

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162589 B

(21) Patentansøgning nr.: 4932/83

(51) Int.Cl.⁵

B 29 D 9/00

(22) Indleveringsdag: 27 okt 1983

B 32 B 27/08

(41) Alm. tilgængelig: 30 apr 1984

B 32 B 31/16

(44) Fremlagt: 18 nov 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 29 okt 1982 JP 190539/82

(71) Ansøger: *KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA; 9-11 Horidome-cho 1 chome, Nihonbashi, Chuo-ku; Tokyo, JP

(72) Opfinder: Masaki *Ohya; JP, Yoshihiro *Matsukura; JP, Mitsuru *Anzai; JP

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Varmekrympelig biaksialt strukket laminatfilm og fremgangsmåde til dens fremstilling**

(56) Fremdragne publikationer

GB pat. nr. 1486849, 1591424, 1600250

(57) Sammendrag:

4932-83

Der beskrives en varmekrympelig sammensat laminatfilm omfattende et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af et polyamid, et andet ydre lag af en olefinharpiks og to klæbelag mellem mellemlaget og hvert af de to ydre lag, hvilke klæbelag er mindst én harpiks valgt af gruppen bestående af en modificeret copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre eller et syreanhydrid deraf og et polymert materiale fremkommet ved yderligere at modificere den nævnte modificerede copolymer med en metalforbindelse samt en fremgangsmåde til dens fremstilling.

Den foreliggende opfindelse angår en varmekrympelig biaksialt strukket laminatfilm omfattende et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af en olefinharpiks, et andet ydre lag af termoplastharpiks og to klæbelag, som henholdsvis er lamineret mellem mellemlaget og de to ydre lag, samt en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan laminatfilm, hvor en copolymer af vinylidenchlorid som et mellemlag, en olefinharpiks som et ydre lag, en termoplastharpiks som et andet ydre lag og et klæbemiddel ekstruderes sammen, og hvor det ekstruderede laminat nedkøles og laminatet strækkes.

Hidtil er forarbejdede kødprodukter, såsom skinker og pølser, blevet solgt efter at være blevet pakket i indhylningsmateriale fremstillet af en plastfilm og derefter underkastet sterilisation og/eller kogning i nogle få minutter til nogle få timer ved en temperatur i intervallet fra ca. 70 til 95°C.

Indhylningsmaterialet, der er egnet til pakning af en fødevarer, som underkastes varmebehandling efter at være blevet pakket deri, skal opfylde alle de følgende betingelser:

(1) Indhylningsmaterialet skal have en tilstrækkelig spærreegenskab over for luftformig oxygen til at forhindre forrådnelse af en genstand (fødevarer) i den periode, hvori den er i cirkulation i handelen.

(2) Det inderste lag af indhylningsmateriale i kontakt med genstanden skal klæbe fast til genstanden for at forhindre aflejring af gelatinøs bouillon mellem det inderste lag af indhylningsmaterialet og genstanden.

(3) Indhylningsmaterialet må ikke krølle, fordi den krøllede pakning giver forbrugeren et indtryk af, at pakningen er blevet fremstillet for længe siden.

(4) Indhylningsmaterialet må ikke bryde ved det tryk, hvorved indhylningsmaterialet fyldes med fødevarer (i almindelighed et overtryk på 0,2 - 0,5 kg/cm²) og ved trykket på tidspunktet for varmebehandlingen som følge af ekspansion af genstanden, og den cylindriske form af pakningen må ikke deformeres ved denne behandling. Antikrybningsegenskab (ikke udvisende nogen krybning) ved en høj temperatur kræves af indhylningsmaterialet.

10 Det kræves med andre ord, at indhylningsmaterialet ikke udviser nogen plastisk deformation ved en belastning mindre end 0,5 kg/cm² ved en temperatur i intervallet fra 70 til 95°C.

(5) Indhylningsmaterialet må være tilstrækkeligt bøjeligt med henblik på håndtering deraf og må ikke danne små huller under pakning etc.

(6) Der må ikke dannes nogen smeltehuller på indhylningsmaterialet, når en pakning underkastes varmebehandling i nogle få minutter til nogle få timer ved en temperatur i intervallet fra ca. 70 til 95°C.

(7) Indhylningsmaterialet skal have en tilstrækkelig styrke til at kunne holde til alle formodede angreb.

25 Angående de ovennævnte betingelser, da er de kendte indhylningsmaterialer, som omfatter en ustrakt film af et homopolyamid (såsom nylon 11 og nylon 12) eller omfatter en ustrakt film, der har et indre lag af et homopolyamid, såsom nylon 11 og nylon 12, og et ydre lag af nylon 6, tilbøjeligt til at blive deformeret af trykket ved fyldning af indhylningsmaterialet med en fødevarer, og en bemærkelsesværdig foldedannelse kan vise sig på indhylningsmaterialet på det tidspunkt, hvor indpakningen afkøles efter at have været underkastet varmebe-

handling, fordi indhylningsmaterialet ikke har været strakt. I denne forbindelse har et varmekrympeligt materiale omfattende en strakt film af et polyamid eller en blanding af et polyamid og en olefinharpiks været foreslået i japansk patentansøgning nr. 55-74744 (1980), og det beskrives deri, at forekomsten af deformation og krølning ikke iagttages derpå. En varmekrympelig laminatfilm, som omfatter nylon som et mellemlag og olefinharpikser som ydre lag, er også kendt fra GB patentskrift nr. 1.486.849.

10

Desuden har et indhylningsmateriale omfattende en termoplastisk polyesterfilm, f.eks. polyethylenterephthalat, også været kendt til indpakning af skinker og kødpastaer, men det ovennævnte indhylningsmateriale er ikke tilstrækkeligt gasspærende over for både luftformig oxygen og vanddamp, og det har derfor den almindelige mangel at begrænse den lagertid, inden for hvilken genstanden er sikker at spise, til en kort periode. Desuden er der den ulempe ved indhylningsmaterialet fremstillet af polyesterfilmen, at den indre overflade af indhylningsmaterialet i kontakt med genstanden ikke har tilstrækkelig klæbning til, at filmen hænger fast ved genstanden.

15

20

25

30

Selv om indhylningsmaterialet omfattende en film af en copolymer af vinylidenchlorid, der er gasspærende over for luftformig oxygen og vanddamp, har været anvendt inden for kødpakningsområdet, har filmen på den anden side ikke tilstrækkelig klæbning til, at indervæggen af indhylningsmaterialet hænger fast ved genstanden, såsom skinker og pølser, og den cylindriske form af det fyldte og pakkede indhylningsmateriale har en tendens til at blive krybedeformeret af vægten deraf under varmebehandlingen, når en stor mængde fødevarer er blevet fyldt deri.

35

Som følge heraf er der blevet påpeget en utilstrækkelig anti-krybeegenskab deraf ved høje temperaturer. Desuden er der en ulempe ved indhylningsmaterialet fremstillet af en copolymer af vinylidenchlorid, nemlig at små huller er tilbøjelige til

at dannes på tidspunktet for fyldning af indhylningsmaterialet.

Som et eksempel på en varmekrympelig sammensat laminatfilm, der har et lag af en copolymer af vinylidenchlorid, kan nævnes en femlags sammensat laminatfilm omfattende et kernelag af den copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af en olefinharpiks og et andet ydre lag af en ionomer og to klæbelag anbragt mellem kernelaget og hvert af de to ydre lag, hvilke klæbelag er copolymer af ethylen og vinylacetat. Klæbelag af ethylencopolymer, såsom ethylenvinylacetatcopolymer med podet acrylsyre, er beskrevet i GB patentskrift nr. 1.600.250. I det tilfælde, hvor et sådant indhylningsmateriale underkastes varmebehandling ved 90 - 98°C i kogende vand, efter at være blevet pakket med et kødprodukt, udviser indhylningsmaterialet manglerne ved dannelse af smeltehuller og deformation af formen af pakningen på grund af krybning. Desuden har det inderste lag (ionomert lag) af den femlags sammensatte laminatfilm i kontakt med genstanden ikke tilstrækkelig adhæsion til at hænge fast ved genstanden. En sådan femlags sammensat laminatfilm er derfor utilfredsstillende til anvendelse til konservering af en stor mængde fødevarer.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en varmekrympelig biaksialt strukket laminatfilm til brug ved pakning af fødevarer, ved hvilken tekniske problemer ved de kendte indhylningsmaterialer til sådan anvendelse er overvundet.

Dette opnås med laminatfilmen ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Den varmekrympelige laminatfilm ifølge opfindelsen er udmærket med hensyn til gasspærrende egenskab over for luftformig oxygen og vanddamp, styrke ved lave temperaturer og vedhængnings-egenskab over for genstanden deri, og den er hygiejnisk sikker, og især er den modstandsdygtig mod dannelse af små huller

og folder, og den udviser ikke krybning, selv ved høj temperatur, ved varmebehandling af pakningen.

Ifølge opfindelsen angives en varmekrympelig sammensat laminatfilm omfattende et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af en olefinharpiks, et andet ydre lag af et polyamid og to klæbelag anbragt mellem mellemlaget og hvert af de to yderlag, hvilke klæbelag er mindst ét harpiksagtigt materiale valgt af gruppen bestående af en modificeret copolymer fremstillet ved podning af en copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre eller et syreanhydrid deraf og et polymert materiale fremkommet ved neutralisation af ovennævnte modificerede copolymer med en metalforbindelse.

15

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af den varmekrympelige biaksialt strukne laminatfilm, hvor et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af en olefinharpiks, et andet ydre lag af en termoplastharpiks og et klæbemiddel ekstruderet sammen, og hvor det ekstruderede laminat nedkøles og laminatet strækkes, som er ejendommelig ved det i krav 7's kendetegnende del anførte.

20

I en udførelsesform ifølge opfindelsen angives en fremgangsmåde til fremstilling af den varmekrympelige biaksialt strukne laminatfilm omfattende et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af en olefinharpiks, et andet ydre lag af et polyamid og to klæbelag anbragt mellem mellemlaget og hvert af de to ydre lag, hvilke klæbelag er mindst ét harpiksagtigt materiale valgt af gruppen bestående af en modificeret copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre eller et syreanhydrid deraf, og et polymert materiale fremkommet ved yderligere at neutralisere ovennævnte modificerede copolymer med en metalforbindelse, hvilken fremgangsmåde omfat-

30

35

ter de trin at smelteudpresse en copolymer af vinyliden=chlorid som mellemlaget, en olefinharpiks som det ydre lag og klæbematerialet som de to klæbelag og et lag af polyamid fra et cirkulært mundstykke, således at der dannes en firlags sammensat laminatfilm omfattende det ydre lag af olefinharpiksen, klæbelaget, mellemlaget og klæbelaget og en film af polyamid og laminere den således smelteudpressede firlags sammensatte laminatfilm med polyamidfilm som ydre lag, stadig i smeltet tilstand, til et femlags rørformet sammensat laminat, hvori hvert af de to klæbelag er anbragt mellem mellemlaget og hvert af de ydre lag, og underkaste det således fremkomne rørformede sammensatte laminat samtidig biaksial strækning ved at lade det rørformede sammensatte laminat glide langs den ydre overflade af en konisk indre dorn, forsynet med den centrale stilling af bunden af det cirkulære mundstykke, og ved at trække det rørformede sammensatte laminat i længderetningen, medens det rørformede sammensatte laminat afkøles med varmt vand til en temperatur i intervallet fra polyamidets sekundære overgangspunkt til en temperatur, der er 20°C højere end det sekundære overgangspunkt.

I en anden udførelsesform ifølge opfindelsen angives en fremgangsmåde til fremstilling af den varmekrympelige biaksialt strukne laminatfilm omfattende et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af en olefinharpiks og et andet ydre lag af et polyamid, idet klæbematerialet af to klæbende lag er anbragt mellem mellemlaget og hvert af de to ydre lag, hvilke klæbelag er mindst ét harpiksagtigt materiale valgt af gruppen bestående af en modificeret copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre eller et syreanhydrid deraf, og et polymert materiale fremkommet ved yderligere at modificere ovennævnte modificerede copolymer med en metalforbindelse, hvilken fremgangsmåde omfatter de trin samtidig at smelteudpres-

se en copolymer af vinylidenchlorid som mellemlaget, en olefinharpiks som det ydre lag, et polyamid som et andet ydre lag og klæbematerialet som de to klæbelag, medens de fem lag lamineres til et rørformet sammensat laminat inde i et cirkulært mundstykke, og underkaste det således fremkomne rørformede sammensatte laminat samtidig biaksial strækning ved at lade det rørformede sammensatte laminat glide langs den ydre overflade af en konisk indre dorn, forsynet med den centrale stilling af bunden af det cirkulære mundstykke, og ved at trække det rørformede sammensatte laminat i længderetningen, medens det rørformede sammensatte laminat afkøles med varmt vand til en temperatur i intervallet fra polyamidets sekundære overgangspunkt til en temperatur, der er 20°C højere end det sekundære overgangspunkt, og derpå underkaste det således biaksialt strakte rørformede sammensatte laminat en yderligere samtidig biaksial strækning ved hjælp af trykket af luft, der er indesluttet i det rørformede sammensatte laminat, ved at trække det rørformede sammensatte laminat i længderetningen, således at diameteren af det således biaksialt strakte rørformede sammensatte laminat er større end den ydre diameter af den koniske indre dorn.

En udførelsesform ifølge opfindelsen er endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af den varmekrympelige laminatfilm omfattende et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag af en olefinharpiks og et andet ydre lag af et polyamid, to klæbelag anbragt mellem mellemlaget og hvert af de to ydre lag, hvilke klæbelag er mindst ét harpiksagtigt materiale valgt af gruppen bestående af en modificeret copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre eller et syreanhydrid deraf, og et polymert materiale fremkommet ved yderligere at neutralisere ovennævnte modificerede copolymer med en metalforbindelse, hvilken fremgangsmåde omfatter de trin at smelteudpresse en copolymer af vinyl-

denchlorid som mellemlaget, en olefinharpiks som det ydre lag og klæbematerialet som de to klæbelag og et lag af polyamid fra et cirkulært mundstykke til dannelse af en firlags sammensat laminatfilm omfattende det ydre lag af

5 en olefinharpiks, klæbelaget, mellemlaget og klæbelaget og en film af polyamid og laminere den således smelteudpressede firlags sammensatte laminatfilm med polyamidfilm som ydre lag, stadig i smeltet tilstand, til et femlags rørformet sammensat laminat, hvori hvert af de to klæbelag

10 er anbragt mellem mellemlaget og hvert af de ydre lag, og underkaste det således fremkomne rørformede sammensatte laminat samtidig biaksial strækning ved at lade det rørformede sammensatte laminat glide langs den ydre overflade af en

15 af bunden af det cirkulære mundstykke, og ved at trække det rørformede sammensatte laminat i længderetningen, medens det rørformede sammensatte laminat afkøles med varmt vand til en temperatur i intervallet fra polyamidets sekundære overgangspunkt til en temperatur, der er 20°C højere

20 end det sekundære overgangspunkt, og derpå underkaste det således biaksialt strakte rørformede sammensatte laminat en yderligere samtidig biaksial strækning ved hjælp af trykket af indesluttet luft i det rørformede sammensatte laminat ved at trække det rørformede sammensatte laminat i længde-

25 retningen, således at diameteren af det således biaksialt strakte rørformede sammensatte laminat er større end den ydre diameter af den koniske indre dorn.

Opfindelsen er nærmere anskueliggjort på tegningen, hvor

30 fig. 1 er et skematisk diagram af en foretrukken fremgangsmåde til fremstilling den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen,

fig. 2 er et tværsnit af mundstykket og den koniske dorn på fig. 1,

fig. 3 er et skematisk diagram af en foretrukken fremgangsmåde til fremstilling af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen, og

fig. 4 er et tværsnit af mundstykket og den koniske dorn på fig. 3.

Den copolymer af vinylidenchlorid som mellemlaget ifølge opfindelsen er en copolymer sammensat af 65 - 95 vægt% vinylidenchlorid og 35 - 5 vægt% af en copolymeriserbar comonomer valgt af gruppen bestående af f.eks. vinylchlorid, acrylnitril, (C₁ - C₁₈) alkylacrylat, (C₁ - C₁₈)alkylmethacrylat, acrylsyre, methacrylsyre og lignende. I det tilfælde, hvor indholdet af vinylidenchlorid i den copolymer af vinylidenchlorid er mindre end 65 vægt%, er den copolymer gummiagtig ved sædvanlig temperatur, og det er derfor umuligt at få et formet legeme med en stabiliseret form af en sådan copolymer. Hvis på den anden side indholdet af vinylidenchlorid i den copolymer er større end 95 vægt%, er smeltepunktet af en sådan copolymer for højt til, at den kan underkastes en stabiliseret forarbejdning ved smelteudpresning. Den copolymer af vinylidenchlorid til brug ifølge opfindelsen kan indeholde en ringe mængde af et eller flere plastificeringsmidler og et eller flere stabiliseringsmidler efter behov samt en ringe mængde af andre additiver. Disse additiver er velkendt for fagfolk. Dioctylsebacat, dibutylsebacat og acetyltributylcitrat som plastificeringsmidler kan nævnes, og epoxideret sojabønneolie som stabiliseringsmiddel kan nævnes.

Tykkelsen af mellemlaget af den copolymer af vinylidenchlorid er 3 - 30 mikrometer, og hvis tykkelsen er under 3 mikrometer, er det vanskeligt at bevare den gasspærende egenskab af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm over for luftformig oxygen og vanddamp, som er et af formålene med opfindelsen. Hvis på den anden side tykkelsen er over 30 mikrometer, er det vanskeligt at forhindre forekomsten af revner og huller ved lave temperaturer som følge af lavtemperaturskørheden af indhylningsmaterialet, selv om mellemlaget er blevet beskyttet mellem de ydre lag af polyolefinharpiksen og polyamidet.

Olefinharpiksen som et af yderlagene i den sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen er polyethylen af høj vægtfylde, polyethylen af middelvægtfylde, polyethylen af lav vægtfylde, en copolymer af ethylen og vinylacetat, en copolymer af ethylen og en acrylsyreester, en copolymer af ethylen og propylen, polypropylen, en copolymer af ethylen og en α -olefin undtagen propylen, som er en såkaldt lineær polyethylen med lav vægtfylde (LLDPE), og en ionomer. Det ydre lag af olefinharpiksen er effektivt til at give mekanisk styrke, især styrken og blødheden, selv ved lave temperaturer, af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm. Tykkelsen af det ydre lag af en olefinharpiks er ikke underkastet særlige begrænsninger, men den er fortrinsvis fra 5 til 50 mikrometer ud fra et alment hensyn til egenskaberne af indhylningsmaterialet af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen.

Polyamidet som et andet ydre lag (nemlig det indre lag af indhylningsmaterialet), kan være nylon 6 (polycaprolactam), nylon 6-6 (polyhexamethylenadipamid), nylon 6-66 (en copolymer af epsilon-caprolactam og hexamethylenadipamid), nylon 6-10

(polyhexamethylensebacamid) og nylon 12 (en polymer af ring-
åbnet laurinlactam).

Af hensyn til forarbejdeligheden af polyamidet ved smelte-
udpresning og af den smelteudpressede rørformede film af
5 polyamidet ved strækningen foretrækkes et polyamid, der ud-
viser en smelteviskositet i intervallet fra 5×10^3 til
 50×10^3 poise, og intervallet fra 10 til 20×10^3 poise
foretrækkes mest, idet værdien er målt under betingelserne
for smelteudpresning fra en KOKA-strømnings-tester ved
10 230°C og en forskydnings hastighed på 100 sek.^{-1} .

På den anden side må der anvendes en stor strækningskraft,
hvis det drejer sig om samtidig biaksial strækning af det rør-
formede sammensatte laminat, og det rørformede sammensatte la-
minat selv skal derfor kunne tåle belastningen under stræknin-
15 gen. Desuden skal indhylningsmaterialet fremstillet af det
rørformede sammensatte laminat kunne tåle trykket på tidspunk-
tet for fyldning af kødproduktet deri og skal ikke krybe un-
der varmebehandlingen under betingelserne med $70 - 95^\circ\text{C}$ i nog-
le få minutter til nogle få timer efter fyldning og tillukning.
20 For at opfylde de ovennævnte krav er tykkelsen af laget af
polyamid fra 5 til 50 mikrometer, fortrinsvis fra 20 til 40
mikrometer.

Da laget af polyamid er olieresistent, kvældes det derfor ikke
af fedtstofferne indeholdt i fødevarer, som skal pakkes deri,
25 og endvidere har laget i kontakt med fødevarer tilstrækkelig
klæbning til at hænge fast ved fødevarer (skinker og pølser),
og det foretrækkes derfor at anbringe laget af polyamid som det
inderste lag i indhylningsmaterialet.

For at have en tæt klæbning af den copolymer af vinyliden=
30 chlorid i mellemlaget med olefinharpiksen i det ydre lag eller
polyamidet i det indre lag, indsættes der ifølge opfindelsen

et klæbelag derimellem. Som klæbemiddel har man kendt en blanding af en copolymer af ethylen med vinylacetat og en copolymer af ethylen med acrylsyre (omtalt i japansk patentansøgning nr. 49-41476 (1974)), en copolymer af ethylen med vinylacetat og en copolymer af ethylen med ethylacrylat (omtalt i japansk patentansøgning nr. 51-119075 (1976)), men i det tilfælde, hvor de respektive lag smelteoudpresses som et femlags rørformet sammensat laminat, eller de respektive lag med undtagelse af laget af polyamid smelteoudpresses som et firlags rørformet sammensat laminat og derefter lamineres, stadig i smeltet tilstand, med det samtidig smelteudpressede rørformede lag af polyamidet, således at der fås et femlags rørformet sammensat laminat, og det firlags rørformede sammensatte laminat samtidig og biaksialt strækkes til et femlags rørformet sammensat laminat, kræves et fremragende klæbemiddel til klæbning for at modstå afskalning mellem lagene under strækningen.

De ovennævnte kendte klæbemidler var utilstrækkelige til at forhindre afskalning mellem lagene under strækningen til fremstilling af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen.

Ved anvendelsen ifølge opfindelsen af mindst ét klæbemiddel valgt af gruppen bestående af en modificeret copolymer fremkommet ved at modificere en copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre, et harpiksagtigt materiale fremkommet ved yderligere at modificere ovennævnte modificerede copolymer med en metalforbindelse som det klæbende lag mellem mellem-laget og hvert af de ydre lag, er formålet med den foreliggende opfindelse blevet opnået for første gang.

Som vinylcarboxylat, der skal polymeriseres med ethylen, an-

vendes vinylacetat eller vinylpropionat, og som acrylsyreester anvendes fortrinsvis ($C_1 - C_{18}$)alkylacrylat.

Som det modificerende middel til opnåelse af den modificerede copolymer af ethylen og vinylcarboxylat eller acrylsyreester anvendes acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyre, fumarsyre eller maleinsyreanhydrid. Udtrykket "modifikation" anvendt i den foreliggende beskrivelse betyder en reaktion af indføring af den ethylenisk umættede carboxylsyre eller et anhydrid deraf i den copolymer af ethylen ved podning etc. Et andet modificeringsmiddel til anvendelse til yderligere modificering af den modificerede copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester vælges af gruppen bestående af alkalimetalsalte, alkalimetaloxyder, jordalkalimetalsalte og jordalkalimetaloxyder. I dette tilfælde betyder "modifikation" neutralisation etc. til indføring af metallet i den modificerede copolymer. Mængden af den ethylenisk umættede carboxylsyre eller syreanhydridet i den modificerede copolymer er fortrinsvis fra 0,01 til 10 vægt%, og mængden af metal i det ovennævnte polymere materiale som andet klæbemiddel er fortrinsvis i intervallet fra 0,02 til 10 mol%.

Som repræsentativt for det i handelen værende klæbemiddel kan nævnes klæbemidlet med handelsnavnet N-Polymer[®] (fremstillet af Nippon Petrochemical Co., Ltd.).

Tykkelsen af klæbelaget er ikke mindre end 1 mikrometer og under 5 mikrometer, fortrinsvis fra 1,5 til 4 mikrometer. Hvis tykkelsen er under 1 mikrometer, er det vanskeligt at få egnet klæbning.

Fremgangsmåden til fremstilling af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen forklares i det følgende.

Hvert af de fire slags materialer i de fem lag af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen smelteudpresses fra hvert af de fire udpresningsapparater, og efter at være sendt til et cirkulært mundstykke coudpresses de samtidig fra mundstykket, medens materialerne lamineres inde i det rørformede mundstykke i form af et femlags rørformet sammensat laminat.

Ellers udpresses hvert af de fire slags materialer fra et T-mundstykke i hvert af de fire udpresningsapparater, medens materialerne lamineres i T-mundstykket i form af en flad femlags sammensat laminatfilm.

Hvert af de fire slags materialer til konstruktion af de fem lag i den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen smelteudpresses fra hvert af de fire udpresningsapparater, og efter at være sendt til et cirkulært mundstykke udpresses en firlags sammensat laminatfilm omfattende det ydre lag af en olefinharpiks, klæbelaget, mellemlaget og klæbelaget og en film af polyamid fra mundstykket, og derefter bliver den firlags sammensatte laminatfilm og polyamidfilmen som yderlag lamineret, stadig i smeltet tilstand, til en femlags sammensat laminatfilm, hvori hvert af de to klæbelag er anbragt mellem mellemlaget og hvert af de ydre lag.

Ellers bliver hvert af de fire slags materialer udpresset fra et T-mundstykke i hvert af de fire udpresningsapparater, og efter at være sendt til et T-mundstykke udpresses en firlags sammensat laminatfilm omfattende det ydre lag af en olefinharpiks, klæbelaget, mellemlaget og klæbelaget og en film af polyamid fra mundstykket, og derefter bliver den firlags sammensatte laminatfilm og polyamidfilmen som ydre lag lamineret, stadig i smeltet tilstand, til en femlags sammensat la-

minatfilm, hvori hvert af de to klæbelag er anbragt mellem mellemlaget og hvert af de ydre lag.

I almindelighed er det meget vanskeligt at strække filmen af et polyamid eller den sammensatte laminatfilm omfattende et lag af et polyamid på grund af hydrogenbindingen i poly= 5 amidet, og en sådan film bliver i almindelighed udpresset fra et T-mundstykke i flad form og strækkes biaksialt i en spændramme. Hvis det imidlertid drejer sig om at fremstille en film til brug ved indpakning af skinker og pølser, foretrakkes det at udpresse materialet i en rørform, og i så tilfælde 10 er strækningen af den rørformede film i almindelighed blevet udført ved oppustningsteknikken. I det tilfælde, hvor den rørformede film af et polyamid underkastes strækning ved oppustningsteknikken, er spændingen, som er nødvendig for at 15 strække laget, så stor, at tykkelsen af den biaksialt strakte film er tilbøjelig til at blive ujævn, og den rørformede film pustes op, hvilket giver vanskeligheder ved at fremstille filmen effektivt i industriel målestok.

Efter undersøgelse af fremgangsmåden til fremstilling af den 20 varmekrympelige sammensatte laminatfilm omfattende et lag af et polyamid i industriel målestok er der ifølge opfindelsen fundet følgende fremgangsmåde.

Ved en fremgangsmåde til forarbejdning af et plastmateriale omfattende lineære højpolymere molekyler til dannelse af en 25 film deraf, hvori de lineære højpolymere molekyler er blevet orienteret, bliver det smeltede plastmateriale i almindelighed underafkølet én gang for at fikser molekylerne i en amorf tilstand, og derefter bliver det således underafkølede plastmateriale genopvarmet til en oppustningstemperatur, og det 30 således opvarmede plastmateriale strækkes for at bevirke orientering af de lineære højpolymere molekyler i filmen i stræk-

ningsretningen i et vist omfang.

Ved fremgangsmåden til fremstilling af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen bliver materialerne af filmen, der er smelteudpresset ved en temperatur højere end smeltepunktet af et højt-smeltende polyamid lamineret, stadig i smeltet tilstand, til et rørformet sammensat laminat, og det rørformede sammensatte laminat afkøles hurtigt til strækningstemperaturen samtidig med, at det rørformede sammensatte laminat strækkes, og derved fås den varmekrympelige sammensatte laminatfilm med udmærket gennemsigtighed og udstyret med virkningen af strækningsorienteringen, og samtidig forhindres dannelse af sfæroliter i de respektive lag af den sammensatte laminatfilm.

Som fremgangsmåde til strækning af den rørformede film kan anvendes en fremgangsmåde til oppustning med den indesluttede luft i den rørformede film, men hvis det drejer sig om strækning af det femlags rørformede sammensatte laminat indeholdende et lag af polyamid ifølge opfindelsen, er den nødvendige spænding til udførelse af strækningen stor, og trykket af luften anvendt til oppustning skal derfor være stor nok. Et sådant stort tryk bevirker, at spændingen koncentrerer på mindre ujævnheder i tykkelsen af den udpressede rørformede film, hvorved omfanget af ujævnheder forøges, hvilket resulterer i oppustning af den rørformede film. Under disse betingelser er det vanskeligt at udføre den fortsatte strækning og optagning af den strakte film.

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, hvor de smelteudpressede materialer fra et cirkulært mundstykke i rørform lamineres, medens de stadig er i smeltet tilstand, til et rørformet sammensat laminat, og det således dannede rørformede sammensatte laminat derpå strækkes langs den ydre

overflade af en konisk indre dorn, indstillet i midterstillingen i bunden af det cirkulære mundstykke, samtidig med at det rørformede sammensatte laminat afkøles til strækningstemperaturen, er det derimod muligt at udføre den kontinuerlige strækning og derved opnå, at den varmekrympelige sammensatte laminatfilm optages kontinuerligt.

Fremgangsmåden til fremstilling af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen beskrives konkret under henvisning til tegningen.

På fig. 1 bliver hvert af de fire slags materialer til de respektive lag i det femlags rørformede sammensatte laminat udpresset af hvert af de fire udpresningsapparater repræsenteret ved 7 i smeltet tilstand og overført til det cirkulære mundstykke 1.

I det cirkulære mundstykke 1 formes de smeltede materialer til et femlags rørformet sammensat laminat og udpresses derfra som et smeltet rørformet sammensat laminat 14, som derpå afkøles med luft fra en luftring 2, indrettet lige under læben af mundstykket, til en temperatur, ved hvilken formen af det rørformede sammensatte laminat let kan bevares, fortrinsvis en temperatur, der er 5 - 10°C højere en krystalliseringsstemperaturen af polyamidet i det indre lag, for i hovedsagen at bevare polyamidet i en amorf tilstand, og derefter bliver det således afkølede rørformede sammensatte laminat yderligere afkølet til strækningstemperaturen, såsom en temperatur mellem krystalliseringsstemperaturen og det sekundære overgangspunkt af polyamidet, fortrinsvis med en kølehastighed større end 50°C/sek., ved at hælde vand med en temperatur i intervallet fra polyamidets sekundære overgangspunkt til en temperatur, der er 20°C højere end det sekundære overgangspunkt, fortrinsvis 5 - 10°C højere, på den ydre overflade af det rørformede sammensatte laminat som en tynd

membran fra en brusering 3.

Derefter bliver det således afkølede rørformede sammensatte laminat trukket ned af optagevalser 9, medens den rørformede film glider langs den ydre overflade af en konisk indre dorn 4, som er anbragt i midterstillingen i bunden af det cirkulære mundstykke ved hjælp af en lodret bærestang 13, således at der udføres samtidig biaksial strækning af det rørformede sammensatte laminat, idet dornen 4 er afkølet til en temperatur i intervallet fra 30 til 80°C med et medium reguleret af en temperaturregulator 8.

Ved ovennævnte fremgangsmåde bliver både tværstrækningsforholdet i retningen af diameteren af det rørformede sammensatte laminat 14 og længdestrækningsforholdet i optageretningen for det rørformede sammensatte laminat 14 bestemt ved at indstille både forholdet mellem diameteren af mundstykkelåben i det cirkulære mundstykke og den maksimale ydre diameter af den indre koniske dorn og forholdet mellem hastigheden af det rørformede sammensatte laminat i optageretningen, lige før det rørformede sammensatte laminat underkastes strækning, og optagehastigheden af det strakte rørformede sammensatte laminat ved hjælp af valserne 9. I almindelighed er et strækningsforhold på 1,5 - 5 hensigtsmæssigt, både i optageretningen og i tværretningen. Gener, såsom forekomst af revner i det rørformede sammensatte laminat, under strækning og manglende balance af varmekrympningshastigheden mellem længderetningen og tværretningen af den således fremkomne rørformede sammensatte laminatfilm forekommer, hvis det rørformede sammensatte laminat strækkes med et strækningsforhold, der ikke ligger inden for det ovennævnte interval.

Som det vil ses på fig. 1 og 2, er der en cirkulær ring 5 til fjernelse af varmt vand og en kølering 6 anbragt omkring

dornens omkreds. Den cirkulære ring 5 tjener til at fjerne det varme vand, der hældes på det rørformede sammensatte laminat på dets strækningssted, og køleringen 6 tilfører kølevand ved 5 - 30°C på det rørformede sammensatte laminat.

5 Både 5 og 6 tjener til at afkøle polyamidet i det indre lag til en temperatur lavere end det sekundære overgangspunkt deraf og til at forhindre yderligere strækning i længderetningen. Da det rørformede sammensatte laminat således afkøles effektivt, selv i det tilfælde, hvor det foldes af et par

10 klemvalser 9, sker der ingen klæbning mellem de modstående indre lag i den foldede rørformede sammensatte laminatfilm, og det er derfor ikke nødvendigt at anvende noget skillemiddel. Fravær af stoffet indeholdende skillemiddel, som

15 hindrer tæt sammenklæbning af det inderste lag af et polyamid til skinker og pølser, er meget gunstig, hvis den varmekrympelige rørformede sammensatte laminatfilm anvendes til indpakning af skinker og pølser.

Efter at være blevet sammenklemt og optaget af valserne 9 bliver den således biaxialt strakte rørformede sammensatte

20 laminatfilm underkastet en afslapningsbehandling mellem to par valser 10 og 11 (afslapningszone 17). Valserne 11 drives med samme eller lidt langsommere hastighed end hastigheden af valserne 10, og fortrinsvis underkastes filmen

25 yderligere afslapningsbehandling af luften, der er indesluttet i det rørformede sammensatte laminat mellem valserne 10 og 11 for at afslappe det eventuelt for meget strakte rørformede sammensatte laminat og udglatte rynkerne i lagene af det strakte rørformede sammensatte laminat.

Derefter bliver det således behandlede rørformede sammensatte

30 laminat i foldet tilstand optaget af valserne 16, om nødvendigt efter at være blevet opvarmet i en reguleret atmosfære til 40 - 100°C i en ovn 12 med stråling inden for det ekstremt

infrarøde. Der fås en varmekrympelig sammensat laminatfilm med udmærket transparens og glans som et foldet rør.

Selv om den således fremstillede varmekrympelige sammensatte laminatfilm, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har udmærkede egenskaber som indpakningsmateriale til indpakning af skinker og pølser, kræves det lejlighedsvis, at den sammensatte laminatfilm ikke brydes eller deformeres under de strengere driftsbetingelser på tidspunktet for indfyldning af genstanden deri eller under varmebehandlingen efter fyldning ved ekspansion af genstanden deri. Det kræves nemlig, at den varmekrympelige sammensatte laminatfilm ikke udviser krybningsfænomener, selv ved høj temperatur, under strengere betingelser end de sædvanlige. For at filmen ikke skal udvise nogen krybning selv ved høje temperaturer, er det nødvendigt, at orienteringsgraden af de polymere kæder, som udgør hvert lag af det sammensatte laminat, i tværretningen (retning vinkelret på optageretningen) er højere end i optageretningen.

Hvis en pakning (et indhylningsmateriale fremstillet af den varmekrympelige sammensatte laminatfilm indeholdende en indpakket fødevare) anses for at være en søjle, hvori trykket af genstanden er P_0 , tykkelsen af den sammensatte laminatfilm er t , og radius af indholdet er R , kan der foretages følgende beregninger. Når spændingen i længderetningen (optageretningen ved fremgangsmåden til fremstilling af den sammensatte laminatfilm) af den sammensatte laminatfilm kaldes δ_L , så er

$$\delta_L = \frac{R \times P_0}{2t} \quad (L \text{ står for længderetning}),$$

og når spændingen i tværretningen (vinkelret på længderetningen) af den sammensatte laminatfilm kaldes δ_T , så er

$$\delta_T = \frac{R \times P_0}{t} \quad (\text{T står for tværretning}).$$

5 Spændingen i tværretningen på den sammensatte laminatfilm (δ_T) er 2 gange så stor som spændingen i længderetningen af den sammensatte laminatfilm (δ_L). Den sammensatte laminatfilm er med andre ord udsat for en større deformationskraft i tværretningen end i længderetningen.

10 De polymere kæder, som udgør hvert lag af den sammensatte laminatfilm, er derfor fortrinsvis blevet mere orienterede i tværretningen ved den biaksiale strækning under fremgangsmåden til fremstillingen.

Fremgangsmåden til at opnå den højere orientering i tværretningen end i længderetningen forklares i det følgende.

15 På fig. 3 bliver hvert af de fire slags materialer til de respektive lag i det femlags rørformede sammensatte laminat udpresset af hvert af de fire udpresningsapparater repræsenteret ved 27 i smeltet tilstand og overført til det cirkulære mundstykke 21, og i det cirkulære mundstykke 21 formes de
20 smeltede materialer til et femlags rørformet sammensat laminat og udpresses derfra som et smeltet rørformet sammensat laminat 34. Efter afkøling af det smeltede rørformede sammensatte laminat 34 til en temperatur, ved hvilken rørformen
25 end krystalliseringsstemperaturen af polyamidet i det indre lag for at holde polyamidet i hovedsagen i amorf tilstand, bliver det således afkølede rørformede sammensatte laminat yderligere afkølet til strækningstemperaturen, f.eks. mellem krystalliseringsstemperaturen og polyamidets sekundære over-

gangspunkt, fortrinsvis med en kølehastighed større end $50^{\circ}\text{C}/\text{sek.}$, ved at hælde varmt vand med en temperatur i intervallet fra det sekundære overgangspunkt for polyamidet til en temperatur, der er 20°C højere end det sekundære overgangspunkt, fortrinsvis $5 - 10^{\circ}\text{C}$ højere, på den ydre overflade af det rørformede sammensatte laminat som en tynd membran fra en brusering 23.

Derefter bliver det to gange afkølede rørformede sammensatte laminat trukket ned af optagevalserne 29, medens det rørformede sammensatte laminat glider langs den ydre overflade af en konisk indre dorn 24, der er anbragt i midterstillingen af det cirkulære mundstykke ved hjælp af en lodret bærestang 33, således at der udføres samtidig biaksial strækning af det rørformede sammensatte laminat, idet dornen 24 er afkølet til en temperatur i intervallet fra 30 til 80°C ved hjælp af et medium, som reguleres af en temperaturregulator 28.

Det rørformede sammensatte laminat underkastes så en sekundær samtidig biaksial strækning ved at oppuste det rørformede sammensatte laminat med den indesluttede luft i laminatet til et egnet tryk, der reguleres af en lufttryksregulator 37 på en sådan måde, at diameteren af det oppustede rørformede sammensatte laminat er større end diameteren af den koniske dorn 24, og ved at trække det rørformede sammensatte laminat med optagevalserne 29. Det varme vand, der er udhældt fra bruseringen 23, fjernes med presseringen 25, der er vist på fig. 4.

I det ovennævnte tilfælde er forholdet mellem den indre diameter af mundstykkets løbe og den maksimale ydre diameter af den koniske indre dorn 24 fortrinsvis i intervallet fra $1,5$ til $2,5$, og strækningsforholdet mellem det rørformede sammensatte laminat i længderetningen (optageretningen) og i tvær-

retningen (vinkelret på længderetningen) bestemmes ved at indstille både forholdet mellem den indre diameter af mundstykkets løbe og den maksimale diameter af det oppustede rørformede sammensatte laminat og forholdet mellem hastigheden af det rørformede sammensatte laminat 34, lige før det underkastes den første strækning, og hastigheden af optagningen med valserne 29. I almindelighed er begge strækningsforholdene fortrinsvis i intervallet fra 2 til 5.

Det af den koniske indre dorn i den primære strækning og lufttrykket i den sekundære strækning strakte rørformede sammensatte laminat 35 behøver ikke at strækkes yderligere, og den yderligere strækning i optageretningen for den sammensatte laminatfilm 35 forhindres derfor ved afkøling deraf med kølevand af 5 - 30°C, som sprøjtes på den rørformede sammensatte laminatfilm fra køleringen 26 for at bringe temperaturen af den rørformede sammensatte laminatfilm længere ned end polyamidets sekundære overgangspunkt. Da den rørformede sammensatte laminatfilm 35 således er tilstrækkeligt afkølet, klæber de indre lag af den således afkølede sammenklemte sammensatte laminatfilm ikke til hinanden, hvis den foldes, således at det ikke er nødvendigt at anvende noget skillemiddel derimellem.

Den således varmestabiliserede rørformede sammensatte laminatfilm 35 klemmes sammen og foldes af optagevalserne 29, og den foldede rørformede sammensatte laminatfilm underkastes så afslapningsbehandlingen mellem de to par valser 30 og 31 (afslapningszone 38) for at afslappe en eventuelt for kraftig strækkevirkning og udglatte den rørformede sammensatte laminatfilm, idet valseparrene 31 drives med samme eller lidt mindre hastighed end valseparret 30, og afslapningsbehandlingen udføres af den indesluttede luft i den rørformede sammensatte laminatfilm. Hvis det er nødvendigt, opvarmes den

afslappede rørformede sammensatte laminatfilm i en reguleret atmosfære ved 40 - 100°C i en ovn 32 med infrarød stråling. Derefter optages den foldede varmekrympelige sammensatte laminatfilm af valserne 36 som en varmekrympelig sammensat laminatfilm med udmærket gennemsigtighed og glans.

Varmekrympningen af den fremstillede varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen er i gennemsnit mere end 15% efter afslapning deraf i 3 sekunder ved 90°C, både i længderetningen, d.v.s. optageretningen, og i tværretningen vinkelret på længderetningen.

Hvis den således fremstillede varmekrympelige biaksialt strakte femlags sammensatte laminatfilm fyldes med en fødevarer, og indhylningsfilmen opvarmes sammen med den indfyldte genstand, sker der en passende varmekrympning i den sammensatte laminatfilm, og filmen hænger tæt ved indholdet, f.eks. det forarbejdede kødprodukt, uden at udvise et krøllet eller foldet udseende.

Opfindelsen forklares nærmere under henvisning til følgende ikke-begrænsende eksempler og sammenligningseksempler.

Opfindelsen er ikke begrænset til de nedenstående eksempler. Af den foregående beskrivelse kan en fagmand let konstatere de væsentlige træk ved opfindelsen og kan, uden at der afviges fra opfindelsen, foretage forskellige ændringer og modifikationer for at tilpasse den til forskellige anvendelser og betingelser.

EKSEMPEL 1.

Hvert af følgende polymere materialer blev smelteudpresset med hver af fire udpresningsapparater 7:

A: En blanding bestående af

- 5 100 vægtdele af en copolymer af vinylidenchlorid
 (83 vægt%) og vinylchlorid (17 vægt%),
 1 vægtdel dibutylsebacat og
 2 vægtdele af en epoxyderet sojabønneolie.

- 10 B: Et klæbemateriale fremkommet ved at modificere den podede
 copolymer med magnesiumcarbonat ($MgCO_3$), hvilken podede
 copolymer er fremkommet ved at pøde en copolymer af ethylen
 og ethylacrylat indeholdende 15 vægt% ethylacrylatenheder
 med maleinsyreanhydrid. Smelteindekset af materialet var
15 6 g/10 min., og indholdet af maleinsyreanhydrid i den
 podede copolymer var 0,5 vægt%. Indholdet af Mg i materia-
 let var 0,84 mol%.

C: Et polyethylen med lav vægtfylde og et smelteindeks på
1,22 g/10 min. og en vægtfylde på 0,92.

- 20 D: Et polyamid, nylon 6-66, fremstillet af Toray Co., Ltd.,
 med handelsnavnet CM-6041 og et smeltepunkt på $200^{\circ}C$, en
 krystallisationstemperatur på $150^{\circ}C$, et sekundært over-
 gangspunkt på $60^{\circ}C$ og η^* (smelteindeks) på $1,7 \times 10^4$ poise
 ved $220^{\circ}C$.

25 De således smelteudpressede fire slags polymere materialer
 blev indført i et coekstruderende cirkulært mundstykke 1 og
 lamineret, stadig i smeltet tilstand, til et femlags rørformet
 sammensat laminat i rækkefølgen D/B/A/B/C fra det indre til

det ydre inde i mundstykket, og det således dannede femlags
rørformede sammensatte laminat 14 blev udpresset fra mund-
stykket, idet temperaturen af det cirkulære mundstykke var
220°C ved udgangen fra mundstykket. Det således udpressede
5 rørformede sammensatte laminat 14 blev afkølet med luft
ved 0,2 kg/cm² (overtryk), tilført fra luftringen 2 anbragt
ved mundstykkets løbe, og den ydre overfladetemperatur af
røret, lige før det nåede stillingen ved bruseringen 3,
hvorfra varmt vand tilføres, var 170°C målt med et ikke-
10 berørende infrarødt termometer.

Det således smelteudpressede femlags rørformede sammensatte
laminat 14 blev behandlet med varmt vand ved 65°C, der var
tilført fra bruseringen 3, og blev trukket nedad af optage-
valserne 9, medens det rørformede sammensatte laminat gled
15 langs den ydre overflade af en konisk indre dorn, afkølet til
50°C, med en maksimal diameter på den nedre cylindriske del,
der er 3 gange så stor som den indre diameter af mundstykkets
løbe, hvorved der strækkes samtidig i optageretningen (længde-
retningen) og i tværetningen (vinkelret på længderetningen).

20 Hastigheden af optagevalserne 9 var 10 m/min., og hastigheden
af det rørformede sammensatte laminat lige før strækning var
3 m/min. Strækningsforholdet i optageretningen var ca. 3,3.

Derefter blev det varme vand fjernet med den cirkulære ring
5, og kølevand af 15°C blev sprøjtet på den rørformede sammen-
25 satte laminatfilm 15 fra køleringen 6.

Derefter blev det således afkølede rørformede laminat 15 un-
derkastet behandling til udglatning af rynker i afslapnings-
zonen 17 og derpå optaget af valserne som den foldede varme-
krympelige sammensatte laminatfilm på 230 mm i foldet bredde
30 med en lagkonstruktion af 30 mikrometer af laget D, 3 mikro-

meter af laget B, 10 mikrometer af laget A og 10 mikrometer af Laget C med en samlet tykkelse på 56 mikrometer.

De fysiske egenskaber af den således fremstillede varmekrympelige femlags sammensatte laminatfilm og af en tilklippet pakning fremstillet ved at fylde en fødevare i indhyldningsmaterialet af laminatfilmen, bestemt ved de i tabel 1 viste metoder, er som angivet i tabel 2.

TABEL 1.

10	Bestemt egenskab	Bestemmelsesmåde
15	Varmekrympning i varmt vand.	Lineær krympning til den oprindelige længde af en prøve (10 cm x 10 cm) i længderetningen og i tværretningen, gennemsnit af værdier fra 20 prøver efter neddykning i varmt vand ved 90°C i 3 sekunder.
20	Adhæsion mellem lag	Adhæsionen mellem polyamidlaget og det mellemliggende lag blev bestemt ved T(180°)-afskalningsmetoden på et båndagtigt udskåret stykke med en bredde på 20 mm under anvendelse af en "Tension"® (en trækstyrkemåler fremstillet af Toyo Seiki Co., Ltd.). Brudspændingen repræsenterer adhæsionen.
25	Gasspærrende egenskab over for luftformig oxygen	Rumfang luftformig oxygen ledet gennem prøven ved 30°C og en relativ fugtighed på 100%.
30	Gasspærrende egenskab over for vanddamp	Rumfang vanddamp passeret gennem prøven ved 40°C og en relativ fugtighed på 95%.
	Kulderesistens (antal dannede små huller)	Efter rynkning af en længde på 10 m af et indhyldningsmateriale af prøven, indtil længden var 1 m ved sammentrykning, medens der blev lavet folder deri i en atmosfære af 5°C, blev en af ender-

- ne af indhyldningen tæt tillukket, og luft blev blæst ind i det rynkede indhylningsmateriale ved et overtryk på $0,3 \text{ kg/cm}^2$ for at genoprette den oprindelige længde.
- 5 Den således behandlede prøve blev indført i vand ved sædvanlig temperatur for at optælle antallet af huller dannet ved behandlingen.
- 10 Grad af adhæsion af filmen til kød
- 0: Bemærkelsesværdig afskalning med bouillon tilbage mellem prøven og kødet.
- 1: Uden adhæsion af kød til prøven med bouillon på overfladen deraf.
- 15 2: Uden adhæsion af kød til prøven med bouillon på overfladen deraf.
- 3: Med adhæsion af kød til 10% af overfladen af prøven i området.
- 4: Med adhæsion af kød til 25% af overfladen af prøven i området.
- 20 5: Med adhæsion af kød til 50% af overfladen af prøven i området.
- 6: Med adhæsion af kød til 75% af overfladen af prøven i området.
- 25 7: Med adhæsion af kød til næsten hele overfladen af prøven.
- 8: Med adhæsion af kød til hele overfladen af prøven, og i tilfælde af tvungen afskalning blev en stor mængde kød hængende på overfladen af prøven.
- 30 Udseende af pakningen
- Efter ifyldning af ca. 6 kg pølsekød i et indhylningsmateriale på 230 mm i foldet bredde, fremstillet af en prøve, blev den således fremstillede pakning varmebehandlet ved 80°C i 2 timer i hængende tilstand og derefter holdt i køleskabet ved 5°C i én dag. Derefter blev graden af foldedannelse og ændringen i ydre diameter af pakningen iagttaget og bedømt efter følgende kriterier:
- 35
- 40

- 5
- G: Uden nogen fold og ændring af diameter.
- F: Folder dannedes delvis med en ændring i diameter.
- B: Betydelig dannelse af folder og betydelig ændring i diameter.
-

EKSEMPEL 2 - 5.

10 I eksempel 2 - 4 blev hvert af de tre femlags varmekrympelige sammensatte laminater fremstillet på samme måde som i eksempel 1 med undtagelse af, at der blev anvendt hver af følgende olefinharpikser til det femte (ydre) lag i stedet for polyolefinen C med lav vægtfylde i eksempel 1, og de fysiske egenskaber af de således fremstillede femlags varmekrympelige sammensatte laminatfilm blev bestemt ved de i tabel 1 viste metoder, og resultaterne er vist i tabel 2.

15

Olefinharpikser:

I eksempel 2:

E: Et lineært polyethylen med lav vægtfylde ("Ultzex"[®]-2021 L, fremstillet af Mitsui Chem.Co., Ltd.).

20 I eksempel 3:

F: En copolymer af ethylen og propylen (FS-4311, fremstillet af Sumitomo Chem.Co., Ltd.)

I eksempel 4:

25 G: En ionomer harpiks ("HI-Milan"[®]-1601, fremstillet af Mitsui Polychem.Co., Ltd).

I eksempel 5 blev fremstillet en femlags varmekrympelig sammensat laminatfilm ved samme fremgangsmåde som i eksempel 1 med

undtagelse af, at der blev anvendt følgende polyamid til det første (indre) lag i stedet for nylon 6-66 i eksempel 1, og der blev anvendt vand ved 45°C til afkøling i stedet for vand ved 65°C som i eksempel 1, og de fysiske egenskaber blev bestemt ved de i tabel 1 viste metoder, og resultaterne er vist i tabel 2.

I eksempel 5:

H: Et polyamid, nylon 12 (Daicel Chem.Co., Ltd.) med et smeltepunkt på 147°C, et sekundært overgangspunkt på 40°C og en krystallisationstemperatur på 104°C.

EKSEMPEL 6.

En femlags varmekrympelig sammensat laminatfilm blev fremstillet på samme måde som i eksempel 1 med undtagelse af, at der blev anvendt følgende polymer I som klæbemiddel i stedet for klæbemidlet i eksempel 1, og de fysiske egenskaber af den således fremstillede varmekrympelige sammensatte laminatfilm blev bestemt ved fremgangsmåden i tabel 1, og resultaterne er vist i tabel 2.

I eksempel 6:

I: En podet copolymer af ethylen og ethylacrylat indeholdende 18 vægt% ethylacrylatenheder med et podemiddel (maleinsyreanhydrid). Smelteindekset af polymer I var 6 g/10 min., og indholdet af maleinsyreanhydrid i polymer I var 0,5 vægt%.

EKSEMPEL 7.

Hvert af følgende polymere materialer blev smelteudpresset med hvert af de fire udpresningsapparater 27:

- A: En blanding bestående af
100 vægtdele af en copolymer af vinylidenchlorid (83 vægt%)
og vinylchlorid (17 vægt%),
1 vægtdel dibutylsebacat og
5 2 vægtdele af en epoxyderet sojabønneolie.
- B: Et klæbemateriale fremkommet ved at modificere den podede
copolymer med magnesiumcarbonat ($MgCO_3$), hvilken podede
copolymer blev fremstillet ved at pøse en copolymer af
10 ethylen og ethylacrylat indeholdende 15 vægt% ethylacrylat-
enheder med maleinsyreanhydrid. Smelteindekset af mate-
rialet var 6 g/10 min., og indholdet af maleinsyreanhydrid
i den podede copolymer var 0,5 vægt%. Indholdet af Mg i
materialet var 0,84 mol%.
- C: Et polyethylen med lav vægtfylde og et smelteindeks på
15 1,22 g/10 min. og en vægtfylde på 0,92.
- D: Et polyamid, nylon 6-66, fremstillet af Toray Co., Ltd.,
med handelsnavnet CM-6041 og et smeltepunkt på $200^{\circ}C$,
en krystallisationstemperatur på $150^{\circ}C$, et sekundært over-
gangspunkt på $60^{\circ}C$ og η^* (smelteindeks) på $1,7 \times 10^4$
20 poise ved $220^{\circ}C$.

De således smelteudpressede fire slags polymere materialer
blev indført i et coekstruderende cirkulært mundstykke 21 og
lamineret, stadig i smeltet tilstand, til et femlags rørformet
sammensat laminat i rækkefølgen D/B/A/B/C fra det indre til
25 det ydre inde i mundstykket, og det således dannede rørformede
sammensatte laminat 34 blev udpresset fra mundstykket, idet
temperaturen af det cirkulære mundstykke var $220^{\circ}C$ ved udgan-
gen fra mundstykket. Det således udpressede rørformede sammen-
satte laminat 34 blev afkølet med luft ved $0,2 \text{ kg/cm}^2$ G til-
30 ført fra luftringen 2, anbragt i stilling ved mundstykket, og

den ydre overfladetemperatur af røret, lige før det nåede stillingen ved bruseringen 3, hvorfra varmt vand blev tilført, var 170°C målt med et ikke-berørende infrarødt termometer.

5 Derefter blev det således smelteudpressede femlags rørformede sammensatte laminat behandlet med varmt vand ved 60°C , der var tilført fra bruseringen 23, og blev trukket ned af optagevalserne 29, medens røret 24 gled langs den ydre overflade af en konisk indre dorn 24 afkølet til 60°C og med en maksimal diameter af den nedre cylindriske del, der var 2 gange så stor som diameteren af mundstykkets læbe, således at der samtidig blev udført biaksial strækning. Lige efter den primære strækning blev det således strakte rørformede sammensatte laminat underkastet den yderligere samtidige biaksiale strækning med den i det rørformede sammensatte laminat indesluttede luft ved $0,3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$, reguleret med en lufttryksregulator 37 til en diameter, der var 3 gange så stor som den indre diameter af mundstykkets læbe, og blev trukket på langs ved at trække det rørformede sammensatte laminat 35 ned med optagevalserne 29 med en hastighed af 20 m/min.

Da hastigheden af det rørformede sammensatte laminat lige før strækning var 6 m/min., var strækningsforholdet af den rørformede sammensatte laminatfilm i optageretningen ca. 3,3. Det varme vand tilført fra bruseringen 23 blev fjernet med den cirkulære ring 25, der også tjente til at forhindre udsivning af komprimeret luft fra det rørformede sammensatte laminat ved at presse den oppustede rørformede sammensatte laminatfilm tæt mod den ydre overflade af den koniske indre dorn. Den således behandlede rørformede sammensatte laminatfilm afkøledes ved at påsprøjte afkølet vand ved 15°C fra bruseringen 26 og blev så underkastet udglatning af folder i afslapningszonen 38 for at blive optaget som en biaksialt

5 strakt foldet varmekrympelig sammensat laminatfilm på 230 mm i foldet bredde og med lagkonstruktionen 30 mikrometer af laget D, 3 mikrometer af laget B, 10 mikrometer af laget A og 10 mikrometer af laget C, idet den samlede tykkelse af filmen var 56 mikrometer.

10 De fysiske egenskaber af den således fremstillede varmekrympelige sammensatte laminatfilm ifølge opfindelsen og af en pakning fremstillet ved at fylde en fødevarer i indhylningsmaterialet fremstillet af filmen og tilklippe enderne deraf blev bestemt ved de i tabel 1 viste metoder, og resultaterne er vist i tabel 2.

15 Det blev iagttaget, at varmekrympningshastigheden af den således fremstillede film er større i tværretningen end i længderetningen. Som det ses i tabel 2, fandtes der ingen dannelse af folder og ingen ændring af den ydre diameter af den fremstillede pakning ved afprøvning i en lang periode (4 timer) med varmebehandling ved 90°C i hængende tilstand og indeholdende 6 kg pølsekød.

TABEL 2.

Prøve fremstillet i:	Konstruktion af lag (tykkelse l ¹)					Temperatur af varmt vand (°C)	Strække- lighed	Mellemlag, adhæSION (g/20 mm)	Varme krymp- ning (%) L/T ²
	1.	2.	3.	4.	5.				
Eks. 1	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	65	God	800	25/20
Eks. 2	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	E (10)	65	God	800	22/18
Eks. 3	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	F (10)	60	God	800	22/17
Eks. 4	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	G (10)	63	God	800	25/20
Eks. 5	H (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	45	God	600	27/25
Eks. 6	D (30)	I (3)	A (10)	I (3)	C (10)	65	God	500	25/20
Eks. 7	D (30)	B (3)	A (10)	B (3)	C (10)	60	God	800	22/27
Sammenlignings- eks. 1	D (30)	J (3)	A (10)	J (3)	C (10)	65	God	150	25/20
Sammenlignings- eks. 2	Enkelt lag A harpiks (40)					-	-	-	20/15
Sammenlignings- eks. 3	Enkelt lag D harpiks (55)					-	-	-	15/15
Sammenlignings- eks. 4	Enkelt lag polyester (20)					-	-	-	10/0

(forts.)

TABEL 2 (forts.)

Prøve fremstillet i:	Gasspærreegenskab:				Kulderesistens, antal huller	Adhæsion til kød	Udseende af pakning	Bemærkninger
	over for O ₂ (cc/m ² · dag·atm.)	over for vand- damp (g/m ² · dag)	over for vand- damp (g/m ² · dag)	over for vand- damp (g/m ² · dag)				
Eks. 1	50	5	0	0	7	G		
Eks. 2	50	5	0	0	7	G		
Eks. 3	50	5	0	0	7	G		
Eks. 4	50	5	0	0	7	G		
Eks. 5	50	5	0	0	7	G		
Eks. 6	50	5	0	0	7	G		
Eks. 7	50	5	0	0	7	G		
Sammenlignings- eks. 1	50	5	-	-	7	F	Delvis afskalning mellem lag	
Sammenlignings- eks. 2	80	3	4	4	4	F	Betydelige folder på bøjet del af indhylning	
Sammenlignings- eks. 3	150	50	0	0	7	F	Vanskelig at bevare længe	
Sammenlignings- eks. 4	110	26	0	0	2	B	Betydelig afskalning med bouillon, kan ikke bevares længe	

Noter: 1) Mikrometer. 2) L/T: på langs/på tværs.

EKSEMPEL 8.

En biaksalt strakt femlags sammensat laminatfilm blev fremstillet på samme måde som i eksempel 7 med undtagelse af, at der blev anvendt et polymert materiale E, et lineært polyethylen med lav vægtfylde (Ultzex^R -2021 L, fremstillet af Mitsui Chem.Co., Ltd.), i stedet for det polymere materiale C, polyethylen med lav vægtfylde, i eksempel 7. De respektive tykkelser af lagene lamineret i rækkefølgen D/B/A/B/E fra det inderste lag var 30 mikrometer i D, 3 mikrometer i B, 10 mikrometer i A og 10 mikrometer i E, idet den samlede tykkelse var 56 mikrometer.

Efter ifyldning af ca. 6 kg pølsekød i den således fremstillede varmekrympelige femlags sammensatte laminatfilm på sædvanlig måde og tillukning af enderne blev den fremstillede pakning behandlet ved 90°C i 4 timer i hængende tilstand, og derefter blev pakningen holdt i et køleskab ved 5°C i 24 timer.

Der blev ikke iagttaget nogen folder eller nogen ændring i diameter på den således behandlede pakning.

Fysiske egenskaber af de varmekrympelige sammensatte laminatfilm fremstillet i henholdsvis eksempel 1, 2, 7 og 8 blev bestemt på de måder, der er vist i tabel 3, og resultaterne er vist i tabel 4.

TABEL 3.

Bestemmelsesmåder.

Fysisk egenskab

Metode

Trækstyrke

Ifølge japansk industristandard Z-1702.

Forlængelse ved brud	Ifølge japansk industristandard Z-1702.
Spænding ved varmekrympning	Krympekræften vist med et båndagtigt udskåret stykke af en prøve, 20 mm i bredden, holdt af et par klemmer med en afstand på 100 mm på en spændingsmåler under en begyndelsesbelastning på 10 g, medens omgivelsernes temperatur blev hævet med en hastighed af 2°C pr. minut, og kræften var udtrykt ved spænding ved 80°C.
Krybning i varmt vand	Et båndagtigt udskåret stykke af en prøve blev neddykket i varmt vand ved 80°C, medens der blev hængt et lod svarende til 1 kg/mm ² fra stykket i 10 sekunder. Efter afkøling, lige efter neddykning, blev lodet fjernet, og hastigheden af forlængelsen til den oprindelige længde blev bestemt og udtrykt i procent.

TABEL 4.

Prøve fremstillet i:	Trækstyrke (kg/mm ²)	Forlængelse ved brud (%)	Spænding ved varmekrympning (kg/mm ²)	Krybning i varmt vand (%)
Eks. 1	9 (L) ¹⁾ 5 (T) ²⁾	96 (L) 166 (T)	240 (L) 180 (T)	10 (L) 52 (T)
Eks. 2	10 (L) 8 (T)	90 (L) 180 (T)	200 (L) 150 (T)	8 (L) 40 (T)
Eks. 7	11 (L) 12 (T)	155 (L) 100 (T)	220 (L) 240 (T)	23 (L) 12 (T)
Eks. 8	10 (L) 13 (T)	125 (L) 84 (T)	200 (L) 210 (T)	16 (L) 12 (T)

Noter: (L) betyder værdien i længderetningen, d.v.s. retningen af optagningen ved fremstillingen.
(T) betyder værdien i retningen vinkelret på længderetningen.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 1.

En biaksialt strakt femlags sammensat laminatfilm blev fremstillet på samme måde som i eksempel 1 med undtagelse af, at der blev anvendt følgende materiale J til klæbelaget i stedet for klæbemidlet i eksempel 1, og de fysiske egenskaber af den fremstillede film er vist i tabel 2.

J: En copolymer af ethylen og ethylacrylat indeholdende 18 vægt% ethylacrylatenheder og med et smelteindeks på 6 g/10 min.

I det tilfælde, hvor den fremstillede film blev anvendt til indpakning af kød, kunne det ses, at der var tilbøjelighed til afskalning mellem lagene under ifyldning af kødet. På dette punkt var den varmekrympelige sammensatte laminatfilm fremstillet ved anvendelse af klæbemidlet ifølge opfindelsen klart bedre end filmen fremstillet i sammenligningseksempel 1.

SAMMENLIGNINGSEKSEMPEL 2 - 4.

Til sammenligning er de fysiske egenskaber af tre slags i handelen værende enkeltlags indhylningsfilm vist i tabel 2. Som det vil ses af tabel 2, er filmen ifølge opfindelsen klart bedre end de kendte film.

P a t e n t k r a v .

1. Varmekrympelig biaksialt strukket laminatfilm omfattende
5 et mellemlag af en copolymer af vinylidenchlorid, et ydre lag
af en olefinharpiks, et andet ydre lag af termoplastharpiks
og to klæbelag, som henholdsvis er lamineret mellem mellem-
laget og de to ydre lag, k e n d e t e g n e t ved, at
klæbelagene består af mindst ét harpiksagtigt materiale valgt
10 af gruppen bestående af en modificeret copolymer fremkommet
ved podning af en copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat
eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxyl-
syre eller et syreanhydrid deraf og et polymert materiale
fremkommet ved neutralisering af den modificerede copolymer
15 med en metalforbindelse, og hvor det andet ydre lag er af
polyamid.
2. Laminatfilm ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at polyamidet er valgt af gruppen bestående af nylon 6, nylon
20 6-6, nylon 6-66, nylon 6-10 og nylon 12.
3. Laminatfilm ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at den modificerede copolymer er fremstillet af podning af en
copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acryl-
25 syreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre valgt af
gruppen bestående af acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyre og
fumarsyre, og et syreanhydrid deraf.
4. Laminatfilm ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
30 at den modificerede copolymer indeholder 0,01 - 10,0 vægt%
ethylenisk umættet carboxylsyre.
5. Laminatfilm ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at det polymere materiale er fremstillet ved neutralisation
35 af den modificerede copolymer med en metalforbindelse valgt
af gruppen bestående af alkalimetalsalte, alkalimetaloxyder,
jordalkalimetalsalte og jordalkalimetaloxyder.

6. Laminatfilm ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det polymere materiale indeholder 0,02 - 10,0 mol% metal.

5 7. Fremgangsmåde til fremstilling af en varmekrympelig bi-
aksialt strukket laminatfilm, hvor en copolymer af vinyliden-
chlorid som et mellemlag, en olefinharpiks som et ydre lag,
en termoplastharpiks som et andet ydre lag og et klæbemiddel
ekstruderes sammen, og hvor det ekstruderede laminat nedkøles
og laminatet strækkes, k e n d e t e g n e t ved, at copo-
10 lymeren af vinylidenchlorid som mellemlaget, olefinharpiksen
som det ydre lag, et polyamid som det andet ydre lag og et
klæbemiddel som de to klæbemiddellag valgt fra gruppen be-
stående af en modificeret copolymer dannet ved podning af en
copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acryl-
15 ester med en ethylenisk umættet carboxylsyre eller et syre-
anhydrid deraf og et polymermateriale opnået ved neutralisa-
tion af den modificerede copolymer med en metalforbindelse
ekstruderes samtidigt under laminering af de fem lag i et
cirkulært mundstykke, eller copolymeren af vinylidenchlorid
20 som mellemlaget, olefinharpiksen som det ydre lag og klæbe-
materialet som de to klæbelag valgt fra gruppen bestående af
en modificeret copolymer dannet ved podning af en copolymer
af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylester med en
ethylenisk umættet carboxylsyre eller en syreanhydrid og et
25 polymermateriale dannet ved neutralisation af den modificere-
de copolymer med en metalforbindelse er smelteekstruderet fra
et cirkulært mundstykke, og hvor et polyamid smelteekstrude-
res fra et cirkulært mundstykke og en firelags rørformet
laminatfilm omfattende det ydre lag af olefinharpiksen, det
30 klæbende lag, mellemlaget og det klæbende lag og en film af
polyamid lamineres mens de stadig er i smeltet tilstand, og
det således opnåede femlags rørformede laminat udsættes for
samtidig biaksial strækning ved at lade det rørformede lami-
nat glide langs den ydre overflade af en konisk indre dorn,
35 der er indrettet centralt i forhold til bunden af det cirku-
lære mundstykke og ved at trække det rørformede laminat i
længderetningen under afkøling af det rørformede laminat med

varmt vand ved en temperatur i området fra polyamidets sekundære overgangspunkt til en temperatur, der er 20°C højere end det sekundære overgangspunkt.

- 5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at temperaturen af den koniske indre dorn reguleres i intervallet fra 30 til 80°C ved hjælp af et varmemedium.
- 10 9. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det rørformede laminat i smeltet tilstand afkøles til en temperatur, der er 5 - 10°C højere end polyamidets krystallisationstemperatur, således at det rørformede laminat holdes i hovedsagen i en ikke-krystallinsk tilstand, før det rørformede sammensatte laminat i smeltet tilstand underkastes afkølingsbehandling med varmt vand ved en temperatur i intervallet fra polyamidets sekundære overgangspunkt til en temperatur, der er 20°C højere end det sekundære overgangspunkt.
- 15 10. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at varmt vand sprøjtes på det rørformede laminat for at afkøle laminatet i smeltet tilstand til en strækningstemperatur mellem krystallisationstemperaturen og polyamidets sekundære overgangspunkt ved en kølehastighed større end 50°C pr. sekund.
- 25 11. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at filmen, efter samtidig biaksial strækning af den femlags rørformede laminatfilm, underkastes afslapningsbehandling mellem to par klemvalser, hvor rotationshastigheden af det første par klemvalser er den samme eller lidt mindre end af det andet par klemvalser, idet der eventuelt indesluttet en luftmængde i det strakte rørformede laminat mellem de to par klemvalser.
- 30 12. Fremgangsmåde ifølge krav 11, k e n d e t e g n e t ved, at afslapningsbehandlingen udføres i en atmosfære ved en temperatur på 40 - 100°C.

13. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det samtidig biaksialt strakte rørformede laminat afkøles til en temperatur lavere end polyamidets sekundære overgangspunkt ved påsprøjtning af vand ved 5 - 30°C.

5

14. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at polyamidet er valgt af gruppen bestående af nylon 6, nylon 6-6, nylon 6-66, nylon 6-10 og nylon 12.

10

15. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at den modificerede copolymer er fremstillet ved podning af en copolymer af ethylen og et vinylcarboxylat eller en acrylsyreester med en ethylenisk umættet carboxylsyre valgt af gruppen bestående af acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyre og fumarsyre eller et syreanhydrid deraf.

15

16. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af den ethylenisk umættede carboxylsyre i den modificerede copolymer er 0,01 - 10,0 vægt%.

20

17. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det polymere materiale er fremstillet ved neutralisation af den modificerede copolymer med en metalforbindelse valgt af gruppen bestående af alkalimetalsalte, alkalimetaloxyder, jordalkalimetalsalte og jordalkalimetaloxyder.

25

18. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at indholdet af metal eller metaller i det polymere materiale er 0,02 - 10,0 mol%.

30

19. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e t e g n e t ved, at det samtidig biaksialt strukne rørformede laminat derefter udsættes for samtidig biaksial strækning ved opblæsning af laminatet og nedtrækning af laminatet før afkøling til en temperatur, som er lavere end polyamidets sekundære over-

35

gangspunkt, ved påsprøjtning af vand ved 5 - 30°C.

5

10

15

20

25

30

35

Fig. 1

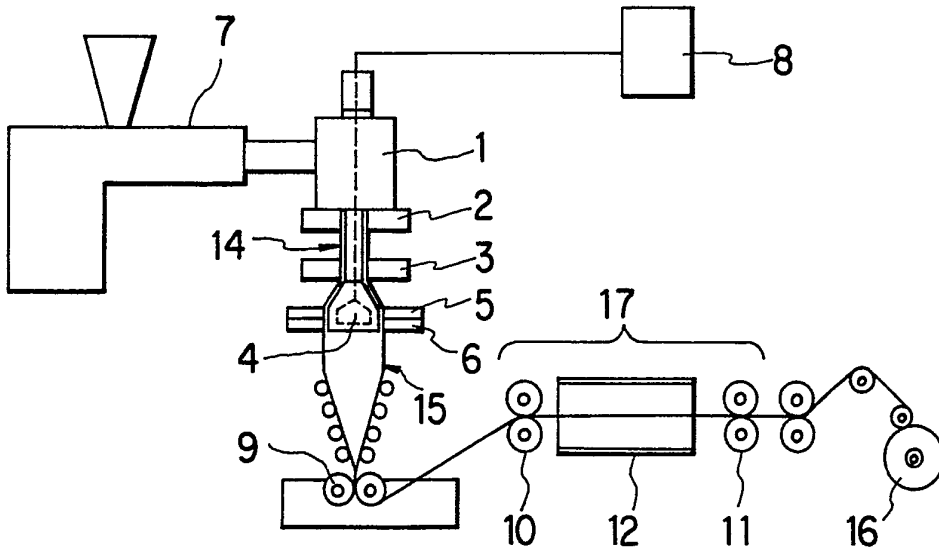
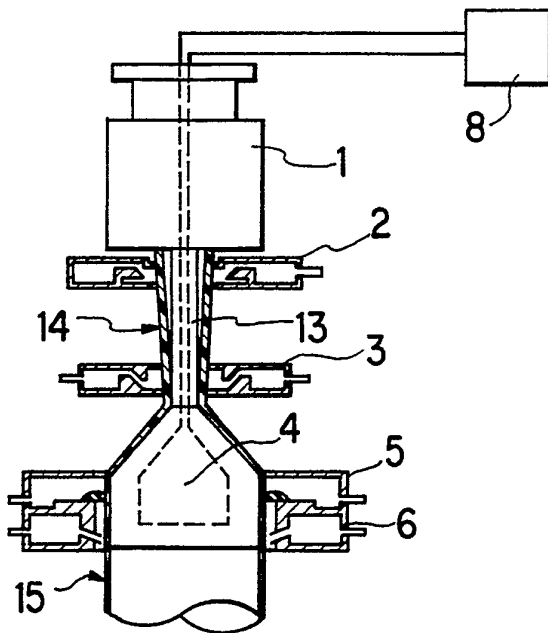


Fig. 2



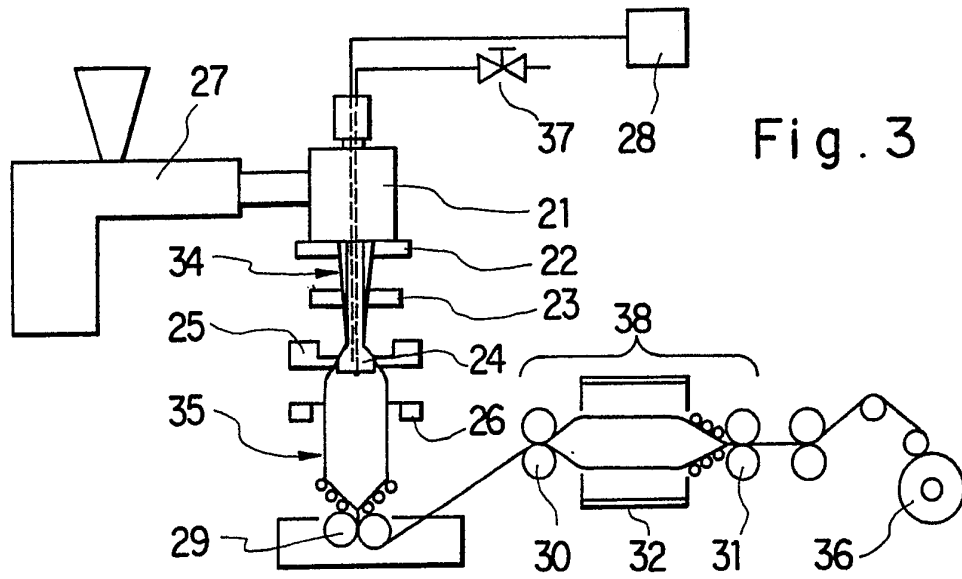


Fig. 4

