(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 951537 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 951537

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08K 11/00
C08L 57/00
B32B 27/18

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **24.09.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.03.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.05.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **24.09.1993 PCT/US1993/009125**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

01.10.1992 US 955546

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **W.R.Grace & Co. -Conn.,** Washington Research Center 7379 Route 32, Columbia, MD 21044, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Speer, Drew Ve,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • **Roberts, William Peyton,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Parannetut happea poistavat koostumukset käytettäviksi alhaisessa lämp ötilassa

Förbättrade syre avlägsnande kompositioner för använding vid låg tempe ratur

Parannettuja hapenpoistokoostumuksia alhaisen lämpötilan käyttöön - Förbättrade syreavskaffningskompositioner för lågtemperatur användning

Tämä keksintö koskee yleisesti koostumuksia, tuotteita ja menetelmiä hapen poistamiseksi ympäristöissä, jotka sisältävät hapelle herkkiä tuotteita, erityisesti elintarvike- ja juomatuotteita. Näillä materiaaleilla on suuret hapen absorptionopeudet alhaisissa lämpötiloissa.

On hyvin tunnettua, että säätelemällä hapelle herkkien tuotteiden altistumista hapelle ylläpidetään ja parannetaan tuotteen laatua ja "varastoikää". Esimerkiksi rajoittamalla hapelle herkkien elintarviketuotteiden altistumista hapelle pakkaussysteemissä ylläpidetään elintarviketuotteen laatua ja elintervikkeen pilaantuminen vältetään. Lisäksi tällainen pakkaaminen pitää myös tuotteen pitempään tavaraluettelossa, mikä pienentää jätteestä ja tavaraluettelon uudistamisesta aiheutuvia kustannuksia. Elintarvikkeiden pakkausteollisuudessa on jo kehitetty useita keinoja happialtistuksen säätelemiseksi. Näitä keinoja ovat modifioidun ilmakehän pakkaaminen (MAP) ja happisulkukalvopakkaaminen.

Eräs nykyään käytetty menetelmä on "aktiivinen pakkaaminen", jossa elintarviketuotteen pakkausta modifioidaan jollakin tavoin elintarviketuotteen happialtistuksen säätelemiseksi. Kts. Labuza ja Breene, "Application of 'Active Packaging' for Improvement of Shelf Life and Nutritional Quality of Fresh and Extended Shelf-Life Foods", Journal of Food Processing and Preservation, Vol. 13, sivut 1 - 69 (1989). Hapenpoistoaineiden sisällyttäminen pakkauksen onteloon on eräs aktiivisen pakkaamisen muoto. Tyypillisesti tällaiset hapenpoistoaineet ovat pikkupussien muodossa, jotka sisältävät koostumusta, joka poistaa hapen hapettumisreaktion kautta. Eräs pussi-

tyyppi sisältää rautapohjaisia koostumuksia, jotka hapettuvat ferritilansa. Toinen pussityyppi sisältää tyydyttymättömän rasvahapon suoloja hiukkasmaisen adsorptioaineen pinnalla. Kts. U.S. patentti 4 908 151. Vielä muu pussityyppi sisältää metalli/polyamidikompleksia. Kts. PCT-hakemus 90/00578.

Eräänä pikkupussien haittana on kuitenkin lisäpakkausoperaatioiden tarve pikkupussin lisäämiseksi jokaiseen pakkaukseen. Rautaan perustuvista pusseista johtuva lisähaitta on, että toisinaan vaaditaan tiettyjä ilmakehän olosuhteita (esim. suuri kosteus, alhainen CO_2-taso) pakkauksessa, jotta hapen poisto tapahtuisi riittävällä nopeudella.

Toinen keino säädellä altistumista hapelle käsittää hapenpoistoaineen liittämisen itse pakkausrakenteeseen. Liittämällä hapenpoistomateriaalia itse pakkaukseen erillisen hapenpoistorakenteen (esim. pikkupussin) pakkaukseen lisäämisen sijasta saavutetaan tasaisempi hapenpoistovaikutus koko pakkauksessa. Tämä saattaa olla erityisen tärkeää, kun pakkauksen sisäpuolella on rajoitettu ilmavirtaus. Lisäksi tällainen pakkaukseen liittäminen voi saada aikaan keinon siepata ja poistaa happi sen läpäistessä pakkauksen seinämiä (tässä käytetään nimitystä "aktiivinen happisulku"), mikä ylläpitää alhaisinta mahdollista happitasoa koko pakkauksessa.

Eräs yritys valmistaa happea poistava seinämä käsittää epäorgaanisten pulvereiden ja/tai suolojen liittämisen siihen. Kts. eurooppalaiset patenttihakemukset 367 835; 366 254; 367 390; ja 370 802. Näiden pulvereiden ja/tai suolojen liittäminen pakkaukseen aiheuttaa kuitenkin seinämän läpinäkyvyyden ja mekaanisten ominaisuuksien, kuten repimislujuuden huononemista. Lisäksi nämä yhdisteet voivat johtaa prosessointivaikeuksiin, erityisesti ohuiden kerrosten, kuten ohuiden kalvojen valmistuksessa. Yhä edelleen näitä yhdisteitä sisältävien seinämien hapenpoistonopeudet osoittautuvat sopimattomiksi moniin hapenpoistosovellutuksiin, kuten esim. niihin,

joissa käytetään pikkupusseja.

Hapenpoistosysteemit, jotka on paljastettu eurooppalaisissa hakemuksissa 301 719 ja 380 319 samoin kuin PCT-hakemuksissa 90/00578 ja 90/00504 kuvaavat yritystä valmistaa happea poistava seinämä. Näissä patenttihakemuksissa paljastetaan metallikatalyytti-polyamidia olevan hapenpoistosysteemin liittäminen pakkauksen seinämään. Tällä systeemillä on pieni hapenpoistonopeus, joka ei yleensä ole sopiva alle 0,1 %:n sisäisen happitason aikaansaamiseen (aloitettaessa ilmalla) neljän viikon tai lyhyemmän ajanjakson aikana huoneenlämpötilassa, mitä tyypillisesti vaaditaan kaasutilan hapenpoistosovelluksilta. Kts. yhtiön Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc. julkaisu otsikolla "AGELESS® - A New Age in Food Preservation (päivämäärä tuntematon).

Edelleen mitä tulee polyamidi/katalyyttisysteemin liittämiseen pakkauksen seinämään polyamidit ovat tyypillisesti sekoittumattomia kestomuovipolymeerien, esim. eteeni-vinyyliasetaattikopolymeerien ja pienitiheyksisten polyeteenien kanssa, joita käytetään tyypillisesti joustavien pakkausseinämien valmistukseen. Yhä edelleen, kun polyamideja käytetään sellaisenaan joustavan pakkausseinämän valmistukseen, ne voivat johtaa epätarkoituksenmukaisen jäykkiin rakenteisiin. Polyamidit aiheuttavat myös prosessointivaikeuksia ja korkeampia kustannuksia, kun niitä verratan niiden kestomuovisten polymeerien kustannuksiin, joita käytetään tyypillisesti joustavien pakkausten valmistukseen. Yhä edelleen niitä on toisinaan vaikea kuumasaumata. Näin ollen kaikkia näitä tekijöitä on harkittava valittaessa materiaaleja pakkauksiin, erityisesti joustaviin pakkauksiin ja valittaessa systeemejä pienentämään pakattujen tuotteiden altistumista hapelle.

Materiaaleja, joilla on kaupallisesti hyödylliset hapen adsorptionopeudet ja -kapasiteetit samoin kuin hyvät käsittelyominaisuudet käytettäväksi joustavassa pakkaamisessa, on pal-

jastettu ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa USSN 679 419, jätetty 2. huhtikuuta 1991. Menetelmiä hapen absorption indusoimiseksi on paljastettu ratkaisemattomassa patenttihakemuksessa USSN 722 067, jätetty 27. kesäkuuta 1991. Molemmat hakemukset liitetään viitteenä tähän esitykseen ikäänkuin ne olisi esitetty kokonaisuudessaan.

Tämän keksinnön tavoitteena on saada aikaan koostumus, joka on tehokas hapenpoistoaineena ja soveltuu liitettäväksi kerroksiin, joita käytetään hapelle herkkiä tuotteita sisältävissä artikkeleissa.

Lisäksi tavoitteena on saada aikaan hapenpoistokoostumus, joka on sekoittuva materiaalien kanssa, joita käytetään tyypillisesti tällaisten kerrosten valmistukseen.

Tavoitteena on myös saada aikaan koostumuksia hapen poistamiseksi, joita voidaan käyttää joustavassa kerroksessa monikerrosartikkelissa, joka sisältää hapelle herkkiä tuotteita.

Tämän keksinnön lisätavoitteena on saada aikaan uusi koostumus, joka soveltuu käytettäväksi elintarvike- ja juomatuotteiden pakkaamisessa.

Vielä muuna tavoitteena on saada aikaan hapenpoistoartikkeleita, joilla on suuret hapen absorptionopeudet (vähintään 10 cm^3 $O_2/(m^2 \cdot vrk)$, edullisesti yli 30) alhaisissa lämpötiloissa (< 10 °C). Tällaiset artikkelit olisivat erityisen hyödyllisiä elintarvikkeille, joille on hyötyä sekä happiköyhästä ympäristöstä että varastoinnista jäähdytettynä.

Usemmilla hapenpoistokoostumuksilla on hyvin pienet hapen absorptionopeudet alhaisissa lämpötiloissa (polyamidit, syndiotaktinen 1,2-polybutadieeni); eräät uudet koostumukset eivät kuitenkaan kärsi tästä rajoituksesta. Tällaisia materiaaleja ovat ataktinen 1,2-polybutadieeni, EPDM-kumit, polyok-

tenameeri ja 1,4-polybutadieeni.

Tämä keksintö on tarkoitettu käytettäväksi koekstrudoiduissa kalvoissa, korkkiverhouksissa jne. Happea poistavista materiaaleista yleensä niillä, jotka ovat toivotuimpia alhaisen lämpötilan hapenpoistoon, on alhainen kiteisyysaste (< 30 %) ja alhainen Tg (< - 15 °C).

Edellä mainitut ja muut tavoitteet käyvät ilmi seuraavasta kuvauksesta.

Tätä keksintöä voidaan käyttää artikkeleiden pakkaamiseen, joilla on useita muotoja. Sopivia artikkeleita ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta jäykät säiliöt, joustavat pussit tai näiden molempien yhdistelmät. Tyypillisiä jäykkiä tai puolijäykkiä artikkeleita ovat muovi-, paperi- tai kartonkirasiat tai pullot, kuten mehuastiat, virvoitusjuoma-astiat, lämpömuovatut tarjottimet tai tölkit, joiden seinämänpaksuudet vaihtelevat välillä 100 - 1000 mikrometriä. Tyypillisiä joustavia pusseja ovat ne, joita käytetään useiden elintarvikenimikkeiden pakkaamiseen ja niiden paksuudet ovat todennäköisesti 5 - 250 mikrometriä. Lisäksi tällaisten artikkeleiden seinämät koostuvat monista materiaalikerroksista. Tätä keksintöä voidaan käyttää yhdessä, muutamassa tai kaikissa näistä kerroksista.

Vaikka saattaa olla etusijalla pakkaamisen helppouden ja/tai hapenpoiston tehokkuuden kannalta käyttää tämän keksinnön koostumusta integraalisena osana pakkauksen seinämää, tätä keksintöä voidaan myös käyttää ei-integraalisena pakkauksen komponenttina, esim. pinnoitteina, pullonkorkin verhouksina, tarttuvina tai ei-tarttuvina sisäisinä kalvolisäkkeinä, tiivisteinä tai sisäisinä kuitumattolisäkkeinä.

Elintarvike- ja juomatuotteille tarkoitettujen pakkausartikkeleiden ohella muiden hapelle herkkien tuotteiden pakkaami-

selle voi olla hyötyä tästä keksinnöstä. Tällaisia tuotteita olisivat farmaseuttiset aineet, hapelle herkät lääketieteelliset tuotteet, syöpyvät metallit tai tuotteet, kuten elektroniset laitteet jne.

Etyleenisesti tyydyttymätön hiilivety (a) voi olla joko substituoitu tai substituoimaton. Tässä määriteltynä substituoimaton, etyleenisesti tyydyttymätön hiilivety on mikä tahansa yhdiste, jossa on vähintään yksi alifaattinen hiili-hiilikaksoissidos ja joka koostuu 100 painoprosenttisesti hiilestä ja vedystä. Substituoitu, etyleenisesti tyydyttymätön hiilivety määritellään tässä etyleenisesti tyydyttymättömäksi hiilivedyksi, jossa on vähintään yksi alifaattinen hiili-hiilikaksoissidos ja joka koostuu noin 50 - 99 painoprosenttisesti hiilestä ja vedystä. Edullisesti substituoidut tai substituoimattomat, etyleenisesti tyydyttymättömät hiilivedyt ovat niitä, joissa on kaksi tai useampia etyleenisesti tyydyttymättömiä ryhmiä molekyyliä kohti. Edullisemmin se on polymeerinen yhdiste, jossa on kolme tai useampia etyleenisesti tyydyttymättömiä ryhmiä ja jonka moolimassa on 1000 tai suurempi painokeskimääräisenä moolimassana.

Edullisia esimerkkejä substituoimattomista, etyleenisesti tyydyttymättömistä hiilivedyistä ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta dieenipolymeerit, kuten polyisopreeni (esim. trans-polyisopreeni), polybutadieeni (erityisesti 1,2-polybutadieenit, jotka määritellään niiksi polybutadieeneiksi, joilla on yli tai tasan 50 %:sesti 1,2-mikrorakenne) ja niiden kopolymeerit, esim. styreeni-butadieeni. Tällaisia hiilivetyjä ovat myös polymeeriset yhdisteet, kuten polypentenameeri, polyoktenameeri ja muut polymeerit, jotka on valistettu olefiinien metateesillä; dieenioligomeerit, kuten skualeeni; ja polymeerit tai kopolymeerit, jotka on johdettu disyklopentadieenista, norbornadieenista, 5-etylideeni-2-norborneenista tai muista monomeereista, jotka sisältävät useampia kuin yhden hiili-hiilikaksoissidoksen (konjugoituja tai konjugoimat-

tomia). Näihin hiilivetyihin kuuluvat edelleen myös karotenoidit, kuten ß-karoteeni.

Edullisia substituoituja, etyleenisesti tyydyttymättömiä hiilivetyjä ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta ne, joissa on happea sisältäviä ryhmityksiä, kuten esterit, karboksyylihapot, aldehydit, eetterit, ketonit, alkoholit, peroksidit ja/tai hydroperoksidit. Erikoisesimerkkejä tällaisista hiilivedyistä ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta kondensaatiokopolymeerit, kuten polyesterit, jotka on johdettu hiilihiilikaksoissidoksia sisältävistä monomeereista; tyydyttymättömät rasvahapot ja niiden osittain polymeroidut johdannaiset, kuten öljy-, risiiniöljy-, dehydratoitu risiiniöljy- ja linoleiinihapot ja niiden johdannaiset, esim. esterit. Tällaisia hiilivetyjä ovat myös polymeerit ja kopolymeerit, jotka on johdettu (meta)allyyli(met)akrylaateista.

Käytetty koostumus voi koostua myös kahden tai useampien edellä kuvattujen substituoitujen tai substituoimattomien, etyleenisesti tyydyttymättömien hiilivetyjen seoksesta.

Kuten myös on ilmeistä etyleenisesti tyydyttymättömät hiilivedyt, jotka ovat tarkoituksenmukaisia kiinteiden, läpinäkyvien kerrosten muodostamiseen huoneenlämpötilassa, ovat edullisia hapen poistoon edellä kuvatuissa pakkausartikkeleissa. Useimpiin sovellutuksiin, joissa läpinäkyvyys on välttämätöntä, kerros, joka sallii näkyvän valon vähintään 50 %:sen läpäisyn, on hyväksyttävä.

Valmistettaessa tämän keksinnön mukaisia läpinäkyviä, happea poistavia kerroksia 1,2-polybutadieeni on erityisen edullinen komponenttina (a). 1,2-polybutadieenilla voi olla esimerkiksi läpinäkyvyys, mekaaniset ominaisuudet ja prosessointiominaisuudet, jotka ovat samantapaiset kuin polyeteenillä. Lisäksi tämän polymeerin on havaittu säilyttävän läpinäkyvyytensä ja mekaanisen yhtenäisyytensä silloinkin, kun suurin osa tai

kaikki sen happikapasiteetti on käytetty, ja silloinkin, kun vain vähän tai ei lainkaan laimentavaa hartsia on läsnä. Yhä edelleen 1,2-polybutadieenilla on suhteellisen suuri happikapasiteetti ja kun se kerran on alkanut poistaa happea, sillä on myös suhteellisen suuri hapenpoistonopeus.

Useimmilla hapenpoistokoostumuksilla on erittäin pienet hapen absorptionopeudet alhaisissa lämpötiloissa. Tämä on havaittu, kun tarvitaan hapen absorptiota esimerkiksi jäähdytetyissä olosuhteissa. Tämän keksinnön edullisilla hapenpoistoaineilla on suuret hapen absorptionopeudet (vähintään 10 cm^3 O_2/(m^2.vrk), edullisesti yli 30) alle 10 °C:n lämpötiloissa. Happea poistavista materiaaleista yleensä niillä, jotka ovat toivotuimpia alahisen lämpötilan hapenpoistoon, on alhainen kiteisyysaste (< 30 %) ja alhainen lasisiirtymälämpötila (Tg < -15 °C), edullisesti < -25 °C ja edullisemmin < -40 °C. Materiaaleja, jotka täyttävät nämä kriteerit, ovat ataktinen 1,2-polybutadieeni (yli 50 %:sesti ataktinen), EPDM-kumit (Tg tyypillisesti -58...-50 °C), polyoktenaneeri (Tg noin -75 °C) ja 1,4-polybutadieeni (yli 50 % 1,4-mikrorakennetta, Tg tyypillisesti -60...-75 °C) sekä osittain polymeroidut, tyydyttymättömät rasvahapot. Alaan normaalisti perehtynyt tiedostaa, että edellä esitetyt polymeerit voivat esiintyä monifaasisina koostumuksina. Tällaisessa tapauksessa etyleenistä tyydyttymättömyyttä sisältävien faasien Tg-arvon on täytettävä edellä esitetyt kriteerit.

Kuten edellä mainittiin (b) on siirtymämetallikatalyytti. Vaikkei haluta sitoutua mihinkään määrättyyn teoriaan, sopivia metallikatalyyttejä ovat ne, jotka kykenevät helposti konvertoitumaan vähintään kahden hapetustilan välillä. Kts. Sheldon, R.A. ; Kochi, J.K.; "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds", Academic Press, New York, 1981.

Edullisesti (b) on siirtymämetalli suolan muodossa metallin ollessa valittu jaksollisen järjestelmän ensimmäisestä, toi-

sesta ja kolmannesta siirtymäsarjasta. Sopivia metalleja ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta mangaani II tai III, rauta II tai III, koboltti II tai III, nikkeli II tai III, kupari I tai II, radium II, III tai IV ja rutenium. Metallin hapetustila sitä lisättäessä ei välttämättä ole aktiivisen muodon hapetustila. Metalli on edullisesti rauta, nikkeli tai kupari, edullisemmin mangaani ja edullisimmin koboltti. Sopivia metallin vastaioneja ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta kloridi, asetaatti, stearaatti, palmitaatti, 2-etyyliheksanoaatti, neodekanoaatti tai naftenaatti. Erityisen edullisia suoloja ovat koboltti(II)-2-etyyliheksanoaatti ja koboltti(II)reodekanoaatti. Metallisuola voi olla myös ionomeeri, jossa tapauksessa käytetään polymeerista vastaionia. Tällaiset ionomeerit ovat alalla hyvin tunnettuja.

Valmistettaessa kerroksia, kuten kalvokerroksia koostumuksista, joissa (a) on polymeerinen yhdiste, kuten polybutadieeni, polyisopreeni tai niiden kopolymeeri tai polypentenameeri jne, kerros voidaan valmistaa suoraan komponentista (a). Toisaalta komponenttiin (a) ja siirtymämetallikatalyyttiin (b) voidaan lisäksi yhdistää yhtä tai useampia polymeerisia laimentimia, kuten kestomuovisia polymeereja, joita käytetään tyypillisesti muovipakkausartikkeleissa olevien kalvokerrosten muodostamiseen. Siinäkin tapauksessa, että (a) on kestomuovinen polymeeri, esim. polybutadieeni, on toisinaan sopivaa sisällyttää kerrokseen yhtä tai useampia polymeerisia lisälaimentimia. Tiettyjä pakkausartikkeleita valmistettaessa hyvin tunnettuja kertamuoveja voidaan myös käyttää polymeerisena laimentimena.

Laimentimen ja komponentin (a) yhdistelmien valinta riippuu halutuista ominaisuuksista. Polymeereja, joita voidaan käyttää laimentimena, ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta polyeteenitereftalaatti (PET), polyeteeni, matala- ja erittäin matalatiheyksinen polyeteeni, ultramatalatiheyksinen polyeteeni, lineaarinen, matalatiheyksinen polyeteeni, polypro-

peeni, polyvinyylikloridi, polystyreeni ja eteenin kopolymeerit, kuten eteeni-vinyyliasetaatti, eteeni-alkyyli(met)akrylaatit, eteeni(met)akryylihappo ja eteeni-(met)akryylihappoionomeerit. Jäykissä artikkeleissa, kuten juoma-astioissa käytetään usein PET:a. Kts. eurooppalainen patenttihakemus 301 719. Eri laimentimien seoksia voidaan myös käyttää. Kuitenkin kuten edellä mainittiin, polymeerisen laimentimen valinta riippuu suuresti valmistettavasta artikkelista ja loppukäytöstä. Tällaiset valintatekijät ovat alalla hyvin tunnettuja.

Jos käytetään laimenninpolymeeria, kuten kestomuovia, se tulee edelleen valita sen sekoittuvuuden mukaan komponentiksi (a) valitun etyleenisesti tyydyttymättömän hiilivedyn kanssa. Joissakin tapauksissa seos, joka sisältää komponentin (a) kanssa sekoittumatonta polymeeria, voi vaikuttaa haitallisesti artikkelin kirkkauteen, puhtauteen, tehokkuuteen hapenpoistoaineena, kaasusulkuominaisuuksiin, mekaanisiin ominaisuuksiin ja/tai rakenteeseen. On esimerkiksi todettu, että kun komponentti (a) on dehydratoitu risiiniöljy, vähemmän "rasvainen" kalvo muodostuu sen ja eteeniakryylihappokopolymeerin kuin sen ja eteeni-vinyyliasetaattikopolymeerin kanssa.

Muita lisäaineita voidaan myös sisällyttää koostumukseen ominaisuuksien aikaansaamiseksi, joita kulloinkin valmistettavalle artikkelille halutaan. Tällaisia lisäaineita ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta täyteaineet, pigmentit, väriaineet, antioksidantit, stabilisaattorit, prosessiapuaineet, pehmittimet, palonestoaineet, sumuttumisenestoaineet jne.

Edellä lueteltujen komponenttien sekoittaminen on edullista toteuttaa sulasekoittamalla lämpötilavälillä 50 - 300 °C. Kuitenkin vaihtoehtoja, kuten liuottimen käyttöä ja sen jälkeen haihdutusta voidaan myös käyttää. Sekoittaminen voi edeltää välittömästi lopullisen artikkelin tai sen esimuodon

muodostamista tai edeltää syöttöraka-aineen tai esiseoksen muodostusta, joka on tarkoitettu käytettäväksi myöhemmin valmiiden pakkausartikkeleiden tuotannossa. Valmistettaessa kalvokerroksia tai artikkeleita happea poistavista koostumuksista, sekoitusta seuraisi tyypillisesti koekstruusio, liuotinvalu, ruiskuvalu, venyttävä puhallusmuovaus, orientointi, lämpömuovaus, ekstruusiopinnoitus, pinnoitus ja kovetus, laminointi tai näiden yhdistelmät.

Komponenttien (a), (b), valinnaisten polymeeristen laimentimien ja lisäaineiden määrät vaihtelevat riippuen valmistettavasta artikkelista ja sen loppukäytöstä. Nämä määrät riippuvat myös halutusta hapenpoistokyvystä, halutusta hapenpoistonopeudesta ja kulloinkin valituista materiaaleista.

Esimerkiksi komponentin (a) päätehtävänä on reagoida palautumattomasti hapen kanssa hapenpoistoprosessin aikana ja komponentin (b) päätarkoituksena on helpottaa tätä prosessia. Näin ollen komponentin (a) määrä vaikuttaa suuressa määrin koostumuksen happikapasiteettiin, ts. vaikuttaa siihen hapen määrään, jonka koostumus kykenee kuluttamaan, ja komponentin (b) määrä vaikuttaa nopeuteen, jolla happea kuluu. Tästä seuraa näin ollen myös, että komponentin (a) määrä valitaan kulloiseenkin sovellutukseen tarvittavan hapenpoistokapasiteetin mukaan ja komponentin (b) määrä valitaan tarvittavan hapenpoistonopeuden mukaan. Tyypillisesti komponentin (a) määrä voi vaihdella välillä 1 - 98 paino-%, edullisesti välillä 10 - 99 paino-% siitä koostumuksesta tai kerroksesta, jossa sekä komponenttia (a) että (b) on läsnä (tässä käytetään nimitystä "hapenpoistokomponentti", esim. koekstudoidussa kalvossa hapenpoistokomponentti sisältyisi niihin määrättyihin kerroksiin, joissa komponentteja (a) ja (b) on yhdessä läsnä). Tyypillisesti komponentin (b) määrä voi vaihdella välillä 0,001 - 1 % (10 - 10 000 ppm) hapenpoistokomponentista laskettuna pelkän metallisisällön perusteella (ligandit, vastaionit jne poisluettuna). Tapauksessa, jossa komponentin (b)

määrä on noin 0,5 % tai pienempi seurauksena on, että komponentti (a) ja/tai laimennin muodostavat oleellisesti koko koostumuksen.

Jos käytetään yhtä tai useampia laimenninpolymeereja, nämä polymeerit voivat muodostaa kaikkiaan jopa 99 paino-% hapenpoistokomponentista.

Mitkä tahansa muut käytetyt lisäaineet eivät normaalisti muodostaisi enempää kuin 10 % hapenpoistokomponentista, edullisten määrien ollessa alle 5 paino-% hapenpoistokomponentista.

Kuten edellä mainittiin hapenpoistokoostumusta voidaan käyttää joustavassa tai jäykässä yksikerros- tai monikerrosartikkelissa. Koostumusta sisältävät kerrokset voivat olla useissa muodoissa. Ne voivat olla varastokalvojen muodossa "orientoidut" tai "lämpökutistuvat" kalvot mukaanluettuna, joista voidaan lopuksi prosessoida pusseja jne. Kerrokset voivat myös olla sisäisten irtolevyjen muodossa, jotka on määrä asettaa pakkausonteloon. Jäykissä artikkeleissa, kuten juoma-astioissa, lämpömuovatuissa tarjottimissa tai tölkeissä ko. kerros voi olla säiliön seinämien sisällä. Yhä edelleen kerros voi myös olla verhouksen muodossa, joka on sijoitettu astian kanteen tai korkkiin. Kerros voi olla myös pinnoitettu tai laminoitu minkä tahansa edellä mainitun artikkelin pinnalle.

Monikerrosartikkeleissa hapenpoistokerros voi sisältyä sellaisiin kerroksiin, niihin kuitenkaan rajoittumatta, kuin "happisulkuihin", ts. materiaalikerroksiin, joiden hapenläpäisynopeus on 500 kuutiosenttimetriä neliömetriä kohti (cm^3/m^2) tai pienempi vuorokautta ja ilmakehän painetta kohti huoneenlämpötilassa, ts. noin 25 °C:ssa. Tyypillisiä happisulkuja ovat poly(etyleeni-vinyylialkoholi), polyakryylinitriili, polyvinyylikloridi, poly(vinylideenidikloridi), polyeteenitereftalaatti, piidioksidi ja polyamidit. Tiettyjen

edellä kuvattujen materiaalien kopolymeereja ja metallifoliokerroksia voidaan myös käyttää.

Lisäkerroksiin voi kuulua myös yksi tai useampia kerroksia, jotka ovat happea läpäiseviä. Eräässä edullisessa toteutusmuodossa, joka on tarkoitettu erityisesti elintarvikkeen joustavaan pakkaamiseen, kerroksiin kuuluu lähtien pakkauksen ulkosivulta pakkauksen sisimpään kerrokseen (i) happisulkukerros, (ii) tämän keksinnön edellä määriteltyä hapenpoistokomponenttia sisältävä kerros ja valinnaisesti (iii) happea läpäisevä kerros. Kerroksen (i) happisulkuominaisuuden säätö tekee mahdolliseksi keinon säädellä pakkauksen hapenpoistoikää rajoittamalla hapen pääsynopeutta hapenpoistokomponenttiin (ii) ja rajoittaa näin ollen hapenpoistokapasiteetin kulumisnopeutta. Kerroksen (iii) hapen läpäisevyyden säätö tekee mahdolliseksi keinon asettaa yläraja hapenpoistonopeudelle koko rakenteen osalta riippumatta hapenpoistokomponentin (ii) koostumuksesta. Tämä voi palvella tarkoitusta pidentää kalvojen käsittelyikää ilman läsnäollessa ennen pakkauksen sulkemista. Lisäksi kerros (iii) voi aikaansaada sulun komponenttien (a), (b), muiden lisäaineiden tai hapenpoiston sivutuotteiden vaeltamiselle pakkauksen sisään. Yhä edelleen kerros (iii) voi myös parantaa monikerroskalvon kuumasaumattavuutta, kirkkautta ja/tai tarttumisen vastustuskykyä.

Monikerroksiset artikkelit voidaan valmistaa käyttäen koekstruusiota, pinnoitusta ja/tai laminointia. Happisulku- ja happea läpäisevän kerroksen lisäksi muita kerroksia, kuten liimakerroksia voi olla minkä tahansa edellä lueteltujen kerrosten vieressä. Liimakerroksiin sopivia koostumuksia ovat alalla hyvin tunnetut koostumukset, kuten anhydridifunktionaaliset polyolefiinit.

Tämän keksinnön koostumusten hapenpoistokyvyn määrittämiseksi hapenpoistonopeus voidaan laskea mittaamalla aika, joka kuluu

ennenkuin artikkeli kuluttaa loppuun tietyn määrän happea suljetusta säiliöstä. Esimerkiksi happea poistavaa komponenttia sisältävä kalvo voidaan asettaa ilmatiiviiseen, suljettuun säiliöön, jossa on tietty happea sisältävä atmosfääri, esim. ilma, joka sisältää tyypillisesti 20,6 tilavuus-% happea. Tämän jälkeen tietyn ajanjakson aikana säiliön sisäatmosfääristä otetaan näytteitä jäljellä olevan happiprosentin määrittämiseksi.

Kun vaaditaan aktiivista happisulkua, hyödyllinen hapenpoistonopeus voi olla vain 0,05 cm^3 happea (O_2) grammaa kohti hapenpoistokomponentissa olevaa komponenttia (a) vuorokautta kohti ilmassa 25 °C:ssa ja 1 atmosfäärin paineessa. Tämän keksinnön koostumuksella on kuitenkin kapasiteettia nopeuksiin, jotka ovat 0,5 cm^3 happea grammaa kohti komponenttia (a) vuorokaudessa tai suurempia, mikä tekee sen sopivaksi hapenpoistoon pakkauksen sisältä samoin kuin sopivaksi aktiivisiin happisulkusovellutuksiin. Koostumuksella on jopa kapasiteettia vielä edullisimpiin nopeuksiin, jotka ovat 5,0 cm^3 O_2/g (a)/vrk tai suurempia.

Yleensä kalvokerroksilla, jotka soveltuvat käytettäväksi aktiivisena happisulkuna, voi olla hapenpoistonopeus, joka on vain 1 cm^3 happea/m^2/vrk mitattuna ilmassa 25 °C:ssa ja 1 ilmakehän paineessa. Tämän keksinnön kerros kykenee kuitenkin hapenpoistonopeuteen, joka on yli 10 cm^3 happea/m^2/vrk ja edullisesti sen hapenpoistonopeus on noin 25 cm^3 happea/m^2/vrk tai suurempi samoissa olosuhteissa, mikä tekee sen sopivaksi hapenpoistoon pakkauksen sisältä samoin kuin sopivaksi aktiivisiin happisulkusovellutuksiin. Erilaisissa lämpötila- ja ilmakehäolosuhteissa tämän keksinnön koostumuksen ja kerrosten hapenpoistonopeudet ovat erilaiset. Nopeudet huoneenlämpötilassa ja ilmakehän paineessa mitattiin siksi, että ne edustavat parhaiten olosuhteita, joille tämän keksinnön koostumus monissa tapauksissa altistuu.

Aktiivisen happisulun sovellutuksessa on edullista, että happisulkujen ja kaiken hapenpoistoaktiivisuuden yhdistelmä saa aikaan hapen kokonaisläpäisynopeuden, joka on alle noin 1,0, edullisemmin alle 0,5 ja vielä edullisemmin alle 0,1 $cm^3/m^2/vrk/atm$ 25 °C:ssa. On myös edullista, että hapenpoistokapasiteetti on sellainen, ettei tätä läpäisynopeutta ylitetä vähintään kahteen vuorokauteen. Kts. eurooppalainen patenttihakemus 301 719. Toinen määritelmä hyväksyttävälle hapenpoistolle saadaan varsinaisten pakkausten testauksesta. Todellisessa käytössä hapenpoistonopeuden vaatimus riippuu suuressa määrin pakkauksen sisäisestä atmosfääristä, pakkauksen sisällöstä ja lämpötilasta, jossa sitä säilytetään. Todellisessa käytössä on havaittu, että happea poistavan artikkelin tai pakkauksen hapenpoistonopeuden tulisi olla riittävä aikaansaamaan alle 0,1 %:n sisäinen happitaso alle noin neljässä viikossa. Kts. Mitsubishin artikkeli supra.

Tämän keksinnön mukaisessa pakkausartikkelissa hapenpoistonopeuden kapasiteetti riippuu ensisijaisesti komponentin (a) ja (b) määrästä ja luonteesta ja toiseksi niiden muiden lisäaineiden (esim. laimenninpolymeerin, antioksidantin jne) määrästä ja luonteesta, joita on läsnä happea poistavassa komponentissa, samoin kuin siitä kokonaistavasta, jolla pakkaus on valmistettu, esim. pinta-ala/tilavuussuhteesta.

Tämän keksinnön koostumusta sisältävän artikkelin hapenpoistokapasiteetti voidaan mitata määrittämällä hapen määrä, joka kuluu, ennenkuin artikkeli käy tehottomaksi hapenpoistajana. Pakkauksen hapenpoistokapasiteetti riippuu pääasiassa hapenpoistokomponentissa olevan komponentin (a) määrästä ja laadusta.

Todellisessa käytössä artikkelin hapenpoistokapasiteetti riippuu suuresti kunkin sovellutuksen kolmesta parametrista:

(1) pakkauksessa alunperin olevan hapen määrästä,

(2) hapen pääsynopeudesta pakkaukseen ilman hapen-

poisto-ominaisuutta, ja
(3) pakkauksen aiotusta varastoiästä.

Koostumuksen hapenpoistokapasiteetti voi olla vain 1 cm^3 happea/g, mutta on edullisesti vähintään 10 cm^3 happea/g ja edullisemmin vähintään 50 cm^3 happea/g. Kun tällaisia koostumuksia on tietyssä kerroksessa, kerroksen happikapasiteetti on edullisesti vähintään 250 cm^3 happea/m^2/25 μm paksuus ja edullisemmin vähintään 1200 cm^3 ja vielä edullisemmin vähintään 2400 cm^3 happea/m^2/25 μm paksuus.

Muutkin tekijät voivat vaikuttaa hapenpoistoon ja niitä tulisi harkita valittaessa koostumuksia hapenpoistoon. Näitä tekijöitä ovat, niihin kuitenkaan rajoittumatta lämpötila, suhteellinen kosteus, ja atmosfääriympäristö pakkauksessa.

Esimerkki 1

Esiseoksen valmistus

Siirtymämetallikatalyyttiä sisältävä esiseos valmistettiin jatkuvatoimisella seostus- ja rakeistusoperaatiolla. Erityisesti kuivaseos, jossa oli poly(eteeni-vinyyliasetaattia), jonka vinyyliasetaattipitoisuus oli 9 % ja yhtiön Mooney Chemicals valmistaman TEN-CEM®-kobolttineodekanoaattikatalyytin rakeita (22,5 paino-% kobolttia), asetettiin Brabender® merkkisen vastakkain pyörivän, limikierteisen kaksiruuviekstruuderin suppiloon, joka ekstruuderi oli varustettu lankasuuttimella. Käytetty katalyyttimäärä oli 2,3 paino-%, mikä merkitsi 5000 ppm kobolttia esiseoksessa. Ekstruuderia pidettiin 120 °C:ssa ja suutinta 110 °C:ssa. Tuloksena oleva lanka syötettiin vesikylvyn läpi sen jäähdyttämiseksi ja kuivattiin sitten ilmapyyhkimellä. Lanka syötettiin sitten Killion®-rakeistimeen. Tuloksena olevia rakeita, joista käytetään tässä nimitystä "kobolttiesiseos", käytettiin sitten jäljempänä kuvatuissa kokoonpanoissa.

Toinen esiseos, joka sisälsi 10 % bentsofenonivaloinitiaatto-

ria (Aldrich) ja 5000 ppm TEN-CEM®-kobolttia, valmistettiin samalla menetelmällä. Tästä toisesta esiseoksesta käytetään tässä nimitystä "kobolttibentsofenoniesiseos".

Vertailu

Monikerroksinen puhallettu kalvo valmistettiin koekstruusiolla käyttäen edellä valmistettua koboltti-bentsofenoniesiseosta. Tuloksena oleva kalvo oli kaksikerrosrakenne, jonka paksuus oli noin 76 µm. Toinen kerros koostui poly(eteeni-vinyyliasetaatista), jonka paksuus oli noin 25 - 38 µm ja toinen (happea poistava) kerros sisälsi 90 % syndiotaktista 1,2-polybutadieenia (RB830, Japan Synthetic Rubber, Tg -15 °C, kiteisyys 29 %) ja 10 % koboltti-bentsofenoniesiseosta. Eri kokoisia näytteitä (merkitty tässä esimerkissä 891 cm^2 tai 963 cm^2) UV-säteilytettiin 5 minuuttia Amergraph™-ultravioletti-valoyksiköllä (noin 3,2 mW/cm^2) ja suljettiin sitten sulkupusseihin, jotka sisälsivät 390 cm^3 ilmaa. Näytteitä varastoitiin sitten joko huoneenlämpötilassa tai jäähdytettynä (3 - 4 °C). Kaasunäytteitä (4 cm^3) poistettiin pusseista tarrakumisuikaleen läpi ja analysoitiin Mocon™-happianalysaattorilla, malli LC-700F. Seuraavat tulokset osoittavat sitä merkittävää vaikutusta, joka jäähdytetyllä säilytyksellä voi olla hapenpoistonopeuteen.

Aika (vrk)	Huoneenlämpötila 891cm^2 Happi-%	Jäähdytetty 963 cm^2 Happi-%
0	20,6	20,6
1	0,364	-
2	0,000	-
3	-	18,8

14	0,000	13,3
21	-	6,9
31	-	0,84
35	0,000	0,000

Nämä tulokset antavat hapenpoistonopeudeksi huoneenlämpötilassa 450 cm^3 $O_2/m^2/vrk$ ja jäähdytettynä 24 cm^3 $O_2/m^2/vrk$. Huoneenlämpötilan ja jäähdytetyn nopeuden välinen suhde on näin ollen noin 19:1.

Esimerkki 2

Brabender-sekoituskammiossa valmistettiin kokoonpano, joka koostui EPDM-kumista (Vistalon 3708, Exxon) ja 10 painoprosentista koboltti-bentsofenoniesiseosta. Kalvot puristettiin ja testattiin edellä kuvatulla tavalla. Nämä tulokset osoittavat, että lämpötila vaikuttaa vähemmän eräiden materiaalien hapenpoistonopeuteen.

Aika (vrk)	Huoneenlämpötila 110 cm^2 Happi-%	Jäähdytetty 108 cm^2 Happi-%
0	20,6	20,6
1	-	20,2
3	-	18,8
4	10,1	-
10	1,3	11,8
13	-	10,3
14	0,000	-
30	-	4,6

78	-	0,008

Nämä tulokset antavat hapenpoistonopeudeksi huoneenlämpötilassa noin 174 cm^3 O_2/m^2/vrk ja jäähdytettynä noin 32 cm^3 O_2/m^2/vrk. Tämä antaa huoneenlämpötilan ja jäähdytetyn nopeuden väliseksi suhteeksi 5,4:1.

Esimerkki 3

Brabender-sekoituskammiossa valmistettiin kokoonpano, joka koostui EPDM-kumista (Vistalon 3708, Exxon) ja 20 painoprosentista polyoktenameeria (Vestenamer 6213, Hüls) ja 10 painoprosentista koboltti-bentsofenoniesiseosta. Vestenamer 6213 on < 10 %:sesti kiteistä huoneenlämpötilassa ja sen Tg = -75 °C. Kalvot puristettiin ja testattiin edellä kuvatulla tavalla. Nämä tulokset osoittavat synergististä vaikutusta tämän seoksen hapenpoistonopeudessa sekä vähäisempää lämpötilan vaikutusta.

Aika	Huoneenlämpötila	Jäähdytetty
vrk	102 cm^2	87 cm^2
	Happi-%	Happi-%
0	20,6	20,6
1	7,9	17,9
2	4,08	14,2
5	0,31	9,1
8	0,000	6,4
12	-	4,55
26	-	2,78

Esiseos valmistettiin kuten esimerkissä 1 paitsi, että koboltin määrä oli 1,5 paino-% ja bentsofenonin määrä oli 5 paino-%.

Nämä tulokset antavat hapenpoistonopeudeksi noin 330 cm^3 O_2/m^2/vrk ja jäähdytettynä noin 100 cm^3 O_2/m^2/vrk. Tämä antaa huoneenlämpötilan ja jäähdytetyn nopeuden väliseksi suhteeksi 3,3:1.

Esimerkki 4

Valmistettiin esiseos kuten esimerkissä 1 paitsi, että koboltin määrä oli 1,5 paino-% ja bentsofenonin määrä oli 5 paino-%. Valmistettiin kaksi monikerroksista kutistesulkurakennetta kahden läpäisykerran ekstruusiopinnoitusprosessilla. Sisemmät (kuumasaumaus) polyolefiinikerrokset elektronisäteilytettiin ennen ensimmäistä pinnoitusajoa, jolla kerrostettin hapenpoistokerros. Toinen ajokerta kerrosti poly(vinylideenidikloridi)sulkukerrokset ja ulommat polyolefiinikulutuskerrokset. Letkua orientoitiin sitten biaksiaalisesti suhteessa noin 13:1, mikä antoi lopulliseen rakenteeseen 36 - 38 µm polyolefiinia putken sisäosan ja hapenpoistokerroksen väliin, noin 14 µm hapenpoistokerrosta ja noin 5 µm happisulkukerrosta. Ensimmäisessä rakenteessa (I) hapenpoistokerros sisäksi 60 % EPDM:ä (Vistalon 3708, Exxon), 30 % polyoktenameeria (Vestenamer 6213, Hüls) ja 10 % koboltti/bentsofenoniesiseosta. Toisen rakenteen (II) hapenpoistokerros sisälsi 90 % syndiotaktista 1,2-poly(butadieenia) (RB830, JSR) ja 10 % koboltti/bentsofenoniesiseosta. Lopullisista rakenteista muokattiin pusseja, joita UV-säteilytettiin 5 minuuttia kummaltakin puolelta edellä kuvatulla tavalla. Huoneenlämpötilan kokeissa pussit täytettiin 600 cm^3:lla ilmaa. Jäähdytetyissä kokeissa käytettiin 150 cm^3 ilmaa. Näytteet poistettiin ja testattiin happipitoisuuden suhteen kuten edellä.

Aika vrk	I, huoneenlämpötila 651 cm² % O_2	I jäähdytetty 391 cm² % O_2	II, huoneenlämpötila 647 cm² % O_2	II, jäähdytetty % O_2
0	20,6	20,6	20,6	20,6
1	16,4	18,2	20,3	-
3	7,90	-	19,8	20,6
5	-	4,50	-	-
8	-	-	-	20,3
9	-	0,24	-	-
14	0,00	-	11,0	20,3
15	-	0,07	-	-
21	0,00	-	7,30	20,3
29	-	-	4,20	20,3

Nämä tulokset antavat rakenteelle I hapenpoistonopeudeksi huoneenlämpötilassa noin 136 cm^3 O_2/m^2.vrk ja jäähdytettynä noin 53 cm^3 O_2/m^2.vrk, mikä antaa huoneenlämpötilan ja jäähdytetyn nopeuden väliseksi suhteeksi 2,6:1. Rakenteelle II nämä tulokset antavat hapenpoistonopeudeksi huoneenlämpötilassa noin 98,4 cm^3 O_2/m^2.vrk ja jäähdytettynä vain 0,4 cm^3 O_2/m^2.vrk, mikä antaa huoneenlämpötilan ja jäähdytetyn nopeuden väliseksi suhteeksi 246:1. Nämä tulokset osoittavat lisäksi, että orientoiduissa, monikerroksisissa rakenteissa hapenpoistonopeuden lasku lämpötilan mukana RB830-pohjaisilla hapenpoistosysteemeillä on vielä suurempi.

Esimerkki 5

Valmistettiin esiseos kuten esimerkissä 4. Brabender®-sekoituskammiossa valmistettiin kokoonpano, joka sisälsi 70 % syn-

diotaktista 1,2-poly(butadieenia) (RB830, JSR), 20 % ataktista 1,2-poly(butadieenia) (Edison Polymer Innovation Corp. moolimassa = 40 000) ja 10 % kobolttti/bentsofenoniesiseosta. Puristettiin kalvot, joiden pinta-ala oli 200 cm^2, niitä säteilytettiin 5 minuuttia edellä kuvatulla tavalla ja ne suljettiin sulkukalvopusseihin, joissa oli 600 cm^3 ilmaa huoneenlämpötilan näytteiden osalta ja 150 cm^3 ilmaa jäähdytettyjen näytteiden osalta. Happea seurattiin edellä kuvatulla tavalla. Nämä tulokset osoittavat, että ataktinen 1,2-poly(butadieeni) on hyödyllinen parantamaan hapenpoistonopeutta jäähdytettynä.

Aika vrk	Huoneenlämpötila, % O_2	Jäähdytetty % O_2
0	20,6	20,6
1	17,2	20,0
6	10,1	16,8
19	4,90	8,90
26	3,70	4,90
35	2,94	2,26
43	2,31	1,08

Nämä tulokset osoittavat hapenpoistonopeutta noin 128 cm^3 $O_2/(m^2.vrk)$ huoneenlämpötilassa ja noin 34 cm^3 $O_2/(m^2.vrk)$ jäähdytettynä, mikä antaa huoneenlämpötilan ja jäähdytetyn nopeuden väliseksi suhteeksi 3,8:1.

Patenttivaatimukset

1. Hapenpoistoon soveltuva koostumus, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

(a) etyleenisesti tyydyttymätöntä hiilivetypolymeeria, jonka moolimassa on vähintään noin 1000, ja

(b) siirtymämetallikatalyyttiä, ja että komponentin (a) Tg on < -15 °C.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että (a) on valittu ryhmästä, johon kuuluvat ataktinen 1,2-polybutadieeni, EPDM-kumit, polyoktenameeri tai 1,4-polybutadieeni ja osittain polymeroidut tyydyttymättömät rasvahapot ja esterit tai niiden segmentti- tai oksaskopolymeerit.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen koostumus, t u n n e t t u siitä, että komponentin (a) hapen absorptionopeus on vähintään 10 cm^3 $O_2/(m^2$ .vrk) alle 10 °C:n lämpötilassa.

4. Monikerrosrakenne, joka sisältää patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukaista koostumusta, t u n n e t t u siitä, että koko rakenteen hapen läpäisevyys on < 1 cm^3 $O_2/(m^2$.vrk.atm) alle 10 °C:n lämpötilassa.

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS **TUTKIMUSRAPORTTI**

Patentti- ja innovaatiolinja

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS C 08K 11/00, C 08L 57/00, B 32B 27/18
951537	
	□ jatkuu kääntöpuolella

TUTKITTU AINEISTO
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK
C 08K 11/00, C 08L 57/00, B 32B 27/18
□ jatkuu kääntöpuolella
Muu aineisto
□ jatkuu kääntöpuolella

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
X	FI A 921425 C 08L 57/00 PL 2 § 2 mom 4.virke	
X	FI C 101276 B 32B 27/18	
X	FI C 101310 C 08L 101/12	

□ jatkuu kääntöpuolella

*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	Tutkija
18.8.2000	Erkki Koistinen