



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0413/84

(51) Int.Cl.5

B 32 B 27/30

(22) Indleveringsdag: 30 jan 1984

(41) Alm. tilgængelig: 01 aug 1984

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 26 jul 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 31 jan 1983 US 461638

(73) Patenthaver: *W.R. GRACE & CO.-Conn.; 1114 Avenue of the Americas; New York; N.Y. 10036, US

(72) Opfinder: Timothy T. *Oberle; US, Henry G. *Schirmer; US, Norman D. *Bornstein; US, Johnnie J. *Walters; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Pasteuriserbar varmetilberedningskrumpefolie og fremgangsmåde til fremstilling af folien

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

413-84

En pasteuriserbar og/eller varmetilberedningskrumpefolie omfatter et første lag eller forseglings lag af et ikke lipofilt polymermateriale med et blødgøringspunkt, der ligger over det følgende krumpelags, et andet lag eller krumpekontrollerende lag, smelteforbundet med det første lag, af en ethylenhomopolymer eller copolymer, et tredje lag eller klæbelag, smelteforbundet med det andet lag, af kemisk modificeret polyethylen, der kan tværbindes ved bestråling og som har funktionelle grupper med en forholdsvis stærk affinitet til det følgende barriere-lag, et fjerde lag eller barriere lag, smelteforbundet med det tredje lag, af en hydrolyseret ethylen/vinylacetat copolymer, et femte lag eller klæbelag som det tredje lag, smelteforbundet med det femte lag. En fremgangsmåde til fremstilling af folien omfatter fuld coekstrusion og selektiv bestråling og orientering.

0

Den foreliggende opfindelse angår i almindelighed varmekrympelig, forholdsvis gasimpermeabel termoplastisk emballeringsfolie, der kan varmekræftses til sig selv til dannelse af en fleksibel emballage. Opfindelsen agår især poser af så-

5 dant folie til fødevareprodukter, hvori det emballerede produkt nedsænkes i opvarmet vand eller autoklaveres i et væsentligt tidsrum med henblik på pasteurisering eller tilberedning, idet posestrukturen er krympelig og unedbrydelig under sådanne betingelser.

10

Der findes inden for fødevareemballeringsindustrien et behov for emballeringsfolie, hvoraf der kan fremstilles poser, der har en bedre strukturel modstandsevne, så at de med rette kan betegnes som pasteuriseringsposer og/eller kogeposer. Det er endvidere ønskeligt, at der opnås et forkogt fødevareprodukt,

15 der er tiltalende emballeret i den folie, hvori det er forkogt.

15

Udtrykket "pasteuriserbar", som det anvendes i den foreliggende beskrivelse, referer til emballeringsmateriale, der strukturelt er i stand til at modstå pasteuriseringsbetingelser, medens det indeholder et fødevareprodukt. Mange fødevareprodukter kræver pasteurisering, efter at de er blevet hermetisk emballeret, for at ødelægge skadelige mikrober, der kan udvikle sig uden tilstedeværelse af luft. De særlige krav, der stilles til pasteurisering, varierer fra land til land; men en minimumsbetingelse er formodentlig, at det hermetisk forseglede produkt

20 kan nedsænkes i vand ved 95°C i en time. For at en pose således kan betegnes som pasteuriserbar, er det nødvendigt, at posens strukturelle integritet kan opretholdes under pasteurisering, dvs. posen skal have overlegen forseglingsstryke ved høj temperatur og skal kunne modstå delaminering under sådanne tids- og

25 temperaturbetingelser. Desuden skal emballeringsmaterialet være varmekrympeligt under pasteuriseringsbetingelser, så at der opnås et tiltrækkende emballeret pasteuriseret fødevareprodukt.

25

30

Udtrykket "koge-", som det anvendes her, skal forstås som emballeringsmateriale, der strukturelt er i stand til at mod-

35 stå udsættelse for tilberedningsbetingelser med hensyn til tid og temperatur, medens fødevareproduktet er indeholdt deri. Emballerede færdig tilberedte fødevareprodukter er hovedsagelig i

35

0

forvejen emballerede, varmt tilberedte fødevarer, der går direkte til forbrugeren i denne tilstand, og som kan anvendes med eller uden opvarmning. Tids- og temperaturbetingelser under tilberedning referer typisk til en langvarig tilberedning, f. eks, nedsenkning i vand ved 70-80°C i 4-6 timer. Sådanne tids- og temperaturkrav ved tilberedning er repræsentative for dem der stilles ved institutionsmadlavning. Nedsenkning ved 80°C i 12 timer udgør formentlig et grænsetilfælde. Under sådanne betingelser vil et emballeringsmateriale, der med rette kan betegnes som kogemateriale, bevare en ubeskadiget lukning og være modstandsdygtig over for delaminering. Desuden bør emballeringsfolien være varmekrympelig under disse betingelser, så at den danner et stramt siddende emballage og fortrinsvis besidde en vis tendens til at klæbe til produktet, så at "udkogning" eller opsamling af safter mellem fødevareproduktets overflade og emballeringsmaterialets inderside forhindres.

Almindeligvis stilles der en række krav til et pasteuriserbart kogeemballeringsmateriale. Det er formålet med den foreliggende opfindelse at angive en pasteuriserbar kogeemballeringsfolie, der opfylder alle disse krav. For det første skal posen fremstillet af en sådan folie bevare en ubeskadiget forsegling under sådanne betingelser, dvs. de varmeforseglede sømme bør ikke kunne rives fra hinanden under varmekrympning. Følgelig bør folien være varmeforseglelig med sig selv. For det andet skal sådanne poser være modstandsdygtige over for delaminering, dvs. de mange lag, der udgør folien, må ikke adskilles eller danne blærer. For det tredje skal det lag i en sådan folie, der er i berøring med fødevaren, opfylde de særlige love og bestemmelser, der findes med hensyn til ufarlig fødevarekontakt. For det fjerde skal folien udgøre en oxygen- og dampbarriere, dvs. skal have lav permeabilitet for at kunne bevare friskheden i den fødevare, der er indeholdt deri. For det femte skal folien være varmekrympelig i varmt vand under disse betingelser med hensyn til tid og temperatur, dvs. folien skal have tilstrækkelig krympeenergi til, at emballeringsfolien, når det emballerede fødevareprodukt nedsænkes i varmt vand, krymper stramt omkring det indeholdte produkt, eksempelvis ca. 30-50%

0

biaxialkrympning ved ca. 90°C. For det sjette skal folien være optisk klar, dvs. folien må ikke blive uklar, når den udsættes for disse betingelser med hensyn til tid og temperatur, så at det emballerede produkt stadig er tiltrækkende at se på.

5

Almindeligvis vil en sådan flerlagsfoliestruktur omfatte (forseglings- og fødevarekontaktag)/(krympelag)/(barriere- lag)/(slitagelag), dvs. en sammensat struktur, der er nødvendig for at opnå de ønskede sammensatte egenskaber hos emballeringsfolien.

10

En varmekrympelig, termoplastisk barriereemballeringsfolie til fremstilling af poser, og som har været en betydelig kommerciel succes, findes beskrevet i USA patentskrift nr.

3.741,253, der omhandler en flerlagsfolie, der består af et første ydre lag af en bestrålet ethylen-vinylacetatcopolymer, et

15

kernelag af vinylidenchloridcopolymer og et andet ydre lag af ethylen/vinylacetatcopolymer. Ved fremstilling af denne type varmekrympelig folie benyttes en rørformet orienteringsmetode, hvor et primært folierør orienteres biaksialt ved at blive strakt med indre tryk i tværgående retning og ved hjælp af klemvalser med forskellige hastighed i maskinretningen. Derefter bringes røret til at falde sammen, og folien oprulles som en flad, sømløs rørformet folie, der senere skal anvendes til fremstilling af poser, f.eks. enten endeforseglede poser, der typisk fremstilles ved tværgående varmetaforsegling langs bredden af det udfladede rør efterfulgt af afskæring af røret, så at den tværgående forsegling udgør bunden af en pose, eller poser med sideforsegling, hvor de tværgående forseglinger udgør posens sider og den ene kant af røret udgør posebunden.

25

30

Denne type pose anvendes typisk således, at fødevarerproduktet anbringes i posen, denne evakueres, samles og der anbringes en metalclip rundt om posens samlede åbning, så at der fås en hermetisk forsegling, hvorefter posen nedsænkes i et varmtvandsbad ved ca. samme temperatur, ved hvilken folien blev strækkeorienteret, typisk ca. 71-96°C, idet nedsænkning i varmt vand er en af de hurtigste og mest økonomiske måder at overføres tilstrækkelig varme på, til at folien krymper ensartet. Alternativt kan posen fungere som foring i en tilberedningsform.

35

0 Et problem, der opstår, er poseforseglingernes svigten i bunden af poserne, efterhånden som posen krymper omkring et produkt, idet krympekræfterne har en tendens til at rive forseglingen fra hinanden.

5 USA patentskrift nr. 4.352.702 omhandler en pasteuriserbar krympepose af rørformet folie med et lag af hydrolyseret ethylen/vinylacetatcopolymer og et indvendigt overfladelag af en polyolefin, der kan tværbindes ved ioniserende bestråling, med lag, der er direkte smelteforbundet uden mellem-
10 lemliggende klæbestof, og hvor folien er tværbundet og orienteret ved bestråling. En bestrålingsbehandling nr. 2 udføres på beholdere fremstillet af folien for at gøre deres varmeforseglinger pasteuriserbare.

15 USA patentskrift nr. 4.064.296 angår en coekstruderet rørformet folie med et lag af hydrolyseret ethylen-vinylacetatcopolymer mellem de to andre polymerlag, hvoraf mindst ét kan tværbindes ved bestråling, idet folien bestråles og orienteres.

20 USA patentskrift nr. 3.595.740 omhandler oxygen-barrierrefolier med et indre barrierelag af en smelteekstruderbar hydrolyseret ethylen-vinylacetatcopolymer og et varmeforsegeligt lag af ethylen-polymer eller copolymer.

25 USA patentskrift nr. 4.233.367 angår en coekstruderet flerlagsfolie med klæbende mellemlag af en kemisk modificeret polyolefin såsom "Plexar" TM klæbestof med funktionelle grupper, der er valgt på grund af deres stærke affinitet for nylon under coekstruderings varme- og trykbetingelser.

30 USA patentskrift nr. 4.276.330 omhandler poser med sidesvejsninger fremstillet af trilaminatfolie med et kernelag af propylen-ethylenblokcopolymer mellem overfladelag af propylen-ethylen-random copolymer.

35 Den foreliggende opfindelse angår en flerlagsfolie, hvoraf der kan fremstilles emballageposer, der opretholder ubeskadiget lukning, der er modstandsdygtige over for delaminering, og som der varmekrympelige under pasteurisering og/eller tilberedning af et deri indeholdt fødevareprodukt ved en vedvarende

0

forhøjet temperatur i vand eller damp.

Opfindelsen angår således en pasteuriserbar og/eller
tilberedningskrumpefolie, der omfatter et første eller forseglende lag, der består af et ikke-lipofilt polymermateriale med
5 et blødgøringspunkt, der ligger højere end det efterfølgende krympelags, et lag nr. 2, der er krympeligt, smelteforbundet med det første lag, og som består af en ethylenhomopolymer eller copolymer, og desuden er det nævnte andet lags tykkelse tilstrækkelig til, at krympetemperaturen for hele flerlagsfolien,
10 når den er orienteret, i det væsentlige reguleres af dette andet lags krympetemperatur, et tredje lag, der er et klæbelag, smelteforbundet med det nævnte andet lag, der består af et kemisk modificeret polyethylen, der kan tværbindes ved hjælp af bestråling og som har funktionelle grupper med en forholdsvis stærk
15 affinitet over for det efterfølgende barrierelag, et fjerde lag, der er et barrierelag, smelteforbundet med det nævnte tredje lag og som består af et hydrolyseret ethylen/vinylacetatcopolymer, et femte lag, der er et klæbelag som det nævnte tredje lag og smelteforbundet med det nævnte fjerde lag, samt et sjette lag,
20 der er et slitagelag, der er smelteforbundet med det nævnte femte lag.

Desuden angår opfindelsen en fremgangsmåde til fremstilling af en pasteuriserbar og/eller tilberedningskrumpefolie, ved hvilken fremgangsmåde en rørformet flerlagsfolie, der har den
25 ovennævnte sammensætningsstruktur, fuldstændig coekstruderes, hvorefter den rørformede folie bestråles tilstrækkeligt til, at de ved bestråling tværbindelige lag i folien tværbindes, hvorefter den rørformede folie orienteres.

Det ovenfor omtalte USA patentskrift nr. 4.352.702 angår en
30 beholder med modstandsdygtige forseglinger. Folie, hvoraf beholderen fremstilles, bestråles før orientering. Der dannes beholdere af den, og varmemeforseglingerne, der anvendes ved dannelsen af beholderen, bestråles efter dannelsen af beholderne og genbestråles efter dannelsen af strukturen. Den foreliggende opfindelse har den lighed med USA patentskrift nr.
35 4.352.702, at den angår en folie, der danner varmebestandige

0 forseglinger. Imidlertid opnås varmebestandigheden af forseglingerne i materialet ifølge opfindelsen, fordi det var-
seglenderne i materialet ifølge opfindelsen, fordi det var-
meforseglende lag har et blødgøringspunkt, som er højere end
blødgøringspunktet af det tilstødende krympelag. Således er
5 forseglingerne i stand til at modstå de høje krympetempera-
turer, og derfor er det andet bestrålingstrin ifølge det oven-
nævnte USA patentskrift ikke nødvendigt ved den foreliggende
opfindelse.

10 Det ovenfor omtalte USA patentskrift nr. 4.064.296
angår varmekrympelige EVOH-strukturer. Den foreliggende opfin-
delse udgør en forbedring i forhold til denne teknik ved, at
der beskrives varmemeforseglende lag, som er fedtstofbestandige
og er i stand til at modstå høje krympetemperaturer. Det nævnte
USA patentskrift berører ikke problemet med at tilvejebringe
15 varmebestandige forseglinger.

20 Det ovenfor omtalte USA patentskrift nr. 3.595.740
angår på lignende måde EVOH-materialer. Dette patentskrift
berører heller ikke problemet med at tilvejebringe varmebe-
standige forseglinger, som løses ifølge den foreliggende op-
findelse.

25 Det ovenfor omtalte USA patentskrift nr. 4.233.367
angår anvendelsen af klæbestoffer og coekstrudering af po-
lyamid. Denne reference er kun omtalt på grund af dens relevans
for de forbindende klæbelag, der anvendes i materialet ifølge
opfindelsen. Den foreliggende opfindelse adskiller sig fra
denne kendte teknik ved at være specifikt rettet på fedtstof-
og varmebestandige forseglinger som ovenfor omtalt.

30 Det ovenfor omtalte USA patentskrift nr. 4.276.330
angår en trelagsfolie, der har et kernelag af propylen-ethylen-
-blokcopolymer mellem overfladelag af statistisk propylen-ethy-
len-copolymer. Dette patentskrift angår ikke tilvejebringelse
af forseglinger, der skal modstå høje krympetemperaturer,
medens der ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes
fedtstofbestandige, varmebestandige forseglinger.

35 Sammenfattende kan det med hensyn til de 4 sidst-
nævnte USA patentskrifter anføres, at lag, som indgår i folien

0

ifølge opfindelsen, isoleret set kan have lignende beskaffenhed som lag, der indgår i de omtalte, kendte folier. Flerlagsfolien ifølge opfindelsen med den omhandlede lagkombination er imidlertid hidtil ukendt og danner i modsætning til de kendte folier fedtstof- og varmebestandige forseglinger, hvilket er et udtalt teknisk fremskridt.

En repræsentativ udførelsesform for opfindelsen er en sammensat rørformet folie, der har en flerlagsstruktur (fra indersiden og udefter A/B/C/D/C/E), hvor A primært er et varme-
forseglingsslag, B primært er et krympelag, C primært er et klæbelag, D primært er et barrierelag, og E primært er et slitagelag. En udformning som rørformet folie er særlig egnet til fremstilling af poser. Forseglingsmaterialet i lag A er ikke-lipofilt, dvs. forholdsvis modstandsdygtigt over for nedbrydning, når der er fedt til stede, så at forseglingslaget af poser, fremstillet af folien, bevares udbeskadiget under tilberedningsbetingelser, og har et blødgøringspunkt, der ligger højere end krympelaget B's, så at posesømmene under krympning af en pose fremstillet af folien omkring et deri indeholdt fødevareprodukt, ikke blødgøres. Der findes to almene metoder ved udvælgelsen af forseglingsslaget, hvoraf den første er rettet mod et forseglingsmateriale, der ikke tværbindes under ioniserende bestråling, og den anden er rettet mod et forseglingsmateriale, der udsættes for en klæbende overfladebehandling under ioniserende bestråling, så at der bibringes en tendens til klæbning til et i folien indeholdt kødprodukt under tilberedningen. Ved den første metode er forseglingsslaget repræsentativt en propylen/ethylen-random-copolymer med en mindre mængde ethylen, eksempelvis ca. 1-6%. Ved den anden metode er forseglingsmaterialet en ionomer, eksempelvis "Surlyn"® fra DuPont Company. Det andet lag, der er et krympelag, smelteforbindes til det første lag og er sammensat af en ethylenhomopolymer eller copolymer, eksempelvis en ethylen/vinylacetat-copolymer med et vinylacetatindhold på ca. 6-12 vægt%. Udtrykket "krympelag" skal forstås som det krympningsregulerende lag, der igangsætter forligelig krympning af hele flerlagsstrukturen. Krympelagets forholdsvis tykkelse vælges,

0

så at den er tilstrækkelig i forhold til hele foliens tykkelse, så at krympelagets krympetemperatur regulerer krympningen af hele flerlagsfolien, når den er orienteret. Barrierelaget D er sammensat af en hydrolyseret ethylen/vinylacetat-copolymer (EVOH) og hvad der er vigtigt, nedbrydes ikke under bestrålingstværbindingen af den rørformede folie. Klæbemellelagene C smelteforbindes med det tilstødende barrierelag, så at barrierelaget i den rørformede folie bliver modstandsdygtigt over for delaminering under pasteuriserings- eller tilberedningsbetingelser. Klæbelaget er sammensat af et kemisk modificeret polyethylen, der kan tværbindes ved bestråling og som har funktionelle grupper med en forholdsvis stærk affinitet for barrierematerialet. Fortrinsvis er klæbelaget "Plexar"[®], et klæbestof, der forhandles af Chemplex Company. Slitagelaget E isolerer barrierelaget fra skadelig kontakt med fugtighed og er eksempelvis en ethylen/vinylacetat-copolymer med et vinylacetatindhold på ca. 5-12, fortrinsvis 6%. Alle lag i folien smelteforbindes med de respektive derop til liggende lag ved hjælp af fuld coekstrusion, hvorefter hele flerlagsfolien underkastes ioniserende bestrålingbehandling. Repræsentativt er hele foliens tykkelse før orientering ca. 0,254-0,762 mm, forselingslaget A har en tykkelse på ca. 0,05-0,15 mm, krympelaget B ca. 0,10-0,20 mm, klæbelagene C ca. 0,0064-0,025 mm, barrierelaget D ca. 0,019-0,050 mm og slitagelaget E ca. 0,076-0,20 mm.

Den rørformede folie ifølge opfindelsen kan fremstilles ved en fremgangsmåde, der ligner den, der er beskrevet i USA patentskrift nr. 3.741.253, der er anført ovenfor, idet yderligere den rørformede folie coekstruderes fuldstændig, dvs. alle lag coekstruderes samtidig, idet der anvendes gængs oppustet boble-teknik. Efter afkøling udflades det coekstruderede rør og føres derpå gennem et ioniserende bestrålingsfelt, f.eks. gemmen strålen fra en elektroaccelerator, så at der fås en bestrålingsdosis i intervallet 3-12 megarad. Bestråling med elektroner for at tværbinde molekylerne i polymermaterialet er gængs på området. Bestrålingsdoserne er angivet her i bestrålingsenheden "rad", hvor 1.000.000 rad er en megarad (MR). Den molekylære

35

0

tværbindingsgrad er udtrykt som den bestrålingsdosis, der frembringer tværbindingen. Almindeligvis skulle bestråling være tilstrækkelig til at tværbinde de lag i folien, der kan tværbindes ved bestråling for at forøge krympelagets styrke uden i væsentlig grad af reducere brudforlængelsesegenskaberne, og til at sørge for, at folien er modstandsdygtig over for delaminering under pasteuriserings- eller tilberedningsbetingelser. Den rørformede folie afkøles derpå og bringes til at falde sammen, hvorefter den tilføres til en varmtvandsbeholder med vand ved 88-96°C for at blødgøre folien til orientering; derefter føres den gennem klemvalser og oppustes til en boble og strækkes til et punkt, hvor folietykkelsen repræsentativt er 0,05 mm. En passende tykkelse ligger fra ca. 0,025 til 0,10 mm med et strækningsforhold på 8-15:1, hvilket giver en krympningsevne på ca. 30-55% 's biaksial fri krympning ved 85°C (ifølge ASTM D2732). Efterhånden som boblen kommer ud fra varmtvandsbeholderen, afkøles den hurtigt i luften og falder derpå sammen og vikles op som en udfladet rør. Det er af dette rør med den endelige orienterede tykkelse, at der fremstilles poser som forklaret ovenfor.

20

Eftersom barrierelaget af EVOH ikke nedbrydes under bestrålingsbehandlingen af hele flerlagsfolien, kan folien ekstruderes fuldstændig eller samtidig. Fuld coekstrusion er fordelagtig, fordi alle lagene i flerlagsfolien direkte smelteforenes, så at der fås forøget styrke mellem lagene under pasteuriserings- eller tilberedningsbetingelser.

25

Ved brug fremstilles poser af folien ifølge opfindelsen på gængs måde som forklaret ovenfor, så at der fås poser med enten endelukning eller sidelukning. Til sidst fyldes poserne med et fødevareprodukt, tømmes for luft og forsegles og underkastes pasteuriserings- eller tilberedningsbehandling i næsten kogende vand. Under denne fødevarebehandling bibeholder poserne en ubeskadiget lukning, delaminerer ikke og varmekrympes, så at der fås et ordentligt emballeret forkogt fødevareprodukt.

30

Ved en foretrukket udførelsesform for opfindelsen er forseglingslaget sammensat af en propylen/ethylen-random-copolymer (PER), der ikke tværbindes eller nedbrydes synligt eller som

35

0

følge heraf mister sine forseglingssegenskaber, når det bestråles med elektroner under bestrålingsbehandling af den som helhed coekstruderede rørformede folie. Det er vigtigt, at propylen/ethylen-copolymeren i forseglingslaget er en random copolymer. Udtrykket "random copolymer" anvendes i gængs betydning og refererer til en copolymer, der består af alternerende segmenter af to monomere enheder af vilkårlig længde, herunder enkeltmolekyler. Formålet med denne begrænsning er, at polypropylens forseglingsinterval gøres større, så at det overlapper krympelagets bearbejdningstemperatur, men samtidig ikke skaber en tendens hos propylencopolymeren til at tværbinde ved bestråling, hvilket på uacceptabel måde ville forøge forseglingslagets materialeviskositet under forsegling og hindre dannelse af en fuldstændig sammen-smeltet lukning. Et andet synspunkt vedrørende denne virkning er, at efterhånden som propylen/ethylen-copolymerens vilkårlighed forøges, aftager krystalliniteten, hvorved smelteintervallet for random-copolymerens gøres bredere. I almindelighed vil således den lille mængde ethylen, der tilsættes for at randomisere copolymeren, ligge fra et lavere ethylenindhold, der er tilstrækkeligt til at afbryde krystalliniteten i en sådan grad, at randomcopolymerens smelteinterval gøres tilstrækkelig bredt til at omfatte intervallet under kogende vands temperatur, medens den øverste grænse for ethylenindholdet sættes af den grad af vilkårlighed, der ønskes, derved, at efterhånden som ethylenindholdet stiger, vil copolymerisationen i almindelighed blive mindre vilkårlig og mere af bloktypen, idet blokkonfigurationen har tendens til at fremkalde krystallinitet (blokopstilling) og tværbindes i bestrålingsfelter. Propylen/ethylen-random-copolymere, der findes på markedet, fås i reglen med et ethylenindhold på ca. 1-6% og kan fås med op til 10% i sjældnere tilfælde. En repræsentativ random copolymer ifølge opfindelsen kan typisk beskrives som værende i besiddelse af et vilkårlighedsindeks på groft sagt 0,5, bestemt ved den metode, der er omtalt i USA patentskrift nr. 4.325.365, en rumvægt ved 23°C på ca. 0,9 g/cm³ ved ASTM D1895-69 metode C, en smelteflydeevne ved 190°C på ca. 1,7 g/10 minutter ifølge ASTM D1238, et ethylenindhold på ca. 5% iføl-

35

0

ge Perkin-Elmer infrarødt spektrofotometerstandarder og et smeltepunkt på ca. 136°C.

5 Når man ønsker, at indersiden i en pose fremstillet af folien ifølge opfindelsen skal klæbe til et i posen indeholdt fødevareprodukt under tilberedning, er materialet i forseglingslaget ved en anden metode en ionomer, der reagerer på en energibehandling af klæbefladen, såsom ioniserende bestråling. Eksempelvis er et sådant materiale et, der forhandles af DuPont under betegnelsen "Surlyn"[®], der refererer til metalsaltneutraliserede copolymere af ethylen og acrylsyre eller methacrylsyre. Ved visse anvendelsesformer er det en fordel, at kogeemballagen klæber til det deri indeholdte fødevareprodukt under tilberedning. Ved at begrænse afsondringen af væsker fra et i kogepose indeholdt fødevareprodukt forøges udbyttet af forkogt fødevareprodukt ved tilbageholdelse af væske. Når flerlagsfolien udsættes for bestrålingsbehandling med henblik på tværbinding, får den indvendige flade af "Surlyn"[®]-laget på denne måde som følge heraf en klæbefladebehandling. Medtagelsen af "Surlyn"[®] i flerlagsfolien kan begrænse anvendelsen til tilberedningsbetingelser.

20 Det andet lag eller krympelaget er en ethylen-homopolymer eller copolymer såsom polyethylen, ethylen/vinylacetat-copolymer eller ethylen/methylacrylatcopolymer med lav densitet. Fortrinsvis er krympelaget sammensat af EVA med et vinylacetatindhold mellem ca. 6 og 12, særlig foretrukket ca. 6%, hvor orienteringstemperaturen i reglen aftager og krympeevnen stiger, efterhånden som vinylacetatindholdet forøges. Imidlertid har EVA's smeltetemperatur en tendens til at aftage, efterhånden som vinylacetatindholdet forøges, så at et indhold på ca. 12% udgør en grænse med en smeltetemperatur på ca. 95°C til pasteuriseringsanvendelse. Strålingstværbinding svarende til en dosis på ca. 3-12 MR giver tilstrækkelig tværbinding i krympelaget til at muliggøre produktion af den rørformede folie og orientering ved hjælp af oppustet-bobleteknik i økonomisk rentabelt udbytte.

35 Barrierelaget er sammensat af hydrolyseret ethylen/vinylacetat-copolymer, fortrinsvis hydrolyseret mindst ca. 50%, særlig foretrukket til mere end ca. 99%. Molprocenten af vinyl-

0

5

10

15

acetat før hydrolyse skal være mindst ca. 29%, eftersom den hydrolyserede copolymers effektivitet som gasbarrierer ved mindre mængder formindskes betydeligt. Det foretrakkes endvidere, at EVOH-copolymeren har en smelteflydeevne der i almindelighed er forlignelig med de andre komponenters i flerlagsfolien, fortrinsvis fra 3 til 20, særlig foretrukket fra ca. 3-10 (idet smelteflydeevnen i reglen måles ifølge ASTM D1238). Den gas, det drejer sig om, er oxygen, og transmissionen anses for at være tilstrækkelig lav, dvs. materialet er forholdsvis gasimpermeabelt, når transmissionshastigheden ligger under $70 \text{ cm}^3/\text{m}^2/0,024 \text{ mm tykkelse}/24 \text{ timer/atm.}$ målt ved fremgangsmåden ifølge ASTM metode D1434. Flerlagsfolien ifølge den foreliggende opfindelse har en transmissionshastighed under denne værdi. EVOH benyttes med fordel i folien ifølge opfindelsen, eftersom strålingsbehandling af den som helhed coekstruderede folie ikke nedbryder barriere-
laget, som det ville være tilfældet med en vinylidenchlorid/vinylchlorid-copolymer-(saran)-barriere.

20

25

30

35

Klæbemellemlagene smeltebundet til det deroptil liggende barrierelag er i reglen sammensat af en kemisk modificeret polyethylen, der kan tværbindes ved bestråling og som er kemisk modificeret ved tilvejebringelsen af funktionelle grupper med en stærk affinitet for EVOH-copolymeren i barrierelaget, og som vil danne en stærk sammenbinding under indflydelse af varmen og trykket ved coekstrudering. Fortrinsvis er klæbestoffet "Plexar"[®], der fås fra Chemplex Company. "Plexar"[®]-varianter er beskrevet i USA patentskrifterne 4.087.587 og 4.086.588. "Plexar"[®]-2-klæbestof kan alment beskrives som et klæbestof af den type, der omfatter blandinger af en podecopolymer af en polyethylen med høj densitet og mindst et carboxylsyreanhydrid med en umættet annelleret ring, blandet med en eller flere harpikscopolymere af ethylen og en ethylenisk umættet ester. "Plexar"[®]-3 foretrakkes og består af blandinger af en podecopolymer af en polyethylen med høj densitet og mindst et umættet carboxylsyreanhydrid med anelleret ring blandet med en polyethylenharpiks af en eller flere homopolymere af ethylen, copolymere af ethyl-

0

en og en α -olefin eller en hvilken som helst eller alle disse. Et andet passende klæbestof er "Admer"[®] LF500, der forhandles af Mitsui Company, og som består af en polyethylen med lav densitet modificeret med thallisyre i en grad, der er tilstrækkelig til den ovennævnte funktion.

5

Der findes et udvendigt slitagelag for at isolere EVOH-barrierelaget fra kontakt med fugtighed for at forhindre nedbrydning af barriereegenskaberne. Slitagelaget er fortrinsvis sammensat af en polyethylenhomopolymer eller copolymer, i reglen i lighed med materialet i det foregående krympelag. Særlig foretrukket er slitagelaget sammensat af ethylen/vinylacetat-copolymer med et vinylacetatindhold på ca. 5-12%, særlig foretrukket ca. 6%. Alternativt kan det udvendige slitagelag være det samme som forseglingslaget, idet denne udformning er passende til emballering bestående af udformning, ifyldning og forsegling, hvor varmeforsegling foretages på overlappende kantafsnit af en foliebane.

10

15

20

25

30

Folierne ifølge den foreliggende opfindelse udviser udmærket modstandsevne over for delaminering, og selv om den foreliggende opfindelse ikke skal begrænses til en særlig teori vedrørende denne overlegne modstandsevne over for delaminering, mener man, at ved at bestråle den som helhed coekstruderede struktur indtræffer der en vis grad af tværbinding på tværs af de forskellige lags sammenstødende flader. Når lagene er blevet smelteforbundet ved coekstruderingsprocessen, forekommer der en vis grad af sammenblanding af smelter ved de op til hinanden liggende flader. Teorien er derfor, at molekyler fra det ene lag i en vis udstrækning tværbindes med dem fra et deroptil liggende lag under bestrålingsbehandlingen. Desuden mener man, at tværbindingen er skyld i en stigning i viskositet, hvis gavnlige virkning ses ved opvarmning af flerlagskomponenterne til de respektive blødgøringsintervaller.

35

Harpikserne eller de polymere grundmaterialer, der fødes til ekstruderne til fremstilling af den rørformede folie ifølge opfindelsen, fås i vidt omfang og kan købes af en lang række le-

0

verandører, f.eks. sådanne, der er anført i publikationer som Modern Plastics Encyclopedia.

5

10

15

20

25

30

35

I datatabellen er anført en række eksempler. Poser fremstilles af de forskellige folietyper, der er anført i tabellen, ved gængse metoder hovedsagelig som beskrevet ovenfor. I de eksempler, hvor der er 6 lag, har hver sammensat struktur til at begynde med et forseglingslag, derpå et krympelag, derpå et klæbelag, derpå et barrierelag, derpå endnu et barriere lag, derpå endnu et klæbelag og endelig et udvendigt slitagelag. I sådanne strukturer med 5 lag har disse den samme rækkefølge med undtagelse af, at det femte lag er et ydre slitagelag. Folieprøverne har før orientering flerlagsdimensioner på ca. 0,14 mm for forseglingslaget, ca. 0,14 mm for krympelaget, ca. 0,019 mm for det første klæbelag, ca. 0,0254 mm for barrierelaget, ca. 0,019 mm for det andet klæbelag, når det forekommer, og ca. 0,017 mm for slitagelaget. De forskellige eksemplarer bestråles i en elektronstråle i den udstrækning, der er anført i kolonnen med dosering anført i megarad (MR). Efter bestråling orienteres de rørformede folieprøver biaksialt i et strækningsforhold på ca. 10:1 til en endelig total folietykkelse på ca. 0,050 mm. Prøveposer fyldes med vand og forsegles, neddyppes derpå i vand ved ca. 95°C i 1 time svarende til pasteuriseringsbetingelser eller ved ca. 80°C i 12 timer svarende til tilberedningsbetingelser og får derefter lov at afkøle til stuetemperatur. De behandlede prøveposer inspiceres derefter med hensyn til brud på de varmetafeglede endelukninger, delaminering eller revnedannelse, idet hver af disse defekter gør posetypen uanvendelig til kommercielle formål. Hver prøve, der består pasteuriseringsprøven, betegnes med "bestået p" i resultatkolonnen, og på lignende måde for tilberedning som "bestået t" eller begge som "bestået t/p".

0

Eksempler

	Folie- type	Flerlagsstruktur	Dosis	
			MR	Prøve
5	A	PER/EVA6%/"Plexar" [®] -3/EVOH/"Plexar" [®] -3/EVA6%	6,9	bestået t/p
	B	Per/EVA13%/"Plexar" [®] -3/EVOH/"Plexar" [®] -3/EVA6%	6,0-7,4	bestået t/p
	C	PER/LLDPE/"Plexar" [®] -3/EVOH/"Plexar" [®] -3/EVA6%	6,1	bestået t/p
10	D	"Surlyn" [®] /EVA6%/"Plexar" [®] -3/EVOH/"Plexar" [®] -3/EVA6%	4	bestået t
	E	PER/EVA9%/"Plexar" [®] -158/EVOH/EVA9%	6,2-8,8	svigt/t
	F	PER/EVA12%/"Plexar" [®] -3/EVOH/"Plexar" [®] -3	6,9	bestået t/p
15	G	PER/EVA9%/LF500/EVOH/LF500/EVA6%	6,1	bestået t/p
	H	PER/EVA9%"Plexar" [®] -158/EVOH/"Plexar" [®] -158/EVA6%	7,4	bestået t/p
	H1	PER/EVA9%"Plexar" [®] -158/EVOH/"Plexar" [®] -158/EVA6%	4,2	svigt t/p
20	A1	PER/EVA6%/"Plexar" [®] -3/EVOH/"Plexar" [®] -3/EVA6%	6	svigt t/p

De første fire eksempler A-D udgør foretrukne strukturer, hvoraf de første tre har et forseglingslag af propylen/ethylen-random-copolymer (PER) og er bedømt for tilberedning eller pasteurisering. Det fjerde eksempel D har som forseglingslag ionomeren "Surlyn"[®] og er egnet til sådanne anvendelsesformål, der kræver klæbning af forseglingslaget til kødproduktet, der skal tilberedes i posen, idet denne struktur består tilberedningsprøven. I eksempel E, der udviser nogen delaminering under tilberedning, vises betydningen af det andet klæbestoflag ved sammenligning med de første tre eksempler. I eksempel F vises en anden løsning på slitagebeskyttelse, sammenlignet med det foretrukne eksempel D. Selvom eksempel F består både tilberedning og pasteurisering, er anvendelsen af et slitagelag ved at gøre et yderligere klæbelag tykkere ikke at foretrække

35

0

af hensyn til omkostningerne. I eksempel G anvendes klæbestoffer LF500, som beskrevet ovenfor, i stedet for "Plexar"[®] i de foretrukne flerlagsstrukturer og består som anført både
5 tilberednings- og pasteuriseringsprøven. I de sidste tre eksempler, H, H1 og A1, vises virkningen af bestråling. Eksempel H er almindeligvis en foretrukket struktur (H og H1 adskiller sig kun ved bestrålingsdosering) med ca. 6 MR, der er den laveste grænse for de strukturer, der har et PER-forseglingslag. I
10 eksempel A1, der har samme struktur som eksempel A, men bestråles med en mindre dosis, svigter forseglingen ved både tilberednings- og pasteuriseringsprøven.

Den foreliggende opfindelse er blevet beskrevet i forbindelse med foretrukne udførelsesformer, men det vil være
15 klart, at modifikationer og variationer kan foretages uden derfor at afvige fra opfindelsens principper og omfang.

20

25

30

35

0

P A T E N T K R A V

1. Pasteuriserbar og/eller varmtilberedningskrympefolie, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter

5 (a) et første læg eller forseglingslag, der består af et ikke-lipofilt polymermateriale med et blødgøringspunkt, der ligger over det følgende krympelags,

(b) et andet lag eller krympelag, smeltebundet til det første lag, og som består af en ethylenhomopolymer eller -copolymer, og hvor desuden tykkelsen af dette andet lag er tilstrækkelig til, at hele flerlagsfoliens krympetemperatur, når den er orienteret, hovedsagelig reguleres af dette andet lags krympetemperatur,

10 (c) et tredje lag eller klæbelag, smeltebundet til det andet lag, og som består af en kemisk modificeret polyethylen, der kan tværbindes ved bestråling og har funktionelle grupper med en forholdsvis stærk affinitet til det følgende barrierelag,

(d) et fjerde lag eller barrierelag, smeltebundet til det tredje lag, og som består af en hydrolyseret ethylen/vinylacetat-copolymer,

15 (e) et femte lag eller klæbelag som i det tredje lag, smeltebundet til det fjerde lag, og

(f) et sjette lag eller slitagelag, smeltebundet til det femte lag.

20 2. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at folien tværbindes ved bestråling svarende til en dosis, der er tilstrækkelig til at gøre filmen modstandsdygtig over for foliedelaminering under tilberednings- eller pasteuriseringsbetingelser, fortrinsvis en dosis på ca. 3-12 megarad, især 6-8 megarad.

25 3. Folie ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at folien er orienteret, fortrinsvis biaksialt, i en grad svarende til en biaksial fri krympning ved 85°C på ca. 30-55%, og at folien før orientering har flerlagsdimensioner på hhv. ca. 0,0508-0,152/ 0,102-0,203/ 0,006-0,025/ 0,019-0,025/ 0,076-0,020 mm.

30

0

4. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det første lag består af et polymermateriale, der ikke tværbindendes i nærvær af ioniserende bestråling, og at det første lag yderligere består af en propylen/ethylen-random polymer med et ethylenindhold på ca. 1-6 vægt%.

5
10 5. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det første lag omfatter en ionomer defineret som en metal-salt-neutraliseret copolymer af ethylen og acrylsyre eller methacrylsyre, og at det andet lag består af en ethylen/vinylacetat-copolymer med et vinylacetatindhold på ca. 9-12, fortrinsvis ca. 12 vægt% eller mindre polyethylen med lav densitet

15 6. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved at det tredje lag omfatter en blanding af en podecopolymer af polyethylen med høj densitet eller ethylen/vinylacetat copolymer og mindst et umættet carboxylsyreanhydrid med annelleret ring med polyethylen, en copolymer af ethylen og en α -olefin eller begge dele, eller en thallsyre-modificeret polyethylen med lav densitet.

20 7. Folie ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det sjette lag omfatter en ethylenhomopolymer eller copolymer, fortrinsvis med et vinylacetatindhold på ca. 5-12 vægt%, og fortrinsvis omfattende det samme materiale som det første lag.

25 8. Fremgangsmåde til fremstilling af en pasteuriserbar og/eller tilberedningskrumpefolie, k e n d e t e g n e t ved,

(a) coekstrudering af en rørformet flerlagsfolie ifølge krav 1,

30 (b) bestråling af den rørformede folie i tilstrækkelig grad til, at de lag i folien, der kan tværbindendes ved bestråling, tværbindendes og

(c) orientering af den rørformede folie.

35 9. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t ved, at folien bestråles med en dosis, der er tilstrækkelig til at gøre folien modstandsdygtigt over for delaminering under i det mindste tilberedningsbetingelser, fortrinsvis en dosis på ca. 3-12, især 6-8 megarad.

0

10. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g -
n e t ved, at folien yderligere orienteres biaksialt til et
strækningsforhold på ca. 8-15:1, og at folien desuden coekstru-
deres med flerlagsdimensioner på ca. hhv. 0,0508-0,152/ 0,102-
5 0,203/ 0,006-0,025/ 0,019-0,025/ 0,076-0,020 mm.

11. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g -
n e t ved, at det første lag er valgt bestående af et polymer-
materiale, der ikke tværbindinges i nærvær af ioniserende bestrå-
ling, fortrinsvis en propylen/ethylen-random copolymer, eller
10 bestående af en ionomer defineret som et metalsalt-neutralise-
ret copolymer af ethylen og acrylsyre eller methacrylsyre, og
det andet lag vælges bestående af en ethylen/vinylacetat-copo-
lymer med et vinylacetatindhold på ca. 9-12 vægt%.

12. Fremgangsmåde ifølge krav 8, k e n d e t e g n e t
15 ved yderligere, at

(a) det andet lag vælges bestående af en ethylen/vi-
nylacetat-copolymer med et vinylacetatindhold på ca. 12 vægt%
eller mindre , eller polyethylen med lav densitet,

(b) det tredje lag vælges bestående af en blanding
20 af en podocopolymer af en polyethylen med høj densitet eller
ethylen/vinylacetatcopolymer og mindst ét umættet carboxylsyrean-
hydrid med annelleret ring med polyethylen, en copolymer af
ethylen og en α -olefin eller begge, eller en thallisyre-modifi-
ceret polyethylen med lav densitet, og

25 (c) det sjette lag vælges bestående af en ethylen-ho-
mopolymer eller copolymer.

30

35