



C (45) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen
100100, 100100 10 11 1986

(51) Kvik⁴/Int Cl⁴ C 08 F 8/46, 255/02, 265/04,
B 32 B 15/00, 27/32

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	862263
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.05.86
(24)	Alkupaivä - Giltighetsdag	28.05.86
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	29.11.87
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.89
(86)	Kv hakemus - Int ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

- (71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, Suomi-Finland(FI)
(72) Christer Bergström, Helsinki, Tor Henrik Palmgren, Helsinki,
Suomi-Finland(FI)
(74) Forssén & Salomaa Oy
(54) Modifioitu polyolefiini - Modifierad polyolefin

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu modifioituun polyolefiiniin, jolla on hyvä tarttuvuus metalleihin ja polaarisiin aineisiin. Polyolefiini muodostuu polyolefiinista, johon on sekoitettu tai oksastettu fumaarihappoa. Fumaarihappoa on lisätty 0,01-1 % polyolefiinin painosta. Polyolefiini on eteenikopolymeeri.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett modifierat polyolefin med god adhesion till metaller och polära ämnen. Polyolefinet består av ett polyolefin, vilken blandats eller ympats med fumarsyra. Fumarsyran har tillsatts i en mängd av 0,01-1 % av polyolefinets vikt. Polyolefinet är en etenikopolymer.

- 1 Modifioitu polyolefiini
Modifierad polyolefin

5

Keksintö koskee modifioitua polyolefiinikopolymeeriä, jolla on hyvä tarttuvuus metalleihin ja polaarisiin aineisiin.

- 10 Polyeteenille ja polyolefiineille yleensä on tunnusomaista heikko tarttuvuus metalleihin ja materiaaleihin, jotka sisältävät polaarisia ryhmiä. Jonkin verran parempi tarttuvuus saadaan eräissä tapauksissa tyydyttämättömien estereiden, kuten vinyylasetaatin tai alkyyl-(met)akrylaatin, (metyyliakrylaatin, etyyliakrylaatin, butyyliakrylaatin jne.) kopolymeroinnilla, mutta myös näiden kopolymerien tarttuvuus on riittämätön useimmissa monikerrosrakenteissa. Tätä tarttuvuutta on yritetty parantaa monella eri tavalla. Mm. tyydyttämättömiä happoja tai happoanhydridejä on käytetty komonomeerinä eteenin ko- tai terpolymerien polymerisoinnissa. Esimerkkejä kaupallisista sovellutuksista ovat eteeni-akryylihapo-kopolymeri, joka sisältää 9 % akryylihappoa, ja eteeni-metakryylihapo-kopolymeri, joka sisältää 9 % metakryylihappoa. Eräs tunnettu kaupallinen terpolymeri sisältää 4 % akryylihappoa ja 7 % butyyliakrylaattia. Kaupallisesti on saatavissa myös tuote, jossa metakryylihapo on osittain neutralisoitu suolaksi niin, että on saatu ns. jonomeeri. Esimerkkinä
- 20 malefinihappoanhydridin käytöstä tarttuvuuden parantamiseksi on sovellutus, jossa malefinihappoanhydridi on oksastettu LDPE:hen, HDPE:hen tai EVA:aan. Toinen esimerkki on eteenin, butyyliakrylaatin ja malefinihappoanhydridin terpolymeri.
- 25
- 30 Eteenin suora kopolymerisointi tyydyttämättömän hapon kanssa on useasta eri syystä epäedullinen. Hapot ovat syövyttäviä ja lyhentävät laitteiston elinikää sekä synteesivaiheessa että työstövaiheessa. Sitäpaitsi nämä eteeni-hapko- tai terpolymerit ovat termisesti epästabiileja, minkä johdosta joudutaan käyttämään matalia työstölämpötiloja, mistä on seurauksena rajoituksia tuotantonopeudessa ja tuotteen laadussa. Suuret happomäärät ovat välttämättömiä tyydyttävän tarttuvuuden saavuttamiseksi, koska
- 35 nämä kopolymerisoidut hapot ovat immobiileja ja niiden on siksi vaikeata

- 1 tunkeutua ulos polymeerimatriisista ja saavuttaa toisessa rajakerroksessa
olevat polaariset ryhmät. Suuria happomääriä tarvitaan myös kiteisyyden
alentamiseksi, mikä on välttämätöntä tarttuvuuden saavuttamiseksi. Tämä
voidaan tietysti myös aikaansaada käyttämällä kolmatta monomeeriä, kuten
5 esim. butyyliakrylaattia tai vinyyliaasetta. Terpolymeerit ovat kui-
tenkin epätaloudellisia komonomeerien talteenottamisen kannalta synte-
sissä ja sen johdosta tarttuvuuden näkökannalta aktiivisen komonomeerin
pitoisuus on rajoittunut. Komonomeerin kokonaispitoisuus on myös rajoi-
tettu eri maiden lainsäädännössä elintarvikekelpoisuutta varten. Kitei-
10 syyttä voidaan myös alentaa sekoittamalla sekaan termoplastista elasto-
meeriä, kuten esim. polyisobutyleenia (PIB). Esim. maleiinihappoanhydridiä
oksastettaessa tämän mobiliteettia on yritetty parantaa käyttämällä
"spacer"-ryhmiä maleiinihappoanhydridin ja polymeerin välillä (Diels-
Alder-reaktio dienin ja maleiinihappoanhydridin välillä sekä tämän
15 oksastus polymeerin kanssa).

Keksinnön päämääränä on aikaansaada parannus nykyisiin tunnettuihin
modifioituihin eteenipolymeereihin.

- 20 Keksinnön mukainen polyolefiini on pääasiassa tunnettu siitä, että se
muodostuu eteenikopolymeeristä valittuna ryhmästä eteeni-butyliakry-
laatti (EBA), eteeni-etyyliakrylaatti (EEA), eteeni-metyyliakrylaatti
(EMA), johon on sekoitettu tai oksastettu fumaarihappoa.
- 25 Kun polyolefiini tällä tavalla sekoitetaan tai oksastetaan fumaarihapolla,
on tilanne huomattavasti edullisempi kuin yllä mainituissa tapauksissa.
Fumaarihappo on huomattavasti vähemmän syövyttävä kuin esim. akryylihappo,
metakryylihappo tai maleiinihappoanhydridi ja sekoittamalla tai oksas-
tamalla fumaarihappo polyolefiiniin voidaan käyttää paljon alhaisempia
30 pitoisuuksia kuin kopolymeerimalla tyydyttämättömiä happoja. Kun fumaari-
happo sekoitetaan tai oksastetaan polyolefiiniin, saadaan parempi adheesio
mitä alhaisempi kiteisyysaste on, koska alhaisempi kiteisyysaste antaa
pienempiä jännityksiä rajapinnassa. Tähän tarkoitukseen sopivia alhaisia
kiteisyysasteen omaavia polyolefiineja ovat esim. EBA (eteeni-butyliakry-
35 laatti), EEA (eteeni-etyyliakrylaatti) ja EMA (eteeni-metyyliakrylaatti).
Sekoittamalla tai oksastamalla alhaisen kiteisyysasteen omaavia poly-

- 1 olefiineja fumaarihapolla on mahdollista saada riittävän hyvä adheesio happopitoisuuksilla, jotka ovat alle 1 %. Näin alhainen happopitoisuus on hyvin edullista, kun otetaan huomioon raaka-ainekustannukset, laitteiston elinikä (syöpyminen vähäistä) sekä valmistustekniikka (konsentraatti voidaan laimentaa). Lisäksi fumaarihappo on vähemmän syövyttävä kuin esim. 5 akryylihappo, metakryylihappo tai maleiinihappoanhydridi, jotka myöskin alhaisissa pitoisuuksissa aiheuttavat syöpymistä ja tästä syystä tuotteen värjäytymistä. Fumaarihappo on myöskin työhygienian ja elintarvikekel- poisuuden kannalta edullisempi ja se on helpompi käsitellä tuotannossa, 10 koska se on kiinteässä muodossa ja sillä on korkea kiehumispiste. Fumaari- happo oksastuu paljon tehokkaammin kuin esim. akryylihappo, metakryyli- happo tai maleiinihappoanhydridi, jotka helposti kiehuvat pois kompoun- doinnin yhteydessä ja lisäksi oksastuvat epätäydellisesti. Kun sekoitetaan tai oksastetaan fumaarihappoa, voidaan käyttää paljon alhaisempia happo- 15 pitoisuuksia kuin kopolymeroimalla ja tästä syystä saadaan parempi lämpöstabiliteetti ja voidaan käyttää alhaisempia komonomeeripitoisuuksia ja tällä tavalla täyttää eri sovellutusten elintarvikekelpoisuusvaatimuk- set. Sekoittamalla alhaisen kiteisyysasteen omaavia polyolefiineja fumaar- rihapolla saadaan hyvät tartuntaominaisuudet myöskin ilman oksastusta 20 (ilman radikaalinmuodostajia).

- Kun, kuten tässä keksinnössä, modifioidaan polyolefiineja fumaarihapolla, lähdetään edellä mainitusta polyolefiinista, 0,01-20 % fumaarihaposta sekä 0-0,5 % radikaalinmuodostajasta ja sekoitetaan nämä lämpötilassa, jossa 25 seos on sulassa tilassa ja radikaalin muodostaja hajoaa ja muodostaa ne radikaalit, jotka aikaansaavat oksastuksen. Sekoitus voi tapahtua panos- prosessina tai jatkuvatoimisesti ja komponentit voidaan lisätä kaikki yhdessä, erikseen tai pareittain. Jos resepti sisältää radikaalinmuodos- tajaa on edullista, että seos ensin sulahomogenisoidaan alemmassa lämpö- 30 tilassa ja sitten korotetaan lämpötilaa tasoon, jossa radikaalinmuodostaja muodostaa radikaaleja. Oksastus voi myös tapahtua muulla tavalla kuin edellä selostetulla.

- Kun polyolefiini sekoitetaan tai oksastetaan fumaarihapolla, voidaan perus- 35 polymeerinä käyttää mitä tahansa polyolefiinia, mutta edullisinta on käyt- tää eteenikopolymeeriä, jonka kiteisyysaste on mahdollisimman alhainen, mieluummin EBA, EEA ja EMA, jotka ovat mahdollisimman amorfisia. Lisää-

- 1 mällä esim. termoplastista elastomeeriä saadaan kiteisyysaste tehokkaasti laskemaan. Radikaalinmuodostajina voidaan käyttää orgaanisia peroksiedejä, perestereitä, perkarbonaatteja tai muuntyyppisiä radikaalin muodostajia. Tavallisesti käytetään dikumyyliperoksidia, kumyyli-
- 5 tertieeributyyliperoksidia tai di-tertieeributyyliperoksidia. Sitäpaitsi resepti voi sisältää ketjunsiiirtoaineita, antioksidantteja tai muita polyolefiineille tyypillisiä lisäaineita.
- Edellä mainitulla tavalla fumaarihapolla sekoitettu tai oksastettu
- 10 polyolefiini voidaan käyttää ns. adheesiomuoveina monikerrostuotteiden valmistuksessa, jotka sisältävät yhden tai useamman polyolefiinikerroksen sekä yhden tai usean kerroksen polaarista muovista (kuten polyamidi, EVOH jne.) tai metallista (kuten alumiini, teräs, kupari jne.). Sellaisia monikerrostuotteita voidaan valmistaa koekstrudoinnilla, (ko)ekstruusiopäällystyksellä tai (ko)ekstruusiolaminoinnilla ja kyseessä voivat olla
- 15 kalvot, levyt, putket, kaapelit, pullot jne. Myös esim. teräspuukien pulveripinnoituksessa voidaan käyttää sellaisia adheesiomuoveja adheesio-kerroksena. Ns. muovilejeeringeissä, jotka koostuvat sekoittumattomista muoveista (esim. polaariset ja polaarittomat), voidaan myös käyttää näitä
- 20 adheesiomuoveja ns. emulgaattoripolymeereinä tarttumisen saamiseksi molempien faasien välillä ja siten parempien teknisten ominaisuuksien saamiseksi. Myös tarttuvuutta muihin polaarisiin materiaaleihin (esim. lasiin, mineraaliin, puuhun) voidaan parantaa tällä tavalla.
- 25 Keksintöä selostetaan lähemmin seuraavien ei-rajoittavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

- 30 Brabender-ekstruuderilla ($\emptyset = 19$ mm, $L = 20$ D ja puristussuhde 3:1) ekstrudoitiin EBA:ta (MI = 4, BA, butyyliakrylaatti, 17 %) yhdessä 0,05 %:n ditertiääributyyliperoksidin ja tyydyttämättömän hapon kanssa (fumaarihappo, FA; akryylihappo, AA). Lämpötila ekstruuderissa oli 105°C , 200°C ja 250°C ja suuttimessa 250°C . Suutin oli koekstrudointi-
- 35 tyyppiä ja toisena kerroksena ekstrudoitiin PA-6:ta (BASF Ultramid B4) lämpötilassa 250°C .

- 1 Oksastusekstruuderissa ruuvien pyörimisnopeus oli 41 min^{-1} . Tällä tavalla ekstrudoitiin kaksikerrossuikaleita (happo-oksastettu polymeeri ja PA-6), jotka yhden vuorokauden jälkeen testattiin tarttuvuuden kannalta. Tämä testi tehtiin Instron-vetotestaajalla (peeltest), jolloin vetonopeus oli
- 5 50 mm/min. Voima mitattiin tasapainon saavuttua ja ilmaistiin yksikössä N/cm.

Taulukosta 1 havaitaan kuinka happopitoisuus (FA,AA) vaikuttaa tarttuvuuteen.

10

Taulukko I

	Happopitoisuus		Tarttuvuus (N/cm)
	%	FA	AA
15	0,075	23,3	7,5
	0,15	43,0	12,1
	0,3	48,1	9,6
	0,5	50,6	46,3
20	1,0	14,8	37,3

- Näistä tuloksista havaitaan, että jos butyyliakrylaattipitoisuus on niin korkea kuin 17 %, niin voidaan pärjätä hyvin alhaisilla
- 25 happopitoisuuksilla (<1 %). Kun happopitoisuudet ovat hyvin alhaisia, fumaarihappo parantaa tarttuvuutta paremmin kuin akryylihappo. Vertailuksi voidaan mainita, että ei-oksastetun 17 % EBA:n tarttuvuus on 0,5 N/cm ja käytettäessä ei-oksastettua polyeteeniä saadaan 0,2 N/cm.

30 Esimerkki 2

Tässä tapauksessa testaus suoritettiin kuten esimerkissä 1 paitsi että EBA:n sijasta käytettiin EVA (MI = 11, VA = 19 %).

35

1 Taulukko II

	Happopitoisuus	Tarttuvuus (N/cm)	
	%	FA	AA
5	0,075	60,1	6,9
	0,15	70,3	16,9
	0,3	56,2	28,8
	0,5	52,5	30,1
10	1,0	30,1	32,6

Näistä tuloksista havaitaan, että myöskin vinyylisetaattipitoisuuden ollessa korkea saadaan alhaisilla fumaarihappopitoisuuksilla huomattavasti parempaa tarttuvuutta kuin akryylihapolla. Vertailuksi voidaan mainita, että ei-oksastetun 19 % EVA:n tarttuvuus on 0,5 N/cm.

Esimerkki 3

20

Tässä tapauksessa testaus suoritettiin kuten esimerkissä 2 paitsi että EVA-laadun vinyylisetaattipitoisuus alennettiin 9 %:iin (MI = 9) ja 0 %:iin (MI = 7,5). Vain fumaarihappoa oksastettiin 0,15 % ja 0,5 %.

25

Taulukko III

	VA-pitoisuus	Tarttuvuus (N/cm)	
	%	0,15 % FA	0,5 % FA
30	0	5,2	3,3
	9	11,3	8,0
	19	70,3	52,5
35			

Näistä tuloksista havaitaan, että vinyylisetaattipitoisuudella

- 1 (amorfisuudella) on ratkaiseva vaikutus fumaarihapon tarttuvuuteen.

Esimerkki 4

- 5 Tässä tapauksessa testaus suoritettiin kuten esimerkeissä 1 ja 2 paitsi että ditertieeributyyliperoksidia ei lisätty lainkaan. 0,5 % fumaarihappoa lisättiin 17 % EBA:han ja 19 % EVA:han ilman oksastusta peroksidin avulla.

10 Taulukko IV

Laatu	Tarttuvuus (N/cm)
15 EBA + 0,5 % FA	12,0
EBA + 0,5 % FA (oksastettu)	50,6
EVA + 0,5 % FA	19,6
EVA + 0,5 % FA (oksastettu)	52,5

20

Näistä tuloksista havaitaan, että fumaarihappo aiheuttaa tarttuvuutta polyamidiin myöskin ilman oksastusta peroksidin avulla. Taso on kuitenkin alhaisempi kuin jos fumaarihappo oksastetaan. Tämä fumaarihapon erikoisuus helpottaa oleellisesti adheesiomuovin valmistusta. Voidaan valmistaa sitä ilman peroksidia, joka sivureaktiona aiheuttaa geelejä, tai voidaan suorittaa sekoitusta sekoittimilla, joiden viiveaika on hyvin lyhyt.

Esimerkki 5

30

Tässä tapauksessa testaus suoritettiin kuten esimerkissä 1-3 paitsi että tehtiin vertailuja tarttuvuudesta eri materiaaleihin (Polyamidi-6, BASF Ultramid B4; Eteenivinyylialkoholi, EVAL-F; Alumiini; Teräs). Metallin pinnoitukseen konstruoitiin suutin, jonka läpi metallinauha

- 35 (20 mm x 1,0 mm) oli työnnettävissä. EBA (MI = 4, BA = 17 %) ja EVA (MI = 11, VA = 19 %) oksastettiin 0,15 % ja 0,5 % fumaarihapolla. Taulukosta V havaitaan, kuinka mainitut oksaskopolymeerit ja niiden perus-

- 1 polymeerit tarttuvat eri materiaaleihin.

Taulukko V

5	Polymeeri	Tarttuvuus (N/cm)			
		PA-6	EVOH	Al	Fe
10	EBA + 0,15 % FA	43,0	6,9	31,3	18,2
	(oksastettu)				
	EBA + 0,5 % FA	50,6	21,8	34,0	32,7
	(oksastettu)				
15	EBA	0,5	3,0	10,5	9,8
	EVA + 0,15 % FA	70,3	18,0	34,0	25,2
	(oksastettu)				
	EVA + 0,5 % FA	52,5	38,2	41,7	29,3
20	(oksastettu)				
	EVA	0,5	1,1	14,2	6,1

20

Näistä tuloksista havaitaan, että sekä 17 % EBA että 19 % EVA tarttuvat jonkin verran alumiiniin ja teräkseen, mutta huomattava parannus saadaan aikaan oksastamalla niihin fumaarihappoa. Tarttuvuus on samaa luokkaa EBA- ja EVA-oksaskopolymeereille ja se paranee jonkin verran kun

- 25 fumaarihappopitoisuus nostetaan 0,15 %:sta 0,5 %:iin. EBA:n ja EVA:n tarttuvuus eteenivinyylialkoholiin (EVOH) niin kuin polyamidiin (PA-6) ovat täysin olemattomia, mutta oksastamalla fumaarihappoa saadaan huomattava parannus ja tämä parannus on suurempi EVA:n kohdalla. Tarttuvuus EVOH:iin paranee huomattavasti kun fumaarihappopitoisuus nostetaan
- 30 0,15 %:sta 1,5 %:iin, kun taas tarttuvuus PA-6:een on hyvä myöskin hyvin alhaisissa fumaarihappopitoisuuksissa. Fumaarihapolla oksastetun EBA:n ja EVA:n tarttuvuus EVOH:iin on silmäänpestävä, koska akryylihapolla saadaan erittäin alhaisia tarttuvuusarvoja (0,7 % akryylihapolla oksastettu EBA antaa 6,2 N/cm).

35

1 Esimerkki 6

Tässä tapauksessa testaus suoritettiin kuten esimerkissä 5 paitsi että vertailut tehtiin kaupallisilla adheesiomuoveilla.

5

Taulukosta VI havaitaan, kuinka fumaarihapolla oksastettu EBA ja EVA tarttuvat eri materiaaleihin verrattuna kaupallisiin adheesiomuoveihin.

Taulukko VI

10

	Polymeeri	Tarttuvuus (N/cm)			
		PA-6	EVON	Al	Fe
15	EBA + 0,15 FA (oksastettu)	43,0	6,9	31,3	18,2
	EBA + 0,5 % FA (oksastettu)	50,6	21,8	34,0	32,7
	EVA + 0,15 % FA (oksastettu)	70,3	18,0	34,0	25,2
20	EVA + 0,5 % FA (oksastettu)	52,5	38,2	41,7	29,3
	Primacor 1420 9 % AA	55,0	2,6	10,3	8,3
25	Nucrel 0903 9 % MAA	23,3	1,3	7,0	3,4
	Surlyn 1650 12 % MAA + Zn	71,3	0	5,5	8,1
	CXA 3095	7,0	3,4	7,1	9,5
30	Lupolen A 2910 M 4 % AA + 7 % BA	36,6	3,4	6,4	7,5

Näistä tuloksista havaitaan, että fumaarihapolla oksastetulla EBA:lla ja EVA:lla on saatu kilpaileviin materiaaleihin verrattuna yhtä hyvä tai parempi tarttuvuus polyamidiin, eteenivinyylialkoholiin, alumiiniin ja teräkseen.

- 1 Seuraavassa esitetään patenttivaatimuksen, joiden määrittelemän keksinnöllisen ajatuksen puitteissa yksityiskohdat voivat vaihdella.

5

10

15

20

25

30

35

1 Patenttivaatimukset

1. Modifioitu polyolefiinikopolymeeri, jolla on hyvä tarttuvuus metalleihin ja polaarisiin aineisiin, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu eteenikopolymeeristä valittuna ryhmästä eteeni-butyyliaakrylaatti (EBA), eteeni-etyyliaakrylaatti (EEA), eteeni-metyyliaakrylaatti (EMA), johon on sekoitettu tai oksastettu fumaarihappoa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että fumaarihappoa on lisätty 0,01-1 % polyolefiinin painosta.
3. Monikerrostuote, jossa kerrosten välinen adheesio on hyvä, t u n n e t t u siitä, että se koostuu vähintään yhdestä kerroksesta, joka on valmistettu patenttivaatimuksen 1 mukaisesta polymeeristä ja yhdestä tai useammasta kerroksesta, joka koostuu metallista, polaarista aineesta ja/tai polaarista muovista, sekä mahdollisesti yhdestä tai useammasta modifioimattomasta polyolefiinikerroksesta.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että se on monikerroskalvo, monikerrosputki tai monikerrospullo.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että metallikerrokset ovat teräs, alumiini tai kupari ja polaariset muovikerrokset polyamidi, polyesteri tai EVOH.

25

30

35

1 Patentkrav

1. Modifierad polyolefinkopolymer med god adhesion till metaller och polära ämnen, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av
5 etenkopolymer som valts ur gruppen eten-butylakrylat (EBA), eten-etylakrylat (EEA), eten-metylakrylat (EMA), som blandats eller ympats med fumarsyra.
2. Polymer enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att
10 den tillsatta mängden fumarsyra är 0,01-1 vikt-% av polyolefinen.
3. Flerskiktsprodukt där adhesionen mellan skikten är god, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av minst ett skikt som framställts av en polymer enligt patentkrav 1 och ett eller flera skikt som består
15 av metall, polärt ämne och/eller polärt plast samt möjligtvis av ett eller flera icke-modifierade polyolefinskikt.
4. Flerskiktsprodukt enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är en flerskiktsfilm, ett flerskiktsrör eller en flerskiktsflaska.
20
5. Flerskiktsprodukt enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att metallskikten utgörs av stål, aluminium eller koppar och de polära plastskikten av polyamid, polyester eller EVOH.

25

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: EP 186894 (B 32 B 27/08), 181632 (B 32 B 27/08).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 157 362 (C 08 F 263/04), 4 102 946 (C 08 F 263/04), 3 950 209 (C 08 F 263/04), 4 058 647 (B 32 B 27/34).
30

35