



FI000101310B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 101310 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 29.05.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 08L 101/02, C 08K 3/10
B 65B 55/19

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 910124

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 09.01.91

(24) Alkupaivä - Löpdag 06.07.89

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 09.01.91

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan PCT/SE89/00388

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

11.07.88 SE 8802610 P

(73) Haltija - Innehavare

1. A/S Haustrup Plastic, Post Box 24, 5550 Langeskov, Danmark, (DK)
2. A/S PLM Haustrup Holding, Naesbyvej 20, 5000 Odense C, Danmark, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Frandsen, Erik, Syvhoejevej 130, 5360 Odense S, Danmark, (DK)
2. Mazzone, Rolando, Strandgyden 27, 5466 Asperup, Danmark, (DK)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4-6 A, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Polymeerikoostumus ja menetelmä sen valmistamiseksi
Polymerkomposition och förfarande för dess framställning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP A 83826 (B 65B 55/19), US A 4384972 (C 09K 3/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Kuvataan polymeerikoostumus pakkausten, niiden puolivalmisteiden ja osien valmistamiseksi niiden happisuojaominaisuuksien parantamiseksi. Keksinnön mukaisesti koostumus sisältää aktiivisena komponenttina metalliyhdistettä, joka pystyy poistamaan happea, ja joka muodostuu metalli-ionista, jolla on kompleksinmuodostavat ominaisuudet, ja polymeerista, johon metalli-ioni on yhdistynyt kompleksina. Kuvataan myös menetelmä tämän polymeerikoostumuksen valmistamiseksi, jonka mukaisesti polymeeria käsitellään haihtuvaan liuotinkoostumukseen liuotetulla tai lietetyllä metalliyhdisteellä refluksointioloissa aktiivisen komponentin aikaansaamiseksi, joka pystyy kuluttamaan happea. Polymeerikoostumus voidaan myös seoksena muun polymeerin kanssa muovata pakkauksiksi, puolivalmisteiksi tai niiden osiksi.

En polymerkomposition för framställning av behållare, mellanformar eller delar därav för att förbättra deras syrebarriäregenskaper beskrivs. Enligt uppfinningen innehåller kompositionen som en aktiv komponent en metallförening med förmåga att fånga syre och bestående av en metalljon med komplexbildande egenskaper och en polymer till vilken metalljonen är bunden som ett komplex. Ett förfarande för att framställa nämnda polymerkomposition beskrivs också, enligt vilket en polymer behandlas med en metallförening upplöst eller uppslammad i en flyktig lösningsmedelskomposition undre återloppsförhållanden för ett erhålla den aktiva komponenten med förmåga att fånga syre. Polymerkompositionen i blandning med en ytterligare polymer kan formas till behållare, mellanformar eller delar därav.

Polymeerikoostumus ja menetelmä sen valmistamiseksi

- 5 Tämä keksintö koskee polymeeri/muovikoostumusta, joka on tarkoitettu pakkaustyyppisten tuotteiden, niiden puolivalmisteiden ja osien valmistamiseen niiden suoja-ominaisuuksien parantamiseksi, erityisesti niiden saamiseksi paremmin estämään hapen läpäisyä. Keksintö koskee myös menetelmää
- 10 polymeerikoostumuksen valmistamiseksi.

- Pakkausteollisuudessa on tapahtumassa jatkuva muutos kohti muovisten pakkausten käyttöä. Tämä koskee sekä juomapakkauksia, mukaanlukien hiilihapotetut juomat, että ruokapak-
- 15 kauksia. Mitä elintarvikkeisiin tulee, alalla on voimakkaana pyrkimyksenä muovipakkausten käyttö myös ruokasäilykkeiden pakkaamiseen. Kaikilla näillä käyttöaloilla muovimateriaalin riittämättömät suojaominaisuudet - ja varsinkin sen riittämätön kyky estää kaasujen läpäisyä, esim. hapen,
- 20 höyrystyneiden nesteiden kuten vesihöyryn, jne. - aikaansaavat sen, että pakkauksissa olevien tuotteiden varastointi-ikä ja kestävyys on riittämätön.

- Alalla on tehty lukuisia ehdotuksia tämän ongelman ratkaisemiseksi, mutta tähän asti ehdotetuilla tekniikoilla ei ole onnistuttu yhdistämään vaadittuja kustannusvaikutuksia ja suojaominaisuuksia siten, että muovipakkauksia voitaisiin menestyksellisesti käyttää edellä mainituilla sektoreilla. Esimerkkejä alalla ehdotetuista ratkaisuista ovat
- 25 laminaatit, joissa käytetään kahta tai useampaa muovimateriaalikerrosta, jolloin kullakin kerroksella on omat ominaisuutensa, joiden avulla pienennetään esim. kaasun läpäisyä, valon läpäisyä ja kosteuden läpäisyä. Alalla on ehdotettu myös ratkaisuja, joissa muovimateriaalien väliin
- 30 kapseloidaan metallia kuten alumiinia tai se muodostaa esim. pakkauksen sisäpinnan. Tällainen ratkaisu on kallis ja tekee vaikeaksi ellei mahdottomaksi muoviteollisuudessa tavanomaisten puristustekniikoiden käytön. On ehdotettu

myös ratkaisuja, joissa käytetään muuta suojamateriaalia kuin metallia joko sisäpuolella tai muovimateriaalikerrosten välissä. Tällaisten ratkaisujen haittana on se, että ne ovat kalliita ja lisäksi pienentävät mahdollisuuksia materiaalin kierrättämiseksi ja uudelleenkäyttämiseksi, ellei kierrätysprosessin yhteydessä ryhdytä erikoistoimenpiteisiin suojamateriaalin poistamiseksi ennen muovin uudelleenkäyttöä.

10 Alalla tunnetaan myös ratkaisuja, joissa eri tyyppisiä muovimateriaaleja sekoitetaan toisiinsa, minkä jälkeen ne puristetaan pakkauksiksi olennaisesti tavanomaisilla menetelmillä. Siten on esimerkiksi aikaisemmin tunnettua valmistaa pakkauksia muovista, jonka muovimateriaali on PET:n ja polyamidin seosta. Tällaisia pakkauksia valmistettaessa
15 nämä kaksi materiaalia sekoitetaan toisiinsa täydellisesti ulkopuolisesta atmosfääristä eristettynä, näin sekoitettu materiaali syötetään ruiskupuristimeen, jossa seos sulatetaan, ja sula seos ruiskupuristetaan aihion valmistamiseksi, joka jäähdytetään nopeasti amorfisen materiaalin muodostamiseksi, minkä jälkeen aihio kuumennuksen jälkeen
20 paisutetaan pakkauksen muodostamiseksi.

Edellä kuvatulla tekniikalla saavutetaan tietty nk. happiläpäisevyyskerroimen pieneneminen. Happiläpäisevyyskerrointa käytetään mittana materiaalin läpäisevyydelle kaasujen suhteen. Esim. pakkaustilavuudeltaan 33 cl:n, pelkästä PET:sta valmistetuille pakkauksille on mitattu suuruudeltaan luokkaa 3-4 oleva happiläpäisevyyskerroin, kun pakkaukset on valmistettu tavanomaista tekniikkaa käyttämällä.
30 Edellä kuvattua tekniikkaa käytettäessä on saatu hieman pienempi läpäisevyyskerroin, joka kaikesta huolimatta on suhteellisen korkea ja suuruudeltaan luokkaa 1-3, sekoitetun polyamidin määrästä riippuen. Käytännössä tämä tarkoittaa varastointi-iän kasvamista esim. oluella noin 8 viikosta noin 16 viikkoon. Vaikka varastointi-iän pitenemistä 16 viikkoon voidaankin pitää huomattavan tärkeänä saavutukse-

na, on se kuitenkin monilla käyttöaloilla, erityisesti elintarviketeollisuudessa, luonteeltaan vain marginaalinen.

5 Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada tekniikka, jolla on mahdollista saavuttaa vielä pienempi happiläpäisevyyskerroin.

10 Tämä keksintö koskee siten vaatimuksen 1 johdanto-osan mukaista polymeerikoostumusta pakkaustyyppisten tuotteiden, niiden puolivalmisteiden ja osien valmistamiseksi, jolloin koostumuksella vaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa määritellyt tunnusmerkit.

15 Edellisen tyyppisille tuotteille, jotka on valmistettu keksinnön mukaisesta koostumuksesta, saadaan erittäin hyvät happisuojaominaisuudet, ts. olennaisen hyvä kyky estää hapen läpäisy. Nämä ominaisuudet ja vastaavasti tämän kyvyn aikaansaavaa vaikutusta kutsutaan "poistovaikutukseksi" ("scavenger"-effect). Tätä kuvataan jäljempänä käyttämällä
20 myös sellaisia ilmaisuja kuten "kuluttaa", "tuhota", "siepata", "eliminoida", "happisitoutuminen", jne.

Oletetaan, mihinkään teoriaan kuitenkaan sitoutumatta, että edellytyksenä tämän "poistovaikutuksen" saavuttamiseksi on
25 aktiivisen metallikompleksin muodostuminen, mikä on mahdollista ainoastaan, jos polymeeri sisältää ryhmiä ja/tai atomeja, joilla on kyky koordinoitua metalli-ioniin, ja polymeeriketju tai -ketjut pystyvät saamaan rakenteen, jossa ryhmät ja/tai atomit ovat läsnä oikeissa asemissa
30 metalli-ioniin nähden. Toinen vaatimus on, että metalli-ioni, joka pystyy muodostamaan aktiivisen metallikompleksin, on läsnä molekyyli-rakenteen sellaisessa kohdassa, jossa kompleksin muodostuminen on mahdollista. Metallikompleksissa on ligandeja, jotka ovat peräisin polymeereissa
35 läsnäolevista tai niistä muodostuneista ryhmistä ja/tai atomeista.

Aktiivisen metallikompleksin vaikutuksen uskotaan olevan siten irreversiibeli, että koordinoituva happimolekyyli muuttuu erittäin hapettaviksi ioneiksi, esim. superoksidi- tai peroksidi-ioneiksi, jotka reagoivat edelleen siinä "orgaanisessa" muovifaasissa, jossa ne ovat läsnä.

Siitä riippumatta, onko edellä kuvattu teoria oikea vai väärä, on huomattava, että keksinnön mukainen pääpiirre on polymeerikoostumuksen kyky "poistaa" happea ja sen seurauksena kyky muodostaa parantuneet happisuojaominaisuudet pakkauksille, jotka on valmistettu polymeerikoostumuksesta tai pakkauksille, jotka osaksi muodostuvat polymeerikoostumuksesta.

Suosittelun suorituserityksen mukaisesti keksinnön mukaista polymeerikoostumusta käytetään "perusseoksena", joka ennen pakkauksen valmistamista lisätään toiseen polymeeriin tai toisiin polymeereihin. Tämä on suuri etu, koska materiaalin valintamahdollisuudet lisääntyvät, ja pakkauksille, jotka määrätyistä syistä valmistetaan määrätyistä muovimateriaaleista, voidaan antaa happisuojaominaisuudet sekoittamalla suhteellisen pieni määrä keksinnön mukaista koostumusta, edellyttäen luonnollisesti että ne ovat yhteensopivia. Keksinnön mukaisen polymeerikoostumuksen toisena etuna on se, että sitä voidaan käyttää valinnaisena osana pakkauksessa, jolle halutaan happisuojaominaisuudet. Esimerkiksi pakkauksen seinä voidaan muodostaa polymeerikoostumuksesta. Jos pakkaus muodostetaan useasta kerroksesta, ainakin yksi kerroksista voi muodostua keksinnön mukaisesta polymeerikoostumuksesta tai sisältää sitä. Kun kyseessä on tällainen monikerrosrakenne, on usein sopivaa, että tällaiset kerrokset, jotka ovat yhteydessä ilmakehään tai alttiina sen vaikutukselle tai vaihtoehtisesti sijaitsevat lähimpänä pakkauksessa olevia tuotteita, muodostuvat keksinnön mukaisesta polymeerikoostumuksesta tai sisältävät sitä. Keksinnön mukaisen polymeerikoostumuksen lisäetuna on, että pakkauksen valmistuksessa käytetty tekniikka ei juurikaan

vaadi muutoksia varsinkaan pakkaussovellutuksissa. Lisä-
esimerkkejä keksinnön mukaisen koostumuksen käytöstä pak-
kausten tai niiden osien ja puolivalmisteiden valmistukses-
sa käy ilmi selityksestä jäljempänä. Ensin kuvataan kuiten-
5 kin itse koostumuksen suositeltuja suoritusmuotoja.

Koostumuksen sisältämä polymeeri tai polymeerit ovat termo-
plastisia hartseja ja suositeltavasti polyamideja ja kopo-
lyamideja, jolloin jälkimmäisiä ovat polyamidien ja muiden
10 polymeerien sekapolymeerit. Sekä aromaattisia että alifaat-
tisia polyamideja voidaan käyttää. Suositeltava ryhmä poly-
amideja ovat MX-nailonit. Nämä ovat polymeereja, jotka
sisältävät ainakin 70 mol% rakenneyksiköitä, jotka on saatu
yksinomaan m-ksylyleenidiamiinista tai ksylyleenidiamiini-
15 seoksesta, joka sisältää m-ksylyleeni-diamiinia ja p-
ksylyleenidiamiinia määränä alle 30% kokonaismäärästä ja
 α,ω -alifaattista dikarboksyylimahappoa, jossa on 6-10
hiiliatomia.

20 Esimerkkejä näistä polymeereista ovat homopolymeerit kuten
poly-m-ksylyleeniadipamidi, poly-m-ksylyleenisebasamidi ja
poly-m-ksylyleenisperamidi, kopolymeerit kuten m-ksyly-
leeni/p-ksylyleeniadipamidikopolymeeri, m-ksylyleeni/p-
ksylyleenipiperamidikopolymeeri ja m-ksylyleeni/p-ksyly-
25 leeniatselamidikopolymeeri, ja näiden homopolymeeri- tai
kopolymeerikomponenttien ja alifaattisten diamiinien kuten
heksametyleenidiamiinin, syklisten diamiinien kuten pipe-
ratsiinin, aromaattisten diamiinien kuten p-bis(2-amino-
etyyli)bentseenin, aromaattisten dikarboksyylimahappojen
30 kuten tereftaalihapon, laktaamien kuten ϵ -kaprolaktaamin,
 ω -aminokarboksyylimahappojen kuten ω -amino-heptaanihapon ja
aromaattisten aminokarboksyylimahappojen kuten p-aminobent-
soehapon kopolymeerit.

35 Näihin MX-nailoneihin voi sisältyä nailon 6:n, nailon 66:n,
nailon 610:n ja nailon 11:n kaltaisia polymeereja. Erityi-
sen suositeltava aromaattinen polyamidi on polymeeri, joka

muodostetaan polymeroimalla meta-ksylyleeni-diamiini $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-m-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{NH}_2$ ja adipiinihappo $\text{HO}_2\text{C(CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$, esim. tuote, jota Mitsubishi Gas Chemicals, Japani, valmistaa ja myy kauppanimellä MXD6. Suositeltava luonteeltaan alifaattinen
5 polyamidi on nailon 6.6. Polymeerin valinta ei ole kriittinen tekijä, mikäli polymeerissa on ryhmiä ja/tai atomeja, joilla on kyky osallistua metallikompleksin muodostamiseen.

Suosittelun suoritusmuodon mukaisesti koostumuksen aktiivisen komponentin muodostavan metalliyhdisteen metalli on
10 siirtymämetalli, joka valitaan jaksollisen järjestelmän ensimmäisestä, toisesta ja kolmannesta siirtymäsarjasta, ts. rauta, koboltti, nikkeli; ruteeni, rodium, palladium; sekä osmium, iridium ja platina.

15 Toisen suositellun suoritusmuodon mukaisesti metalliyhdisteen metalli on kupari, mangaani tai sinkki.

Keksinnön suositelluimman suoritusmuodon mukaisesti, joka
20 on osoittautunut sopivaksi happisuojaominaisuuksiltaan poikkeuksellisen hyvän pakkauksen valmistukseen, polyamideja tai kopolyamideja käytetään yhdessä ainakin yhden metallista rauta, koboltti ja nikkeli ionien kanssa, jolloin rauta ja koboltti ovat suositeltavia ja koboltti on suositeltavin.
25

Lisäsuoritusmuodon mukaisesti koostumusta käytetään partikkeleina ja erityisesti rakeina.

30 Mitä sitten tulee keksinnön mukaisessa polymeerikoostumuksessa läsnäolevan metallin määrään, se ei ole kriittinen tekijä niin kauan kuin haluttu vaikutus saavutetaan. Alan ammattimies voi helposti määrittää kuhunkin tapaukseen sopivan konsentraation, mutta yleensä ei-rajoittava konsentraatioalue on niinkin laaja kuin 500-20000 ppm (painosta laskettuna). Alarajan määräävät sellaiset tekijät kuten
35 saavutettavissa oleva suojavaikutus, kuinka nopeasti tämä

on tarkoitettu saavutettavaksi, minkä polymeerimateriaalin tai -materiaalien kanssa koostumus aiotaan sekoittaa, pakkaukseen pakattavat tuotteet, jne., ja ylärajan määräävät taloudellisuuden ja myrkyllisyyden kaltaiset tekijät.

- 5 Keksinnön mukaiseen polymeerikoostumukseen lisättävien polymeerien tai polymeerin luonteeseen ja osuuteen liittyen voidaan todeta seuraavaa. Mitä materiaalivalintaan tulee, ainoa vaatimus on materiaalien yhteensopivuus. Materiaalin
- 10 on toisin sanoen oltava yhteensopiva sekä kemiallisesti että fysikaalisesti. Muuten alan ammattimiehen on helppo vaikeuksitta valita sopivat materiaalit tai materiaali kulloisenkiin tarkoitukseen. Ei-rajoittavina esimerkkeinä voidaan kuitenkin mainita polyeteeni, polypropeeni, poly-
- 15 vinyylikloridi, polyeteenitereftalaatti (PET), näiden sekapolymeerit, jne. Polymeerikoostumukseen lisättäväksi tarkoitettu polymeeri eroaa yleensä, mutta ei välttämättä, siitä polymeerista, johon polymeerikoostumus perustuu. Koostumukseen lisättävien polymeerien tai polymeerin ja
- 20 polymeerikoostumuksen väliset suhteelliset osuudet vaihtelevat hyvin laajoissa rajoissa, ja riippuvat sellaisista erilaisista tekijöistä kuten haluttu suojavaikutus, käyttö, pakkaukselle haluttu varastointikestävyys, taloudelliset tekijät, uudelleenkäyttönäkökohdat, jne. Siten koostumukseen sekoitettavien polymeerien tai polymeerin ja polymeerikoostumuksen väliset suhteelliset osuudet voivat vaihdella laajasti. Yleissääntönä voidaan sanoa, että on osoit-
- 25 tautunut sopivaksi käyttää polymeerikoostumusta, joka on metallin suhteen suhteellisen konsentroitunut, ja lisätä tällaista koostumusta suhteellisen pieni määrä polymeeriin tai polymeereihin, jotka on valittu edellä mainittujen tekijöiden perusteella. Ei-rajoittavana esimerkkinä on seos, joka sisältää PET:ia ja keksinnön mukaista polyami-
- 30 diin perustuvaa polymeerikoostumusta, jossa tapauksessa polymeerikoostumuksen määrä on vain noin 10 painoprosenttiin asti. Tässä tapauksessa polymeerikoostumuksen määrän sanelevat pääasiassa lujuusvaatimukset. Toisissa tapauksis-

sa on mahdollista käyttää suurempaa määrää polymeerikoostumusta sekoitettavaksi polymeeriin tai polymeereihin, joita tavanomaisesti käytetään pakkausten valmistuksessa.

- 5 Tuloksina mittauksista, jotka koskivat happiläpäisevyyskerointa PET:sta ja keksinnön mukaisesta nailon 6.6:een perustuvasta polymeerikoostumuksesta valmistetuilla pakkauksilla, joissa oli 96 % PET:ia ja 4 % polymeerikoostumusta (jonka kobolttipitoisuus oli noin 5000 ppm), on saatu
10 arvoja, jotka ovat olleet mittauslaitteiston erotuskyvyn alapuolella, sen alarajan ollessa tasolla 0,01-0,05. Näitä arvoja tulisi verrata aiemmin tässä selityksessä mainittuihin läpäisevyyskertoimiin, joiden arvo oli 1-3 pakkauksilla, jotka oli valmistettu ilman keksinnön mukaista polymeerikoostumusta. Useat mittaukset ovat osoittaneet saman
15 tendenssin kohti huomattavasti parempia happiläpäisevyyskertoimia.

- Keksintöön kuuluu myös menetelmä edellä määritellyn tyyppisen, tuotteen valmistukseen tarkoitettun polymeerikoostumuksen valmistamiseksi, menetelmällä ollessa itsenäisessä menetelmävaatimuksessa määritellyt tunnusmerkit.
20

- Menetelmässä polymeerikoostumuksen valmistamiseksi käytetään haihtuvaa liuotinta tai liuottimien seosta, missä tapauksessa seoksen kaikkien liuottimien ei tarvitse olla haihtuvia. Suositellun suoritusmuodon mukaisesti liuottime-
25 na käytetään etanolia, suositeltavasti 96 % etanolia.

- 30 Menetelmän suorittamiseksi polymeeria, joka suositeltavasti on granuloitu tai pelleteoitu, refluksoidaan metalliyhdisteen kanssa, joka on liuotettu tai suspensioitu lietteeksi haihtuvaan liuottimeen tai liuottimien seokseen riittävä aika koostumuksen aktiivisen happea kuluttavan komponentin
35 muodostamiseksi. Aikavälin pituus, jona refluksointi tapahtuu, on alan ammattimiehen helposti määritettävissä kussakin tapauksessa erikseen, eikä ole keksinnön kannalta

kriittinen tekijä.

- Suosittelun suoritusmuodon mukaisesti keksinnön mukaista menetelmää suoritettaessa metalliyhdisteenä käytetään
- 5 suolaa, jolloin suola on suositeltavasti edellä mainittujen suositeltavien metallien, joiden joukosta voidaan mainita erityisesti rauta, koboltti ja nikkeli, halidi, erityisesti kloridi. Sopivan suolan valinta riippuu sen liukoisuudesta liuottimeen tai liuotinseokseen, ja aika jonka aktiivikom-
- 10 ponentin valmistaminen kestää, pienenee verrannollisesti suhteessa metallisuolan suurempaan liukoisuuteen. Metalliyhdisteen anioni voi olla epäorgaaninen, esim. kloridi, tai orgaaninen, esim. asetaatti tai stearaatti.
- 15 Seuraavaksi keksintöä kuvataan yksityiskohtaisesti sen suoritusesimerkkeihin liittyen.

ESIMERKKI 1

- 20 500 g rakeina olevaa nailon 6.6:ta ("Ultramid", BASF) refluksoitiin noin 24 tunnin ajan 500 ml:lla kobolttikloridin ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) etanolipitoista (96 %) vesiliuosta konsentraationa 0,24 g/ml. Mainitun ajan kestäneen refluksoinnin jälkeen rakeet kuivattiin ja kobolttipitoisuudeksi saatiin
- 25 7000 ppm (keskiarvo).

ESIMERKKI 2

- Esimerkin 1 menettely toistettiin, mutta nailon 6.6:n sijasta käytettiin poly-meta-ksylyleeni-adipamidia (poly-
- 30 meeri, jota Mitsubishi Gas Chemical Co., Japani, valmistaa ja myy kauppanimellä "MXD6"). Kuivattujen rakeiden kobolttipitoisuus oli noin 4500 ppm (keskiarvo). Lisäämällä kobolttikloridin konsentraatiota liuoksessa ja liuoksen
- 35 määrän ja polyamidin määrän välistä suhdetta valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti nailon 6.6 rakeita, joiden kobolttipitoisuus oli 20000 ppm, ja esimerkin 2 mukaisesti

poly-meta-ksylyleenii-adipamidi-rakeita, joiden kobolttipitoisuus oli 9000 ppm. Esimerkkien 1 ja 2 mukaisten kuivien pellettien testaaminen osoitti, ettei itse polymeeri ollut kyllästynyt metalli-ioneilla.

5

ESIMERKKI 3

Toistettiin esimerkin 2 menettely, mutta tällä kertaa metalliyhdisteenä käytettiin rautakloridia ja vastaavasti nikkelikloridia konsentraationa 0,24 g/ml. Käytetty polymeeri oli "MXD6". Vaihtelemalla liuoksen määrää suhteessa polyamidirakeiden määrään saatiin erilaisia metallipitoisuuksia.

10

ESIMERKKI 4

Toistettiin esimerkin 1 menettely käyttäen kuitenkin erilaisia metallisuoloja, jotka kuuluivat palladiumryhmään ja platinaryhmään, ts. ruteenin, rodiumin ja palladiumin sekä vastaavasti osmiumin, iridiumin ja platinan suoloja.

20

Seuraavaksi kuvataan muita suositeltavia suoritusmuotoja, jotka liittyvät erityisesti keksinnön mukaiseen suositeltuun tekniikkaan edellä kuvattujen pakkaustyyppisten tuotteiden (mukaanlukien niiden puolivalmisteet ja osat) valmistamiseksi sekä erilaisiin polymeerimateriaaleihin tämän tekniikan soveltamiseksi.

25

Seos A: 98 painoprosenttia PET:ia ja 2 painoprosenttia esimerkin 1 mukaista polymeerikoostumusta.

30

Seos B: 96 painoprosenttia PET:ia ja 4 painoprosenttia esimerkin 2 mukaista polymeerikoostumusta.

Seos C: 90 painoprosenttia polypropeenaa ja 10 painoprosenttia esimerkin 1 mukaista koostumusta.

35

Seos D: 96 painoprosenttia LD-polyeteeniä ja 4 painoprosenttia esimerkin 2 mukaista koostumusta.

5 Kustakin edellä kuvatusta seoksesta valmistettiin pakkauksia ja/tai niiden osia käyttäen alla kuvattua esimerkinomaista tekniikkaa. Täydellisyyden vuoksi voidaan vielä mainita, että sekä keksinnön mukaista polymeerikoostumusta että siihen sekoitettavaksi tarkoitettua polymeeriä käytettiin rakeina, ja että ne kuivattiin ennen niiden syöttämistä
10 tä esim. ruiskupuristimeen. Kuivatusolot sovitettiin valitun muovimateriaalin ominaisuuksien mukaisesti. Suositellun suoritusmuodon mukaisesti polymeerirakeet ja polymeerikoostumusrakeet kuivattiin erikseen ennen niiden sekoittamista toisiinsa. Seuraavassa kuvataan seosta A,
15 mutta kuten edellä on mainittu, kokeet suoritettiin alla kuvatulla tekniikalla myös seoksilla B-D.

Kuivauksen jälkeen, joka suoritettiin esim. lämpötilassa 100-140°C:ssa 6-8 tunnin ajan, rakeet, jotka suositellussa
20 suoritusmuodossa muodostuivat PET:sta ja kobolttipitoisesta "MXD6":sta, syötettiin ruiskupuristuskoneeseen, jossa ne tavanomasta tekniikkaa käyttämällä sulatettiin, ja sulasta materiaalista ruiskupuristettiin aihio. Materiaali pidettiin ruiskupuristimen puristusosassa lämpötila-alueella
25 255-280°C, suositeltavasti alueella 260-275°C, ja myös ruiskusuuttimessa yleensä samalla lämpötila-alueella. Aihion materiaali jäähdytettiin nopeasti materiaalin saamiseksi amorfiseksi. Amorfinen aihio muovattiin sitten uudelleen pakkaukseksi. Tietyissä fysikaalisissa sovellutuksissa
30 tämä suoritettiin venyttämällä amorfista ainetta oleva aihio aksiaalisuunnassa ja/tai kehäsuunnassa puolivalmisteaihioksi, joka siten oli materiaaliltaan ohuempi kuin aihio ja suositeltavasti ainakin monoaksisiaalisesti orientoitu. Puolivalmisteaihiota venytettiin sitten edelleen pakkauksen
35 lopullisen muodon aikaansaamiseksi. Toisissa fysikaalisissa sovellutuksissa aihio muutettiin pakkaukseksi yhdellä ainoalla muovausvaiheella.

Eräässä suositellussa suoritusmuodossa puolivalmisteaihio muodostettiin US 4,405,546:ssa ja GB 2 168 315:ssa kuvatulla tekniikalla. Näissä kahdessa patenttijulkaisussa kuvattuun tekniikkaan kuuluu, että aihion seinämämateriaali kulkee lämpötilasäädeltynä aukon läpi, jota käyttäen materiaalipaksuutta pienennetään ja samanaikaisesti materiaalia venytetään aihion aksiaalisuunnassa. Materiaalille saadaan tällä tavalla monoakiaalinen orientaatio aihion aksiaalisuunnassa. Aukon leveys on yleensä riittävän pieni aikaansaadakseen materiaalivirtauksen amorfisen materiaalin ja seinämäpaksuudeltaan pienennetyn materiaalin, ts. orientoidun materiaalin, väliselle siirtymävyöhykkeelle. Näin saatuun puolivalmisteaihioon pannaan sydän, jolloin sydämen kehä sen poikkileikkauksessa on suurempi kuin puolivalmisteaihion, ja puolivalmisteaihio venyy tällä tavalla kehäsuunnassaan. Tällä venytyksellä saadaan edullinen suora kosketus puolivalmisteaihion materiaaliseinämän ja sydämen määrittävän ulkopinnan välille. Kokeissa sydämen pintalämpötila oli yli 90°C, suositeltavasti yli 150°C, joka aiheutti orientoidun materiaalin kutistumisen aihion aksiaalisuunnassa. Kokeissa osoittautui yllättäen mahdolliseksi suorittaa materiaalin kutistaminen hyvin laajalla lämpötila-alueella, ts. alueella 90-245°C. Lämpökäsittelyn tuloksena materiaalissa tapahtui myös lämpökiteytyminen sen kiteytymisen lisäksi, joka tapahtui materiaalin orientoitumisen vaikutuksesta. Venytetty ja aksiaalisesti kutistettu puolivalmisteaihio viimeisteltiin sitten siten, että sen poistoaukon reuna syrjättiin tasaiseksi, ja suu uudelleenmuotoiltiin tarpeen mukaan sovittumaan sulkimeen.

Eräässä lisäsuoritusmuodossa aihio valmistettiin käyttämällä nk. monikerrosruiskupuristinta, ts. ruiskupuristinta, jossa on monikerrossuutin, jolloin suuttimesta tuleva virtaus muodostui PET:sta ja edellisen esimerkin 1 mukaisesti polymeerikoostumuksesta. Tätä konetta käyttämällä muodostettiin aihio, jolla oli pyöreä poikkileikkaus ja

suljettu pohja. Aihion ulkokerros muodostui PET:sta ja sen sisäkerros muodostui esimerkin 1 mukaisesta koostumuksesta.

Toisessa lisäsuoritusmuodossa syötettiin tavanomaiseen ruiskupuristimeen edellisestä seoksesta B muodostuvia rakeita kuivauksen jälkeen pakkauksen muodostamiseksi yhdessä ainoassa vaiheessa.

Edellä on kuvattu tiettyjä suositeltuja suoritusmuotoja, jotka koskevat tämän keksinnön käyttöä esim. erityisesti pakkaustyyppisten tuotteiden valmistamiseen, mukaanlukien suoritusmuodot, joissa on käytetty monikerrosrakenteita. Keksintö ei kuitenkaan rajoitu näihin suoritusmuotoihin, vaan alan ammattimiehelle on selvää käyttää mitä tahansa aikaisemmin tunnettua tekniikkaa kyseessä olevan tyyppisten pakkausten valmistukseen.

Edellisistä seoksista A-D valmistettujen pakkausten happiläpäisevyyskertoimet olivat välillä 0,1-0,01. Siten nämä pakkaukset sopivat erityisen hyvin tapauksiin, joissa pakkaukselta vaaditaan hyvät happisuojaominaisuudet.

Yhteenvedona voidaan todeta, että keksinnön erään muodon mukaisesti valmistetaan perusseos, joka tavanomaisiin polymeereihin sekoittamisen jälkeen ja muovauksen pakkaussiksi, puolivalmisteiksi tai niiden osiksi jälkeen aikaansaa parantuneet happisuojaominaisuudet, jotka vastaavat yli 100 olevaa parantumiskerrointia. Tämä edustaa pakkausteollisuudessa suurta edistystä.

Termi "puolivalmiste" tarkoittaa tässä selityksessä ja patenttivaatimuksissa pakkausten aihioita ja/tai puolivalmisteaihioita, jolloin aihiot voidaan muovata pakkaussiksi. Termi "niiden osat" tarkoittaa esim. aihion seinämää, pakkauksen seinämää, suuosaa, pakkauksen kerrosta tai kerroksia, kuten monikerros-pakkauksen sisä- ja ulkokerroksia ja aihion vastaavia kerroksia, jne.

Patenttivaatimukset

1. Polymeerikoostumus pakkaustyyppisten tuotteiden, niiden puolivalmisteiden ja osien, joilla on hyvät happisuoja-
5 ominaisuudet, valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että koostumus sisältää aktiivisena komponenttina metalliyhdistettä, joka pystyy poistamaan happea, että se muodostuu olennaisesti metalli-ionista, jolla on kompleksinmuodostavat ominaisuudet, ja polymeerista, johon metalli-ioni on yhdistynyt metallikompleksina, ja että polymeerikoostumus on
10 muovattavissa tuotteen muodostamiseksi.
2. Vaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että metalliyhdiste on metallikompleksi, jossa on polymeerista
15 peräisin olevia ligandeja tai metalli-ioni on rauta, koboltti, nikkeli, platinametalli, palladiummetalli, kupari tai mangaani.
3. Vaatimuksen 1 mukainen koostumus, **tunnettu** siitä, että
20 se lisäksi sisältää muuta polymeeria seoksena aktiivisen komponentin kanssa, joka muodostuu ensin mainitun polymeerin kanssa kompleksinmuodostavasta metalli-ionista.
4. Menetelmä polymeerikoostumuksen valmistamiseksi, joka on
25 tarkoitettu pakkaustyyppisten tuotteiden, niiden puolivalmisteiden ja osien valmistamiseen näiden tuotteiden happisuojaominaisuuksien parantamiseksi, **tunnettu** siitä, että polymeerin annetaan reagoida haihtuvassa liuotinkoostumuksessa olevan metalliyhdisteen kanssa refluksointioloissa
30 aktiivisen komponentin aikaansaamiseksi, joka pystyy poistamaan happea, aktiivisen komponentin muodostuessa olennaisesti metalli-ionista, jolla on kompleksinmuodostavat ominaisuudet, ja polymeerista, johon metalli-ioni on yhdistynyt metallikompleksina, ja että polymeerikoostumus on
35 muovattavissa tuotteen muodostamiseksi.
5. Vaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että metalliyhdiste raudan, nikkelin, koboltin, kuparin tai

mangaanin halidi.

- 5 6. Vaatimuksen 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siinä lisäksi käytetään muuta polymeeria seoksena aktiivisen komponentin kanssa, joka muodostuu ensin mainitun polymeerin kanssa kompleksinmuodostavasta metalli-ionista.
- 10 7. Menetelmä happisuojaominaisuuksiltaan hyvän pakkauksen valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että menetelmässä muodostetaan polymeerikoostumus antamalla polymeerin reagoida haihtuvassa liuotinkoostumuksessa olevan metalliyhdisteen kanssa refluksointioloissa aktiivisen komponentin aikaansaamiseksi, joka pystyy poistamaan happea, aktiivisen komponentin muodostuessa olennaisesti metalli-ionista,
- 15 jolla on kompleksinmuodostavat ominaisuudet, ja polymeerista, johon metalli-ioni on yhdistynyt metallikompleksina, ja että koostumus muovataan pakkauksen muodostamiseksi tai aihion valmistamiseksi polymeerikoostumuksesta, jolloin aihio muovataan venyttämällä pakkauksen muodostamiseksi.
- 20 8. Vaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aktiiviseen komponenttiin, joka muodostuu olennaisesti polymeerin kanssa kompleksinmuodostavasta metalli-ionista, yhdistetään muuta polymeeria polymeeriseoksen valmistamiseksi, joka muovataan ahioksi ja pakkaukseksi.
- 25 9. Pakkaus, jolla on hyvät happisuojaominaisuudet, **tunnettu** siitä, että se sisältää ainakin osittain sanotusta koostumuksesta suoraan tai ainakin yhdellä välivaiheella muovatun polymeerikoostumuksen, jolloin sanottu koostumus sisältää aktiivisena komponenttina metalliyhdistettä, joka pystyy poistamaan happea, ja jolloin se muodostuu olennaisesti metalli-ionista, jolla on kompleksinmuodostavat
- 30 ominaisuudet, ja polymeerista, johon metalli-ioni on yhdistynyt metallikompleksina.
- 35

10. Vaatimuksen 9 mukainen pakkaus, tunnettu siitä, että polymeerikoostumus sisältää lisäksi muuta polymeeria, joka on yhteensopiva aktiivisen komponentin kanssa, ja joka olennaisesti antaa pakkauksen seinämälle sen lujuuden tai
5 metalliyhdisteen metalli on rauta, koboltti, nikkeli, platinametalli, palladiummetalli, kupari tai mangaani, ja että aktiivikomponentin polymeeri on polyamidi tai kopolyamidi.

10

Patentkrav

1. Polymerkomposition för framställning av produkter av behållartyp, mellanformar och delar därav med goda syrebarriäregenskaper, kännetecknad därav, att kompositionen innefattar såsom aktiv komponent en metallförening, vilken förmår förbruka syre, att den väsentligen utgörs av en metalljon med komplexbildande egenskaper, och en polymer till vilken metalljonen är bunden som ett metallkomplex,
15 och att polymerkompositionen kan formas för att bilda produkten.

2. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad därav, att metallföreningen är ett metallkomplex med ligander som härstammar från polymeren eller metalljonen är järn, kobolt, nickel, platinametall, palladiummetall, koppar eller mangan.

3. Komposition enligt kravet 1, kännetecknad därav, att den dessutom innefattar en annan polymer som en blandning med den aktiva komponenten, vilken utgörs av metalljonen, som bildar komplex med den förstnämnda polymeren.

35 4. Förfarande för framställning av en polymerkomposition, vilken är avsedd för framställning av produkter av behållartyp, mellanformar och delar därav för att förbättra

- dessa produkters syrebarriäregenskaper, kännetecknat därav, att en polymer bringas att reagera med en metallförening ingående i en komposition av ett flyktigt lösningsmedel under återlopps-
5 betingelser för att åstadkomma ett aktiv komponent som förmår förbruka syre, varvid den aktiva komponenten utgörs väsentligen av en metalljon med komplexbildande egenskaper, och en polymer till vilken metalljonen är förbunden som ett metallkomplex, och att polymerkompositionen kan formas för att bilda produkten.
- 10
5. Förfarande enligt kravet 4, kännetecknat därav, att metallföreningen är en halogenid av järn, nickel, kobolt, koppar eller mangan.
- 15
6. Förfarande enligt kravet 4, kännetecknat därav, att däri dessutom används en annan polymer såsom en blandning med den aktiva komponenten, vilken utgörs av metalljonen som bildar komplex med den först nämnda polymeren.
- 20
7. Förfarande för framställning av en behållare med höga syrebarriäregenskaper, kännetecknat därav, att vid förfarandet bildas en polymerkomposition genom att bringa en polymer att reagera med en metallförening ingående i en komposition av ett flyktigt lösningsmedel under återlopps-
25 betingelser för att åstadkomma en aktiv komponent, vilken förmår förbruka syre, varvid den aktiva komponenten utgörs väsentligen av en metalljon med komplexbildande egenskaper, och en polymer till vilken metalljonen är förbunden som ett metallkomplex, och att kompositionen formas för att bilda behållaren eller för att framställa ett ämne av polymero-
30 kompositionen, varvid ämnet formas genom expansion för att bilda behållaren.
- 35
8. Förfarande enligt patentkravet 7, kännetecknat därav, att en annan polymer kombineras med den aktiva komponenten, vilken utgörs väsentligen av metalljonen som bildar komplex med polymeren, för att framställa en polymerblandning,

vilken formas till ämnet och behållaren.

9, Behållare med höga syrebarriäregenskaper, kännetecknad därav, att den omfattar åtminstone delvis en formad
5 polymerkomposition bildad av sagda komposition, direkt eller med åtminstone ett mellansteg, varvid sagda komposition innehåller såsom aktiv komponent en metallförening, vilken förmår förbruka syre, och varvid den utgörs väsentligen av en metalljon med komplexbildande egenskaper,
10 och en polymer till vilken metalljonen är förbunden som ett metallkomplex.

10. Behållare enligt kravet 9, kännetecknad därav, att polymerkompositionen dessutom innehåller en annan polymer,
15 vilken är kombinerbar med den aktiva komponenten, och vilken väsentligen ger behållarens vägg dess styrka eller metallen i metallföreningen är järn, kobolt, nickel, platinametall, palladiummetall, koppar eller mangan, och att aktivkomponentens polymer är polyamid eller sampoly-
20 amid.