



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 2923/89

(51) Int.Cl.5

B 32 B 15/08

(22) Indleveringsdag: 14 jun 1989

(24) Løbedag: 12 okt 1988

(41) Alm. tilgængelig: 07 aug 1989

(44) Fremlagt: 08 feb 1993

(86) International ansøgning nr.: PCT/GB88/00857

(86) International indleveringsdag: 12 okt 1988

(85) Videreførelsesdag: 14 jun 1989

(30) Prioritet: 15 okt 1987 GB 8724243

(71) Ansøger: *CMB Foodcan plc.; Woodside; Perry Wood Walk; Worcester, WR5 1EQ, GB

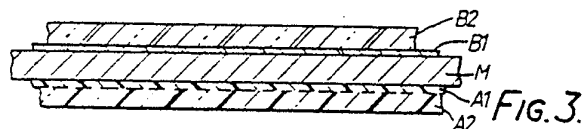
(72) Opfinder: Peter John *Heyes; GB

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft A/S

(54) Lamineret materiale, fremgangsmåde til fremstilling af dette laminerede materiale samt dæseende og dæse fremstillet af materialet

2923-89

(56) Fremdragne publikationer



(57) Sammendrag:

2923-89

I et lamineret materiale omfattende en polyolefin-baseret film bundet til en metalfolie (M) er den polyolefinbaserede film en koekstruderet flerlagsfilm omfattende et inderlag (B2) af en bindingsharpiks, der er en syremodificeret polyolefinharpiks indeholdende carboxyl- eller anhydridgrupper, og et yderlag (B1) af en polyolefin eller polyamid indeholdende mellem 0,15 og 0,5 vægtprocent findelt, ikke-reaktivt, lavigennemskinneligt syntetisk silica eller kiselsyreanhydrid med en middelpartikelstørrelse på mellem 0,5 og 5 μm . En anden termoplastisk film (A1, A2), såsom en biaksialt orienteret polyester-film, kan samtidigt limeres til den anden side af metalfolien. Lamineringsprocessen omfatter opvarmning af det laminerede materiale til frembringelse af binding af filmene og efterfølgende bratkøling af det laminerede materiale hurtigt og ensartet fra polyolefinens smeltepunkt til en temperatur under polyolefinens blødgøringspunkt. Det laminerede materiale kan benyttes ved fremstillingen af dæseender og dæselegemer, der kan samles med hinanden via dobbeltømme uden edelaggelse af den polyolefinbaserede coating.

Den foreliggende opfindelse angår laminerede materialer omfattende en polyolefinbaseret film, der er bundet til én hovedflade af én metal-folie, og eventuelt en termoplastisk polymerfilm bundet til den anden hovedflade af metalfolien.

- 5 Polyolefincoated metalbånd er blevet benyttet til forskellige formål og har talrige nyttige egenskaber, men det hidtil kendte, tilgængelige materiale har væsentlige begrænsninger som materiale til fremstilling af dåser og dåseender. Specielt er coatinger af polypropylen og polyethylen forholdsvis bløde sammenlignet med lakcoatinger, som normalt benyttes til coating af dåseender. Som følge heraf har polyolefincoatinger en tendens til at fibrillere under fremstillingen af den konventionelle dobbelte søm mellem en dåseende og et dåselegeme. Dette resultat er usynligt og gør coatingen ineffektiv med hensyn til beskyttelse af dåseendens metal.
- 10
- 15 Et formål med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe et lamineret materiale med en polyolefinbaseret film, der er bundet til en metalfolie, hvilket materiale ikke er behæftet med denne ulempe, og hvilket materiale samtidig bevarer de kendte, nyttige egenskaber ved sådanne materialer.
- 20 Den foreliggende opfindelse angår således et lamineret materiale omfattende en polyolefinbaseret film (B) bundet til én hovedflade af en metalfolie og eventuelt en termoplastisk polymerfilm (A) bundet til den anden hovedflade af metalfolien, idet materialet er ejendommeligt ved, at den polyolefinbaserede film (B) er en coekstruderet flerlags-
- 25 film bestående af i det mindste et inderlag (B1) af en bindingsharpiks, som er en syremodificeret polyolefinharpiks indeholdende carboxyl- eller anhydridgrupper, og et yderlag (B2) af polyolefin eller et polyamid, og eventuelt et mellemliggende lag (B3) af en polyolefin med eventuelt et andet bindingsharpikslag mellem det mellemliggende
- 30 lag (B3) og yderlaget (B2), hvor yderlaget indeholder mellem 0,15 og 0,5 vægtprocent af et findelt, ikke-reaktivt, lavuigennemskinneligt syntetisk silica eller kiselsyreanhydrid med en middelpartikelstørrelse i området fra 0,5 til 5 μm .

Udtrykket "ikke-reaktivt" angiver, således som det benyttes i denne sammenhæng, at kiselsyreanhydridet ikke reagerer med de andre materialer i laminatet, dvs. polyolefinen, polyamidet eller metallet.

Det har overraskende vist sig, at tilføjelsen af sådanne små mængder syntetisk silica med en middelpartikelstørrelse på 0,5 til 5 μm giver en markant forbedring i materialets egenskaber, når dette formes til dåseender, og når det i en dobbeltsøm forbindes til et dåselegeme, uden at coatingens udseende påvirkes, eller uden at coatingens vedhæftning til metallet påvirkes. Det er naturligvis kendt at inkorporere uorganiske pigmenter i polyolefincoatinger, men disse pigmenter benyttes i langt større mængder og har vist sig ikke at have nogen virkning i henseende til en forbedring af coatingernes egenskaber under fremstillingen af dobbeltsømmen. Additionen af små mængder uorganiske materialer såsom silica til polypropylenfilm er ligeledes kendt til det formål at reducere filmenes sammenklæbning, men disse film er ikke blevet benyttet i forbindelse med fremstillingen af laminater med metalbånd eller -folier, og det er overraskende, at sådanne additioner kan forøge coatingens egenskaber ved fremstilling af en dobbelt søm, da det har vist sig, at tilsvarende organiske slipmidler ikke har sådanne fordelagtige egenskaber.

Yderlaget (B2) er, hvis dette er en polyolefin, fortrinsvis polypropylen eller en ethyl-propylencopolymer eller er, hvis yderlaget er af et polyamid, fortrinsvis nylon 6.

Bindingsharpikslaget (B1) er en syremodificeret polyolefinharpiks, der indeholder carboxyl- eller anhydridgrupper. Typiske syrer til brug ved fremstillingen af sådanne syremodificerede polymerer er ethylenisk umættede carboxylsyrer såsom acrylsyre, methacrylsyre, maleinsyre, fumarsyre, crotonsyre og itaconsyre. Typiske anhydrider, som benyttes til samme formål, er ethylenisk umættede carboxylanhydrider såsom maleinanhydrid.

Syregrupperne kan optræde som copolymerer af ethylen fx ethylen/-acrylsyre (EAA) eller ethylen/methacrylsyre (EMAA). Syrekonzentrationen er typisk 5 til 15%.

Syremodifikationen af de syremodificerede polymerer kan frembringes fx ved podning af maleinsyre til en polyolefin såsom polypropylen, polyethylen, ethylen-propylen eller ethylen-vinylacetatcopolymer. Podestoffet kan indføres ved hjælp af teknikker såsom ved at bringe
5 maleinanhydrid til at reagere med polyolefin i en opløsning i et organisk opløsningsmiddel og ved brug af en fri radikal katalysator såsom dibenzoylperoxid eller dicumylperoxid. Der kan i stedet indføres et aktivt center i polymeren ved brug af højenergibestråling såsom gammastråler eller røntgenstråler, hvorefter det frembragte
10 materiale bringes til at reagere med anhydridet.

Den syremodificerede polyolefin kan fortyndes med yderligere umodificeret polyolefin til frembringelse af en bindingsharpiks, der fortrinsvis har et indhold af podet syre (dvs. et podningsniveau) på 0,02 til 0,6%, fordelagtigt $0,2 \pm 0,05\%$, målt ved analyse af infrarød
15 absorption ved 1790 cm^{-1} af harpiks forud tørret ved 200°C til konvertering af syrefunktionalitet til anhydridfunktionalitet. Den opløste umodificerede polyolefin kan være den samme polyolefin, som benyttes til fremstilling af den syremodificerede polyolefin, eller den kan være en anden polyolefin. Således kan fx en syremodificeret
20 lavdensitet polyethylen (LDPE) eller lineær lavdensitet polyethylen (LLDPE) fortyndes med polypropylen, eller en syremodificeret polypropylen kan fortyndes med en polypropylen eller en ethylenpropylen randomiseret copolymer.

Formålet med inderlaget (B1) af bindingsharpiks er at binde yderlaget
25 (B2) af polyolefin eller polyamid til metalfladen. Når det ydre polyolefinlag er en polypropylen homopolymer eller en ethylen-propylen copolymer eller nylon 6, er bindingsharpiksbasismaterialet i inderbindingslaget (B1) fortrinsvis en polypropylen eller en ethylenpropylen randomiseret copolymer.

30 Til et bindingsharpikslag baseret på polypropylen, er bindingsharpiks-smeltestrømsindexet fortrinsvis 3 til 30 g/10 minutter målt ved 230°C i overensstemmelse med ASTM test nr. D1238.

Specielt fordelagtige bindingsharpikslag er baseret på tilfældige ethylen-propylen copolymerer eller blandinger af lineær lavdensitet polyethylen (LLDPE) og polypropylen.

En specielt fordelagtig syremodificeret olefincopolymer er malein-
5 syre-anhydridmodificeret ethylenvinylacetat.

Bindingsharpikslag (B1) er fortrinsvis sammenhængende og har en tykkelse på mellem 1 og 10 μm , medens yderlaget (B2) fortrinsvis har en tykkelse på mellem 10 og 500 μm .

Som anført ovenfor kan den flerlags-coekstruderede film (B) omfatte
10 et mellemliggende lag (B3) af polyolefin. I dette tilfælde kan yderlaget være en polyolefin, eller filmen kan yderligere omfatte et andet bindingsharpikslag mellem det mellemliggende lag og yderlaget, som er af nylon. Den coekstruderede flerlagsfilm kan yderligere omfatte et mellemliggende lag (B3) af en nylontype og et andet bin-
15 dingsharpikslag (B4) mellem det mellemliggende lag (B3) og yderlaget (B2), som er af en polyolefin.

Det laminerende materiale kan endvidere, som anført ovenfor, have en termoplastisk polymerfilm (A), der er bundet til den anden hovedflade af metalfolien. Denne polymerfilm (A) er typisk baseret på polyole-
20 fin-, polyester- eller polyamidharpikser eller kompositer af polyolefiner og polyamider.

Den termoplastiske polymerfilm (A) er typisk en sammensat polyesterfilm omfattende et tyndt inderlag (A1) af en i alt væsentligt ikke-krystallinsk (dvs. amorf) lineær polyester, der har et blødgørings-
25 punkt under 150°C, og som har et smeltepunkt på ca. 150°C, men under 240°C, samt et tykkere yderlag (A2) med et smeltepunkt, der ligger over 220°C, og som fortrinsvis har en indre viskositet på mellem 0,5 og 1,1, fortrinsvis mellem 0,6 og 0,8. Den sammensatte polyesterfilm (A) er fortrinsvis en film, der er fremstillet ved co-ekstrudering
30 før påføringen på metalfolien.

Yderlaget (A2) er fortrinsvis biaksielt orienteret polyester, såsom polyethylen-terephthalat. Inderlaget (A1) er fortrinsvis en lineær copolyester, fx en amorf copolymer med ca. 80 molprocent ethylen-terephthalat og ca. 20 molprocent ethylenisophthalat. Copolyestere af
 5 terephthalsyre og to alkoholer, fx ethylenglycol og cyclohexan-dimethanol, er også egnede til brug som inderlaget (A1).

Den biaksialt orienterede polyester i yderlaget (A2) har typisk en krystallinitet på mere end 30%, fortrinsvis mellem 40 og 50%.

Polyestermaterialets krystallinitet kan estimeres ved røntgenstråle-
 10 diffraktionsteknikker, således som det er beskrevet i britisk patentskrift nr. 1566422, eller ved måling af densiteten og anvendelse af relationerne:

$V_c = (P - P_a) (P_c - P_a)^{-1}$, hvor V_c = den volumetriske fraktionskrystallinitet,

15 P = prøvens densitet,

P_a = densiteten af det amorfte materiale og

P_c = densiteten af det krystallinske materiale.

P kan måles i en densitetssøjle ved brug af zinkchlorid/vand eller n-heptan/carbontetrachloridblandinger.

20 Den biaksialt orienterede film, der kan benyttes som yderlaget, kan frembringes ved strækning af den amorfte ekstruderede polymer i retningen fremefter ved temperaturer over glasovergangstemperaturen for polymeren med en faktor på mellem 2,2 og 3,8 og tilsvarende i den transversale retning med en faktor på mellem 2,2 og 4,2. Når den
 25 laminerede coating skal benyttes i forbindelse med dybtrukne metalbeholdere, er orienteringen fortrinsvis begrænset til strækning med en faktor på ca. 2,5 i både retningen fremefter og i den transversale retning.

Inderlaget (A1) skal sædvanligvis være sammenhængende eller kontinu-
 30 erligt og have en typisk tykkelse på mellem 2 og 5 μm . Tykkelsen af det ydre polyesterlag (A2) er typisk mellem 10 og 25 μm , og tykkelsen af den samlede film er mellem 12 og 30 μm .

Det ydre polyesterlag (A2) kan desuden, hvis det ønskes, være pigmenteret ved brug af konventionelle pigmenteringsmaterialer såsom titandioxid og toningspigmenter til frembringelse af enten en farvet film eller en acceptabelt hvid film. Sådanne polyesterfilm findes beskrevet i britisk patentansøgning nr. 8724237, som blev indleveret den 15. oktober 1987.

Den termoplastiske polymerfilm (A) kan i stedet være en polyolefin eller polyolefin-polyamid komposit-coekstruderet film af de typer, som findes beskrevet for filmen (B).

- 10 Den ene eller begge film (A) og (B) kan være pigmenteret i et eller flere af lagene med et uigennemskinneligt eller farvet pigment. Titandioxid er et velegnet hvidt pigment.

- Metalsubstratet, til hvilket polymerfilmen eller -filmene påføres, og som typisk har form af metalbånd, er sædvanligvis af stål eller aluminium eller legeringer af samme, typisk et stål- eller aluminiumbaseret produkt, som benyttes inden for emballeringsindustrien.

Tykkelsesområdet er typisk 0,05 mm til 0,4 mm for stål og 0,02 mm til 0,4 mm for aluminium.

- 20 Stål kan være coated med blik, fortrinsvis passiveret ved konventionel chrombehandling, eller det kan i stedet være i form af nikkel- eller zinkpletteret stål, sort blik eller phosphateret sort blik, der fortrinsvis er chromatskyllet efter phosphatering.

- Det foretrukne stålmateriale er elektrolytisk chromcoated stål (ECCS) med et dobbelt lag af chrommetal og chromoxid. Med sådanne ståltyper kan chrommetal- og chromoxidindholdene variere betydeligt. Chrommetalindholdet, ligger typisk i området fra 0,1 til 0,2 g/m², medens chromoxidindholdet ligger i området fra 0,005 til 0,05 g/m². ECCS frembringes sædvanligvis ved brug af aflejringsystemer, i hvilke der benyttes enten svovlholdige eller fluorholdige katalysatorer.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af et lamineret materiale bestående af en polyolefinbaseret film bundet til i det mindste én hovedflade af en metalfolie, hvilken fremgangsmåde omfatter:

- 5 at der til én hovedflade af et metalbånd lamineres en coekstruderet flerlags polyolefinbaseret film bestående af et inderlag af en bindingsharpiks, der er en syremodificeret polyolefinharpiks indeholdende carboxyl- eller anhydridgrupper, og et yderlag af en polyolefin eller et polyamid, og eventuelt et mellemliggende lag af en polyolefin
10 fin med eventuelt et andet bindingsharpikslag mellem det mellemliggende lag og yderlaget, hvor yderlaget indeholder mellem 0,15 og 0,5 vægtprocent af et findelt, ikke-reaktivt lavuigennemskinneligt syntetisk silica eller kiselsyreanhydrid med en middelpartikelstørrelse i området fra 0,5 til 5 μm , og der eventuelt samtidig til den anden
15 hovedflade af metalbåndet yderligere lamineres en termoplastisk polymerfilm, idet lamineringen omfatter, at filmen eller filmene lamineres til metalbåndet, der har en temperatur T_1 , som er tilstrækkelig til at frembringe blødgøring af bindingsharpikslaget på filmen eller på hver film, men som er under den temperatur, ved hvilken yderfladen
20 af filmen eller hver film vil blive beskadiget under laminering, at det frembragte laminat genopvarmes til en temperatur T_2 , der ligger over smeltepunktet for den eller de polyolefinbaserede film(e), og
at det laminerede materiale bratkøles hurtigt og ensartet fra en
25 temperatur over polyolefinens smeltepunkt til en temperatur under polyolefinens blødgøringspunkt.

Som anført ovenfor kan fremgangsmåden til fremstilling af det laminerede materiale omfatte en samtidig laminering af en termoplastisk polymerfilm (A) til den anden hovedflade af metalbåndet, fx en bi-
30 aksialt orienteret polyesterfilm, som er beskrevet ovenfor, eller en coekstruderet polyolefinfilm eller komposit polyolefin-polyamidfilm, som er beskrevet ovenfor, fortrinsvis med et indre bindingsharpikslag (A1).

Lamineringen frembringes fortrinsvis ved først samtidigt at laminere
35 begge film til metalbåndet, medens dette holdes på en temperatur T_1 ,

der er tilstrækkelig til at frembringe en blødgøring af bindingsharpikslagene i begge film, men som er lavere end den temperatur, ved hvilken yderfladen af filmen eller filmene ville blive beskadiget ved laminering, hvorefter det frembragte laminat genopvarmes til en temperatur T_2 , der ligger over smeltepunktet for den eller de polyolefinbaserede film. Temperaturen T_1 ligger fortrinsvis i området fra 130°C til 220°C, medens temperaturen T_2 ligger i området fra 220°C til nedbrydningstemperaturen for polymerfilmen eller -filmene.

Bratkøling frembringes fortrinsvis ved, at der over den polymercoatede flade eller de polymercoatede flader af det laminerede materiale ledes en kold væske såsom vand ved stuetemperatur, således som det er beskrevet i britisk patentansøgning nr. 8724244, som blev indleveret den 15. oktober 1987.

Opfindelsen angår også genstande, der er fremstillet af det laminerede materiale ifølge opfindelsen, nemlig en dåseende, et dåselegeme med en flange og et dåselegeme med en ende, der er fastgjort til dåselegemet i en dobbeltsøm.

I det følgende vil der mere detaljeret og under henvisning til tegningen blive beskrevet specifikke udførelsesformer for opfindelsen, på hvilken tegning

fig. 1 viser et snit, set fra siden, af et laminat omfattende to polymerlag på et metalbånd,
fig. 2 viser et snit, set fra siden, af et laminat omfattende fire polymerlag på et metalbånd,
fig. 3 viser et snit, set fra siden, af et laminat omfattende et par af polymerlag på hver side af metalbåndet,
fig. 4 viser et snit, set fra siden, af en dåseende med en åbning, der er lukket med en plastprop,
fig. 5 viser i snit og skematisk, set fra siden, en trukket øldåse, hvis væg er udglattet,
fig. 6 viser en del af et snit gennem den i fig. 4 viste dåseende under en første del af en operation til at forbinde dåseenden i en dobbeltsøm til den i fig. 5 viste dåses flange samt valser og værktøj, der benyttes ved denne operation,

fig. 7 viser svarende til fig. 6 en dobbeltsøm efter en anden valsningsoperation,

fig. 8 viser en trukket/gentrukket dåse med en stablingssegenskab, set fra siden, fremstillet ved valsebearbejdning mellem en indre dorn og

5 en profileret ydre skinne, og

fig. 9 viser et dåselegeme med en svejset sidesøm, set fra siden, med flere ringformede vulster udformet i sidevæggen ved en valsningso-
ces.

Fagfolk vil umiddelbart forstå, at et materiale, som benyttes til
10 fremstilling af dåser og andre formede artikler, skal kunne tåle
flere formningsprocesser, såsom stansning, trækning, gentrækning og
eventuelt udglatning. Dåseflanger og periferiske dækselgreb i dåseen-
derne skal også kunne tåle foldning i skarpe bøjninger ved brug af
sømfremstillingsvalser. De i fig. 1-3 viste laminater indeholder
15 ifølge opfindelsen desuden et uorganisk fyldmateriale i laminaternes
yderlag for at gøre det muligt for disse lag at tåle disse processer.

Eksempler

Eksempel 1-10 beskriver laminater af polypropylencoatinger på ECCS.
Materialeforbindelserne er angivet i tabel 1, og lamineringsbetingel-
20 serne er angivet i tabel 2. Opfindelsen er illustreret ved eksempler-
ne 2, 3, 4, 7 og 8, medens eksemplerne 1, 5, 6, 9 og 10 er sammenlig-
ningseksempler.

De i eksemplerne 1-10 beskrevne laminater blev visuelt undersøgt.
Laminaterne ifølge eksemplerne 2-5, som indeholdt syntetisk silica,
25 var skinnende og klare ligesom det upigmenterede materiale (eksempel
1). Laminatet ifølge eksempel 9 indeholdende meget uigennemskinneligt
pigment i en tilsvarende koncentration havde derimod en gråblå farve
ved filmtykkelser, der var nødvendige til dåseendeemner.

Tilstedeværelsen af syntetisk silica skæmmede eller ændrede ikke
30 udseendet af hvide coatinger. Eksempel 7 var visuelt identisk med
sammenligningseksempel 6.

Når det i eksempel 8 beskrevne laminat blev formet som de i fig. 5 viste let oplukkelige øldåseender med en diameter på 65 mm, gav det fortrinlig metalbeskyttelse uden tab af dækning eller beklædning ved fremstilling af enden, hvilket blev detekteret ved brug af den almindeligt udbredte "enamel rating" (emalje egenskabs)-teknik. (Enderne gav strømindikationer, der i middel var mindre end 0,1 milliampere).

Laminaterne ifølge eksemplerne 1-5 og 10 blev formet til dåseender til ikke-letoplukkelige dåser til fødevarer, med en diameter på 73 mm som vist skematisk med punkterede linjer i fig. 8. Enderne blev via sømforbindelser forbundet med de svejsede dåselegemer som vist i fig. 8 og 9 ved brug af konventionelt udstyr til fremstilling af dobbelte sømme som beskrevet under henvisning til fig. 6. Enderne blev efter fremstillingen af de dobbelte sømme undersøgt med henblik på beskadigelse af coatingen.

15 EKSEMPEL 1

Coating-fibrillering eller -fiberdannelse og -revnedannelse på de i sømforbindelsen samlede plade- og randdele. Metallet var delvist blotlagt på den modsatte væg af fladen i sømforbindelsen.

EKSEMPEL 2-4

20 Meget lille deformation af coatingen. Enkelte punkter af blotlagt metal på randen.

EKSEMPEL 5

25 Coating-fibrillering eller -fiberdannelse og -revnedannelse på de i sømforbindelsen samlede plade- og randdele. Metallet var delvist blotlagt på den modsatte væg af fladen i sømforbindelsen.

EKSEMPEL 10

Coating-fibrillering eller -fiberdannelse og -revnedannelse på de i sømforbindelsen samlede plade- og randdele. Metallet var delvist blotlagt på den modsatte væg af fladen i sømforbindelsen.

- 5 Eksemplerne viser, at kiselsyreanhydrid- eller silicamaterialerne, der anvendes i forbindelse med opfindelsen, har meget lille virkning på det færdige produkts udseende, men i væsentlig grad forbedrer coatingens egenskaber i dobbeltsømforbindelsen. I modsætning hertil er meget farvende coating pigmenter ikke ønskelige ved så lave kon-
- 10 centrationer og forbedrer ikke sømforbindelsens egenskaber.

Det er overraskende, at det uorganiske silicamateriale har en sådan fordelagtig virkning, når organiske slipmidler, som måtte forventes at smøre under fremstillingen af sømforbindelsen, modvirker virkningen fra det uorganiske materiale.

15

Tabel 1

	Materiale	Film B	Film A	Metal
	1	Bindingsharpiks (2μ) Polypropylen (18μ)	Bindingsharpiks (2μ) Polypropylen (18μ)	0,21 mm ECCS 450 N/mm ²
20	2	Som 1B men med 0,15% syntetisk silica	Som 1A	Som 1
	3	Som 1B men med 0,3% syntetisk silica	Som 1A	Som 1
	4	Som 1B men med 0,5% syntetisk silica	Som 1A	Som 1
25	5	Som 2B men med orga- nisk slipmiddel	Som 1A	Som 1

Tabel 1 fortsat

6	Bindingsharpiks (3μ)	Bindingsharpiks (3μ)	Som 1
	Propylen indeholdende 20% titandioxid (29μ)	Polypropylen (37μ)	
5	Bindingsharpiks (3μ)		
	Nylon 6 indeholdende 6% titandioxid (5μ)		
7	Som 6B men med 0,5% syntetisk silica i nylonlaget	Som 6A	Som 1
8	Bindingsharpiks (3μ)	PET (15μ)	0,24 mm ECCS
	Polypropylen med 0,5% syntetisk silica (37μ)		550 N/mm ²
9	Bindingsharpiks (3μ)	PET (15μ)	0,24 mm ECCS
	Polypropylen med 0,5% titandioxid (37μ)		550 N/mm ²
10	Som 1B men med 3% titandioxid i polypropylenlaget	Som 1A	Som 1

20 Bemærkninger:

1. Bindingsharpiksen er en maleinsyreanhydridmodificeret polypropylen indeholdende $0,2 \pm 0,05\%$ maleinsyreanhydrid.

2. PET er en coekstruderet biaksialt orienteret film med et inderlag af en copolymer af ethylenterephthalat og ethylenisophthalat og et yderlag af PET.

3. Det organiske slipmiddel indeholder amidgrupper og er et materiale, som normalt benyttes til forøgelse af slipvirkningen ved polypropylenfilm.

4. Syntetiske silicapartikler med en middelstørrelse på 2 til 5 μm .

5. Titandioxidpartikler med en middelstørrelse på mellem 0,2 og 0,5 μm .

Tabel 2

5	Materiale	T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	Coatingudseende (coating B)
	1	140	250	Skinrende, klar
	2	140	250	Skinrende, klar
10	3	140	250	Skinrende, klar
	4	140	250	Skinrende, klar
	5	140	250	Skinrende, klar
	6	155	250	Hvid
	7	155	250	Hvid
15	8	155	250	Skinrende, klar
	9	155	250	Gråblåt udseende

Laminaterne blev bratkølet i overensstemmelse med det i britisk patentansøgning nr. 8724244, som blev indleveret d. 15. oktober 1987, beskrevne, til hvilken britisk patentansøgning der henvises vedrørende detaljer ved processen eller teknikken. Ifølge denne proces lamineres filmene A og B samtidigt til metalbåndet, der holdes på en temperatur T_1 , som sædvanligvis ligger inden for området mellem 130°C og 220°C , og som er tilstrækkelig til at frembringe blødgøring af bindingsharpikslagene i begge film, men er lavere end den temperatur, ved hvilken filmenes yderlag ville blive beskadiget under laminering. Det frembragte laminat genopvarmes til en temperatur T_2 , der sædvanligvis ligger inden for området mellem 220°C og nedbrydningstemperaturen for polymerfilmene, og som ligger over smeltepunktet for polymerfilmene og er tilstrækkelig til at bringe filmene til at binde til metalbåndet. Slutteligt bratkøles det laminerede materiale hurtigt og ensartet fra temperaturen over smeltepunktet for filmene til en temperatur under filmenes blødgøringspunkt ved, at der ledes kølevæske, fx vand, med stuetemperatur ud over de polymercoatede flader.

PATENTKRAV

1. Lamineret materiale omfattende en polyolefinbaseret film bundet til én hovedflade af en metalfolie og eventuelt en termoplastisk polymerfilm bundet til den anden hovedflade af metalfolien,
- 5 k e n d e t e g n e t ved, at den polyolefinbaserede film er en coekstruderet flerlagsfilm bestående af i det mindste et inderlag af en bindingsharpiks, som er en syremodificeret polyolefinharpiks indeholdende carboxyl- eller anhydridgrupper, og et yderlag af en polyolefin eller et polyamid, og eventuelt et mellemliggende lag af
- 10 en polyolefin med eventuelt et andet bindingsharpikslag mellem det mellemliggende lag og yderlaget, hvor yderlaget indeholder mellem 0,15 og 0,5 vægtprocent af et findelt, ikke-reaktivt, lavuigennemskinneligt syntetisk silica eller kiselsyreanhydrid med en middelpartikelstørrelse i området fra 0,5 til 5 μm .
- 15 2. Lamineret materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at bindingsharpiksen er valgt blandt en maleinsyreanhydridmodificeret polypropylen, maleinsyreanhydridmodificeret ethylen-propylencopolymer, maleinsyreanhydridmodificeret polyethylen og et maleinsyreanhydridmodificeret ethylenvinylacetat.
- 20 3. Lamineret materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at yderlaget er valgt fra gruppen bestående af polypropylen, ethylen-propylencopolymer og nylon 6.
4. Lamineret materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det mellemliggende lag er tilstede, og
- 25 yderlaget er af en polyolefin.
5. Lamineret materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det andet bindingsharpikslag er tilstede mellem det mellemliggende lag og yderlaget, og at yderlaget er af nylon.

6. Lamineret materiale ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at det mellemliggende lag er af nylon,
det andet bindingsharpikslag er tilstede mellem det mellemliggende
lag og yderlaget, og at yderlaget er af en polyolefin.

5 7. Lamineret materiale ifølge et hvilket som helst af de foregående
krav,
k e n d e t e g n e t ved, at metalfolien er af elektrolytisk chrom-
coated stål med et dobbelt lag af metallisk chrom og chromoxid.

8. Fremgangsmåde til fremstilling af et lamineret materiale bestående
10 af en polyolefinbaseret film bundet til i det mindste én hovedflade
af en metalfolie,
k e n d e t e g n e t ved, at fremgangsmåden omfatter:

at der til én hovedflade af et metalbånd lamineres en coekstruderet
flerlags polyolefinbaseret film bestående af et inderlag af en bin-
15 dingsharpiks, der er en syremodificeret polyolefinharpiks indeholden-
de carboxyl- eller anhydridgrupper, og et yderlag af en polyolefin
eller et polyamid, og eventuelt et mellemliggende lag af en polyole-
fin med eventuelt et andet bindingsharpikslag mellem det mellemlig-
gende lag og yderlaget, hvor yderlaget indeholder mellem 0,15 og 0,5
20 vægtprocent af et findelt, ikke-reaktivt lavuigennemskinneligt synte-
tisk silica eller kiselsyreanhydrid med en middelpartikelstørrelse i
området fra 0,5 til 5 μm , og der eventuelt samtidig til den anden
hovedflade af metalbåndet yderligere lamineres en termoplastisk poly-
merfilm, idet lamineringen omfatter, at filmen eller filmene lamine-
25 res til metalbåndet, der har en temperatur T_1 , som er tilstrækkelig
til at frembringe blødgøring af bindingsharpikslaget på filmen eller
på hver film, men som er under den temperatur, ved hvilken yderfladen
af filmen eller hver film vil blive beskadiget under laminering,

at det frembragte laminat genopvarmes til en temperatur T_2 , der
30 ligger over smeltepunktet for den eller de polyolefinbaserede
film, og

at det laminerede materiale bratkøles hurtigt og ensartet fra en temperatur over polyolefinens smeltepunkt til en temperatur under polyolefinens blødgøringspunkt.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 8,

- 5 k e n d e t e g n e t ved, at temperaturen T_1 ligger i området fra 130°C til 220°C, og at temperaturen T_2 ligger i området fra 220°C til nedbrydningstemperaturen for polymerfilmen eller -filmene.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 8 eller 9,

- 10 k e n d e t e g n e t ved, at bratkølingen frembringes ved, at der over den eller de polymercoatede flade(r) af det laminerede materiale ledes en kold væske, idet den kolde væske fortrinsvis er vand ved stuetemperatur.

11. Dåseende,

- 15 k e n d e t e g n e t ved, at den er fremstillet af et lamineret materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6.

12. Dåselegeme med flange,

- k e n d e t e g n e t ved, at det er fremstillet af et lamineret materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6.

13. Dåselegeme med en ende fastgjort til legemet i en dobbeltsøm,

- 20 k e n d e t e g n e t ved, at både dåselegemet og dåseenden er fremstillet af et lamineret materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1-6.

