



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 32 590 T2** 2005.02.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 794 973 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 32 590.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB95/02815**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 938 526.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/17885**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.12.1995**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **13.06.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.09.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.02.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08K 3/34**  
**C08K 7/00**

(30) Unionspriorität:

**9424472**      **03.12.1994**      **GB**

(73) Patentinhaber:

**Betts UK Ltd., Colchester, Essex, GB**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU,  
MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**BRANCH, Graham, Mark, Leicester LE65 2FS, GB**

(54) Bezeichnung: **ZUSAMMENSETZUNGEN UND DARAUS HERGESTELLTE GEGENSTÄNDE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung bezieht sich auf thermoplastische Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formkörper bzw. Gegenstände, die Gas- und Dampfsperrschichteigenschaften aufweisen (für Gase und Dämpfe undurchlässig sind).

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Thermoplastische Materialien werden in großem Umfange für die Verpackung verwendet wegen ihrer niedrigen Kosten und wegen ihrer leichten Formbarkeit zu einer Vielzahl von Formkörpern. Die meisten thermoplastischen Materialien haben jedoch den Nachteil, dass sie nur verhältnismäßig schlechte Sperrschichteigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen aufweisen. Schlechte Gassperrschichteigenschaften sind ein spezieller Nachteil bei der Verpackung von sauerstoffempfindlichen Materialien, wie z.B. Lebensmitteln, die im ungekühlten Zustand gelagert werden sollen. Schlechte Dampfsperrschichteigenschaften sind nachteilig beim Verpacken von Materialien, die gegen Feuchtigkeitsdämpfe empfindlich sind, wie z.B. Lebensmittel und Süßwaren, die ihre Form verlieren, wenn sie feucht werden, und sie sind auch nachteilig insofern, als dann, wenn das verpackte Material geruchsbildende Komponenten enthält, diese durch das Verpackungsmaterial diffundieren, sodass der Geruch (das Aroma) verloren geht.

**[0003]** Es wurde bereits eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Gassperrschichteigenschaften von thermoplastischen Materialien zu verbessern. So wird beispielsweise in GB-A-1 136 350 vorgeschlagen, kreisförmige plättchenförmige Füllstoffe mit einem Verhältnis von Durchmesser zu Dicke zwischen 20 : 1 und 300 : 1 und mit einem Durchmesser von höchstens 40 µm in Polyolefin-Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Ethylen enthaltende Copolymere, die mindestens 50 Mol-% Ethylen enthalten, und Polystyrol zu verwenden, wobei die bevorzugte Menge des Füllstoffs 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gefüllten Polymers, beträgt. Darin wird vorgeschlagen, diese gefüllten Polymerzusammensetzungen zu verwenden zur Herstellung von Filmen, wie z.B. solchen für die Verpackung von Lebensmitteln. In US-A-3 463 350 ist die Herstellung von geformten Behältern für die Verpackung von Lebensmitteln, wobei die Behälter aus Mischungen aus einem Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE) und Glimmer-Teilchen bestehen, beispielsweise durch Formpressen oder Spritzgießen beschrieben. Von diesen Behältern ist angegeben, dass sie eine Verfärbung von so genanntem "Canned Cornbeef" verringern, die durch Sauerstoff hervorgerufen wird, im Vergleich zur Verwendung von ähnlichen Behältern, die aus HDPE, gefüllt mit Glasfasern oder Titan-dioxid anstelle von Glimmer, hergestellt sind.

**[0004]** In US-A-4 528 235 wurde auch bereits vorgeschlagen, plättchenförmige Füllstoffteilchen mit einem durchschnittlichen äquivalenten Durchmesser von 1 bis 8 µm, wobei der maximale Durchmesser 25 µm beträgt, und einer Dicke von weniger als 0,5 µm in HDPE mit einem Schmelzindex von 0,01 bis 1,0 g/10 min bei 190 °C, bestimmt nach ASTM D-1238, einzuarbeiten zur Herstellung von Filmen mit einer Dicke von 10 bis 100 µm in dem Bestreben, die Sauerstoffundurchlässigkeit der Filme zu erhöhen im Vergleich zu Filmen, die aus keinen Füllstoff enthaltendem HDPE hergestellt sind.

**[0005]** Trotz der offensichtlichen Verbesserungen in Bezug auf die Sauerstoffundurchlässigkeit, die aus diesen verschiedenen bisher vorgeschlagenen Verfahren resultiert, in denen lamellare Füllstoffe verwendet werden, um Polyolefinen Sauerstoffsperrschichteigenschaften zu verleihen, ist man auf der Suche nach noch besseren Sauerstoffsperrschichteigenschaften. In US-A-4 536 425 wird beispielsweise vorgeschlagen, die Gassperrschichteigenschaften von polaren thermoplastischen Harzen wie z.B. Alkylterephthalaten, zu verbessern durch Mischen der Harze mit Glimmer-Flocken, die eine Vielzahl von Plättchen aufweisen, unter Anwendung einer Scherkraft, die eine Delaminierung (Schichtentrennung) der Glimmer-Plättchen und damit eine wesentliche Vergrößerung des Aspektverhältnisses der Flocken bewirkt. Darin ist angegeben, dass die Delaminierung der Glimmer-Flocken auftritt als Folge von Scherkräften, die während des Vermischens des Harzes mit dem Glimmer entstehen und die auf die Glimmer-Flocken übertragen werden aufgrund einer chemischen Bindung des Silanols an der Oberfläche der Flocken an Hydroxyl- und Carboxylgruppen, die in dem Harz gebildet werden als Folge der Hydrolyse von Estergruppen in dem Harz bei der angegebenen Temperatur. In diesem Dokument wird außerdem darauf hingewiesen, dass ein kontinuierlicher Delaminierungseffekt mit polaren thermoplastischen Harzen nicht auftritt bei unpolaren Harzen, wie z.B. nicht-modifizierten Polyethylen- oder Polypropylen-Harzen, da unpolare Harze normalerweise keine feststellbaren kovalenten Haftungs- bzw. Klebebindungen gegenüber den Glimmer-Plättchen-Oberflächen ausbilden.

**[0006]** EP-A-0 754 531 gehört zum Stand der Technik gemäß Artikel 54(3) EPC und bezieht sich auf ein flammenhemmendes mechanisches Hochpräzisions-Harzteil für die Verwendung in Büroautomatisierungs-Vorrichtung.

**[0007]** WO-A-96/06136 gehört ebenfalls zum Stand der Technik nach Artikel 54(3) EPC und bezieht sich auf gefüllte (d.h. einen Füllstoff enthaltende) Carbonatpolymermischungs-Zusammensetzungen.

**[0008]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Formgebungs-Zusammensetzung (Formmasse) zum Formen eines Formkörpers bzw. Gegenstandes, der eine verbesserte Undurchlässigkeit für Gase und/oder Dämpfe aufweist, wobei das Verfahren die Stufen umfasst: Vermischen eines nichtpolaren Harzes mit einem lamellaren Füllstoff aus Talk, bei dem eine Delaminierung (Schichtentrennung) auftreten kann, wenn die Zusammensetzung einer hohen Scherkraft ausgesetzt wird, zur Erhöhung des Aspektverhältnisses des Füllstoffes, wenn er zu Plättchen zerfällt, wobei die Formgebungszusammensetzung (Formmasse) nach dem Mischen einen CIE-Weißgrad-Index von mindestens 45 aufweist und 10 bis 25 Gew.-% des genannten Talks umfasst.

**[0009]** Es wurde gefunden, dass erfindungsgemäße Zusammensetzungen gute Sperrschichteigenschaften (eine gute Undurchlässigkeit) nicht nur gegenüber Sauerstoff, sondern auch gegenüber Geruchsmolekülen ergeben. Eine besonders bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist die als Schulterteile in Zahnpastatuben. Obgleich es verhältnismäßig leicht ist, den rohrförmigen Teil dieser Tuben herzustellen aus einem starren oder flexiblen Polymerlaminat, das Sperrschichteigenschaften aufweist, durch Verwendung von Mehrschichten-Strukturen, die eine Schicht aus einem Polymer mit guten Sperrschichteigenschaften, wie z.B. aus Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren umfassen, ist es nicht möglich, den Schulterteil dieser Tuben daraus herzustellen. Infolgedessen mussten bisher die Schultern aus teuren thermoplastischen Harzen oder Einsätzen aus einem undurchlässigen Harz hergestellt werden und innerhalb einer Schulter mit einer geringen Undurchlässigkeit für Aromamoleküle anzuordnen, was wiederum zu erhöhten Kosten führte.

**[0010]** Das nicht-polare thermoplastische Harz ist vorzugsweise ein Polyolefinharz, beispielsweise ein Polymer, das abgeleitet ist von einem oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Alkenen, beispielsweise ein Polymer, das Einheiten enthält, die abgeleitet sind von mindestens einem Vertreter aus der Gruppe Ethylen, Propylen, But-1-en und Styrol. Zu Beispielen für spezifische Polyolefin-Harze, die verwendet werden können, gehören Polyethylen, Polypropylen, Ethylen/Propylen-Copolymere, Ethylen/Propylen/But-1-en-Terpolymere, Polyethylene, die besonders bevorzugt sind aufgrund ihrer guten Spritzgieß-Eigenschaften. Das Polyethylen kann ein Polyethylen mit niedriger Dichte (mit einer Dichte von 0,910 bis 0,925 g/cm<sup>3</sup>), ein Polyethylen mit mittlerer Dichte (mit einer Dichte von 0,925 bis 0,950 g/cm<sup>3</sup>) oder ein Polyethylen mit hoher Dichte (mit einer Dichte von 0,950 bis 0,980 g/cm<sup>3</sup>) sein. Polyethylen mit hoher Dichte ist besonders bevorzugt wegen seiner ihm eigenen besseren Sperrschichteigenschaften, verglichen mit Polyethylenen niedrigerer Dichte.

**[0011]** Der plättchenförmige Füllstoff aus Talk kann irgendeiner aus einer Vielzahl von lamellaren Füllstoffen sein, vorausgesetzt, dass die Plättchen unter der Einwirkung einer Scherkraft delaminieren (einer Schichtentrennung unterliegen), wie sie auftritt, wenn der Füllstoff mit dem nicht-polaren Harz vor dem Spritzgießen gemischt wird und insbesondere dann, wenn die Mischung aus Füllstoff und Harz einem Spritzgießen unterworfen wird. Zu lamellaren Füllstoffen gehören Tone, Glimmer, Graphit, Montmorillonit und Talk. Talk wird verwendet aufgrund seiner leichten Schichtentrennung (Delaminierung) während der Einwirkung einer Scherkraft.

**[0012]** Der Füllstoff sollte eine Struktur haben, die aus Plättchen besteht, bevor sie und nachdem sie einer hohen Scherkraft ausgesetzt worden ist. Es sei darauf hingewiesen, dass dann, wenn man diese Füllstoffe einer hohen Scherkraft aussetzt, zusätzlich zur Delaminierung (Schichttrennung) auch die Neigung besteht, dass ihr wirksamer Durchmesser abnimmt. Trotz einer Abnahme des wirksamen Durchmessers der Füllstoff-Teilchen führt die hohe Scherkraft jedoch im Allgemeinen zu einer Zunahme des Aspektverhältnisses der einzelnen Füllstoffteilchen.

**[0013]** Talk, bei dem es sich um ein in der Natur vorkommendes hydratisiertes Magnesiumsilicat handelt, ist in verschiedenen Sorten mit größerer oder geringerer Reinheit erhältlich. Es wurde überraschend gefunden, dass die Leichtigkeit der Zunahme des Aspektverhältnisses von Talk, wenn er in einem nicht-polaren thermoplastischen Harz einer hohen Scherkraft ausgesetzt wird, mit abnehmendem Gehalt an Verunreinigungen des Talks zuzunehmen scheint. So scheint es, dass sich die Plättchen des Talks nicht nur leichter delaminieren (in Schichten auftrennen), sondern dass auch die Plättchen selbst beständig gegen Bruch sind.

**[0014]** Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung zur Herstel-

lung eines Formkörpers bzw. Gegenstandes mit einer erhöhten Undurchlässigkeit für Gase und/oder Dämpfe, wobei die Zusammensetzung umfasst ein nicht-polares thermoplastisches Harz, das mit Talk-Plättchen gefüllt ist, die ein Aspektverhältnis von mindestens 5 und ein durchschnittliches Aspektverhältnis zwischen 16 und 30 aufweisen, wobei die Zusammensetzung einen CIE-Weißgrad-Index von mindestens 45 aufweist und 10 bis 25 Gew.-% des Talks umfasst.

**[0015]** Die Zusammensetzung weist vorzugsweise einen CIE-Weißgrad-Index von mehr als 55 auf. Die Talk-Plättchen in der Zusammensetzung haben eine durchschnittliche Größe von 2 bis 8 µm, vorzugsweise von 4 bis 8 µm.

**[0016]** Unabhängig von dem Mechanismus, nach dem das Aspektverhältnis einiger Talke bis zu einem besonders hohen Grad zunimmt, wenn sie in nicht-polaren thermoplastischen Harzen einer hohen Scherkraft ausgesetzt sind, wurde überraschend gefunden, dass Talke, die zu erfindungsgemäßen Zusammensetzungen führen, die hohe Werte für den CIE (Commission Internationale d'Eclairage) -Weißgrad-Index aufweisen, aus Talken gebildet werden, die verhältnismäßig leicht delaminieren und gegen Bruch beständig sind, d.h. beständig sind gegen Verringerung ihres Durchmessers, wenn sie einer Scherkraft ausgesetzt werden. Es wurde gefunden, dass die Delaminierung (Schichtentrennung) des Talks in der Regel auftritt, wenn der CIE-Weißgrad-Index der Zusammensetzung nach dem Scheren mindestens 40 beträgt, und dass in der Regel eine signifikante Zunahme des Aspektverhältnisses auftritt, wenn der CIE-Index der Zusammensetzung nach dem Scheren mindestens 45 beträgt. Diese CIE-Weißgrad-Index-Werte wurden bestimmt für Zusammensetzungen, die 15 Gew.-% Talk in Polyethylen mit hoher Dichte ohne einen weiteren Füllstoff enthielten, wobei die Bestimmung nach dem Reflexionsmodus erfolgte, wobei UV-Licht eingeschlossen und eine Spiegelreflexion ausgeschlossen war, der Betrachtungswinkel 10 ° betrug und die Proben auf einer weißen Fliese als Unterlagen lagen.

**[0017]** Reinere Talk-Sorten sind daher im Allgemeinen bevorzugt, da es scheint, dass sie zu erfindungsgemäßen Zusammensetzungen führen, die nicht nur gute Sperrschichteigenschaften, sondern auch einen hohen Weißgrad aufweisen, ohne dass es erforderlich ist, ein weißes Pigment, wie z.B. Titandioxid, einzuarbeiten. Vorzugsweise haben sie zu 50 % eine durchschnittliche Teilchengröße von 17,4 µm und 70 % der Teilchen haben eine Größe von 10 bis 25 µm.

**[0018]** Besonders bevorzugte Talk-Sorten für die Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung werden von der Firma Richard Baker Horizon Group, England, unter dem Warenzeichen "Magsil" vertrieben, wobei eine besonders bevorzugte Sorte "Magsil osmanthus" ist.

**[0019]** Bevor sie einer hohen Scherkraft ausgesetzt werden, weisen die Füllstoff-Teilchen vorzugsweise einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 100 µm, besonders bevorzugt von nicht mehr als 50 µm und am meisten bevorzugt von nicht mehr als 20 µm auf. Die Teilchendicke des Füllstoffs kann auch über einen breiten Bereich variieren, sie beträgt vorzugsweise weniger als 10 µm, bevor der Füllstoff einer hohen Scherwirkung ausgesetzt wird, und insbesondere beträgt die Teilchendicke weniger als 5 µm.

**[0020]** Die besonders bevorzugte Talk-Sorte, die vorstehend als "Magsil osmanthus" bezeichnet wird, weist in der Regel einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von etwa 20 µm und eine Dicke von etwa 2,5 µm vor der Einwirkung einer hohen Scherkraft auf.

**[0021]** Der erfindungsgemäß verwendete Füllstoff wird als Folge der einwirkenden hohen Scherkraft in seiner Dicke vermindert und dies führt im Allgemeinen zu einer Zunahme des Aspektverhältnisses der Füllstoff-Teilchen, obgleich die Dickenverminderung in der Regel begleitet ist von einer Verminderung des durchschnittlichen Durchmessers der Füllstoff-Teilchen. Eine typische Zunahme des Aspektverhältnisses der Füllstoff-Teilchen liegt bei einem Faktor von mindestens 1,8 und vorzugsweise von mindestens 3. So stieg beispielsweise bei Füllstoff-Teilchen mit einem ursprünglichen Aspektverhältnis von etwa 7 ihr Aspektverhältnis bis auf etwa 15 oder mehr, beispielsweise bis auf mehr als 21, an.

**[0022]** Die hohe Scherwirkung, der die Füllstoff-Teilchen erfindungsgemäß ausgesetzt werden, kann durch Anwendung verschiedener Methoden erzielt werden. Es ist besonders bevorzugt, eine hohe Scherkraft während des Vermischens vor dem Formen der gewünschten Gegenstände bzw. Artikel anzuwenden, sodass eine Delaminierung (Schichttrennung) der Füllstoff-Teilchen vor der Formung der gewünschten Formkörper bzw. Gegenstände bewirkt wird. Außerdem kann eine Delaminierung (Schichttrennung) auch bewirkt werden während der Formgebungsstufe. Es ist jedoch im Allgemeinen bevorzugt, den größten Teil der Delaminierung während des Mischvorganges zu bewirken, wobei das bevorzugte Mischen erfolgt durch Verwendung eines

Doppelschnecken-Extruders oder eines Banbury-Mischers. Zusätzlich zur Delaminierung der Füllstoff-Teilchen ist es im Allgemeinen bevorzugt, das gefüllte Harz unter solchen Bedingungen zu formen, die bewirken, dass die Füllstoff-Teilchen so ausgerichtet werden, dass ihre größere Fläche im Wesentlichen auf die Oberfläche der Formkörper ausgerichtet ist. Dies wird auf besonders wirksame Weise erzielt durch Spritzgießen des gefüllten Harzes und das Spritzgießen führt auch zu einer besonders wirksamen Delaminierung der Füllstoff-Teilchen, sodass eine besonders gute Undurchlässigkeit für Aromamoleküle (Geruchsmoleküle) erzielt wird.

**[0023]** Die Orientierung (Ausrichtung) der Füllstoff-Teilchen kann auch bewirkt werden durch Extrudieren von erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. Die Zusammensetzungen können zu verschiedenen Formen extrudiert werden, beispielsweise zu Filmen oder Schläuchen (Tuben) mit verbesserten Sperrschichteigenschaften. Sie können in Form einer einzelnen Bahn extrudiert werden oder sie können zusammen mit anderen Schichten auf der einen oder auf der anderen Seite einer Kernschicht coextrudiert werden, die aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung hergestellt ist. Beispielsweise können Filme oder Schläuche (Tuben), die aus erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellt worden sind, zum Formen des Körperabschnitts von Zahnpastatuben verwendet werden, und eine besonders bevorzugte Kombination ist die aus einem tubenförmigen Körperabschnitt, hergestellt aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, und aus einem Schulterabschnitt, hergestellt aus einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

**[0024]** Obgleich die Erfindung von speziellem Wert ist bei der Herstellung von Zahnpastatuben, ist es für den Fachmann auf diesem Gebiet klar, dass die Endverwendung der Tuben für irgendeinen beliebigen Zweck sein kann, wobei solche Zwecke, bei denen die besonders guten Sperrschichteigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausgenutzt werden, besonders bevorzugt sind, insbesondere nach einem Formgebungsarbeitsgang, bei dem die Füllstoff-Teilchen parallel zu der Oberfläche der daraus hergestellten Formkörper bzw. Gegenstände ausgerichtet werden.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

**[0025]** Die folgenden Beispiele sollen der Erläuterung der Erfindung dienen.

**[0026]** In den Beispielen wurde die Sauerstoffdurchlässigkeit bestimmt unter Verwendung einer Mocon 100-Twin-Sauerstoffdurchlässigkeitsraten-Testvorrichtung. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Schulterteile von Zahnpastatuben wurde nach ASTM D39885-81 bestimmt.

**[0027]** Die CIE Weißgrad-Index-Werte wurden unter den vorstehend angegebenen Bedingungen unter Verwendung eines Macbeth-Spektrofotometers 2020+ gemessen.

**[0028]** Der mittlere Durchmesser und die Dicke der Talk-Teilchen wurden gemessen durch Abtastelektronenmikroskopie entweder bei dem am Anfang verwendeten Talk oder bei dem Talk innerhalb der Polymermatrix, je nach Bedarf.

**[0029]** Die Duftstoff-Undurchlässigkeit der Zahnpastatuben-Schulter wurde bewertet anhand des Prozentsatzes des Verlustes an Eukalyptol durch die Schulter unter Anwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens.

**[0030]** Jede spritzgegossene Schulter, die getestet wurde, wurde durch Luftverschweißung mit einer Kunststofflaminat tube verbunden, die aus fünf Schichten bestand, von denen die beiden äußeren Schichten aus Polyethylen bestanden und die mittlere Schicht eine Sperrschicht aus einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer war, wobei die beiden mittleren Schichten aus einem Bindungspolymer bestanden, um die Polyethylen-Schichten mit der Sperrschicht zu verbinden. Ein bekanntes Gewicht (etwa 0,1 g) Eukalyptol wurde in die Tube mit der daran befestigten Schulter eingeführt und die Tube und die Schulter wurden beide versiegelt. Zur Kontrolle wurde eine ähnliche und bekannte Menge Eukalyptol in eine Tube eingesiegelt, die nur aus dem fünfschichtigen Sperrschicht-Laminat bestand.

**[0031]** Die versiegelten Tuben wurden dann 7 Tage lang bei 70 °C verschlossen gehalten und es wurde der Gewichtsverlust der Tuben als Prozentsatz der ursprünglichen Eukalyptol-Menge in der Tube bewertet. Die Vergleichstube zeigte während der siebentägigen Testperiode keinen Gewichtsverlust und es wurde daher angenommen, dass der Gewichtsverlust aus den anderen Tuben resultierte aus dem Verlust an Eukalyptol durch die verschiedenen Schultern.

## Beispiel 1

**[0032]** 15 Gew.-Teile Talk (Magsil osmanthus, durchschnittliche Teilchengröße 17,4 µm und durchschnittliche Dicke 2,5 µm – von der Firma Richard Backer Horizon, England) in Form eines trockenen Pulvers und 85 Gew.-Teile Polyethylen mit hoher Dichte (Dichte 0,964 g/cm<sup>3</sup>, Schmelzflussindex 8 g/10 min (Belastung 2160 g bei 190 °C), gemessen nach ISO/IEC1133 – Lupolen 6031 m von der Firma BASF) in Form von Pellets wurden vorher miteinander gemischt.

**[0033]** Die Vormischung wurde in einen Doppelschneckenextruder mit einem Temperaturprofil in dem Bereich von 150 bis 220 °C eingeführt, in dem sie einer hohen Scherwirkung ausgesetzt wurde, und dann zu einem Strang mit einem Durchmesser von 3 µm extrudiert, der nach dem Extrudieren zu Pellets zerschnitten wurde. Der Talk in den resultierenden Pellets hatte einen durchschnittlichen Durchmesser, bestimmt durch Abtastelektronenmikroskopie, von 6,94 µm und eine durchschnittliche Dicke von 0,53 µm. Dies entspricht einem Aspektverhältnis von etwa 13, verglichen mit 7 vor der Einwirkung einer hohen Scherkraft.

**[0034]** Die mit Talk gefüllten HDPE-Pellets wurden dann zu Zahnpastatuben-Schultern bei 220 bis 250 °C spritzgegossen unter Verwendung eines 32 Impressions-Heizkanal-Spritzwerkzeugs. Die durchschnittliche Dicke der resultierenden Tubenschultern betrug 1 mm.

**[0035]** Anstatt spritzgegossen zu werden, wurden einige der Pellets einer hohen Scherwirkung ausgesetzt unter Verwendung eines Rosand-Rheometers und die auf die geschmolzenen Pellets einwirkende Scherrate wurde von 170 s<sup>-1</sup> auf 16 000 s<sup>-1</sup> erhöht. Dies führte dazu, dass das Aspektverhältnis des Talks auf 23 anstieg.

**[0036]** Die Sauerstoffdurchlässigkeitsrate für die spritzgegossen Zahnpastatubenschultern betrug 0,008 cm<sup>3</sup>/Schulter.atm.Tag, verglichen mit 0,01555 cm<sup>3</sup>/Schulter.atm.Tag für Schultern, die aus dem gleichen Polyethylen mit hoher Dichte, jedoch ohne Talk, spritzgegossen worden waren.

**[0037]** Der Prozentsatz des Verlustes an Eukalyptol aus einer versiegelten Zahnpastatube, die eine mit Talk gefüllte Schulter, wie vorstehend beschrieben, umfasste, betrug 14,4 nach sieben Tagen bei 70 °C, verglichen mit 62,3 für eine ähnliche Tube, die eine Schulter aufwies, die aus dem gleichen, jedoch ungefüllten HDPE hergestellt war.

## Beispiel 2

**[0038]** Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt durch Mischen entweder von 20 Gew.-Teilen des gleichen Talks mit 80 Gew.-Teilen des gleichen HDPE oder von 25 Gew.-Teilen des gleichen Talks mit 75 Gew.-Teilen des gleichen HDPE zur Bildung von zwei Vormischungen. Die Vormischungen wurden dann verwendet zur Herstellung von Zahnpastatubenschultern unter Anwendung des Verfahrens des Beispiels 1.

**[0039]** Die Sauerstoffdurchlässigkeitsraten der Schultern betrugen 0,00713 bzw. 0,00688 cm<sup>3</sup>/Schulter.atm.Tag und der Prozentsatz der Verluste an Eukalyptol nach 7 Tagen bei 70 °C betrug 21,9 bzw. 18,3.

## Beispiel 3 (Vergleich)

**[0040]** 15 Gew.-Teile Talk (Micro Talc IT Extra, mittlerer Teilchendurchmesser 5,64 µm, Dicke 0,34 µm und Aspektverhältnis 16,6 – von der Firma Norwegian Talc AS) in Form eines trockenen Pulvers und 85 Gew.-Teile des in Beispiel 1 verwendeten HDPE wurden vorgemischt und die Vormischung wurde dann in einen Doppelschneckenextruder wie in Beispiel 1 eingeführt, in dem sie zu gefüllten HDPE-Pellets geformt wurde. Der mittlere Teilchen-Durchmesser der Talk-Teilchen betrug 2,98 µm und ihre Dicke betrug 0,21 µm, entsprechend einem Aspektverhältnis von 14,3. Unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen wurden diese Pellets verwendet zur Herstellung von spritzgegossenen Zahnpastatubenschultern.

**[0041]** Die Sauerstoffdurchlässigkeit der resultierenden Schultern betrug 0,01025 cm<sup>3</sup>/Schulter.atm.Tag und der Prozentsatz des Eukalyptol-Verlustes betrug nach sieben Tagen bei 70 °C 20,2.

## Beispiel 4

**[0042]** 15 Gew.-Teile Talk (Magsil osmanthus wie in Beispiel 1) in Form eines trockenen Pulvers und 85 Gew.-Teile der in Beispiel 1 verwendeten HDPE-Pellets wurden vorgemischt und dann in einem Banbury-Mischer bei 220 °C einem Schmelzmischen unterworfen, bevor sie zur Herstellung von Zahnpastatuben-

schultern wie in Beispiel 1 beschrieben geformt wurden.

**[0043]** Die resultierende Zahnpastatubenschulter wies eine Sauerstoffdurchlässigkeitsrate von 0,008 cm<sup>3</sup>/Schulter.atm.Tag und einen Gewichtsprozentsatz an Eukalyptol-Verlust nach sieben Tagen bei 70 °C von 16,9 auf.

#### Beispiel 5

**[0044]** 39 Gew.-Teile Talk (Magsil osmanthus wie in Beispiel 1) in Form eines trockenen Pulvers und 61 Gew.-Teile der in Beispiel 1 verwendeten HDPE-Pellets wurden vorgemischt und dann wie in Beispiel 1 beschrieben zu gefüllten Pellets extrudiert.

**[0045]** Die gefüllten HDPE-Pellets wurden dann als Masterbatch verwendet durch Mischen derselben mit weiteren HDPE-Pellets bei einem Austragsverhältnis von Masterbatch zu ungefülltem HDPE, bezogen auf das Gewicht, von 1 : 2 zur Herstellung von Zahnpastatuben durch Spritzgießen unter Anwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens.

**[0046]** Es waren keine visuellen Unterschiede zwischen der resultierenden spritzgegossenen Schulter und den in Beispiel 1 hergestellten Schultern erkennbar.

#### Beispiel 6

**[0047]** 10 Gew.-% Talk (Magsil osmanthus) wurden mit 90 Gew.-% Polyethylen mit hoher Dichte unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders in der Schmelze gemischt, die resultierende Mischung wurde extrudiert und zu Pellets zerschnitten.

**[0048]** Bei einer Ausführungsform wurden die resultierenden Pellets dann zu einem Zahnpastatubenkörper extrudiert, der bestand aus einer Einfachschicht aus der Mischung und der eine Dicke von 460 µm hatte. In einem weiteren Versuch wurden die resultierenden Pellets in Form eines ebenen einlagigen Films einer Dicke von 350 µm extrudiert, wobei die einlagige Bahn dann zu einem Zahnpastatubenkörper geformt wurde.

#### Beispiel 7

**[0049]** Das Verfahren des Beispiels 6 wurde wiederholt, wobei diesmal jedoch lineares Polyethylen mit niedriger Dichte anstelle von Polyethylen mit hoher Dichte verwendet wurde, und dann wurden die Pellets zu einer Tube oder einem Film extrudiert, wie in Beispiel 6 beschrieben.

#### Beispiel 8

**[0050]** 25 Gew.-Teil Talk (Magsil osmanthus) und 75 Gew.-Teile Polyethylen mit hoher Dichte wurden in einem Doppelschneckenextruder in der Schmelze gemischt und die Mischung wurde dann extrudiert und das Extrudat wurde zu Pellets zerschnitten.

**[0051]** Die Pellets wurden dann zur Herstellung der äußeren Kernschicht der beiden Coextrudate verwendet. In jedem Fall bestanden die Coextrudate aus einer Kernschicht, hergestellt aus der Mischung, und einer Schicht aus linearem Polyethylen mit niedriger Dichte auf jeder Seite der Kernschicht. Das erste Coextrudat wurde dann zu einer Tube für Zahnpastatubenkörper geformt, wobei die äußere Schicht aus nicht gefülltem linearem Polyethylen mit niedriger Dichte eine Dicke von 260 µm hatte, die Kernschicht aus der Mischung 50 µm dick war und die innere Schicht 150 µm dick war. Das zweite Coextrudat bestand aus einem ebenen Film mit zwei 100 µm dicken ungefüllten äußeren Schichten aus linearem Polyethylen mit niedriger Dichte, wobei eine Kernschicht aus der Mischung aus Talk und Polyethylen mit hoher Dichte bestand. Der ebene Film wurde dann zu dem Körper einer Zahnpastatube geformt.

**[0052]** Die in den Beispielen 6 bis 8 geformten Tuben wiesen alle gute Sperrschichteigenschaften auf sowohl gegenüber Sauerstoff als auch gegenüber Aromastoffen.

**[0053]** Es wurden eine Reihe von unterschiedlichen Sorten von Talk und eine einzige Glimmersorte (Microfine P66) mit Schmelzen von HDPE oder Polypropylen in einem Gewichtsverhältnis von 15 Teilen Füllstoff zu 85 Teilen Polymer unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders gemischt, wobei die Mischung während des Mischens vor der Extrusion einer hohen Scherwirkung ausgesetzt wurde, die Mischung dann extrudiert

und zu Pellets zerschnitten wurde.

**[0054]** Die resultierenden Pellets wurden dann formgepresst zur Bildung von Testproben für CIE-Weißgrad-Index-Bestimmungen. Die geformten Proben lagen in Form von Platten vor, die unter einem Druck von 0,39 t pro cm<sup>2</sup> 5 min lang bei 150 °C formgepresst wurden.

**[0055]** Das Aspektverhältnis des Talks wurde vor dem Vermischen und in den Pellets nach dem Extrudieren und Zerschneiden bestimmt.

**[0056]** Die Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungen sind in der nachstehenden Tabelle angegeben, in der auch das Aspektverhältnis des Füllstoffs vor und nach dem Vermischen mit dem jeweiligen Polymer angegeben ist.

Füllstoff	Polymer	Weißgrad (CIE-Index)	Aspektverhältnis des Füllstoffs	
			vor dem Mischen	nach dem Scheren
<b>Talke</b>				
Magsil 2628	HDPE		7,22	15,29
Magsil Superstar	HDPE		8,68	17,29
Magsil osmanthus	HDPE	56,3	7,1	13,1
Magsil osmanthus	PP		7,1	13,32
Norwegischer Talk*	HDPE	42,1	16,1	14,3
Luzenac 8218*	HDPE	35,6	13,9	13,3
<b>Glimmer</b>				
Microfine P66*	HDPE		28,4	17,8

\* nicht erfindungsgemäß

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Formgebungszusammensetzung (Formmasse) zum Formen eines Formkörpers mit erhöhter Undurchlässigkeit für Gase und/oder Dämpfe, wobei das Verfahren umfasst das Vermischen eines nicht-polaren Harzes mit einem lamellaren Füllstoff aus Talk, bei dem eine Schichtentrennung auftreten kann, wenn die Zusammensetzung einer hohen Scherkraft ausgesetzt wird, zur Erhöhung des Aspektverhältnisses des Füllstoffes, wenn er zu Plättchen zerfällt, wobei die Formgebungszusammensetzung nach dem Vermischen einen CIE-Weißgrad-Index von mindestens 45 aufweist und 10 bis 25 Gew.-% des Talks umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die hohe Scherkraft während des Vermischens ausgeübt wird, bevor die Zusammensetzung zu einem fertigen Formkörper geformt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die hohe Scherkraft ausgeübt wird durch Spritzgießen der Zusammensetzung.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das durchschnittliche Aspektverhältnis des Füllstoffs um einen Faktor von mindestens 1,8, vorzugsweise um einen Faktor von mindestens 3, erhöht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Füllstoff-Teilchen, bevor sie der hohen Scherkraft ausgesetzt werden, einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 20 µm haben.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem der Füllstoff ein Talk mit hoher Reinheit ist, bei



dem 50 % der Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von 17,4 µm und 70 % der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 10 und 25 µm haben.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das nicht-polare Harz ein Polyolefin ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das Polyolefinharz Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol oder ein Copolymer umfasst, das Einheiten enthält, die von mindestens zwei der Monomeren Ethylen, Propylen und But-1-en abgeleitet sind.
9. Zusammensetzung zum Formen eines Formkörpers mit erhöhter Undurchlässigkeit für Gase und/oder Dämpfe, wobei die Zusammensetzung ein nicht-polares thermoplastisches Harz umfasst, das mit Plättchen aus Talk mit einem Aspektverhältnis von mindestens 5 und einem durchschnittlichen Aspektverhältnis zwischen 16 und 30 gefüllt ist und die Zusammensetzung einen CIE-Weißgrad-Index von mindestens 45 aufweist und 10 bis 25 Gew.-% des Talks umfasst.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin das nicht-polare thermoplastische Harz ein Polyolefinharz ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das Polyolefinharz Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol oder ein Copolymer umfasst, das Einheiten enthält, die von mindestens zwei der Monomeren Ethylen, Propylen und But-1-en abgeleitet sind.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, worin das nicht-polare thermoplastische Harz ein Polyethylen mit hoher Dichte umfasst.
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, in der die Talk-Plättchen eine durchschnittliche Größe von 2 bis 8 µm haben.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, in der die Talk-Plättchen eine durchschnittliche Größe von 4 bis 8 µm haben.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, die einen CIE-Weißgrad-Index von > 55 aufweist.
16. Spritzgegossener Formkörper, der aus einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 15 hergestellt ist.
17. Spritzgegossener Formkörper nach Anspruch 16, der die Form einer Zahnpastatuben-Schulter hat.
18. Tube oder Film, der aus einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 15 hergestellt ist.
19. Formkörper nach Anspruch 17 oder 18 für die Einarbeitung in eine Zahnpastatube.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen