

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 147976 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 6455/73

(51) Int.Cl.⁴: C 08 L 27/08

(22) Indleveringsdag: 29 nov 1973

(24) Løbedag: 29 mar 1972

(41) Alm. tilgængelig: 29 nov 1973

(44) Fremlagt: 21 jan 1985

(86) International ansøgning nr.: -

(62) Stamansøgning nr.: 1587/72

(30) Prioritet: 30 mar 1971 US 129501

(71) Ansøger: W.R. *GRACE & CO.; New York 10036, US.

(72) Opfinder: Harri Jouna *Brax; US, Joseph Frederick *Porlnchak; US, Alan Stuart *Weinberg; US.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) Materiale til anvendelse ved smelteekstrusion af folie af en copolymer af vinylidenchlorid og mindst en anden ethylenisk umættet monomer

LN 147976 B

0

Den foreliggende opfindelse angår et materiale til anvendelse ved smelteekstrusion af folie af en copolymer af vinylidenchlorid og mindst én anden ethylenisk umættet monomer. Herved fås navnlig folier, der kan indgå i lamina-
5 nater til brug som emballagematerialer.

Til mange formål kræver emballagematerialer stor slidstyrke, der f.eks. ytrer sig ved høj brudstyrke og stor rivestyrke, for at overleve udefra påført vold og slid under emballagernes transport og håndtering. Når va-
10 rerne i emballagen ikke er bløde eller eftergivende, kan der også ske slid fra emballagens inderside under transport og håndtering. Et eksempel på varer, der er særlig tilbøjelige til at fremkalde slid fra indersiden, er ben i kød, dvs. et stykke kød indeholdende ben. Herved kan fo-
15 rekomme punktering af emballagematerialet med det forholdsvis hårde ben, hvilket naturligvis vil påvirke kødet på skadelig måde. Mange andre forbrugsvarer kræver ligeledes at blive emballeret i et materiale med stor slidstyrke og især høj modstandsdygtighed over for vold.

20 Et andet vigtigt krav til mange emballagematerialer er, at de skal have lav gennemtrængelighed eller permeabilitet for oxygen, især når levnedsmidler emballeres deri. Et polymert materiale, som er fremragende velegnet til dette formål på grund af sin lave oxygenpermeabilitet, er en
25 copolymer af vinylidenchlorid med mindst én anden ethylenisk umættet monomer, hvilken copolymer indeholder mindst 50 vægt% vinylidenchlorid-afledte enheder.

Den er ønskeligt en copolymer af vinylidenchlorid med vinylchlorid. Den kan f.eks. indeholde 70-85 vægt% vinylidenchloridafledte enheder og 30-15 vægt% vinylchlorid-
30 afledte enheder. Andre velegnede monomere til polymerisation med vinylidenchlorid, således at der fås en polymer med lav oxygenpermeabilitet, er mange og velkendte og behøver derfor ikke at opregnes her.

35 Ovennævnte vinylidenchloridcopolymerer har dog ikke

0 tilstrækkelig stor slidstyrke og specielt modstandsdygtig-
hed mod vold til mange formål. Derfor er det som emballage
foreslået at anvende et laminat omfattende et første lag
med høj modstandsdygtighed mod vold og slid, et andet mel-
5 lemliggende lag af vinylidenchloridcopolymer og et tredje
lag med høj modstandsdygtighed mod vold. Et sådant laminat
tilvejebringer beskyttelse mod ødelæggelse af emballage,
både påført indefra og udefra. Vinylidenchloridcopolymerla-
get betegnes normalt som et "spærrelag", da det optræder
10 som en spærring for molekylært oxygens gennemgang eller
passage.

En bekvem måde til fremstilling af et laminat af
ovennævnte type vil være at smelteekstrudere en slidfast
eller voldsmodstandsdygtig underlagsfolie, ovenpå hvilken der
15 (efter størkning) smelteekstruderes en spærring af vinyli-
denchloridcopolymerlaget, som størknes, og ovenpå spærrela-
get smelteekstruderes så endnu et slidfast lag, således at
der dannes et laminat, som dernæst strækkes biaksialt. Der
har imidlertid inden for denne teknik været et problem i
20 forbindelse med smelteekstrudering af vinylidenchloridcopo-
lymeren. Det er bekvemt og økonomisk at fremstille vinyli-
denchloridcopolymeren ved emulsionspolymerisation. Det har
imidlertid vist sig, at det emulsionspolymeriserede produkt,
der her kort skal betegnes som "emulsionspolymer" somme ti-
25 der aflejres eller sætter sig fast i ekstruderingsapparatet.
Dvs., at den ikke strømmer tilstrækkelig godt i smeltet til-
stand. Dette problem løses med den foreliggende opfindelse.

Materialet ifølge opfindelsen er ejendommeligt ved,
at det i alt væsentligt består af en blanding af 5-40 vægt%
30 suspensionspolymeriseret vinylidenchloridcopolymer og
60-95 vægt% emulsionspolymeriseret vinylidenchloriddopoly-
mer, og at hver af de to copolymere har et indhold på mindst
50 vægt% ud fra vinylidenchlorid afledte enheder.

Det er fuldstændigt uventet, at blandingen af emul-
35 sions- og suspension-harpikser ud fra vinylidenpolymer kan

0 smelteekstruderes og formes til biaksialt orienteret folie af god kvalitet. Normalt skulle suspensionspolymeriseret harpiks forventes at bevirke, at geler dannes i emulsions- harpiksen under ekstrudering. I det foreliggende tilfælde
5 synes suspensionspolymeren imidlertid at optræde som en stabilisator i stedet for at bevirke geler i emulsionspolymerfolien. Uden at skulle fastholdes til følgende teori antages det dog, at suspensionspolymeren smelter langsommere i ekstruderingskammeret og optræder som et skyllemiddel eller
10 glidemiddel under blandingens passage gennem ekstruderingsapparatet og således hindrer polymerens aflejring på ekstruderingskammerets overflade og derved hindrer dens sønderdeling eller nedbrydning. Med andre ord, emulsionspolymeren er tilbøjelig til at hænge fast, når den smelter, og
15 suspensionspolymeren optræder som en slags glidelejer, på hvilken den bevæger sig afsted. Naturligvis smelter hele blandingen af copolymere og ekstruderes som sådan.

Det har vist sig, at når suspensionspolymerens indhold i polymerblandingen overstiger 20%, bliver foliens
20 orientering vanskelig, men det er stadig muligt at anvende en blanding indeholdende op til 40% suspensionspolymer ved meget omhyggelig behandling. Grunden til denne vanskelighed, der viser sig ved orienteringen, består i, at krystaller dannes hurtigere i en suspensionspolymerfilm. Suspensionspolymeren optræder således som en forurening i emul-
25 sionspolymeren i den forstand, at suspensionspolymeren krystalliserer for hurtigt, til at der kan fås en passende udtrækning (reduktion af folietykkelsen) under orienteringstrinet.

30 Det har nu vist sig muligt at operere ved ekstruderingsstemperaturer mellem de normale behandlingsbetingelser for emulsions- og suspensionspolymeriserede polymere, med andre ord i det almene interval $138-171^{\circ}\text{C}$ for de mest foretrukne sammensætninger. Oprindeligt havde man ikke troet, at
35 de blandede materialer ville være forenelige i tilstand af

0 en smeltet polymer, nemlig på grund af forskellen i smelte-
hastigheder for disse to polymere.

Den foretrukne comonomer for vinylidenchlorid i disse
5 copolymerer er vinylchlorid, og fortrinsvis er 5-40 vægt%
af copolymerens enheder afledt ud fra vinylchlorid.

De foretrukne andele af emulsions- og suspensions-
polymer i materialet ifølge opfindelsen er 5-15 vægt% sus-
pensionspolymer og 85-95 vægt% emulsionspolymer. Materialet
indbefatter fortrinsvis også 2-10 og mest ønskeligt
10 4-6 vægt% epoxyharpiks. Således er den foretrukne spærre-
lagssammensætning baseret på copolymerer af vinylidenchlorid
og vinylchlorid, idet indholdet af vinylchlorid-afledte en-
heder udgør 5-40 vægt%, blandet med 2-10% epoxyharpiks. Det
foretrukne spærrelagsmateriale omfatter (a) en vinyliden-
15 chlorid/vinylchlorid-copolymer med 15-30% vinylchlorid af-
ledte enheder og (b) 4-6% epoxyharpiks, idet copolymeren er
en blanding af 5-15% suspensionspolymer og 85-95% emulsions-
polymer. Alle de her anførte procentdele er efter vægt, med
mindre andet opgives.

20 "Epoxyharpiks" betegner en højviskos epoxyholdig ter-
mohærdbar harpiks, som dog ikke bør forveksles med epoxyde-
rede olier, der er de sædvanlige epoxyholdige blødgørings-
midler og normalt laves ud fra epoxyderede naturolier, men
som er langt mindre viskose.

25 Materialet ifølge opfindelsen kan laves til folier,
herunder laminater og især fleksible laminater omfattende
ét lag af polymermateriale ifølge opfindelsen som spærrelag
og ét lag af andet polymermateriale anbragt på den ene eller
begge sider af dette spærrelag. Det er hensigtsmæssigt at
30 tilvejebringe en laminatstruktur med mindst tre lag, nemlig
et slidlag, et spærrelag og endnu et slidlag i nævnte ræk-
kefølge, og fremstillingen af en folie med en sådan lamin-
natstruktur skal beskrives nedenfor. Det vil imidlertid
forstås, at det her omhandlede materiale blandet af emul-
35 sions- og suspensionscopolymerer også kan benyttes til frem-

0

stilling af andre laminatstrukturer, f.eks. med kun to lag, idet et af ovennævnte slidfaste lag kan udelades.

5 Visse laminater med to slidfaste eller voldsmodstandsdygtige lag og et derimellem anbragt spærrelag er i øvrigt beskrevet i stamansøgningen (nr. 1587/72). Til brug ved varmekrympningsemballering meddeles polymerfolierne molekyleorientering ved strækning.

10 En foretrukken klasse polymere til det ene eller begge ovennævnte slidfaste lag er copolymere af ethylen og vinylacetat indeholdende 5-20 vægt% enheder afledt ud fra vinylacetat. Disse ethylen/vinylacetat-copolymere omfatter (dvs. består helt af eller indbefatter blot som del) polymeriserede ethylen- og vinylacetat-enheder. Der kan således være andre bestanddele til stede. Polymeren kunne f.eks. være 15 en terpolymer eller en anden slags polymer end en copolymer, blot de overvejende andele er afledt ud fra ethylen og vinylacetat. Til orientering af sådanne polymere tværbindinger de mest hensigtsmæssigt først. Forskellige måder til at gennemføre en sådan tværbinding er i og for sig kendte og kan 20 f.eks. foretages ved bestråling.

Det foretrukne polymermateriale til laminatets første lag (underlaget) er en copolymer af ethylen og vinylacetat, som indeholder 5-20, men helst 8-12, vægt% enheder afledt udfra vinylacetat og med en snæver molekylvægtfordeling. Det tredje lag, som skal modstå voldelig påvirkning, 25 er fortrinsvis af den samme copolymer og kan om ønsket være nøjagtig den samme som anvendt til underlaget.

Anvendelse af materialet ifølge opfindelsen skal herefter beskrives mere fuldstændigt under henvisning til tegningen, på hvilken 30

fig. 1 viser en skematisk gengivelse af et apparat til anvendelse ved en foretrukken fremgangsmåde til fremstilling af et laminat indeholdende et lag fremstillet af materialet ifølge opfindelsen,

35 fig. 2 viser et tværsnitsbillede af et matricehoved i dette apparats formningsdel,

0

fig. 3 viser et billede taget langs linien 3-3 i fig. 2,

fig. 4 viser et tværsnitbillede af et laminat indeholdende et lag fremstillet af materialet ifølge opfindelsen.

5

Figur 5 er nærmere omtalt lige inden tabel I nedenfor.

Der henvises nu til tegningens fig. 1, hvor et rør 10 ekstruderes nedad fra et matricehoved 11, der fødes fra et ekstruderingsapparat 9. Det ekstruderede rør er 250-750 μ og tykt og især 375-625 μ tykt. Efter afkøling eller bratkøling ved påsprøjtning med vand, der leveres fra en kølering 12, sammenklappes røret ved hjælp af klemvalser 13 og føres igennem en bestrålingshvælving 14 omgivet af et skjold 15, hvori det bestråles med elektroner fra en jernkernetransformator-accelerator 16. Andre acceleratorer såsom en Van de Graaf generator eller en resonanstransformator kan anvendes. Strålingen er ikke begrænset til elektroner fra en accelerator, idet enhver ioniserende stråling er anvendelig. Den ifølge den foreliggende beskrivelse benyttede strålingsenhed er rad, der defineres som den mængde stråling, der vil udsprede 10 erg energi (målt som absorberet energi) pr. gram bestrålet materiale. Enheden MR betegner en million (10^6) rad.

10
15
20

I særlige tilfælde kan det være ønskeligt at tværbinde polymeren ved andre foranstaltninger såsom ved hjælp af kemiske tværbindingsmidler. Imidlertid benyttes stråling, fortrinsvis således som nærmere beskrevet nedenfor. Bestrålingstiden for ethylen/vinylacetat-copolymerrøret 10 er ikke kritisk, men behøver kun at være tilstrækkelig til at give den fornødne dosis til tværbinding. Ved den her beskrevne udførelsesform bestråles røret 10 fortrinsvis med en dosis på 2-15 MR og især med en dosis på 2-10 MR.

25
30

Røret 10 ledes gennem strålingshvælvingen 14 ved hjælp af valser 17. Efter bestrålingen går røret 10 gennem klemvalser 18, hvorefter det oppustes let ved hjælp af en indfanget gasboble 20.

35

Røret meddeles ikke nogen signifikant strækning i

0
længderetningen før oppustning, da valserne 18 drives med
nogenlunde samme hastighed som de forudgående valser 13.
Røret oppustes kun tilstrækkeligt til at tilvejebringe et
nogenlunde cirkulært tværsnit, altså uden signifikant ori-
5 entering i tværrretningen.

Det let oppumpede og bestrålede rør 10 sendes gen-
nem et vakuumkammer 21 til et laminerings- eller overtræks-
mundstykke 22 anbragt under kammeret 21. En anden rørformig
folie 23 smelteekstruderes fra overtræksmundstykket 22 og
10 overtrækkes ovenpå og klæbes herved direkte til det bestrå-
lede rør 10 til dannelse af et tolags rørlaminat 24. Den-
ne anden rørformige folie 23 er en spærrefolie lavet af et
materiale ifølge opfindelsen.

Ekstruderingsapparatet 25 drives fortrinsvis ved en
15 kammertemperatur på 43-160°C og helst ved 121-149°C, og
ekstruderingsmundstykket drives fortrinsvis ved en tempera-
tur fra 138 til 171°C og helst fra 146 til 157°C. Det eks-
truderede rør er 25-125 μ tykt og fortrinsvis 50-100 μ tykt.

Ekstruderingsapparatet 25 er konventionelt, f.eks.
20 et standardekstruderingsapparat med en diameter på 8,2 cm.

Detaljerne vedrørende trækkemundstykket 22 vil for-
stås bedre under henvisning til tegningens fig. 2 og 3.
Trækkemundstykket 22 er et cirkulært krydshovedmundstykke,
hvortil er fastgjort et koblingsstykke 26, således at det i
25 sin foretrukne form tilvejebringes med en 8,9 cm åbning 27
for det let oppustede rør 20. Åbningen 27, igennem hvilken
det oppustede underlag passerer, er dannet gennem en træk-
kedorn 28, som er fastgjort til trækkemundstykkets hus 29.
Den vej, ad hvilken det smeltede overtræksmateriale 23 be-
30 væger sig, er angivet ved pile i fig. 2 og 3. Vakuumkamme-
ret 21 påfører trækkemundstykket 22 et mildt vakuum, f.eks.
i området fra 0 til ca. 6,4 cm vandsøjle, således at den
ekstruderede folie 23 trækkes eller "suges", medens den sta-
dig er smeltet, ind mod det oppustede rør 10 for at hindre
35 dannelsen af indespærrede bobler i laminatet 24. Vakuukam-

0
meret 21 kan simpelthen bestå af et cylindrisk hus, hvis
indre diameter passer snævert til det oppustede rørs ydre
diameter. Der kan påsættes vakuum gennem en udgang 30 ved
hjælp af konventionelle vakuumbrembringende organer (ikke
5 vist).

Tolagsfolien 24 sendes til et overtræks- eller la-
mineringsmundstykke 32, fortrinsvis medens den stadig er
varm. Ved en diskontinuerlig fremgangsmåde vil det være
muligt at afkøle eller bratkøle røret 24, før det ledes
10 til det andet overtræksmundstykke 32, men dette vil sæd-
vanligvis også nødvendiggøre en genoppustning og genop-
varmning af røret for at opnå en fremragende binding mel-
lem det andet lag og det først lag. Ved betragtning af rø-
ret udefra vil dette første lag både være et ydre lag og
15 rørets yderlag.

Et tredje lag smelteekstruderes fra overtræksmund-
stykket 32 og overtrækkes på og klæbes direkte til tolags-
-rørlaminatet 24 til dannelse af et trelagsrørlaminat 34.
Dette rørformige laminats tredje lag 33 er fortrinsvis af
20 et materiale valgt blandt de ovenfor angivne under gennem-
gangen af den rørformige folie 10. Selv om det ikke behø-
ver at have samme sammensætning som rørfolien 10, er det
hensigtsmæssigt det samme materiale. Overtræksfremgangs-
måden ved trækemundstykket 32 er den samme som gennemgået
25 ovenfor ved trækemundstykket 22. Vakkumkammeret 36 tjener
samme funktion som vakuumkammeret 21 og opererer på samme
måde, idet der påføres vakuum gennem en udgang 37. Den rør-
formige folie i det tredje lag 33 er 75-375 μ tykt og for-
trinsvis 100-300 μ tykt.

30 Trelagsrørlaminatet 34 afkøles eller bratkøles ved
påsprøjtning med vand fra en kølering 39. Vandet har nor-
malt en temperatur på ca. 7°C. Ved hjælp af klemvalser 40
sammenlægges trelagsrørfolien, som derefter opvikles på en
spole 41. Alternativt vil laminatet ved en kontinuerlig
35 fremgangsmåde ikke opvikles på dette sted på spolen 41, men

0

vil leveres direkte til det næste trin i procesrækkefølgen (strækning).

Således som vist i fig. 1 anvendes en udleverings-
spole 42, der i forvejen er fremstillet som opviklings-
5 spolen 41, og som afvikles over en ledevalse 43. Laminatet
34 er praktisk talt ustrakt og uorienteret, når det passerer over ledevalsen 43. Folien passerer fra ledevalsen 43 ind i et varmtvandsbad 44 indeholdende vand 45. Den foretrukne genopvarmningstemperatur eller varmtvandstemperaturen er 70-100°C og helst 82-96°C. Den sammenlagte trelagsrørfolie neddyppes i det varme vand i mindst ca. 5 sek.. Dette tidsrum er almindeligvis nødvendigt for at bringe foliens temperatur op til det for orienteringsstrækning krævede niveau. En typisk opholdstid i vandbadet er ca.
15 20 sek.. Ledevalser 46 og 47 fører det sammenklappede rør gennem vandbadet 45.

Efter at en passende orienteringstemperatur er opnået, blæses en boble 54 i folien, når den kommer op af vandet, og folien strækkes i både tværretning og længderetning i et strækforhold på fortrinsvis 1:1,5-1:6 og helst
20 1:2-1:4, hvilket svarer til en total biaksial orientering fra 1:2,25-1:36 og fortrinsvis 1:4-1:16. Lagenes tykkelse formindskes i praktisk talt lige store forhold. Boblen 54 holdes med klemvalser 48 og 49. Røret sammenklappes
25 ved hjælp af valser 50, og laminatet, som passerer mellem klemvalser 49, over en ledevalse 51 og under en fritløbende valse 53, opvikles på en spole 52.

I tegningens fig. 4 illustreres et tværsnit af det orienterede laminat 34. Det først frembragte lag, som udgør rørets inderlag, er laget 10, der fortrinsvis har en tykkelse på 12-125 μ og helst 25-50 μ . Spærrelaget af materialet ifølge opfindelsen angives ved 23 og har fortrinsvis en tykkelse på 1,25-50 μ og helst på 2,5-6 μ . Det tredje lag 33, som udgør rørets ydre beskyttelseslag, er fortrinsvis
35 2,5-100 μ tykt og helst 6-25 μ tykt. Disse tre lag

0 kan være direkte sammenføjet uden mellemliggende eller indskudte lag. Laminatet har en krympespænding på sædvanligvis 14-35 kg/cm² og fortrinsvis på 14-28 kg/cm² og en fri krympning på mindst 40% og helst på mindst 50% ved 96°C og en fri
5 krympning på mindst 20% og på helst mindst 30% ved 85°C.

Ved en alternativ fremgangsmåde til fremstilling af laminatet kan det andet og det tredje påførte overtræk coekstruderes på det præformede rør fra et coekstruderingsmundstykke. Dette vil frembringe samme slutprodukt som det
10 ovenfor gennemgåede laminat, men er en noget vanskeligere fremgangsmåde.

Den rørformige folie fremstillet ved denne fremgangsmåde og som spærrelag indeholdende et lag af materialet ifølge opfindelsen udgør et fremragende materiale til
15 bæreposer, idet laget 10 klæber meget fint til sig selv ved temperaturer mellem 93 og 107°C praktisk talt uden forvrængning, når denne folie varmforgesles ved hjælp af et termisk-impulsforseglingsapparat.

Laget 10 meddeler også posen fremragende punkteringsstyrke. Det tynde spærrelag tilvejebringer de nødvendige spærreegenskaber ved minimal tykkelse og til minimal pris. Yderlaget af ubestrålet copolymer meddeler posen en høj grad af modstandsdygtighed mod vold ved lave temperaturer og forbedret rivestyrke.
20

Anvendelse af materialet ifølge opfindelsen til poser er beskrevet i USA-patentskrift nr. 3.552.090. Efter at poserne er evakueret, lukkes de ved sammenhæftning som vist i USA-patentskrift nr. 3.383.746. Et hensigtsmæssigt evakueringsorgan er vist i USA-patentskrift nr. 3.628.576.
25

30 Genstande, især levnedsmidler, kan pakkes i en orienteret folie af materialet ifølge opfindelsen, eller dette kan udgøre et lag i et laminat, der da tjener som emballagemateriale, hvorefter folien eller laminatet varmekrympes.

Ovennævnte emballagemateriale er særlig velegnet til
35 indpakning af udskåret frisk eller rødt kød med blotlagte

0 ben. Dette gælder især det trelagslaminat, hvis fremstilling er beskrevet ovenfor. Et laminat med et derfra forskelligt og ringere spærrelag vil skade laminatets fremstilling og forringe laminatets kvalitet. Det nævnte trelagslaminat er
5 ikke toksisk og er i almindelighed velegnet til emballering af fødevarer. Det vil forstås, at når en pose anvendes til at indpakke et stykke frisk rødt kød, som ikke er frosset, og som ikke skal fryses, men emballeres og holdes ved køleskabstemperaturer, f.eks. fra 0 til 7°C, omslutter laminatet det udskårne eller udhuggede kødstykke og udsættes således for, at ben eller bensplinter trænger ind mod posens inderlag.

Ved en sådan emballagefremgangsmåde anbringes kød indeholdende ben i det biaksialt orienterede trelagslaminat,
15 som kan varmekrympes. Laminatet omslutter således et afskåret stykke kød indeholdende ben, som afhængigt af kødets udskæring eller udhugning altid kan udsætte laminatet for udragende ben, der eventuelt kan være spidse eller skarpe efter overhugning. Posen evakueres og forsegles, således at
20 vakuet bevares. Posen varmekrympes derefter stramt omkring kødet.

Det beskrevne trelagslaminat har et antal meget ønskelige egenskaber, blandt hvilke typisk kan nævnes god krympeevne ved moderat forhøjet temperatur, en brudforlængelse på mindst 50% og fortrinsvis 100-125%, en oxygentransmissionshastighed på ikke over $70 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ timer}/1 \text{ atm}$ ved 22,8°C og 0% relativ fugtighed (som afprøvet ved A.S.T.M.-D1434) og sædvanligvis ikke over $25 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ timer}/1 \text{ atm}$ ved 22,8°C og 0% relativ fugtighed (A.S.T.M.D1434). I sin
30 foretrukne form har folien en kugleslagbrudstyrke på mindst 25 kg-cm målt på en "Ball Burst Tester No. 13-8" fra Testing Machines Inc. under anvendelse af et standard-halvkuglehoved.

Materialet ifølge opfindelsen kan tildannes i form af
35 selvstændige folier. Materialerne har overlegne ekstrude-

0 ringsegenskaber, som allerede er opregnet ovenfor, enten
de smelteekstruderingsovertrækkes eller smelteekstruderes
som selvstændige selvbærende folier. Naturligvis skal den
ekstruderede vinylidenchloridpolymerfolie for at være selv-
5 bærende være mindst ca. 0,05 til ca. 0,08 mm tyk, hvis den
ekstruderes som et rør under anvendelse af normal, passende
ekstruderingssteknik. Desuden har det vist sig, at den ori-
enterede folie dannet ud fra en blanding i alt væsentligt
bestående af emulsions- og suspensionspolymeriseret vinyli-
10 dencopolymere har uventet rivestyrke og modstandsdygtighed
mod punktering sammenlignet med de konventionelle folier af
vinylidenchlorid/vinylchloridpolymer.

Materialet ifølge opfindelsen og heraf fremstillede
forskellige laminatlag kan indbefatte dermed forenelige til-
15 sætninger såsom stabilisatorer, pigmenteringsmidler og be-
arbejdningshjælpemidler såsom voksarter, desodoriserings-
midler, antistatiske midler og antiblokmidler, som skal mod-
virke, at mange folielag hænger sammen i en enkelt stor
blok, som er vanskelig at adskille.

20 De følgende eksempler tjener til yderligere belysning
af den foreliggende opfindelse og de hermed tilvejebragte
fordele.

Eksempel 1

25 Det på tegningen skematisk viste apparat benyttes un-
der anvendelse af den ovenfor gennemgåede almene metode,
idet en ethylen/vinylacetatcopolymer indeholdende 10% vinyl-
acetat og med et smelteindeks på ca. 2 og en molekylvægtfor-
deling som vist ved kurven i tegningens fig. 5 (omtalt nær-
30 mere nedenfor), og som forhandles af US Industrial Chemicals
Division og National Distillers under handelsnavnes "UE 637",
fødes til tragten i ekstruderingsapparatet 9. Ekstruderings-
apparatet har en diameter på 8,9 cm og drives ved følgende
temperaturer, bagzone 121°C, midterkammer 132°C, frontkam-
35 mer 143°C, koblingsstykke 149°C og mundstykke 166°C. Snekke-

0 hastigheden er 37 omdrejninger pr. minut, og trykket er
267 kg/cm². Mundstykkets diameter er 8,9 cm, og omkredsen
af det frembragte rør er 20,3 cm. Vandet fra køleringen
12 har en temperatur på 7°C. Klemvalserne 13 drives med en
5 hastighed på 10,7 m pr. minut, og tykkelsen af det sammen-
klappede rør er ca. 460 μ .

Det sammenklappede rør ledes gennem et bestrålings-
anlæg som afbildet i tegningens fig. 1, og som drives med
500 kg elektronvolt, 20 MA og en hastighed på 10,7 m pr.
10 minut. Der foretages fire passager, og røret modtager en
dosis på ca. 6 megarad.

Den bestrålede underlagsfolie føres derefter til et
overtræksmundstykke 22, hvor den overtrækkes med et spærre-
materiale. Dette spærremateriale indeholder en let blød-
15 gjort blanding af copolymer af vinylidenchlorid med vinyl-
chlorid. Copolymerblandingen består af 10% suspensionspo-
lymeriseret og 90% emulsionspolymeriseret copolymer. Den
emulsionspolymeriserede copolymer består af ca. 70% enheder
afledt ud fra vinylidenchlorid og 30% enheder afledt ud fra
20 vinylchlorid, og den suspensionspolymeriserede copolymer be-
står af ca. 80% enheder afledt ud fra vinylidenchlorid og
20% enheder afledt ud fra vinylchlorid. Disse materialer
fås fra Dow Chemical Company under handelsnavnet "U.P. 925"
(den emulsionspolymeriserede harpiks) og "S.P. 489" (den
25 suspensionspolymeriserede harpiks). Øvrige bestanddele i
spærrelaget er 5% af en epichlorhydrin/bisphenol A- epoxy-
harpiks, der forhandles under betegnelsen "EPON resin 828"
af Shell Chemical Company, og ca. 0,5% af en mikrokrystal-
linsk paraffinvoks, som fås fra Sun Chemical Company og
30 forhandles under betegnelsen "Wax 5512". Disse tre harpik-
ser (dvs. de to vinylidenchloridcopolymerer og epoxyharpiksen)
blandes i en hurtigløbende højintensiv Prodex-Henschel blån-
der, og blandingen fødes til tragten i ekstruderingsappara-
tet 25, der er et 5 cm Prodex-ekstruderingsa-parat, som dri-
35 ves med et krydshovedmundstykke af den i tegningens fig. 2

0 og 3 illustrerede type. Ekstruderingsapparatet drives ved følgende temperaturer: Bagzone 99°C, midterzone 127°C, frontzone 149°C, tilpasningsstykke eller koblingsstykke 141°C og mundstykke 160°C. Snekkehastigheden er 34 omdrejninger pr. minut, og trykket er 390 kg/cm². Mundstykkets diameter er 8,9 cm, og rørets omkreds er 20,3 cm. Topvalserne 18 drives med 10,7 m pr. minut, og overtrækkets tykkelse er ca. 75 µ.

Et tredje lag dannes derpå under anvendelse af samme harpiks som til det første lag. Harpiksen ekstruderes gennem ekstruderingsapparatet 35, der drives på samme måde som ekstruderingsapparatet 9 med den undtagelse, at temperaturerne er som følger: Bagzone 121°C, midterzone 132°C, frontzone 193°C, koblingsstykke 227°C og mundstykke 232°C. Overtræksmundstykke 32 er af samme konstruktion som overtræksmundstykket 22. Bundvalserne 40 drives med 11,0 m pr. minut, og vandet fra køleringen 39 er 7°C. Overtrækstykkelsen er ca. 150 µ.

Biaksial orientering gennemføres ved forvarmning af røret i vand til ca. 88°C, som vist ved 44 i tegningens fig. 1, og det således varmede rør føres gennem klemvalser, der drives med 5,8 m pr. minut til nedpustningsvalser, der drives med 21,4 m pr. minut, idet det ca. 10 cm brede rør imellem disse to sæt valser oppustes til frembringelse af en foliebredde på ca. 41 cm og en folietykkelse på ca. 61 µ. Det således fremstillede rør opvikles derefter på en lager- rulle, som derefter omdannes til poser ved forsegling af røret på tværs og med mellemrum til frembringelse af bunde på den konventionelle måde og opskæring af røret til de 30 ønskede poselængder.

Eksempel 2

Fremgangsmåden fra eksempel 1 gentages med den undtagelse, at spærrelaget ændres ved tilsætning af 2% 2-ethylhexyldiphenylphosphat-blødgøringsmiddel, der fås fra Monsanto

0 under registreret varemærke "Santicizer 141" [®], og idet
indholdet af epoxyharpiksen nedsættes til 3%.

Eksempel 3

5 Fremgangsmåden fra eksempel 1 gentages med den und-
tagelse, at der i stedet for de 5% epoxyharpiks anvendes
5% af en epoxyderet sojabønneolie (som ikke må forveksles
med epoxyharpiks), og som forhandles af Swift og Co. under
betegnelsen "Epoxol 7-4".

10

Eksempel 4

Fremgangsmåden fra eksempel 1 gentages med den und-
tagelse, at der i stedet for de 5% epoxyharpiks anvendes
4% 2-ethylhexyldiphenylphosphat-blødgøringsmiddel og 1% mag-
15 nesiumoxid.

Eksempel 5

Den i eksempel 2 til fremstilling af spærrelaget an-
vendte sammensætning benyttes med den undtagelse, at den
20 indeholder 4% af epoxyharpiksen, og at indholdet af "UP 925"
harpiksen nedsættes med 1%, idet denne sammensætning eks-
truderes som en selv bærende enkeltlagsfolie under ekstrude-
ringsbetingelserne som anført i eksempel 2. Et overtræk af
propylenglycol påføres på rørets inderside for at hindre
25 sammenklæbning, når røret sammenlægges før biaksial orien-
tering. Fremgangsmåden er kontinuerlig, idet bobles 54 dan-
nes, efter at røret er sammenklappet, men uden mellemlig-
gende opvikling af røret. Desuden holdes vandbadet på ca.
38°C. Den ekstruderede folies tykkelse er ca. 125 μ , og den
30 biaksialt orienterede folies tykkelse er ca. 19 μ efter et
totalt biaksialt orienteringsstrækforhold på ca. 12:1. Fo-
lien viser sig at have uventet høj rivestyrke og modstands-
dygtighed mod punktering for en orienteret folie sammenlig-
net med de sædvanlige kendte orienterede folier af vinyli-
35 denchloridvinylchlorid-copolymer.

0

Afprøvning af emballagers modstandsdygtighed mod vold

Følgende prøvemethode gennemføres: Alle prøveposer kodes i forvejen og konditioneres i 24 timer ved 7-10°C. Tilfældigt valgte poser anvendes til emballering af ud-
5 skåret højreb indeholdende kød med ben i og med en vægt på 11,3-13,6 kg. Poserne er 41 cm brede og 76 eller 81 cm dybe. Disse emballager evakueres, og poserne lukkes med metalklips, forseglingskrympes og tørres i en luftstrøm. Disse pakker indsættes derefter i voksovertrukne korrugerede
10 rede beholdere med tre i hver beholder. Disse beholdere lukkes derefter med nylonmonofilament-tape.

De individuelle beholdere udsættes derefter for en faldprøve, hvor de falder fra en højde af 0,91 m fra et transportbånd i bevægelse. Beholderen udsættes for en
15 transportvoldsprøve, efter at de er oplagret ved 3°C i 24 timer, ved derefter at rystes i 7,5 minutter ved 1 g på en L.A.B. prøvemaskine. L.A.B. = Laboratoriebestemt accelereret brud, foretages i en kommerciel standardrystemaskine omfattende en platform på ca. 1,5 m x 1 m med side-
20 vægge, hvorpå pakkerne lægges, mens den bevæges op/ned og frem/tilbage (dvs. bevæges i to planer) i gentagen cyclus, hvor antal cykler/minut er forudvalgt efter en kendt korrelation med antal km transport i lastbil. Herved kan emballager underkastes accelereret afprøvning af deres styrke
25 mod vold udøvet ved landevejstransport i lastvogn.

Ved begge prøvningerne pumpes emballagerne derefter op med luft og nedsænkes i vand til bestemmelse af eventuel lækage. En læk emballage bedømmes som svigt.

Der opnås de i nedenstående tabel I anførte resultater med poser fremstillet under anvendelse af de som i eksempel 1 og 2 nærmere beskrevet fremstillede laminater, og der sammenlignes med poser beregnet på sådanne emballageformål og med samme mål, men lavet af gængse folier af beslægtet natur. Disse sammenligningsposer underkastes nøjagtigt
30 35 samme afprøvningsbetingelser. I tabellen er resulta-

0

terne udtrykt i procentdele som det antal emballager, der overlever den angivne prøve i forhold til det totale antal afprøvede emballager eller pakker, der har været underkastet prøven.

5

I fig. 5 er vist en kurve, der udtrykker molekylvægtfordelingen for en ethylen/vinylacetatpolymer, hvor molekylvægtfordelingen er bestemt ved anvendelse af gelpermeringschromatografi. Denne kurve analyseres efter statistisk standardteknik, og følgende bestemmelser foretages:

10

Standard-afvigelse (sd)	3,07
Talgennemsnitsmolvægt (M)	28,96
Variationskoefficient $100 \times \frac{sd}{M}$	10,62
Areal under kurve $\pm 10\%$ af M	64,32

15

En polymer med en variationskoefficient på ikke over 13 regnes for at have en snæver molekylvægtsfordeling. Talgennemsnitsmolekylvægten er den vægtede gennemsnitsmolekylvægt, (dvs. summationen af molvægten, der har en given molekylvægt ifølge abscissen i fig. 5, gange antallet af molekyler, der har denne givne molvægt divideret med summation af antallet af molekyler med denne givne molekylvægt, idet begge summationer summeret fra 1 til uendelig).

25

30

35

Tabel I

<u>Pose</u>	<u>Laminatets tykkelse μ</u>	<u>Faldprøve (mod- stand mod ben punktering)</u>	<u>Prøve for mod- stand mod vold overlevelses %</u>	<u>Oxygen-spærring $\text{cm}^3/\text{m}^2/24 \text{ timer/atm}$</u>
Fremstillet ifølge eksempel 1	61	75%	82%	45
Fremstillet ifølge eksempel 1	69	73%	92%	40 - 45
Fremstillet ifølge eksempel 2	51	63%	80%	35
Standard vinyliden- chlorid-copolymer pose fremstillet af W.R.Grace & Co.	48	25%	45%	150
Standard vinyliden- chlorid/vinylchlorid- copolymer "Perflex 66" pose købt hos Union Carbide.		23,3%	36,6%	150

0

P a t e n t k r a v .

1. Materiale til anvendelse ved smelteekstrusion af folie af en copolymer af vinylidenchlorid og mindst én anden ethylenisk umættet monomer, k e n d e t e g n e t ved, at det i alt væsentligt består af en blanding af 5-40 vægt% suspensionspolymeriseret vinylidenchloridcolymer og 60-95 vægt% emulsionspolymeriseret vinylidenchloridcopolymer, og at hver af de to copolymerer har et indhold på mindst 50 vægt% ud fra vinylidenchlorid afledte enheder.

2. Materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at andelen af suspensionspolymeriseret vinylidenchloridcopolymer udgør 5-15 vægt% og at andelen af emulsionsvinylidenchloridcopolymer udgør 85-95 vægt%.

3. Materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at det også indeholder 2-10 og fortrinsvis 4-6 vægt% af en epoxyharpiks.

Fremdragne publikationer:

DK ans. nr. 1390/71 (patent nr. 128013)
US patenter nr. 3558330, 3567539.

25

30

35

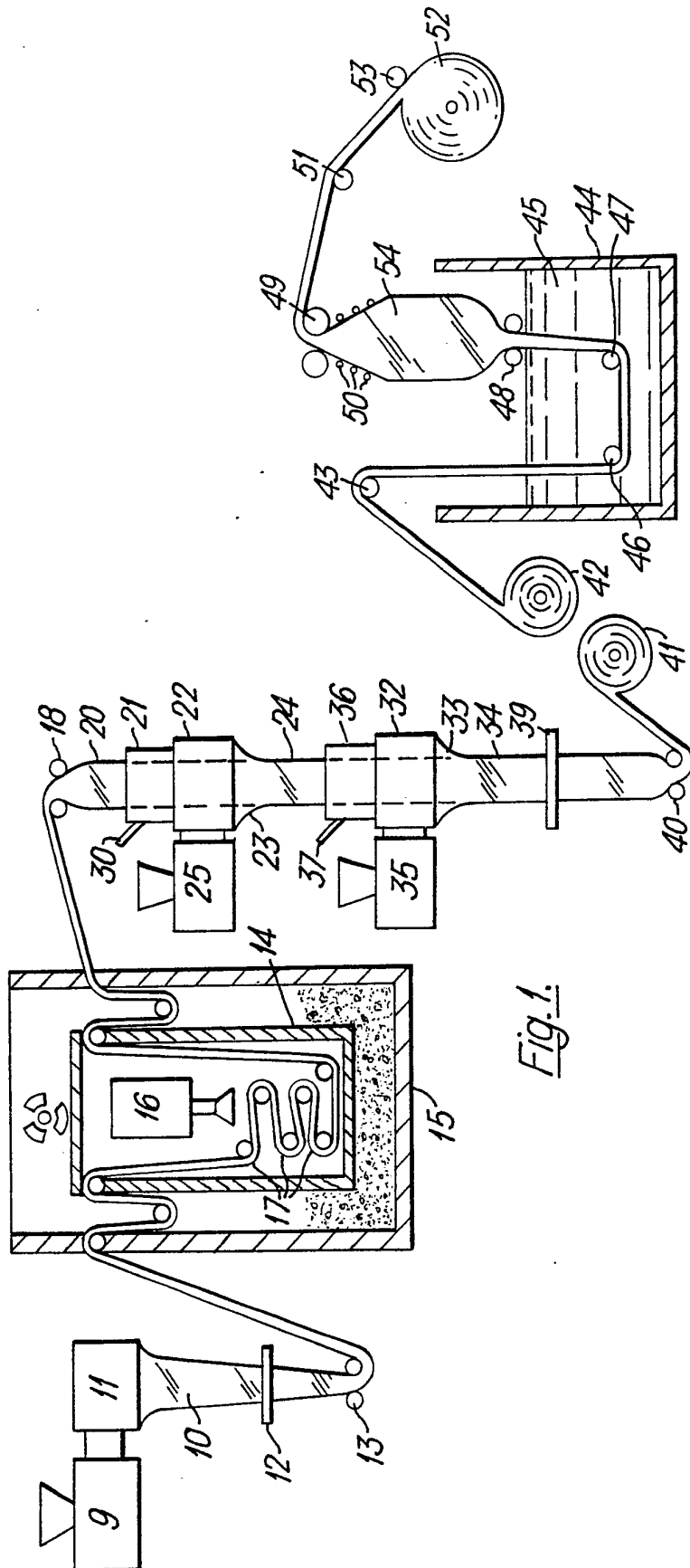


Fig. 1.

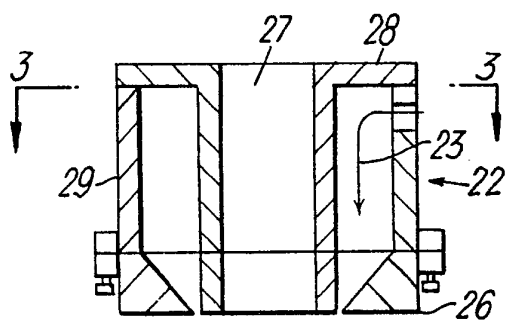


Fig. 2.

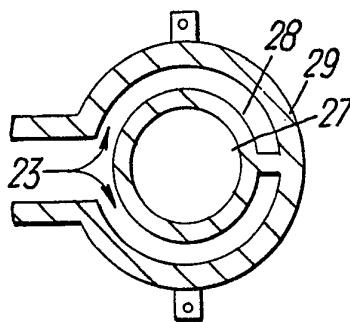


Fig. 3.

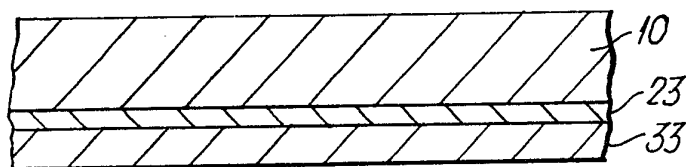


Fig. 4.

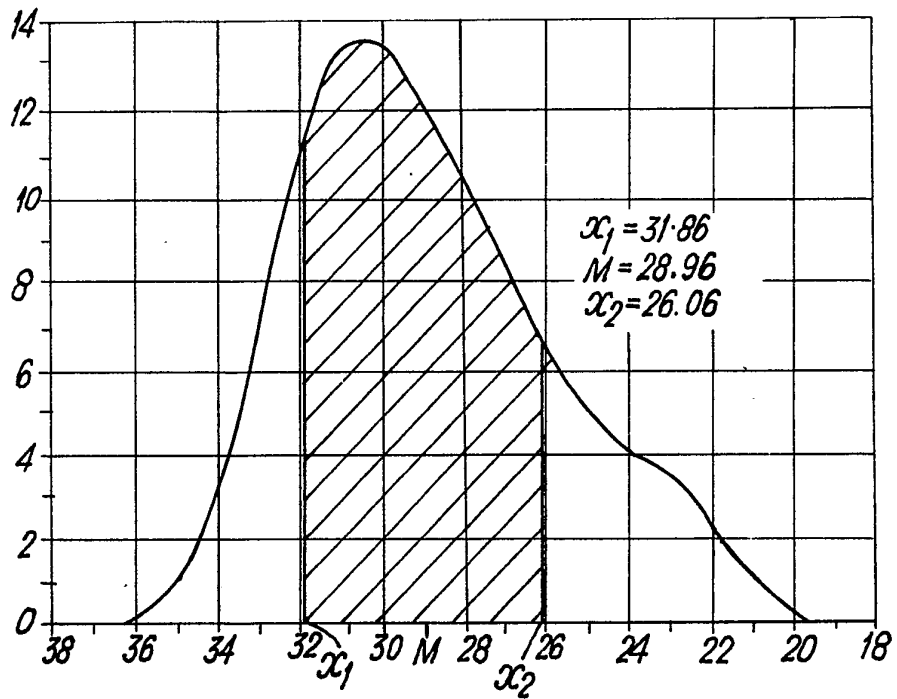


Fig. 5.