

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162753 B

Patentdirektoratet

TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 0189/83

(22) Indleveringsdag: 18 jan 1983

(41) Alm. tilgængelig: 19 jul 1983

(44) Fremlagt: 09 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 jan 1982 US 340468

(51) Int.Cl.5 B 32 B 15/08
B 65 D 35/00

(71) Ansøger: *American National Can Company; 8101 West Higgins Road; Chicago; Illinois, US

(72) Opfinder: Scott W. *Middleton; US

(74) Fuldmægtig: Lehmann & Ree A/S

(54) Lagdelt struktur fremstillet med primer af polyacrylsyrechromkompleks, fremgangsmåde til fremstilling heraf samt beholder til et aggressivt produkt

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3616191

(57) Sammen drag

189-83

En lagdelt struktur fremstilles ud fra aluminiumfolie og en ekstrusionsbelægning af en copolymer af ethylen/acrylsyre-typen, idet der anvendes en polyacrylsyrechromkompleksprimer til at forøge bindingen ved grænsefladen. Den lagdelte struktur vil sædvanligvis blive formet til en tube med copolymeren anbragt på produktsiden, hvilken struktur med fordel kan anvendes som emballage til fluoridholdig tandpasta og lignende.

UK 162753 B

Den foreliggende opfindelse angår en lagdelt struktur fremstillet med primer af polyacrylsyrenchromkompleks, fremgangsmåde til fremstilling af den lagdelte struktur samt beholder til et aggressivt produkt.

- 5 Tuber og andre beholdere fremstillet af lagdelte strukturer, som igen er fremstillet ud fra en metalfolie og lag af syntetiske harpiksmaterialer, anvendes i høj grad til emballering af et stort antal produkter, såsom tandpasta og lignende; og sådanne rørformede beholdere markedsføres under betegnelsen "GLAMINATE". Ved den
- 10 rigtige udformning og konstruktion af den lagdelte struktur tilvejebringes de oxygenspærrende og fugtspærrende egenskaber, der er nødvendige til indeslutning af mange varer, foruden at der tilvejebringes varmemeforseglelighed og egenskaber vedrørende døde folder, hvilke egenskaber er ønskværdige i en tubelignende emballage.
- 15 Produktsiden af den lagdelte struktur omfatter typisk en olefinsk polymer, såsom polyethylen med lav densitet, ethylenacrylsyrecopolymer (EAA) eller Surlyn-ionomer bundet til den indre overflade af metallaget, hvilket normalt er aluminiumfolie.

- Skønt beholdere konstrueret på denne måde er fuldt tilfreds-
- 20 stillende under de fleste forhold har bestanddelene i visse produkter tendens til at nedbryde eller på anden måde angribe konstruktionsmaterialerne, hvilket medfører, at beholderen går i stykker. Visse tandpastaprodukter er erfaringsmæssigt vanskelige at emballere i en sådan lagdelt struktur, navnlig produkter indeholdende stanno-
- 25 eller natriumfluorid som et anticariesmiddel. På grund af det sure miljø og/eller de æteriske smagsgivende olier og detergenter som er tilstede, er der en stærk tendens til at bestanddelene i tandpastaen gennemtrænger det indre plastlag og vandrer til grænselaget, hvorved delaminering af den lagdelte struktur fremmes, og det
- 30 indesluttede produkt beskadiges. Jo længere opbevaringstid, jo mere udtalt vil tendensen til degenerering i den lagdelte struktur selvfølgelig være og navnlig, hvis emballagen opbevares ved en forholdsvis høj temperatur.

- Der er blevet foretaget forskellige forholdsregler før i tiden
- 35 ikke blot for at forøge det initielle klæbningsniveau, der opnås mellem plastfolien og metalfolien, men også for at forbedre bestandighed over for delaminering under forlænget opbevaring, dvs. for at forøge opbevaringstiden. Disse forsøg indbefatter flammebehandling af metalfolien, anvendelsen af mellemlag af forskellige

klæbematerialer og kemisk priming af metallet for at forøge bindingsstyrken ved grænsefladen. Et bemærkelsesværdigt eksempel af sidstnævnte type omfatter anvendelsen af et polyacrylsyrenchromkompleksprodukt som en folieprimer til at fremme klæbning til polyethylen; således frembragte lagdelte strukturer er blevet anvendt til emballering af alkoholmættede tamponer. Skønt anvendelsen af en sådan primer viser sig i væsentlig grad at forøge bindingsstyrken, er det stadig ikke helt tilfredsstillende ved langtidsopbevaring og anvendelsen af polyethylen som produktsidelag kan være uønsket i nogle tilfælde på grund af, at dette materiale har tendens til at vise stressrevner i nærværelse af visse produkter, såsom tandpasta.

Et primært formål med den foreliggende opfindelse er følgelig at tilvejebringe en ny lagdelt struktur omfattende aluminiumfolie og et lag af en copolymer af ethylen og en acrylsyre- eller acrylsyre-estermonomer, hvilken struktur tilpasses til brug til visse aggressive produkter i forlængede tidsperioder.

Et andet formål med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af en sådan lagdelt struktur.

Det er ligeledes et formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en ny beholder og pakning fremstillet ud fra en sådan lagdelt struktur.

Ifølge den foreliggende opfindelse er der således tilvejebragt en lagdelt struktur til brug ved fremstilling af beholdere til aggressive produkter, hvilken struktur er ejendommelig ved, at den omfatter aluminiumfolie, en film af en copolymer af ethylen, som i sit molekyle har carboxylsyre- eller carboxylsyreestergruppeforbindinger, og mindst et monomolekylært lag af en polyacrylsyrenchromkompleksprimer derimellem, idet strukturen eventuelt yderligere omfatter en film af en syntetisk, harpiksholdig polymer på den modsatte side af folien i forhold til den side, hvorpå primerlaget er påført.

I foretrukne udførelsesformer for strukturen udvælges foliens copolymer fra gruppen bestående af poly(ethylen/acrylsyre), poly(ethylen/methacrylsyre), poly(ethylen/methylacrylat), poly(ethylen/methylmethacrylat), poly(ethylen/vinylacetat) og ionomerharpikser. Primerbelægningen vil være af mindst monomolekylær tykkelse og strukturen vil almindeligvis omfatte mindst ét yderligere lag; den vil normalt indbefatte mindst ét syntetisk harpiksagtigt polymerlag

anbragt på den modsatte side af folien i forhold til den side, hvorpå primeren påføres.

Der tilvejebringes også en fremgangsmåde ifølge opfindelsen til fremstilling af den lagdelte struktur, hvilken fremgangsmåde er
5 ejendommelig, ved at den omfatter, at der mindst på den ene overflade af et aluminiumfoliesubstrat aflejres mindst et monomolekylært lag af en polyacrylsyrechromkompleksprimer i form af en vandig alkoholisk opløsning, at det belagte substrat opvarmes for i det væsentlige at tørre primeren, at en film af en copolymer af ethylen
10 ekstruderes på mindst én af de med primer behandlede overflader af folien, hvilken copolymer har carboxylsyregrupper- eller carboxylsyreestergruppeforgreninger i sit molekyle, og at laminatet afkøles til tilvejebringelse af den lagdelte struktur.

I ekstruktionsbelægningstrinnet vil copolymersmelten fortrinsvis have en temperatur på fra 287,8°C til 315,6°C, og smeltens temperatur vil fortrinsvis være fra 301,7°C til 310°C.

Endvidere tilvejebringes der en beholder til et aggressivt produkt, hvilken beholder fremstilles ud fra den lagdelte struktur, der er konstrueret som beskrevet ovenfor, og hvor copolymerfilmen er
20 anbragt på produktsiden deraf. Andre formål opnås med en sådan beholder fyldt med et aggressivt produkt, idet maximal fordel i denne henseende ofte opnås, når det indesluttede produkt er en tandpastasubstans indeholdende et fluoridholdigt anticariesmiddel og/eller en eller flere æteriske olier. En sådan beholder vil ofte
25 have form af en tube, hvor den lagdelte struktur udgør sidevæggen, og med et hovedstykke fastgjort i den ene ende af den rørformede struktur; hovedstykket vil almindeligvis være fremstillet af en polyolefinharpiks med høj densitet. Yderligere formål med opfindelsen opnås ved en fremgangsmåde til fremstilling af en beholder og
30 ved en emballeringsmetode udnyttende samme i overensstemmelse med den måde, hvorpå den ovenfor beskrevne lagdelte struktur formes til en beholderstruktur med copolymerfilmen anbragt på den indre overflade, og hvor beholderen fyldes med et aggressivt produkt.

Som anført i begyndelsen har lagdelte strukturer af folie/ethylenecopolymer været anvendt til fremstilling af beholdere. Med den
35 foreliggende opfindelse tilvejebringes midler, hvorved styrken af bindingen mellem folien og copolymerlaget på produktsiden forøges kraftigt og gøres væsentlig mindre modtagelig overfor aggressive bestanddele, som kan vandre til grænsefladen.

De chromkomplekser, som anvendes til at prime aluminiumfolieoverfladen, forhandles af Mica Corporation, Stamford, Connecticut, under varebetegnelsen "MICA A-291", hvilket er en 7% vandig opløsning af et polyacrylsyrechromkompleks; det er surt og har en viskositet på ca. 10 centipoise. Litteraturen vedrørende MICA A-291 angiver anvendelse til at binde polyethylen til aluminiumfolie til anvendelsen indenfor emballering og i industrien, hvortil kræves stor binding og modstandsdygtighed overfor et stort antal materialer, der er vanskelige at emballere, indbefattende fluorider og essentielle olier. Det formodes imidlertid, at det ikke hidtil har været erkendt, at anvendelsen af en sådan primer vil tilvejebringe de resultater, der opnås med den foreliggende metode, dvs. udviklingen af yderst holdbare bindinger mellem aluminiumfolier og ekstrusionsbelægninger af carboxylsyreholdige eller carboxylsyreesterholdige copolymerer af ethylen, hvilke bindinger bevares trods nær kontakt med produkter, som betragtes at være af en meget aggressiv natur.

Skønt det ovenfor anførte chromkompleks antages at være den mest effektive primer til brug ved opfindelsen, kan andre nærtbeslægtede substanser om ønsket anvendes i stedet. Således kan længden af polyacrylsyrekæden variere såvel som mængden af acrylsyredelen i copolymeren samt forholdet mellem kompleksets metalandel og den organiske andel. Det er faktisk muligt at erstatte chromionen med andre overgangsmetaller, såsom cobalt, kobber, nikkel og lignende.

Som anført ovenfor, vil primeren almindeligvis påføres som en fortyndet vand/alkohol-opløsning for at maximere udjævning og befugtning af substratet og derved tilvejebringe optimal vedhæftning af polymerlaget hertil. Til fremstilling af arbejdsvæsken kan det kommercielle MICA A-291-produkt hensigtsmæssigt blandes med yderligere vand og isopropylalkohol i et volumenforhold på 30:60:10.

Den fremkomne opløsning vil blive anvendt i en mængde, der er tilstrækkelig til i tør tilstand at tilvejebringe fra 13,61 til 36,29 g og fortrinsvis ca. 15,88 g kompleksmaterialer pr. ris (dvs. $278,7 \text{ m}^2$ overfladeareal). Primeren må i alle tilfælde have en tykkelse på mindst et monomolekylært lag, og den vil almindeligvis være noget tykkere. Efter tørring af primeren, hvilket typisk sker ved passage af foliestrukturen gennem en ovn holdt ved en hensigtsmæssig temperatur (dvs. fra 121,1 til 204,4°C), kan banen føres direkte til en copolymerekstrusionsstation; på dette tidspunkt vil

temperaturen heraf almindeligvis være fra 37,8 til 65,6°C.

De metoder, der anvendes til ekstrusionsbelægning af ethylen-copolymeren på aluminiumfolien, er velkendte for en fagmand, og det er ikke nødvendigt at diskutere dem her i detaljer. Det skal imidlertid bemærkes, at temperaturen af smelten er kritisk til opnåelse af optimal binding, idet det skal huskes, at copolymeren ikke blot skal hæfte stærkt til folien, men dens kapacitet til selvbinding (dvs. til varmemeforsegling) og for binding til andre dele af den færdige beholder må også bevares. Specifikt og som ovenfor nævnt vil den lagdelte struktur ifølge opfindelsen finde bredest mulig anvendelse ved fremstilling af rørformede beholdere, til hvilke formål strukturen må være i stand til at danne sidesøm og sikre vedhæftningen til det smeltede hovedstykke. Høje smeltetemperaturer begunstiger binding til folien; på den anden side fremmer de også oxidation, hvilket hæmmer dannelsen af gode bindinger med andre polymere overflader, (f.eks. hovedstykket). Følgelig (og i nogen grad afhængig af lufthulsafstanden mellem ekstrudermatricespalterne), vil EAA ved udøvelse af den foreliggende opfindelse sædvanligvis være ekstruderet ved en temperatur på fra 287,8 til 315,6°C, og en optimal balance af bindingsegenskaber vil sædvanligvis opnås med en smeltetemperatur på fra 301,7 til 310°C.

Skønt EAA eller ionomer sædvanligvis vil udgøre produktsidelaget i den lagdelte struktur, kan andre copolymerer af ethylen med tilhørende carboxylsyregrupper eller carboxylsyreestergrupper også anvendes, såsom copolymerer med acrylsyre eller methacrylsyre, methylacrylat, methylmethacrylat og vinylacetat. Den metode, der normalt anvendes til fremstilling af folie/copolymer-blandingsproduktet vil være ekstrusionsbelægning på baggrund af de erkendte økonomiske og praktiske fordele ved at gøre således; andre metoder kan imidlertid være hensigtsmæssige under visse omstændigheder og kan om ønsket anvendes. Tykkelsen af produktsidepolymeren vil sædvanligvis ligge i området fra ca. 1,0 til 4,0 mil og almindeligvis mellem 1,5 og 3,0 mil til tilvejebringelse af en optimal balance mellem funktionelle egenskaber og god økonomi.

Hvad angår foliekomponenten, vil der normalt rent praktisk anvendes tyndt (thin-gauge) aluminium (dvs. fra 0,007 til 0,76 mm), skønt der til visse formål i stedet kan anvendes folier af andre metaller. Den lagdelte struktur vil sædvanligvis indeholde yderligere polymerlag til forskellige formål, og der vil sædvanligvis

blive inkluderet et papirlag, hvilket muliggør let trykning eller dekoration af genstanden. En typisk strukturprofil vil omfatte (fra ydersiden og indefter): polyethylen, papir, polyethylen, EAA, folie, primer og EAA, hvilken struktur (bortset fra subkombinationen af folie, primer og EAA) er traditionel og ikke et væsentlig aspekt ved den foreliggende opfindelse. Den måde, hvorpå den lagdelte struktur omdannes til beholderen (f.eks. binding af hovedet, sidesøm og endeforsegling til frembringelse af en lukket tube) kan ligeledes være helt traditionel og kendt af en fagmand; følgelig er en detaljeret beskrivelse unødvendig. Det skal imidlertid bemærkes, at ved dannelse af sidesømmen er det almindelig praksis, at strukturens kanter overlapper hinanden.

Eftersom dette vil eksponere begge sider af strukturen for produktet, kan det være en fordel at prime begge overflader af folien i overensstemmelse hermed.

Til eksemplificering af den foreliggende opfindelses virkningsfuldhed følger specifikke eksempler:

EKSEMPEL 1

Der fremstilledes strukturer under anvendelse af en strukturunderenhed omfattende lag af polymerer og papir bundet til 0,018 mm aluminiumfolie, idet den samlede tykkelse af underenheden var ca. 0,259 mm. Den eksponerede side af folien behandledes med primer ved fra en dybtrykcylinder at påføre noget i overkanten af et monomolekylært lag af et polyacrylsyrechromkompleks under anvendelse af en opløsning af MICA A-291:vand:isopropylalkohol i forholdet 30:60:10, hvilket lag derefter lufttørredes i en ovn ved ca. 121,1°C.

Der fremstilledes en første struktur ved ekstrusionsbelægning af den med primer behandlede folieoverflade med 19,73 kg pr. ris af polyethylen med lav densitet, idet ekstrudatet havde en temperatur på ca. 315,6°C; strukturen betegnedes "A". En anden struktur, betegnet "B", fremstilledes ved, at underenheden ekstrusionsbelægtes med den samme tykkelse af en EAA-copolymer indeholdende 3,5% af acrylsyremonomeren, idet temperaturen af smelten også var ca. 315,6°C; en tredje bane (struktur "C") fremstilledes, idet der i stedet for den 3,5% harpiks anvendtes en EAA-copolymer indeholdende 8,0% af acrylsyreenheden.

De ovennævnte strukturer omdannedes til små puder; som målte 2,54 x 14,29 cm, hvilke puder fyldtes med et kommercielt tandpasta-produkt (dvs. Procter & Gamble CREST tandpasta) og derefter

forsegledes. Adskillige puder, fremstillet fra hver af de tre strukturer, blev holdt ved en styret temperatur i perioder på fra 2 uger til 6 måneder, hvorefter strukturens tilstand bestemtes. Specifikt blev 5 puder af hver prøve holdt ved temperaturer på 23,9 og 40,6°C, og 3 puder af hver prøve blev holdt ved en temperatur på 48,9°C; de blev vurderet efter 2, 4, 8, 12 og 26 uger. Resultaterne angives i den efterfølgende tabel 1.

10

15

20

25

30

35

Tabel 1

Periode: Tempera- tur (°C)	2 uger			4 uger			8 uger			12 uger			26 uger		
	23,9	40,6	48,9	23,9	40,6	48,9	23,9	40,6	48,9	23,9	40,6	48,9	23,9	40,6	48,9
Struktur:															
A	-	-	G	-	G-E	F	G-E	F	P-F	G	F	-	G	P-F	-
B	-	-	G-E	-	G-E	G-E	G-E	G-E	F	G-E	G-E	-	G-E	F-G	-
C	-	-	G-E	-	G-E	G-E	G-E	G-E	G	G-E	G-E	-	G-E	G-E	-

Betegnelserne "E", "G", "F" og "P" i tabellen henviser til, at strukturens tilstand vurderedes at være udmærket, god, forholdsvis god henholdsvis dårlig; en tankestreg angiver, at der ikke blev udført en prøve under de angivne betingelser. For at blive betragtet
5 som udmærket, skal vedhæftningsniveauet være således, at polymerlaget strækker sig ved forsøg på at adskille det fra folien. God vedhæftning indicerer, at adskillelse kun lykkes med vanskelighed. Hvis strukturen udviser en væsentlig modstand mod adskillelse, bedømmes den at være forholdsvis god, og hvis strukturen let delami-
10 neres, betragtes vedhæftningsniveauet at være dårligt.

Det fremgår af tabel 1, at der opnås overraskende høje bindingsniveaustyrker ved anvendelse af EAA-filmen på den med primer behandlede folie (strukturene "B" og "C") sammenlignet med, hvad der udvises, når den laminerede polymer er polyethylen (struktur
15 "A"). Navnlig efter opbevaring i 4 uger ved 48,9°C og 8 eller 12 uger ved 40,6°C udviser de EAA-holdige strukturer god til udmærket vedhæftning, hvorimod polyethylenstrukturen kun udviser en forholdsvis god bindingsstyrke. Skønt disse er de mest markante forskelle, der afspejles i tabel 1, fremgår det, at i alle tilfælde er EAA-
20 strukturerne bedre end de strukturer, der fremstilles af polyethylen med lav densitet.

Ud over de ovennævnte delamineringsforsøg vurderedes miljøbestemt stressrevnedannelse i de tre lagdelte strukturer ved at presse udvalgte puder i hånden. Efter 6 måneders opbevaring ved
25 40,6°C blev det konstateret, at puderne fremstillet ud fra polyethylenstrukturen var meget tilbøjelig til at revne, når de blev presset manuelt. I modsætning hertil modstod de EAA-baserede strukturer, opbevaret på samme måde, på tilfredsstillende måde en sådan manipulation.

30 EKSEMPEL 2

Et kommercielt husholdningsklæbemiddelprodukt (dvs. duPont DUCO klæbemiddel) forsegledes i poser fremstillet ud fra strukturer indeholdende enten 3,5% EAA eller ionomer på aluminiumfolie, hvorhos
35 tykkelsen af polymeren og folien i alle tilfælde var 0,051 henholdsvis 0,008 mm. Der fremstilledes 2 versioner af hver struktur; dvs. både med og uden forbehandling af folien med MICA A-291-primeren. Poserne forsegledes og opbevarede ved en temperatur på 40,6°C, idet forskellige poser åbnedes efter 1 og 2 måneders opbevaring for at vurdere klæbeniveauet, som bibeholdes mellem polymerlaget og folien.

Efter opbevaring i 1 måned udviste strukturerne med den med primerbehandlede aluminium god vedhæftning, hvad enten polymerlaget bestod af EAA eller ionomer. Med den med primer ubehandlede aluminium frembragtes derimod strukturer, i hvilke delaminering (i tilfældet med EAA) eller dårlig vedhæftning (i tilfældet med ionomeren) fandt sted. Der opnåedes de samme resultater efter en 2-måneders opbevaringsperiode.

Skønt de ovennævnte specifikke eksempler viser den foreliggende lagdelte strukturs enestående evne til at modstå aggressive virkninger fra en fluoridholdig tandpasta og et husholdningsklæbemiddel indeholdende meget aktive organiske opløsningsmidler, skal det forstås, at de foreliggende strukturer med fordel kan anvendes til en lang række andre produkter, der vurderes at være vanskelige at opbevare. Strukturen ifølge den foreliggende opfindelse kan f.eks. modstå de aggressive virkninger fra NOXEMA Brushless Shave Cream (Noxell Corporation), Helena Rubenstein Skin Lightener, Dap, Inc. Waterless Hand Cleaner, VAGINEX Cream (Schmid Laboratories), Plymouth Citrus Products Industrial Waterless Hand Cleaner, TURTLE WAX Auto Polish Glaze, ARTRA Skin Tone Cream (Plough Inc.), Union Carbide Corporation car polish, ABSORBINE RUB (W.F.Young, Inc.) Red Glazing Putty (Oatey Co.), LX 845 Auto Glaze (Petro-lite Corporation), og Soupletube (France) Product nr. 3. Skønt modstandsdygtigheden overfor delaminering i alle tilfælde er meget god, vil en fagmand forstå, at de specifikke resultater, der opnås med et vilkårligt produkt, selvfølgelig vil variere. Desuden skal det forstås, at ovennævnte liste over kommercielle produkter kun er beregnet som eksempler, og at de lagdelte strukturer ifølge opfindelsen kan anvendes med sammenlignelig fordel til mange andre produkter.

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Lagdelt struktur til brug ved fremstilling af beholdere til aggressive produkter, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter
5 aluminiumfolie, en film af en copolymer af ethylen, som i sit molekyle har carboxylsyre- eller carboxylsyreestergruppefor- greninger, og mindst et monomolekylært lag af en polyacrylsyrechromkom-
10 plexprimer derimellem, idet strukturen eventuelt yderligere omfat- ter en film af en syntetisk, harpiksholdig polymer på den modsatte
side af folien i forhold til den side, hvorpå primerlaget er påført.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af en lagdelt struktur til brug ved fremstilling af beholdere til aggressive produkter, k e n d e t e g n e t ved, at den omfatter, at der mindst på den ene overflade af et aluminiumfoliesubstrat aflejres mindst et mono-
15 molekylært lag af en polyacrylsyrechromkompleksprimer i form af en vandig alkoholisk opløsning, at det belagte substrat opvarmes for i det væsentlige at tørre primeren, at en film af en copolymer af ethylen ekstruderes på mindst én af de med primer behandlede over-
20 flader af folien, hvilken copolymer har carboxylsyregrupper- eller carboxylsyreestergruppefor- greninger i sit molekyle, og at laminatet afkøles til tilvejebringelse af den lagdelte struktur.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at copolymeren er poly(ethylen/acrylsyre), og at copolymeren forlader ekstrusionsmatricen ved en smeltetemperatur på 287,8-315,6°C,
25 fortrinsvis 301,7-310°C.

4. Beholder til et aggressivt produkt, hvilken beholder er fremstillet ud fra den lagdelte struktur ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at copolymerfilmen findes på produktsiden af beholderen.

30 5. Beholder ifølge krav 4 til en tandpasta indeholdende et fluoridholdigt anticariesmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at den lagdelte struktur er formet til en rørformet konfiguration, og at beholderen yderligere indbefatter et hovedstykke fastgjort til den ene ende af den rørformede struktur.