


3886/90

A **KÖZZETÉLELI**
PÉLDÁNY

 -55434-

DEZOXIDÁLÓ GYANTA KÉSZITMÉNY ÉS ~~AZ~~ EBBŐL ELŐÁLLITOTT
CSOMAGOLÓ ESZKÖZÖK

NIPPON UNICAR COMPANY Ltd., Tokió, Japán

Bejelentés napja: 1990.06.18.

Elsőbbsége: 1989.06.19. (1-154701) Japán

K i v o n a t

A találmány ~~olyan dezoxidáló gyanta készítményre vonatkozik,~~
~~amely~~ ^{Szerint}

100 tömegrész ^{olyan} reakcióterméket, ^{tartalmaz} mely reakcióterméket

100 tömegrész etilén polimer,

1-400 tömegrész

(A) $R_a^1 R_b^2 SiO_{\frac{4-a-b}{2}}$ általános képletű,

23 °C-on $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ -nál nagyobb viszkozitású

szerves polysziloxán, ahol a képletben

R^1 jelentése telítetlen alifáscsoport,

R^2 jelentése telítetlen alifás csoportot nem

tartalmazó, adott esetben helyettesített, egy

vegyértékű szénhidrogén-csoport;

$0 < a < 1$;

$0,5 < b < 3$;

$1 < a+b < 3$;

0,01-30 tömegrész

(B) $CH_2 + CH(CH_2)_c CH=CH_2$ általános képletű

szénhidrogénvagyület, ahol a képletben

c értéke 1-30, és

0,005-0,05 tömegrész szerves peroxid

hőreakciójával kapnak, és a reakciótermék ^{fele} ^{hez} ~~kelet~~ ~~összekeverve~~

0,5-15 tömegrész vas dezoxidálószer ~~tartalmaz,~~ ^{kevernek.}

A találmány szerinti készítmény élelmiszerek, gépalkatrészek és egyéb oxigén hatására romló vagy rozsdásodó anyagok csomagolására szolgáló csomagoló eszközök előállítására alkalmazható.

Ilse

3886/90

A
**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

55434-

34295

NS205

CO8 L 83/07

CO8 L 83/10

CO8 F 299/00

CO8 F 299/08

Képviselő:

DANUBIA SZABADALMI ÉS VÉDJEJY IRODA Kft

Budapest

DEZOXIDÁLÓ GYANTA KÉSZITMÉNY ÉS ~~AZ~~ EBBŐL ELŐÁLLITOTT CSOMAGOLÓ
ESZKÖZÖK

NIPPON UNICAR COMPANY Ltd., Tokió, Japán

Feltalálók:

SENUMA Akitaka, Kanagawa-ken

Tsukada Kiroku, Kanagawa-ken

NODA Isao, Kanagawa-ken, Japán

Bejelentés napja: 1990.06.18.

Elsőbbsége: 1989.06.19. (1-154701) Japán

70090- 2450-TEL



A találmány dezoxidáló gyanta készítményre és az ebből előállított csomagoló eszközökre vonatkozik. A találmány szerinti, csomagoló eszközök előállítására alkalmas gyanta készítmény és az ebből előállított csomagoló eszközök megakadályozzák a becsomagolt élelmiszerek, gépalkatrészek és egyéb oxigénre érzékeny anyagok oxidáció miatt bekövetkező romlását vagy rozsdásodását.

Az élelmiszerek konzerválására, gépalkatrészek és egyéb anyagok rozsdásodásának megakadályozására hagyományosan olyan, ún. dezoxidálószeret alkalmaznak, amelyek fő komponensként különböző redukáló anyagokat, mint például ditionit, szulfit, hidrogén-szulfit, tio-szulfát, oxalát vegyületeket, pirogallolt, Rongalite-t, glukózt, réz-amin-komplexet, vasport, vas-oxid-port vagy cinkport tartalmaznak. Gyakorlati alkalmazásuk úgy történik, hogy valamilyen szövött vagy nemszövött textilanyagba csomagolt, kis mennyiségű dezoxidálószerrel az élelmiszert, gépalkatrészeket vagy egyéb anyagokat tartalmazó csomagoló eszközökbe helyeznek. A csomagoló eszközben lévő dezoxidálószer a csomagoló eszköz oxigéntartalmát abszorbeálják, és az így lecsökkent oxigénkoncentráció azt eredményezi, hogy az élelmiszer jobban konzerválódik, és a gépalkatrészek, valamint egyéb oxigénre érzékeny anyagok nem rozsdásodnak, oxidálódnak. A dezoxidálószer fentiekben ismertetett, előnyös hatása megnövelte az alkalmazásuk iránti igényt, azonban alkalmazásuknál csomagolás- és biztonságtechnikailag számos nehézség is fellép.

A nehézségek abból adódnak, hogy hagyományosan a dezoxidálószeret lélegző anyagokból, mint például szövetekből vagy egyéb, hasonló anyagokból készített zacskókba csomagolják, amelyeket a lezárandó csomagoló eszközökbe helyeznek vagy megfelelő helyen hozzáragasztják. Ez az eljárás a csomagolást ne-



hézkesse teszi, és azzal a potenciális veszéllyel is jár, hogy a gyerekek megeszik a dezoxidálószer, valamint hogy a dezoxidálószer közvetlenül érintkezik a csomagoló eszközben lévő élelmiszerrel, gépalkatrészekkel vagy egyéb anyagokkal.

A fentiekben ismertetett, potenciális veszélyek leküzdésére olyan csomagoló eszközök kidolgozását tüztük ki célul, amelyek egyszerűen és biztonságosan alkalmazhatók, megakadályozzák, hogy a dezoxidálószer érintkezésbe kerülhessenek az élelmiszerekkel, gépalkatrészekkel és egyéb anyagokkal, és ezáltal kiküszöböljük az élelmiszerek egészségileg káros szennyeződését, a gépalkatrészek rozsdásodását, és azt is, hogy a gyerekek a dezoxidálószerrel véletlenül megegyék.

A találmány szerinti csomagoló eszközök a dezoxidálószer egy jó oxigénáteresztő műanyag fóliában szétosztva tartalmazzák. A dezoxidálószer így nem érintkezik közvetlenül a csomagoló eszköz tartalmával, például élelmiszerekkel, gépalkatrészekkel, elektronikus alkatrészekkel, szörmével, vegyszerekkel, és így ezekre az anyagokra nincs közvetlen hatással. Az sem fordulhat elő, hogy a gyerekek véletlenül megegyék a dezoxidálószerrel. Egyszerűsödik a csomagolás művelete is, mert nem kell dezoxidálószerrel tartalmazó zacskókat tenni a csomagoló eszközökbe.

A találmányunk szerinti csomagoló eszközök megvédik tartalmukat az oxigén által okozott, különböző nem kívánt folyamatoktól. Ezek a csomagoló eszközök így élelmiszerek, gépalkatrészek, vegyszerek és egyéb anyagok csomagolására alkalmazhatók.

A 305185/1988. számon bejelentett, japán szabadalmi leírásunkban olyan készítményt ismertetünk, amely etilén polimert, vinilcsoport-tartalmu szilíciumvegyületet, diéntartalmu szén-



hidrogénvegyületet és szerves peroxidot tartalmaz. Azt tapasztaltuk, hogy a fenti szabadalmi leírásban ismertetett készítmény meleg-gyurásával kapott reakciótermékből nagy oxigénáteresztésű fólia állítható elő. Felismertük, hogy ha ezt a készítményt dezoxidálószerrel kombináljuk, kiküszöbölhetjük a csomagoló eszközökben alkalmazott dezoxidálószerekkel kapcsolatos problémákat, és jó dezoxidáló hatású készítményt állíthatunk elő.

Jelen találmányunk a fenti felismerésen alapul, és olyan dezoxidáló gyanta készítményre vonatkozik, amely

100 tömegrész reakcióterméket, mely reakcióterméket

100 tömegrész etilén polimer

1-400 tömegrész

(A) $R_a^1 R_b^2 SiO_{\frac{4-a-b}{2}}$ általános képletű, 23 °C-on

1-10⁻³ m²/s-nál nagyobb viszkozitású szerves polisziloxán, ahol a képletben

R¹ jelentése telitetlen alifás csoport,

R² jelentése telitetlen alifás csoportot nem tartalmazó, adott esetben helyettesített, egy vegyértékű szénhidrogén-csoport;

0 < a < 1,

0,5 < b < 3;

1 < a+b < 3;

0,01-30 tömegrész

(B) CH₂=CH(CH₂)_cCH=CH₂ általános képletű szénhidrogénvegyületet, ahol a képletben

c értéke 1-30, és

0,005-0,05 tömegrész szerves peroxid hőreakciójával kapunk és a reakciótermékkel összekeverve

0,5-15 tömegrész vas dezoxidálószerrel tartalmaz.

Találmányunk továbbá olyan csomagoló eszközökre vonatkozik, amely a fentiekben ismertetett dezoxidáló gyanta készítményből előállított belső réteget és egy oxigén-átnemeresztő réteget tartalmaz.

A találmány olyan dezoxidáló gyanta készítményekre is vonatkozik, amelyek vas-dezoxidálószerként ferrovasat tartalmaznak.

A találmány szerinti készítmény etilén polimerként olyan polimert tartalmaz, amelynek főkomponense, mint például etilén, nagynyomású eljárással előállított polietilén, lineáris kis sűrűségű polietilén (LLDPE), etilén-- α -olefin kopolimer, etilén--vinil-acetát kopolimer, etilén--akrilsav kopolimer, etilén--metakrilsav kopolimer, etilén--metil-akrilát kopolimer, etilén--metil-metakrilát kopolimer, etilén--etil-akrilát kopolimer, etilén--etil-metakrilát, etilén--vinil-alkohol kopolimer, etilén--propilén--dién terpolimer; ezek kristály olvadáspontja $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett van.

A találmány szerinti készítmény (A) általános képletű szerves szilíciumvegyületként olyan vegyületet tartalmaz, amelyben a Si-hoz egy vagy több metil-, etil-, n-propil-, izopropil- vagy egyéb alkilcsoport, vagy 1-nél több vinilcsoport kapcsolódik.

A találmányunk szerinti készítmény szerves szilíciumvegyület komponenseként tartalmazhat például a szilikongumik szakítószilárdságának módosítására szolgáló vegyületeket.

A készítmény olyan (A) általános képletű vegyületet tartalmaz, amelynek $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on mért viszkozitása legalább $1 \cdot 10^{-3}\text{ m}^2/\text{s}$, előnyösen $10 \cdot 10^{-3} - 1,0\text{ m}^2/\text{s}$. Ha a viszkozitás kisebb, a készítmény meleggyurása nehéz, és a szerves szilíciumvegyület kiválik a kapott ömledék felületén.

A találmányunk szerinti készítmény (B) általános képletű szénhidrogénvegyület komponensként tartalmazhat például 1,4-pentadiént, 1,5-hexadiént, 1,6-heptadiént, 1,7-oktadiént, 1,8-nonadiént, 1,9-dekadiént, 1,12-tridekadiént vagy 1,13-tetradekadiént.

A találmányunk szerinti készítmény peroxid komponensként 100-220 °C bomláspontra, 10 perc felezési idejű vegyületeket tartalmaz. Ilyen vegyületek például a következők: (a bomlási hőmérsékleteket a vegyületnevek után zárójelben adjuk meg): borostyánkősav-peroxid (110 °C), benzoil-peroxid (110 °C), terc-butil-peroxi-2-etil-hexanoát (113 °C), p-klór-benzoil-peroxid (115 °C), terc-butil-peroxi-izobutilát (115 °C), terc-butil-peroxi-izopropil-karbonát (135 °C), terc-butil-peroxi-laurát (140 °C), 2,5-dimetil-2,5-di-(benzoil-peroxi)-hexán (140 °C), terc-butil-peroxi-acetát (140 °C), di-terc-butil-diperoxi-ftalát (140 °C), terc-butil-peroxi-maleinsav (140 °C), ciklohexanon-peroxid (145 °C), terc-butil-peroxi-benzoát (145 °C), dikumil-peroxid (150 °C), 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butil-peroxi)-hexán (155 °C), terc-butil-kumil-peroxid (155 °C), terc-butil-hidroperoxid (158 °C), di-terc-butil-peroxid (160 °C), 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butil-peroxi)-hexin-3 (170 °C), di-izopropil-benzol-peroxid (170 °C), p-metán-hidroperoxid (180 °C), és a 2,5-dimetil-hexán-2,5-dihidroperoxid (213 °C).

A találmányunk szerinti készítmény 100 tömegrész etilén polimerre számolva 1 vagy ennél több, előnyösen 2-400 tömegrész (A) általános képletű szerves szilíciumvegyületet tartalmaz.

Ha az (A) általános képletű vegyületet 1 tömegrésznél kisebb mennyiségben adjuk a készítményhez, a szilíciumvegyület jellege nem érvényesül eléggé. Ha az alkalmazott szilíciumvegyü-

let 400 tömegrésznél több, a reakciótermék szilárdsága csökken.

A találmányunk szerinti készítmény (B) általános képletű szénhidrogénvegyület-tartalma legalább 0,1 tömegrész, előnyösen 0,05-30 tömegrész. Ha (B) általános képletű vegyületet 0,01 tömegrésznél kisebb mennyiségben adjuk a készítményhez, a kapott ömledék térhálósodott szilíciummassza lesz, és a reakciótermék nem homogén.

A találmányunk szerinti készítmény szerves peroxidtartalma 100 tömegrész etilén polimerre számolva 0,005-0,5 tömegrész. Ha a peroxidot 0,005 tömegrésznél kisebb mennyiségben adjuk a készítményhez, a reakcióidő hosszabb lesz. Ha ezt a vegyületet 0,05 tömegrésznél nagyobb mennyiségben alkalmazzuk, az önthetőség romolhat.

A találmányunk szerinti készítmény komponenseinek reagáltására meleggyuró gyuró berendezéseket, extrudereket vagy egyéb megfelelő berendezéseket alkalmazunk. A meleggyurás hőmérséklete általában 100-220 °C, és a gyurási idő körülbelül 10 perc.

A találmányunk szerinti készítményben lévő dezoxidálószeres vasport vagy vasvegyületeket tartalmaznak. A vasporokat úgy állítjuk elő, hogy például vasport, elektrolitikus vasport, porlasztott vasport vagy őrölt vasport redukálunk. Vasvegyületként alkalmazhatunk például vas-karbidot, vas-karborilt, vas(II)-oxidot, vas-peroxidot vagy szilícium-vasat. A dezoxidálószereseket alkalmazhatjuk eredeti formájukban is, de ha felületüket kis mennyiségű fém-halogeniddel vonjuk be, oxigén abszorbeáló sebességük nő.

A találmány szerinti készítmény vas dezoxidálószerként előnyösen vasport tartalmaz.

A találmányunk szerinti készítmény dezoxidálószer-tartalma 100 tömegrész reakciótermékre számolva előnyösen 0,5-150 tömegrész. Ez a mennyiség megfelelő önthetőséget biztosít, és hatékony.

A reakciótermék és a vas dezoxidálószer összekeverését meleggyurással végezzük. Meleggyuró berendezésként gyuróberendezést, extrudert vagy más, megfelelő berendezést alkalmazunk.

A találmányunk szerinti csomagoló eszközben oxigén-átmemeresztő rétegeként például PBDC-vel bevont celofánt, nylont, poliésztert, etilén--vinil-alkohol kopolimert, nagy sűrűségű polietilént, poliakrilnitrít, biaxiális polipropilén fóliát, poli(vinilidén-klorid)-dal bevont polipropilén fóliát vagy alumínium fóliát vagy ezekből előállított rétegelt fóliát alkalmazunk. A találmányunk szerinti dezoxidáló gyanta készítményből előállított fóliát az élelmiszert, gépalkatrészeket vagy egyéb anyagokat tartalmazó csomagoló eszköz belsejében helyezük el.

A dezoxidáló gyanta készítménnyel rétegelt fóliát képező oxigén-átmemeresztő réteg a csomagoló eszköz atmoszféra felőli oldalán helyezkedik el.

Ha fennáll az a veszély, hogy a csomagoló eszköz dezoxidálószer-tartalma akár nyomokban is bejuthat a tárolt élelmiszerbe vagy egyéb anyagba, a belső rétegre még egy, nagy oxigénátmemeresztésű réteget is helyezhetünk.

A találmányunk szerinti csomagoló eszköz előállításához alkalmazott rétegelt anyagot például száraz rétegeléssel, extrúziós rétegeléssel, vagy koextrúziós rétegeléssel állíthatjuk elő.

A találmányunk szerinti csomagoló eszköz tetszőleges formájú, például zsák vagy hengerformájú lehet. A csomagoló eszközöket az élelmiszerral, gépalkatrésszel vagy egyéb anyaggal való megtöltésük után tartalmuk levegőtől való megvédésére valamilyen

légmentes zárral lezárjuk. A légmentes zárast végezhetjük meleghegesztéssel, csavaros fedéllel vagy ragasztószalaggal.

A következő példákat a találmányunk szerinti készítmények és csomagoló eszközök részletesebb ismertetésére mutatjuk be.

1. példa

A következő összetételű készítményt gyurtuk 100 °C-on 10 percig, majd 170 °C-on 20 percig:

- 100 tömegrész etilén--vinil-acetát kopolimer;
Nippon Unicar gyártmány, folyási mutatószám: 15 g/10 perc (190 °C, 2160g), vinil-acetát-tartalom: 18 tömeg%;
- 100 tömegrész szilikongumi;
Nippon Unicar gyártmány, viszkozitás: 23 °C-on 0,3 m²/s metil-vinil-szilícium-tartalom 1,0 tömeg%;
- 1,0 tömegrész 1,13-tetradekadién;
- 0,05 tömegrész dikumil-peroxid;
- 0,05 tömegrész IRGANOX 1010 (Ciba Geigy gyártmányu anti-oxidáns).

Az így összegyurt anyagot 50 tömegrész, 150 μm átlagos szemcseméretű vas(II)-oxiddal gyurtuk 5 percig. Az így kapott készítményt 100 μm vastag lemezzé préseltük.

A lemezt ezután 150 °C-on végzett melegrétegeléssel egy kétrétegű alumínium/polietilén fólia polietilén rétegre rétegettük, és az így kapott három rétegű fóliából olyan zsákokat készítettünk, amely belső rétegében tartalmazta a vas(II)-oxidot.

A zsákokat rizstésztaival töltöttük meg, meleghegesztéssel lezártuk, és szobahőmérsékleten tartottuk 3 hónapig. A rizstészta ezután következő vizsgálata semmiféle változást nem mutatott, például nem volt ömlédékképződés.

1. összehasonlító példa

Ebben a kísérletben az 1. példában ismertetett kétrétegű alumínium/polietilén fóliából készített zsákokat töltöttünk meg rizstésztaival, és meleghegesztéssel lezártuk. A lezárt zsákokat szobahőmérsékleten tartottuk 3 hónapig. Ezután a zsákokat kinyitottuk. A tésztán ömledék nem látható.

2. példa

A következő összetételű készítményt Brabender Plastograph berendezésben gyurtuk 120 °C-on 10 percig, majd 180 °C-on 15 percig.

- 100 tömegrész etilén--etil-akrilát kopolimer;
Nippon Unicar gyártmány, folyási mutatószám: 15 g/10 perc,
(190 °C, 2160 g), etil-akrilát-tartalom: 35 tömeg%;
- 100 tömegrész szilikongumi;
Nippon Unicar gyártmány, viszkozitás: 23 °C-on 0,3 m²/s,
metil-vinil-szilícium-tartalom: 1,0 tömeg%;
- 0,05 tömegrész 1,13-tetradekadién;
- 0,05 tömegrész dikumil-peroxid;
- 0,05 tömegrész IRGANOX 1010 (Ciba Geigy gyártmányú
antioxidáns).

Az összegyurt anyagot 50 tömegrész vas(II)-oxiddal gyurtuk 5 percig. Az így kapott készítményből 100 µm vastag lemezt préseltünk.

Ezt a lemezt ezután 150 °C-on végzett melegrétegeléssel egy kétrétegű etilén--vinil-alkohol kopolimer/polietilén fólia polietilén rétegéhez rétegeltük, és az így kapott háromrétegű fóliából olyan zsákokat készítettünk, amely a belső rétegben tartalmazza a vas(II)-oxidot.

A zsákokat rizstésztaival töltöttük meg, meleghegesztéssel lezártuk, és szobahőmérsékleten tartottuk 3 hónapig. A rizstészta ezután következő vizsgálata semmiféle változást nem mutatott, például nem volt ömledékképződés.

2. összehasonlító példa

Ebben a kísérletben a 2. példában ismertetett kétrétegű etilén--vinil-alkohol kopolimerből készített zsákokat töltöttük meg rizstésztaival, és meleghegesztéssel lezártuk. A lezárt zsákokat szobahőmérsékleten tartottuk 3 hónapig.

Ezután a zsákokat kinyitottuk. A téstán ömledék volt látható.

3. példa

Megismételtük az 1. példában ismertetett kísérletet, azzal a különbséggel, hogy a vas(II)-oxid helyett vas(II)-peroxidot alkalmaztunk. Az 1. példa eredményéhez hasonló, előnyös eredményt tapasztaltunk.

4. példa

Megismételtük az 1. példában ismertetett kísérletet azzal a különbséggel, hogy a vas(II)-oxid helyett nátrium-kloriddal bevont vas-karbidot (10:1 tömegarány) alkalmaztunk. A 2. példa eredményéhez hasonló, előnyös eredményt tapasztaltunk.

5. példa

Megismételtük az 1. példában ismertetett kísérletet azzal a különbséggel, hogy a vas(II)-oxid helyett kálium-kloriddal bevont vas-karbidot (10:0,5 tömegarány) alkalmaztunk. Az 1. példa eredményéhez hasonló, előnyös eredményt tapasztaltunk.

6. példa

Megismételtük az 1. példában ismertetett kísérletet azzal

a különbséggel, hogy a vas(II)-oxid helyett magnézium-karbiddal
 bevont vas-karbidot (10:1 tömegarány) alkalmaztunk.
 Az 1. példa eredményéhez hasonló, előnyös eredményt tapasztaltunk.

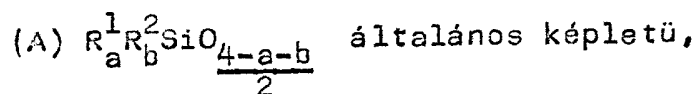
Szabadalmi igénypontok

1. Dezoxidáló gyanta készítmény, azzal j e l l e m e z v e ,
 hogy

100 tömegrész reakcióterméket, mely reakcióterméket

100 tömegrész etilén polimer,

1-400 tömegrész



23 °C-on $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ -nál nagyobb viszkozitású

szerves polisziloxán, ahol a képletben

R^1 jelentése telitetlen alifáscsoport,

R^2 jelentése telitetlen alifás csoportot nem

tartalmazó, adott esetben helyettesített, egy

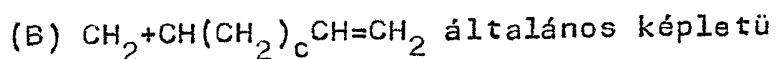
vegyértékű szénhidrogén-csoport;

$$0 < a < 1;$$

$$0,5 < b < 3;$$

$$1 < a+b < 3;$$

0,01-30 tömegrész



szénhidrogénvagyület, ahol a képletben

c értéke 1-30, és

0,005-0,05 tömegrész szerves peroxid

hőreakciójával kapunk és a reakciótermékkel összekeverve

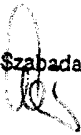

0,5-15 tömegrész vas dezoxidálószeret tartalmaz.

2. Csomagoló szeköz, azzal j e l l e m e z v e ,

hogy egy az 1. igénypont szerinti dezoxidáló gyanta készítmény-
 ből előállított belső réteget és egy oxigén-átnemeresztő réteget
 tartalmaz.

3. Az 1. igénypont szerinti dezoxidáló gyanta készítmény, azzal jellemelve, hogy vas dezoxidálószerként vas(II)-formáju vasat tartalmaz.

A meghatalmazott:


 DANUBIA
 Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
 5. 

14 oldal ábrák nélkül

line!