä ja värin muutosta tarkkailtiin 24 tunnin välein ja verrattiin juuri leikattuun lihaan. Mitä pienempi on luku, sitä parempi on lihan säilyvyys, so. luku 1,00 tarkoittaa, että pakattua lihaa ei juuri voitu erottaa juuri leikatusta lihasta värin ja ulkonäön suhteen. Luku 2,00 tarkoittaa, että liha on musta eikä sitä voida hyväksyä.

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä verrataan yhtä tässä keksinnössä lähtöaineena käytettyä suositeltua eteeni-vinyylisetaattikopolymeeriä (8A, taulukot III ja VI) niihin kahteen erikoisen suositeltuun siitä saatuun hydrolysoituun johdannaiseen esimerkissä 1 esitetyn alkoholyysimenettelyn avulla. Osittain hydrolysoitu kopolymeeri 8B oli yksittäiskäyttöalkoholyysistä saatu tuote ja osittain hydrolysoitu kopolymeeri 8C oli sekoitus saatuna kahdesta erillisestä oleellisesti samanlaisesta käytöstä.

Alkoholyysiprosessissa saadut kaksi hydrolysoitua hartsia on esitetty taulukossa III. Taulukko ~~IV~~ esittelee ne olosuhteet, joissa taulukon III raemainen hydrolysoitu hartsi pelletoitettiin. Taulukko V esittää ne kalvonpuhalletusolosuhteet, joita käytettiin muuttamaan pelletit lopullisiksi 37,5 ja 75 mikrometrin kalvoiksi testausta varten ja testitulokset on koottu yhteen taulukkoon VI yhdessä niiden kahden 37,5 ja 75 mikrometrin paksuisen kalvon kanssa, jotka valmistettiin eteeni-vinyylisetaattihartsia alkoholyysin raaka-aineena. Haluttaessa voidaan kalvot valmistaa myös esimerkiksi taulukossa III esitetystä hydrolysoidusta hartsijauheesta.

Taulukon VI arvot 37,5 ja 75 mikrometrin paksuisille kalvoille osoittavat, että tämän keksinnön mukaiset osittain hydrolysoidut hartsit (hartsit no:t 8B ja 8C) ovat huomattavasti parempia kuin perus-eteeni-vinyylisetaattikopolymeeri (hartsi 8A) vetolujuuden ja kimmomodulin suhteen, niiden sameus on pienempi ja kiilto parempi. Peruskopolymeerin puutteet näiden tärkeiden

ominaisuuksien suhteen rajoittavat huomattavasti niiden käyttöä tuoreen lihan ja lihatuotteiden pakkaamisessa huolimatta havaituista edullisista MVTR-arvosta ja hapen läpäisykyvystä. Lisäksi perushartsista 8A valmistettu kalvo on erittäin takertuva, mikä myös käytännössä estää sen käytön tuoreen lihan ja lihatuotteiden kääreenä, kun taas hydrolysoiduista hartseista 8B ja 8C (samoinkuin esimerkkien 2-4 ohuet kalvot, taulukko II) eivät aiheuta hankalaa takertumisprobleemaa tavallisissa olosuhteissa. Peruskopolymeerin takertuminen voidaan osaksi liittää sen pieneen pintakovuuteen. Peruskopolymeerin Shore-kovuusarvot ovat 79(A) ja 28(B). Hydrolysoitujen hartsiain 8B ja 8C Shore-kovuudet ovat vastaavasti 94(A) ja 47(B) ja 94(A) ja 46(B).

Vaikkakin tämän esimerkin hydrolysoiduista kopolymeereistä valmistettujen kalvojen hapen läpäisy nopeudet ja MVTR-arvot 37,5 ja 75 mikrometrin paksuuksille ovat edullisen alueen alarajan alapuolella, so. pienempiä kuin $0,49 \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{cm}^2/24 \text{ h/atm. } 23^\circ\text{C:ssa}$ ja $0,016 \text{ g H}_2\text{O}/\text{cm}^2/24 \text{ h}$, ekstrapoloitaessa näistä 37,5 ja 75 mikrometrin paksuisille kalvoille saaduista arvoista 19 mikrometrin paksuuteen, mikä on erittäin edullinen kelmun paksuus tuoreen lihan ja lihatuotteiden käärimistä varten, saadaan läpäisy nopeuksia, jotka ovat mainittujen rajojen sisällä ja jotka täsmäävät hyvin 19 mikrometrin kalvolle mitattujen arvojen kanssa.

Taulukko III

Alkoholyyysiprosessista saatujen osittain hydrolysoitujen EVA-kopolymeerien ominaisuudet

Hartsin n:o

	8A (1)	8B	käyttö #1	8C käyttö #2
Jäännös-VA, paino-% (saippuointi)	26.1	11.4	13.2	13.7
Sulamisindeksi, g/10 min.	2.1	4.48		4.72
Haihtuvuus, %	----	0.79	0.68	0.67
Osaskoko, %:				
16 mesh	----	15.9	16.4	31.1
20 mesh	----	9.4	6.5	16.8
35 mesh	----	14.7	9.9	20.5
50 mesh	----	19.3	12.8	15.2
100 mesh	----	24.0	17.1	10.8
lopun	----	16.6	37.3	5.6

(1) Alkoholyysoitua EVA-lähtöainetta hartsien 8B ja 8C saamiseksi.

Taulukko IV

Pelletointiolosuhteet hartsien hydrolysoimiseksi 6,35 cm:n suulakepuristimessa

Hartsin n:o	8B	8C (2)
Puristuslämpötila °C:		
sylinterin alue 1	126	126
2	154	152
3	154	154
4	164	171
muotin alue 1	138	138
2	138	138
Sulatteen lämpötila °C	138	138
Kierukkatyyppi	polyteeni	polyteeni
Kierukan nopeus, rpm	72	72
Puristimen virta, amperia	17,5	17,5

Taulukko IV (jatkoa)

Muottipaine kp/cm^2 :

alue 1	315	308
alue 2	258	238
portti	154	126

(1) yksikierukkainen tavanomainen puristin, L/D-suhde 20/1, National Rubber Machinery Corporation

(2) käyttöjen no:t 1 ja 2 sekoitus, taulukko III.

Taulukko V

Olosuhteet kalvon puhaltamisessa hydrolysoidusta hartsista (1)

Hartsi n:o	8B		8C (2)	
Kalvon paksuus μm	37,5	75	37,5	75
Sulatteen lämpötila	149	149	149	149
Muottipaine, kp/cm^2	140	160	132	154
Muotin rako μm	0,63	0,63	0,63	0,63
Jähmettymisviiva, cm	25,4	25,4	25,4	25,4
Puhallusleveys, cm	38	38	38	38
Puhallussuhde	3,2	3,2	3,2	3,2
Ottonopeus m/min.	4,5	3,0	4,5	3,0
Suulake, rpm.	60	85	60	85

(1) Kalvonpuhalluslaite: yksi 3,8 cm:n kierukka, Modern Plastics Machinery Corporation, 7,6 cm:n muotti

2) Käyttöjen no:t 1 ja 2 sekoitus, taulukko III

Taulukko VI

Osittain hydrolysoitujen hartsiain 37,5 ja 75 mikrometrin paksuisten kalvojen ominaisuudet

Hartsi n:o	8A(1)		8B		8C	
Kalvon paksuus, μm	37,5	75	37,5	75	37,5	75
Vetolujuus, kp/cm^2 : pitkittäin	90	165	164	184	180	176
poikittain	91	114	134	198	127	148
Myötöraja, kp/cm^2 : pitkittäin	ei merkkiä	ei merkkiä	ei merkkiä	ei merk.	ei merkkiä	ei merkkiä
poikittain	"	"	"	"	"	"
Venymä, %:						
pitkittäin	254	519	144	331	213	343
poikittain	312	415	252	324	243	272
Kimmoduli, kp/cm^2 :						
pitkittäin	142	166	483	780	536	568
poikittain	118	204	463	408	455	568
Elmendorff-repeämä:						
pitkittäin	65	89	57	142	72	185
poikittain	158	81	130	150	175	156
Sameus, %	3,2	3,7	2,0	1,8	1,8	1,5
Kiilto, %	12,3	12,1	13,6	14,2	13,7	14,3
WVTR (2) $\text{g}/\text{cm}^2/24 \text{ h}$	0,015	0,0098	0,0089	0,00625	0,0098	0,0050
$\text{g}/\text{cm}^2/24 \text{ h}/19 \mu\text{m}$	0,029	0,025	0,018	0,025	0,0195	0,020

Taulukko VI (jatkoa)

	8A(1)	8B	8C
O ₂ -läpäisykyky (3):			
cm ³ /cm ² /24 h/atm. 23°C:ssa	1,00	0,473	0,433
cm ³ /cm ² /24 h/atm. 23°C:ssa/ 19 μm	2,03	1,910	0,860
		0,750	0,895
			0,910
Iskupudotus, g:			
F/50, 150 cm:n pudotus	(4)	708	(4)
		612	339
			795

1) Alkoholysoitu EVA-lähtöaine hartsien no:t 8B ja 8C saamiseksi.

2) MVTR mitattiin Honeywell Model W 825 Water Vapor Transmission Rate Tester-laitetta käyttäen. Saadut arvot muutettiin General Foods-yksiköiksi ja on lausuttu niinä, so. grammoina vettä, joka siirtyy annettun paksuuden koekalvon lävitse, jonka pinta-ala oli 645 cm², 24 tunnin aikana 38°C:n lämpötilassa ja 90 prosentin suhteellisessa kosteudessa. Toisessa sarakkeessa olevat arvot on laskettu 19 mikrometrin kalvon paksuudelle, olettaen että MVTR on kääntäen verrannollinen kalvon paksuuteen.

3) Hapen läpäisynopeudet saatiin Dohrman Polymetric Permeation Analyzer-laitteella, PPA-1 ja on esitetty sekä annettulle kalvopaksuudelle että laskettuna 19 mikrometrin kalvonpaksuudelle olettaen, että läpäisynepeus on kääntäen verrannollinen kalvon paksuuteen.

4) Kuormitettaessa 421 gramman painolla, ei yhtään 10 kappaleesta murtunut 77 cm:n pudotuksella.

Patenttivaatimukset:

1. Pakkauskalvoiksi soveltuva alkoholysoitu eteeni-vinyyliasetaatihartsit valmistettuna eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeristä, joka sisältää 9-45 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia ja jonka sulamisindeksi on 0,1-70 g/10 min. t u n n e t t u siitä, että mainittu alkoholysoitu hartsi sisältää 5-20 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia ja että sen sulamisindeksi on 0,1-100 g/10 min.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen alkoholysoitu eteeni-vinyyliasetaatihartsit, t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeri sisältää 20-35 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 0,5-20 g/10 min. ja että mainittu alkoholysoitu hartsi sisältää 8-18 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 0,5-10 g/10 min.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen alkoholysoitu eteeni-vinyyliasetaatihartsit, t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeri sisältää 25-30 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 2-5 g/10 min. ja että mainittu alkoholysoitu hartsi sisältää 10,6-14,5 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 4,4-5,1 g/10 min.

4. Jonkun patenttivaatimusten 1-3 mukainen alkoholysoitu eteeni-vinyyliasetaatihartsit, t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeri sisältää lisäkomonomeeriä aina 10 painoprosenttiin asti.

5. Pakkauskalvo ruokatarvikkeita varten, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu pehmentämättömästä, alkoholysoidusta eteeni-vinyyliasetaatihartsista valmistettuna eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeristä, joka sisältää 9-45 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia sen sulamisindeksin ollessa 0,1-70 g/10 min. mainitun alkoholysoidun hartsin sisältäessä 5-20 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksin ollessa 0,1-100 g/10 min.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen pakkauskalvo, t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeri sisältää 20-30 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia sen sulamisindeksin ollessa 0,5-20 g/10 min. ja että mainittu alkoholysoitu eteeni-vinyyliasetaatihartsit sisältää 8-18 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 0,5-10 g/10 min.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen pakkauskalvo, t u n n e t t u sii-

tä, että eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeri sisältää 25-30 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 2-5 g/10 min. ja että mainittu alkoholysoitu eteeni-vinyyliasetaatihartsisi sisältää 10,6-14,5 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia ja sen sulamisindeksi on 4,4-5,1 g/10 min.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen pakkauskalvo tuoreen punaisen lihan käärimistä varten, t u n n e t t u siitä, että sen hapen läpäisykyky on suurempi kuin $0,55 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/24 \text{ h } 38^\circ\text{C:ssa}$ ja 90 prosentin suhteellisessa kosteudessa.

9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen pakkauskalvo, t u n n e t t u siitä, että eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeriin sisältyy lisäkomonomeeriä aina 10 prosenttiin asti sen painosta.

10. Menetelmä pakkauskalvojen valmistamiseksi ruokatarvikkeita varten muodostamalla kalvo alkoholysoidusta eteeni-vinyyliasetaatihartsista, t u n n e t t u siitä, että muodostetaan alkoholysoidusta hartsista kalvo, joka hartsisi sisältää 5-20 painoprosenttia jäännösvinyyliasetaatia sen sulamisindeksin ollessa 0,1-100 g/10 min. mainitun alkoholysoidun hartsin ollessa valmistetun eteeni-vinyyliasetaatikopolymeeristä, joka sisältää 9-45 painoprosenttia liittynyttä vinyyliasetaatia hartsin sulamisindeksin ollessa 0,1-70 g/10 min.

Patentkrav

1. Alkoholyserat etylen-vinylacetatharts, lämpligt som förpackningsfilm, k ä n n e t e c k n a t därav, att det är tillverkat av en etylenvinylacetatsampolymer, som innehåller mellan 9 och 45 vikt-% sammansatt vinylacetat och som har ett smältindex på från 0,1 till 70 g/10 min och a t t det innehåller mellan 5 och 20 vikt-% vinylacetatrest och har ett smältindex på från 0,1 till 100 g/10 min.

2. Alkoholyserat etylenvinylacetatharts enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenvinylacetatpolymeren innehåller mellan 20 och 35 vikt-% sammansatt vinylacetat och har ett smältindex på från 0,5 till 20 g/10 min och a t t det innehåller mellan 8 och 18 vikt-% vinylacetatrest och har ett smältindex på från 0,5 till 10 g/10 min.

3. Alkoholyserat etylenvinylacetatharts enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenvinylacetatsam-polymeren innehåller mellan 25 och 30 vikt-% sammansatt vinylacetat och har ett smältindex på från 2 till 5 g/10 min och a t t det innehåller mellan 10,6 och 14,5 vikt-% vinylacetatrest och har ett smältindex på från 4,4 till 5,1 g/10 min.

4. Alkoholyserat etylenvinylacetat harts enligt något av kraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att etylenvinylacetatpolymeren omfattar en tillsatssampolymer i en mängd av upp till 10 vikt-% av densamma.

5. Förpackningsfilm för livsmedel, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är tillverkad av ett icke mjukgjort, alkoholyserat etylenvinylacetatharts enligt kraven 1-4, berett av en etylen-vinylacetatsampolymer, som innehåller mellan 9 och 45 vikt-% sammansatt vinylacetat och som har ett smältindex på från 0,1 till 70 g/10 min och a t t det alkoholyserade hartset innehåller mellan 5 och 20 vikt-% vinylacetatrest och har ett smältindex på från 0,1 till 100 g/10 min.

6. Förpackningsfilm enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att etylenvinylacetatsampolymeren innehåller mellan 20 och 30 vikt-% sammansatt vinylacetat och har ett smältindex på från 0,5 till 20 g/min och a t t det alkoholyserade etylenvinylacetathartset innehåller mellan 8 och 18 vikt-% vinylacetatrest och har ett smältindex på från 0,5 till 10 g/10 min.

7. Förpackningsfilm enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att etylenvinylacetatsampolymeren innehåller mellan 25 och 30 vikt-% sammansatt vinylacetat och har ett smältindex på från 2 till 5 g/10 min och a t t det alkoholyserade etylenvinylacetathartset innehåller mellan 10,6 och 14,5 vikt-% vinylacetatrest och har ett smältindex på från 4,4 till 5,1 g/10 min.

8. Förpackningsfilm enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är avsedd för förpackning av färskt, rött kött, a t t den har ett syrgasgenomsläpplighetsvärde större än 543 cc/1000 cm²/24 timmar/atm vid 23°C och a t t den har ett vattenångsgenomsläppningsvärde liggande mellan 15 och 77 g/1000 cm²/24 timmar vid 37,8°C och 90 % relativ fuktighet.

9. Förpackningsfilm enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att etylenvinylacetatsampolymeren omfattar en tillsats-sampolymer i en mängd upp till 10 vikt-% av densamma.

10. Sätt att av alkoholyserat etylenvinylacetatharts enligt kraven 1-4 tillverka förpackningsfilm för livsmedel enligt kraven 5-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att filmen formas av ett alkoholyserat harts, som innehåller mellan 5 och 20 vikt-% vinylacetatrest och som har ett smältindex på från 0,1 till 100 g/10 min och a t t det alkoholyserade hartset har beretts av en etylervinylacetatsampolymer, som innehåller mellan 9 och 45 vikt-% sammansatt vinylacetat och som har ett smältindex på från 0,1 till 70 g/10 min.