



(19) **UA** (11) **77 951** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2003054897, 07.11.2001

(24) Дата начала действия патента: 15.02.2007

(30) Приоритет: 29.11.2000 US 60/253,903

(46) Дата публикации: 15.02.2007 В 32 В 27/32
20070101CFI20070115RHUA
В 65 D 65/40
20070101CLI20070115RHUA

(86) Заявка PCT:
PCT/EP01/12879, 20011107

(72) Изобретатель:

Янссен Аннегрет, DE,
Ценкер Вольфганг, DE

(73) Патентовладелец:

ЭЙЧ. БИ. ФУЛЛЕР ЛАЙСЕНСИНГ ЭНД
ФАЙНЕНСИНГ, ИНК., US

(54) Ламинат для упаковки пищевых продуктов и способ его формирования (варианты)

(57) Реферат:

Ламинат для упаковки пищевых продуктов содержит первую основу, которая, по крайней мере, на одной из своих поверхностей имеет предварительно нанесенный химически неактивный термоклей для формирования ламината, и вторую основу, наложенную на упомянутую поверхность первой основы с нанесенным клеем. Упомянутый клей для формирования ламината является химически неактивным термоклеем, который содержит полимер термопласта. Способ формирования ламината для упаковки пищевых продуктов включает установку щелевого сопла на расстоянии, по крайней мере, 0,5 мм от первой

основы и продвижение упомянутой первой основы вперед вдоль траектории; наложение из упомянутого щелевого сопла химически неактивного термокля на поверхность упомянутой первой основы; покрытие второй основы этой поверхностью первой основы, на которую нанесен термоклей.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2007, N 2, 15.02.2007. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

У А 7 7 9 5 1 C 2

У А 7 7 9 5 1 C 2



(19) **UA** (11) **77 951** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2003054897, 07.11.2001

(24) Effective date for property rights: 15.02.2007

(30) Priority: 29.11.2000 US 60/253,903

(46) Publication date: 15.02.2007 **B32B 27/32**
20070101CFI20070115RHUA
B65D 65/40
20070101CLI20070115RHUA

(86) PCT application:
PCT/EP01/12879, 20011107

(72) Inventor:
Janssen Annegret, DE,
Zenker Wolfgang, DE

(73) Proprietor:
H.B. FULLER LICENSING & FINANCING, INC.,
US

(54) laminate for packaging of food and method for its formation (variants)

(57) Abstract:

The invention relates to a flexible packaging. Specifically, this invention relates tea laminate, the use of the laminate in the packaging of food, drinks, medicine and toys, and a corresponding package. The laminate can be a film-to-film and film-to-foil laminates, suitable for typical food packaging uses, using hot melt laminating adhesives. Such laminates are

substantially free from volatile contaminants, especially migratable isocyanates and aromatic amines.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2007, N 2, 15.02.2007. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA
77951
C2

UA
77951
C2



(19) **UA** (11) **77 951** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2003054897, 07.11.2001

(24) Дата набуття чинності: 15.02.2007

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 29.11.2000 US 60/253,903

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.02.2007ВЗЗВ
27/32

20070101CFI20070115RHUA

B65D 65/40

20070101CLI20070115RHUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/EP01/12879, 20011107

(72) Винахідник(и):

Янссен Аннегрет , DE,
Ценкер Вольфганг , DE

(73) Власник(и):

ЕЙЧ. БІ. ФУЛЛЕР ЛАЙСЕНСІНГ ЕНД
ФАЙНЕНСІНГ, ІНК., US

(54) ЛАМІНАТ ДЛЯ ПАКУВАННЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ТА СПОСІБ ЙОГО ФОРМУВАННЯ (ВАРІАНТИ)

(57) Реферат:

Ламінат для пакування харчових продуктів містить першу основу, що принаймні на одній із своїх поверхонь має попередньо нанесений хімічно неактивний термоклей для формування ламінату, і другу основу, накладену на згадану поверхню першої основи з нанесеним клеєм. Згаданий клей для формування ламінату є хімічно неактивним термоклеєм, який містить термопластичний полімер. Спосіб формування ламінату для

пакування харчових продуктів включає з встановлення щілинного сопла на відстані щонайменше 0,5 мм від першої основи і просування згаданої першої основи уперед уздовж траєкторії; накладання із згаданого щілинного сопла хімічно неактивного термоклею на поверхню згаданої першої основи; покривання другої основи тією поверхнею першої основи, на яку нанесений термоклей.

UA
77951
C2

UA
77951
C2

Опис винаходу

Винахід стосується пакування в еластичні матеріали. Зокрема, цей винахід стосується ламінату, його використання для пакування харчових продуктів, напоїв, лікарських засобів та іграшок, способів виготовлення таких ламінатів, способів пакування виробів і продуктів та відповідної упаковки.

Добре відоме пакування харчових продуктів в обгортки, мішки, пакети тощо, виготовлені з ламінатів. Матеріали для пакування продовольчих товарів, яким віддається перевага, часто складаються з першої основи, наприклад, плівки, яка, як правило, є тонкою і прозорою, але може бути придатною для друкування, і другої основи, якою може бути інша (часто товща) плівка, металева фольга, металізована плівка тощо.

Оскільки в минулому такі шаруваті структури типу "плівка до плівки" та "плівка до фольги" часто виготовлялися з використанням клеїв на основі леткого органічного розчинника, то пізніше екологічні та регуляторні обмеження змусили промисловість використовувати клеї на водній основі, головним чином, дисперсії поліуретану та акрилові емульсії.

Приклади дисперсій поліуретану подані [в патентах США №5,494,960, №5,532,058, №5,861,410, №5,907,012 і №5,834,554]. [Патент США №5,907,012] особливо придатний для пакування при непрямому контакті з харчовими продуктами, а [патент №5,834,554] - для пакування з безпосереднім контактом.

Недавно в галузі виробництва ламінатів почалися дослідження безрозчинникових двокомпонентних хімічно активних клеїв. Хоча деякі з них застосовуються при підвищених температурах, вони не є термоеклеями.

В харчовій промисловості також почали використовувати подібні ламінати, як пакувальні матеріали для харчових продуктів. Ці ламінати виготовляються з допомогою хімічно активних клеїв, як правило, на основі поліуретану.

Однак шаруваті матеріали типу "плівка до плівки" та "плівка до фольги", виготовлені з використанням безрозчинникових хімічно активних клеїв, навіть тих, що містять двокомпонентні поліуретанові клеї, можуть призводити до ускладнень, особливо в харчовій промисловості. В деяких випадках безрозчинникові хімічно активні клеї ламінованих структур можуть зберігати відносно високі рівні мономеру, допоки вони не будуть ретельно зафіксовані. Така ретельна фіксація вимагає часу та витрачання енергії. Якщо в багатьох випадках при застосуванні шаруватих матеріалів таке забруднення мономером не створює проблем, то цього не можна сказати про харчову промисловість, оскільки мономери можуть мігрувати в продовольчі товари, що є неприйнятним.

Зокрема з'ясувалося, що використання хімічно активних поліуретанових клеїв у деяких випадках призводить до забруднення запакованого харчового продукту ізоціанатами, які не прореагували, та канцерогенними ароматичними амінами (ймовірно утвореними за рахунок реакції компонентів клею з вологою харчового продукту).

Таким чином, пакувальні матеріали для продовольства можуть виділяти леткі та/або здатні до міграції забруднюючі речовини, причиною появи яких є клеї, використані при виробництві таких матеріалів.

Що стосується харчової промисловості, то ця проблема ускладнюється необхідністю дотримуватися строгого графіку виробництва і поставки, а таке обмеження фактично заохочує до використання ламінатів з не повністю проведеною фіксацією мономерів.

Згадані тут продовольчі товари містять будь-які продукти, їстівні чи ні, які призначені для контактування з тілом ссавця, головним чином, для попадання в людський рот, як наприклад, харчові продукти, напої, лікарські засоби та дитячі іграшки. У цьому контексті до ссавців входять і люди. Контакт з тілом означає можливість небажаного забруднення тіла леткими та/або здатними до міграції речовинами, які визначені вище.

Отже задачею винаходу є по можливості усунення забруднення запакованого харчового продукту леткими та/або здатними до міграції речовинами.

Авторами винаходу пропонується ламінат, який знижує забруднення запакованого харчового продукту вищезгаданими леткими та/або здатними до міграції речовинами.

Винахід стосується, головним чином, ламінату, що використовується для пакування харчових продуктів. Цей ламінат може базуватися на шаруватій структурі, що складена із (звичайного) плівкового матеріалу та другої (звичайної) основи з використанням (безрозчинникового) термоеклею, який по суті вільний від летких та/або здатних до міграції забруднюючих речовин, зокрема, мономерних або олігомерних ізоціанатів та ароматичних амінів.

Інший аспект даного винаходу полягає в тому, аби визначити сферу застосування таких еластичних шаруватих матеріалів при пакуванні харчових продуктів та відповідний спосіб пакування харчових продуктів. Ламінат може бути матеріалом типу "плівка до плівки" та "плівка до фольги", придатним для типових видів пакування харчових продуктів, який виготовлено з використанням безрозчинникового хімічно неактивного термоеклею. Такі ламінати по суті вільні від летких забруднюючих речовин, зокрема, від здатних до міграції ізоціанатів та ароматичних амінів. Вони можуть бути виготовлені з необхідними для пакування харчових продуктів властивостями, якщо клей, у вигляді попередньо сформованої плівки, накладається на першу основу перед її прикладанням до другої основи.

Створення ламінату може проводитись як на потоці, так і автономно. Для автономного формування ламінату основа переважно попередньо покривається термоеклеєм, і ця попередньо покрита плівка пізніше з'єднується з другою основою шляхом термозварювання. При потоковому ламінуванні обидві плівки можуть надходити безпосередньо в затискний вузол або в другий затискний вузол (пристрій для ламінування) при використанні у першому затискному вузлі ролика з антиадгезійним покриттям, метою якого є видавити повітря, захоплене між першою плівкою і екструдованою ("попередньо сформованою") плівкою клею. При автономному формуванні ламінату захоплене повітря також може бути видавлене з допомогою цієї ж методики.

Такі попередньо сформовані плівки клею можуть бути виготовлені з використанням безконтактних способів

нанесення покриття. Так, ламінати типу "плівка до плівки", в яких використовується безрозчинниковий термоклей, можуть бути виготовлені шляхом безконтактного нанесення клею на одну з плівок з наступним здійсненням контакту і стисненням обох плівок. Розкриття способу можна знайти в більш ранній заявці автора РСТ/ЕР98/01588, на яку робиться посилання, особливо, що стосується способу нанесення покриття, вибору плівки й інших матеріалів для основи та вибору клеїв.

Даний винахід стосується, крім того, способу формування ламінату для пакування харчових продуктів, що складається з:

а) встановлення щілинного сопла на відстані щонайменше 0,5мм від першої основи і просування згаданої першої основи уперед уздовж траєкторії;

б) накладання із згаданого щілинного сопла хімічно неактивного термоклею на поверхню згаданої першої основи; та

в) покривання другої основи тією поверхнею першої основи, на яку нанесений клей, з метою формування ламінату, який менше забруднює запаковані товари леткими та/або здатними до міграції органічними матеріалами.

Клей накладається переважно безпосередньо на поверхню згаданої першої основи, тобто він не контактує з будь-яким твердим тілом між моментом, коли він покидає щілинне сопло, і моментом, коли клей уперше контактує з основою.

Однак, у деяких випадках може бути корисним, щоб клей подавався із щілинного сопла на пристрій перенесення, наприклад, ролик або стрічку для перенесення, а потім наносився на поверхню основи із згаданих ролика або стрічки. В таких способах щілинне сопло також переважно не буде мати контакту з пристроєм перенесення. В таких випадках сопло буде віддалене від поверхні згаданого пристрою перенесення щонайменше на 0,5мм і, звичайно, може знаходитись на значно більшій відстані від основи.

Нарешті, винахід стосується способів пакування товарів, які призначені для контактування з тілами ссавців, зокрема людей, а серед цих товарів - особливо виробів, що ковтаються і контактують з ротом, таких, як їжа, напої, лікарські засоби, та іграшкових виробів, наприклад, дитячих іграшок, та стосується відповідно запакованих подібних товарів.

На Фіг.1А показана основна схема обладнання для нанесення покриття і створення ламінату, придатна для здійснення даного винаходу.

На Фіг.1В і 1С показані інші схеми обладнання для нанесення покриття і створення ламінату, які також придатні для здійснення даного винаходу.

На Фіг. від 2 до 10 показане обладнання для здійснення даного винаходу, якому віддається перевага.

Еластичні вироби для пакування харчових продуктів згідно з винаходом часто матимуть форму мішка або пакета, які можуть бути заварені, наприклад, термозварюванням, як це зазвичай робиться в галузі пакування харчових продуктів. Альтернативно, запропоновані винаходом еластичні вироби для пакування харчових продуктів можуть мати форму смуги або листового матеріалу для виробництва таких мішків або пакетів, або з метою обгортання. Перевага віддається варіанту, коли під час потокового виробництва шаруватого матеріалу використовується попередньо сформована плівка термоклею, виконана, наприклад, з допомогою безконтактного нанесення покриття, як уже зазначалось. Щоб досягти цього, можуть бути застосовані пристрої, як наприклад, ті, що показані у вже згадуваному [документі РСТ/ЕР98/01588]. Кількість витраченого термоклею відповідає типовому інтервалу маси на одиницю площі для ламінату даного виду, але, як правило, буде знаходитися в його нижній частині, оскільки застосований у даному винаході спосіб безконтактного нанесення покриття дозволяє витрачати дуже малу масу на одиницю площі без спричинення таких дефектів, як штрихи на плівці.

Реалізовані величини маси нанесеного покриття не перевищують порядку 20г/м², переважно - не перевищують порядку 10г/м², а більш переважно - складають від порядку 2 до порядку 6г/м².

Несподівано виявилось, що цей спосіб безконтактного нанесення покриття особливо придатний для галузі пакування харчових продуктів. Так, у ламінатах для пакування харчових продуктів згідно з винаходом використовуються, в основному, широко відомі плівкові основи. Тому цим плівковим матеріалом часто буває поліолефін, наприклад, поліетилен низької густини (LDPE), поліетилен (PE) або поліпропілен (PP), або ж такий поліестер, як поліетилентерефталат (PET); другою основою часто буває інша, часто товща, поліолефінова плівка, наприклад, поліетиленова або поліпропіленова, або поліетилентерефталатна або нейлонова плівка. Можуть бути використані також металізовані плівки, такі, як металізовані PP або PET. Використані у винаході плівки, як правило, термозварювані. Відповідні матеріали плівок та основ описані, наприклад, у роботі Б.С.Гласбрєннера "Третє покоління безрозчинникових клеїв, формуючих ламінати, для ринку пакування в еластичні матеріали", яка оприлюднена на Конференції 1996 року з питань полімерів, ламінатних структур і покриттів, ТАРРО, і на зміст якої тут робиться посилання.

Ламінати типу "плівка до паперу" для поліграфічної промисловості, в яких використано формуючий ламінат термоклей, описані, наприклад, [в патенті США №5,958,178].

Особлива перевага може бути віддана використанню матеріалів, здатних до біодеструкції, а в контексті даного винаходу, головним чином, здатним до біодеструкції термоклеям та плівкам. Деякі здатні до біодеструкції матеріали, описані, наприклад, [в документі заявника РСТ/US94/09666], на який тут робиться посилання.

З метою забезпечення меншої кількості мономерів або легкої органіки без етапів висушування або випаровування розчинників, при застосуванні цього способу нанесення покриття можуть бути використані ці та багато інших видів термоклеїв, причому можна досягти низьких рівнів клейового покриття. Особливої ваги це набуває при пакуванні харчових продуктів. У той час, як для отримання клеїв з низьким рівнем мономерів,

олігомерів та інших домішок, хімічно активний розчинник або емульсії на водній основі та безрозчинникові хімічно активні клеї мають бути ретельно підготовлені, такі же низькі рівні легше досягаються з термопластичними матеріалами, придатними для пакування харчових продуктів, особливо, коли використовуються малі кількості цих матеріалів.

До переліку клеїв, яким віддається перевага в контексті даного винаходу, входять ті, що показані [в документі РСТ/EP98/01588]. Перевага віддається використанню хімічно неактивних термоклеїв на основі співполімерів олефінів і (мет-)акрилової кислоти; співполімерів олефінів і похідних (мет-)акрилової кислоти; співполімерів олефіну і естерів (мет-)акрилової кислоти; співполімерів олефінів і вінілових сполук; полі- α -олефінів, особливо атактичних полі- α -олефінів (АРАО); термопластичного синтетичного каучуку; каталізованих металоценом полімерів, особливо на основі етиленів та/або пропілену; іономерів і особливо співполімерів; та сумішей з двох або більшої кількості цих термопластичних полімерів.

Точніше, до придатних термоклеїв відносяться співполімер етилену і метакрилату (ЕМА), співполімер етилену і N-бутилакрилату (ЕnВА), співполімер етилену і вінілацетату (ЕVА), або співполімери етилену, змішані з аліфатичними вуглеводневими смолами, ароматичними вуглеводневими смолами, деревними смолами або каніфоллю і поліетиленом або поліетиленовим воском, або такими термопластичними матеріалами, як поліолефіни, зокрема, поліетиленом, поліпропіленом, аморфними поліолефінами, такими, як Vestoplast 703.RTM. (Хюлс) і тому подібне. Одним з особливо придатних термоклеїв є Advantra®, для якого характерний низький вміст мономеру, вузький молекулярно-масовий розподіл та низька в'язкість для кращого нанесення покриття без необхідності використання присадок і розчинників.

Особливі переваги можна отримати тоді, коли термопластичний полімер має два і навіть три різних компоненти ЕnВА, які відрізняються вмістом естеру, індексом розплаву, або точкою плавлення або інтервалом температур розм'якшення. Особлива перевага віддається випадку, де термопластичний полімер містить принаймні два співполімери ЕnВА, які принаймні від 4 до 10 разів відрізняються по індексу розплаву (MFI), вираженому, як завжди, в грамах за 10 хвилин.

Незмішані термопластичні матеріали, такі, як поліолефіни, зокрема, поліетилен, поліпропілен, аморфні поліолефіни, такі, як Vestoplast 70® (Хюлс), поліестери, поліаміди і тому подібне, також можуть бути застосовані як клеї для створення ламінату згідно з даним винаходом.

Переважаючий вид поліолефіну, який зазвичай описується, як "металоценові поліолефіни", виготовляється з допомогою каталізатора з одним центром реакції, що дає однорідний розподіл розгалужень співмономерів і вузький молекулярно-масовий розподіл, тобто його молекулярно-масовий розподіл, M_w/M_n , менший або дорівнює 3, а переважно менший або дорівнює 2,5. Додаткове визначення "металоценовий" у жодному випадку не має на увазі обмежень стосовно конкретного каталізатора, використаного в процесі виготовлення співполімера, а є лише скороченим описом власне однорідно розгалужених лінійних або по суті лінійних полімерних структур.

Під терміном "однорідний" мається на увазі, що будь-який співмономер випадковим чином розподілений всередині молекули співполімеру, і по суті всі молекули співполімеру мають одне і те ж відношення етилен/співмономер всередині цього співполімеру. Пік плавлення в диференційній скануючій калориметрії для лінійних і по суті лінійних полімерів етилену буде розширюватися по мірі зменшення густини та/або зменшення середньочислової молекулярної маси. Однак, на відміну від гетерогенних полімерів, коли однорідний полімер має пік плавлення вищий 115°C (так, як це відбувається з полімерами з густиною, більшою за 0,940г/см³), то такі полімери не мають додаткового чіткого низькотемпературного піку плавлення.

Крім того або ж альтернативно, однорідність полімерів зазвичай описується з допомогою індексу розподілу коротколанцюгових розгалужень (SCBDI) або індексу розподілу складу розгалужень (CDBI) і визначається як ваговий відсоток полімерних молекул, у яких вміст співмономеру знаходиться в межах 50 відсотків від середнього загального молярного вмісту співмономеру. Індекс SCBDI полімеру легко розраховується з даних, отриманих з допомогою відомих спеціалістам методик, наприклад, фракціонування елюванням при підвищенні температури (позначене тут аббревіатурою "TREF"), що описано, [наприклад, у роботі Вайлда та інш., Journal of Polymer Science, Poly. Ed., том 20, стор.441 (1982), в патентах США №4,798,081 (Хазліт та інші) або №5,089,321 (Чам та інші)], зміст яких згадується тут з посиланням. Індеси SCBDI або CDBI для однорідних лінійних та для по суті лінійних полімерів етилен/ α -олефін, використаних у даному винаході, переважно перевищують 50 відсотків.

Гетерогенні полімери є співполімерами етилен/ α -олефін, характерною особливістю яких є лінійний головний ланцюг та крива плавлення диференційної скануючої калориметрії, котра має чіткий пік плавлення, що перевищує 115°C і може бути віднесений до фракції з високою густиною. Гетерогенні співполімери зазвичай матимуть M_w/M_n більше 3 (коли густина співполімеру менша порядку 0,960г/см³) і матимуть індекс CDBI, менший або рівний 50, що вказує на те, що такі співполімери є сумішшю молекул, які відрізняються між собою вмістом співмономеру і відрізняються кількістю коротколанцюгових розгалужень.

Однорідні поліетилену, придатні для даного винаходу, підпадають під дві очевидні категорії, лінійних однорідних поліетиленів і по суті лінійних поліетиленів. Обидві категорії відомі.

Однорідні лінійні полімери етилену давно комерційно доступні. Як показано на прикладі [в патенті США №3,645,992], винахідник Елсон, однорідні лінійні полімери етилену можуть бути виготовлені в звичайних процесах полімеризації з використанням каталізаторів Ціглера, наприклад, систем каталізаторів на основі цирконію і ванадію. [В патентах США №4,937,299, Івен та інші, та №5,218,071, Цуцуй та інші], з метою виготовлення однорідних лінійних полімерів етилену показано використання металоценових каталізаторів, таких, як системи каталізаторів на основі гафнію. Однорідні лінійні полімери етилену зазвичай характеризуються тим,

що їх молекулярно-масовий розподіл M_w/M_n складає порядку 2. До прикладів комерційно доступних однорідних лінійних полімерів етилену відносяться ті, що фірмою Mitsui Petrochemical Industries продаються як смоли Tafmer™, а компанією Exxon Chemical - як смоли Exact™.

По суті лінійні полімери етилену (SLEP) є однорідними полімерами з довголанцюговим розгалуженням. Вони описані [в патентах США №5,272,236 та №5,272,272, зміст яких згадується тут з посиланням. Полімери SLEP постачаються компанією Dow Chemical як полімери, що виготовлені за технологією процесу та каталізатора Insite™, наприклад, поліолефінові пластомери (POP) Affinity™. Полімери SLEP можуть бути виготовлені з розчину, суспензії або газової фази, перевагу має розчинна фаза, через полімеризацію етилену і одного або, за вибором, більшої кількості співмономерів α -олефіну в присутності каталізатора обмеженої геометрії, такого, як показано [в заявці на Європейський патент 416,815-A], на який зроблено посилання. Більш детально каталізатори обмеженої геометрії описані далі.

Термін "по суті лінійний" означає, що на додаток до коротколанцюгового розгалуження, яке може бути віднесене до введення однорідного співмономера, полімер етилену характеризується також наявністю довголанцюгового розгалуження, так що головний ланцюг полімеру заміщується в середньому від 0,01 до 3 довголанцюгових розгалужень/1000 атомів вуглецю. По суті лінійні полімери, яким віддається перевага для використання у винаході, мають заміщення від 0,01 довголанцюгового розгалуження/1000 атомів вуглецю до 1 довголанцюгового розгалуження/1000 атомів вуглецю, а більш переважно від 0,05 довголанцюгового розгалуження/1000 атомів вуглецю до 1 довголанцюгового розгалуження/1000 атомів вуглецю. На відміну від терміну "по суті лінійний", термін "лінійний" означає, що полімеру бракує вимірних або очевидних довголанцюгових розгалужень, тобто полімер заміщений у середньому менше, ніж 0,01 довголанцюгового розгалуження/1000 атомів вуглецю.

Для співполімерів етилен/ α -олефін довголанцюгове розгалуження довше, ніж коротко-ланцюгове розгалуження, що є наслідком введення α -олефіну(ів) у головний ланцюг полімеру. Кожне довголанцюгове розгалуження має той же розподіл співмономерів, що і головний ланцюг полімеру, і може мати таку ж довжину, як і головний ланцюг, до якого він приєднаний.

Наявність довголанцюгового розгалуження в полімерах етилену може бути виявлена з допомогою спектроскопії ядерного магнітного резонансу (ЯМР) по лінії поглинання ізотопу C^{13} та визначена кількісно з допомогою методу, [описаного Рендолом (Rev. Macromol. Chem. Phys., C.29, том 2&3, стор.285-297)], на зміст якого тут робиться посилання.

З практики відомо, що сучасна спектроскопія ядерного магнітного резонансу для ізотопу C^{13} не може визначити довжини довголанцюгового розгалуження за наявності більше шести атомів вуглецю. Однак існують інші відомі методики, корисні для визначення наявності довголанцюгових розгалужень в полімерах етилену, що містять співполімери етилен/1-октен. Два таких методи це - гельпроникна хроматографія, сполучена з детектором лазерного випромінювання, розсіяного під малими кутами (GPC-LALLS), та гельпроникна хроматографія, сполучена з диференційним віскозиметром (GPC-DV). Використання цих методик для визначення довголанцюгового розгалуження і теорії, що лежать в їх основі, добре відображені в літературі. [Див., наприклад, Цімм Г.Х. і Стокмайер У.Х., J. Chem. Phys., 17,1301 (1949) та Рудін А., Сучасні методи визначення характеристик полімерів, John Wiley & Sons, Нью-Йорк (1991) стор.103-112], на обидві роботи зроблено посилання. Крім того і зокрема, А. Уіллем де Гроот і П. Стів Чам, обидва з компанії Dow Chemical, 4 жовтня 1994 р. на конференції Федерації аналітичної хімії і спектроскопічного товариства (FACSS) в Сант Луїсі, штат Міссурі, оприлюднили дані, які показують, що GPC-DV є корисною методикою для кількісного визначення наявності довголанцюгових розгалужень у по суті лінійних полімерах етилену.

Емпірично феномен наявності довголанцюгового розгалуження в по суті лінійних співполімерах етилен/ α -олефін, використаних у даному винаході, проявляється у вигляді посилення реологічних властивостей, які визначаються кількісно і виражаються тут через результати вимірювань газово-екструзійним пластометром (GER) та/або через плинність розплаву I_1/I_2 , яка може змінюватися незалежно від M_w/M_n .

В подальшому по суті лінійні полімери етилену характеризуються як такі, що мають:

(а) коефіцієнт плинності розплаву, $I_1/I_2 \geq 5,63$,

(b) молекулярно-масовий розподіл, M_w/M_n , який визначається з допомогою гель-проникної хроматографії і описується рівнянням:

$$(M_w/M_n) (I_1/I_2) < 4,63,$$

(с) критичне напруження зсуву на початку великого розриву екструзійного потоку, визначене з допомогою газово-екструзійного пластометра, що перевищує 4×10^6 дин/см² або таку газово-екструзійну реологію, що критична швидкість зсуву на початку поверхневого розриву екструзійного потоку для по суті лінійного полімеру етилену принаймні на 50 відсотків більша, ніж критична швидкість зсуву на початку поверхневого розриву екструзійного потоку для лінійного полімеру етилену, причому по суті лінійний полімер етилену і лінійний полімер етилену містять той же співмономер або ті ж співмономери, лінійний полімер етилену має I_2 , M_w/M_n і густину в межах десяти відсотків відносно по суті лінійного полімеру етилену, і причому відповідні критичні швидкості зсуву SLEP і лінійного полімеру етилену вимірюються при одній і тій же температурі плавлення з допомогою газово-екструзійного пластометра, та

(d) єдиний пік плавлення на кривій диференційної скануючої калориметрії, DSC, між -30 і 150°C

Для ідентифікації явища розриву і кількісного визначення критичної швидкості зсуву і критичного напруження зсуву етиленових полімерів використовується графік залежності істинного напруження зсуву від істинної швидкості зсуву.

Згідно [з роботою Рамамурті в Journal of Rheology, 30 (2), 337-357, 1986], зміст якої згадується тут з посиланням, вище певної критичної швидкості потоку нерегулярності, які спостерігаються у вигляді виступів, загалом можуть бути віднесені до двох основних видів: поверхневий розрив екструзійного потоку і великий розрив екструзійного потоку.

Поверхневий розрив екструзійного потоку відбувається при явно сталих умовах потоку і в деталях коливається від втрати плівкою дзеркального блиску до більш грубої форми у вигляді "акулячої шкіри". Наразі, як визначено з допомогою згаданого вище GER, початок поверхневого розриву екструзійного потоку (OSMF) характеризується початком втрати блиску заготовкою, що екструдуються, коли шорсткість поверхні цієї заготовки може бути визначена лише зі збільшенням 40x. Критична швидкість зсуву на початку поверхневого розриву екструзійного потоку для по суті лінійних полімерів етилену принаймні на 50 відсотків більша, ніж критична швидкість зсуву на початку поверхневого розриву екструзійного потоку для лінійного полімеру етилену, який має по суті ті ж значення I_2 та M_w/M_n .

Великий розрив екструзійного потоку відбувається при несталих умовах екструзійного потоку і в деталях коливається від регулярних (поперемінно шорсткий і гладкий потік, спіральний тощо) до випадкових деформацій. Щоб максималізувати експлуатаційні характеристики плівок, покриттів і відливок з метою їх ринкової привабливості, поверхневі дефекти повинні бути мінімальними, якщо не відсутніми. Критичне напруження зсуву на початку великого розриву екструзійного потоку для по суті лінійних полімерів етилену, особливо тих, що використані у винаході і мають густину $>0,910\text{г/см}^3$, становить більше $4 \times 10^6 \text{дин/см}^2$. Значення критичної швидкості зсуву на початку поверхневого розриву екструзійного потоку (OSMF) і на початку великого розриву екструзійного потоку (OGMF) будуть застосовуватися тут, базуючись на змінах поверхневої шорсткості і конфігурацій заготовок, екструдованих з допомогою GER. По суті лінійний полімер етилену переважно буде характеризуватися його критичною швидкістю зсуву, коли він використовується, як перший полімер етилену у винаході, та його критичним напруженням зсуву, коли він використовується, як другий полімер етилену у винаході.

Клей також може містити до 100% принаймні одного співполімеру EMA, EнBA або однорідного лінійного полімеру. Термопластичний компонент полімеру переважно містить принаймні два, а переважніше три, різних компоненти EнBA, серед яких один компонент EнBA має індекс плинності розплаву, який принаймні від чотирьох до 10 разів вищий, ніж індекс плинності розплаву принаймні одного іншого компонента EнBA, причому згаданий індекс плинності розплаву виражається у грамах за 10 хвилин. Якщо термопластичний полімер містить більше, ніж один компонент EнBA, то згадані компоненти EнBA відрізняються між собою вмістом естеру, індексом плинності розплаву та/або точкою плавлення або точкою розм'якшення.

Можуть бути використані смоли підвищеної клейкості, які вибираються з аліфатичних і ароматичних вуглеводневих смол, зокрема, гідрованих аліфатичних вуглеводневих смол, і α -метилстиролових смол, каніфолей і естерів каніфолі, зокрема, гідрованих таких каніфолей і естерів каніфолі. Смолою підвищеної клейкості, якій віддається перевага, є гідрована аліфатична вуглеводнева смола і α -метилстиролова смола в кількостях від порядку 10 до 40 вагових відсотків.

Термоклей для формування ламінату додатково може містити принаймні один інший полімер, зокрема, поліолефін, наприклад, поліетилен або поліетиленовий віск.

Інгредієнти, яким віддається перевага, присутні в клеї у кількостях, наведених у таблиці:

		Переважаю	Більш переважно
Термопластичний (спів-) полімер	10-100%	20-80%	35-60%
Аліфатична вуглеводнева смола	0-50%	0-45%	0-40%
Ароматична вуглеводнева смола	0-20%	0-15%	0-10%
Каніфоль	0-40%	0-35%	0-30%
Поліетилен або поліетиленовий віск	0-20%	0-15%	0-10%

а також, у необхідних випадках, там присутні невеликі кількості звичайних добавок.

Клейова плівка суцільна, навіть при малій масі покриття, і ламінат легко не відшаровується і не розшаровується при герметизації. Міцність на віддирання клею змінюється від 0,5Н/15мм до деструкції плівки, залежно від основ, використаного складу клею, а також від кута і швидкості віддирання.

Схема обладнання може бути такою або подібною до того, що показано на Фіг.1А-1С. На Фіг.1А і 1В показано варіант здійснення винаходу, в якому термопластична композиція вивільняється з пристрою (3) для покриття на першу основу (1), а потім на вільну поверхню нанесеного клею, з допомогою затискного валка (5), накладається друга основа (4). Слід зрозуміти, що в інших варіантах здійснення винаходу ця схема розміщення може бути змінена, і зокрема те, що друга основа (4) необов'язково використовується в усіх випадках. У цьому разі, затискний валок (5) може використовуватися для притискування термопластичної композиції безпосередньо до першої основи. Для таких варіантів здійснення винаходу затискний валок (5) буде оснащено антиадгезійним покриттям, наприклад, це може бути сталевий ролик з поверхневим шаром фторопласту.

З Фіг.1А і 1В більш конкретно видно, що основа 1 (1) послідовно проходить низку напрямних роликів (2), аби гарантувати правильне центрування смуги перед наближенням до пристрою (3) для нанесення покриття. Основа 2 (4) приклеюється до поверхні покриття з допомогою затискного валка (5) за вибором. Основа 1 визначається як перша основа, яка контактує з по суті суцільною термопластичною плівкою. Основою 1 може бути будь-яка основа, яка загалом постачається у вигляді рулону, така, як нетканий матеріал, папір включно з папером, на який нанесено антиадгезійне покриття, найрізноманітніші плівки, фольги та інші матеріали. Варіант здійснення винаходу з Фіг.1А, де затискний валок (5) розміщується досить далеко від точки контакту клейової

плівки і першої основи, особливо придатний для покриття пористих основ. Варіант здійснення винаходу з Фіг.1В особливо придатний, коли основа 1 не пориста, а це означає, що повітря легко не проходить через основу. У випадку плівкового ламінату основою 1 зазвичай є плівка. Основа 2 також може постачатися у вигляді рулону і бути тим самим або іншим матеріалом, що і основа 1.

На Фіг.1С показано варіант здійснення винаходу, де клейова плівка спочатку притискується до першої основи (1) з допомогою затискного валка (5), який є частиною притискного вузла, котрий далі на Фіг.2-10 зображується роликками А і В.

Далі у вузлі формування ламінату, створеного валками С в D, друга основа (4) накладається на вільну поверхню без контакту з першою основою (1). На устаткуванні цього типу можна притискувати клейову плівку безпосередньо до першої основи (1) з допомогою затискного валка (5) або притискувати другу основу (4) до першої основи і клею, знову ж таки з допомогою затискного валка (5). Під час випробувань були перевірені обидва методи. Температура розливу гарячого розплаву може змінюватися від порядку 90° до порядку 200°, а переважно від порядку 110° до порядку 140° залежно від складу, товщини і швидкості нанесення покриття.

Придатні швидкості роботи обладнання сягають 500м/хвилину, переважно - 350м/хвилину, а більш переважно - 300м/хвилину. Під час процесу нанесення покриття клейова плівка вивільняється із щілинного сопла, що знаходиться на різних відстанях від першої основи (1), яка має бути покрита клеєм. Відстань щілинного сопла від основи також може змінюватися, від кількох міліметрів до 500мм і більше, переважно - від порядку 10мм до порядку 300мм, а більш переважно - від порядку 20мм до порядку 100мм без істотного впливу на якість покриття.

Коли клейова плівка, вивільнена із щілинного сопла, безпосередньо покриває першу основу з допомогою затискного валка (5), оснащеного антиадгезійним покриттям, клей не виявляє тенденції до прилипання до затискного валка. Тиск затискного валка на основу також може змінюватися і може досягати порядку 10бар, переважно - порядку 8бар, а більш переважно - порядку 7бар.

Загалом з'ясовано, що коли клей, нанесений на першу основу, покидає вузол затискання, між клеєм і першою основою замкнене повітря відсутнє.

В іншому варіанті, друга основа може бути накладена на шар клею з допомогою другої групи роликів, розміщених на шляху основи вище затискного валка (5). Ці шаруваті структури зазвичай також не мають дефектів у вигляді штрихів на плівці, замкненого повітря або інших дефектів, що супроводжують формування ламінату.

Головка для покриття може знаходитися на відстані порядку 0,5мм від основи, переважно, на відстані порядку 2мм, більш переважно - порядку 10мм, а найпереважніше - не більше 20мм.

Температура, при якій клей контактує з основою переважно не перевищує 150°C, більш переважно, не перевищує 120°C, а найпереважніше, не перевищує 110°C, оскільки як основи бажано використовувати полімерну плівку, котра або має малу товщину, або ж є плівковим матеріалом з низькою точкою плавлення.

На Фіг.2-10 показані різні варіанти здійснення даного винаходу, яким віддається перевага, де витиснена термопластична композиція, така, як термоклей, подається на першу основу, а потім накочується на другу основу. На кожній з цих ілюстрацій основа 2 є не обов'язковою в тому сенсі, що альтернативно винахід може містити єдину суцільну непористу плівку, сформовану методом безконтактного виготовлення покриття і нанесену на єдину основу. Для випадку відсутності другої основи на Фіг.5В показано спосіб покриття з перенесенням, оскільки розплавлена композиція спочатку надходить до валка з антиадгезійним покриттям, а потім на затискному валку контактує з першою основою. Далі в наступному етапі перша основа може бути накладена на другу основу. Для багатьох ламінатів, призначених для пакування харчових продуктів, метод створення типу "плівка до плівки", показаний на Фіг.2-5А, в даний час є найбільш переважним.

У варіантах здійснення винаходу, де термопластичне покриття або термоклей контактує з першою основою за відсутності другої основи, як показано на Фіг.6 і 7, на ролик(-ах), що знаходиться(-яться) в контакті з клеєм або пористою основою, важливо мати антиадгезійне покриття, таке, як силікон, Teflon або антиадгезійний папір, аби запобігти прилипанню термопластичної композиції до ролика. Затискний валок витискує повітря з проміжку між термопластичною плівкою покриття і основою, щоб гарантувати, що між першою основою і термопластичною композицією не має захопленого повітря. Ролик А може бути сталевим циліндром, аби сприяти теплопереносу, тоді, як ролик В, що зазвичай є затискним роликом, гумовий. Однак у багатьох випадках більша перевага віддається ролику А, виготовленому з гуми, тоді, як ролик В - сталевий циліндр, зовні оснащений антиадгезійним покриттям (Фіг. від 5В до 10).

На Фіг.2-10 показано, що положення сопла може змінюватися від перпендикулярного до паралельного по відношенню до положення основи.

На Фіг.6-9 показано подальші варіанти здійснення винаходу, які особливо придатні для створення ламінатів типу "плівка до плівки" для пакування харчових продуктів.

На Фіг.8 і 9 показано, що друга основа накочується на першу основу в позиції, яка віддалена від пристрою нанесення покриття. У цьому варіанті здійснення винаходу перевага досягається, коли ролик С нагрітий для відновлення або продовження часу схоплювання плівки термоклею або термопластичного покриття перед тим, як вона буде накочена на другу основу. Для створення ламінату між валками С і D температура ролику С може змінюватися в інтервалі порядку 30-100°C Альтернативно ролик С може виконувати роль охолоджуючого валка для прискорення схоплювання термопластичного покриття або термоклею. Це може бути корисним там, де покриття виготовляється з метою проміжного зберігання. Основи, затиснені між валками С і D, можуть бути або у вигляді смуги, або у вигляді листів (Фіг.8 і 9). Як показано на Фіг.10, де ролик С виконує роль охолоджуючого валка, запропонований у винаході спосіб може бути використаним для виготовлення основ, наприклад, плівок, покритих з одного боку термопластичною композицією, які можуть використовуватися для термозварювання. За

бажанням, як показано на Фіг.9, може бути, звичайно, додано допоміжний шар антиадгезійного паперу з метою захисту термозварюваного матеріалу, наприклад, для проміжного зберігання.

Пристрій для нанесення покриття розміщується на відстані щонайменше 0,5мм, переважно - щонайменше 2мм, від основи (або ролика з антиадгезійним покриттям у випадку покриття з перенесенням за відсутності другої основи - Фіг.5В). Максимальна відстань, на яку пристрій для нанесення покриття може бути віддаленим від основи, обмежується лише практичними чинниками, особливо, коли пристрій для нанесення покриття розміщується по суті вертикально. Ця відстань зазвичай менша порядку 5м, переважно - менша порядку 3м, більш переважно - менша порядку 1м, ще більш переважно - менша порядку 500мм, а найпереважніше складає від порядку 2 до 20мм, залежно від властивостей термопластичної композиції, що наноситься. Важливо, щоб під час нанесення покриття простір між пристроєм для нанесення і основою був заекранованим від забруднюючих речовин з повітря та повітряних потоків, що дозволить запобігти деформації покриття перед контактуванням з основою. Це особливо актуально, коли відстань між пристроєм для нанесення покриття і основою перевищує 500мм.

У великій мірі ця відстань диктується в'язкістю і часом схоплювання термопластичної композиції, що наноситься. У випадку виготовлення у цей спосіб плівкових покриттів на волокнистих основах, припускається, що термопластична композиція достатньо охолоджується, знаходячись у підвішеному стані, внаслідок чого її в'язкість і когезійна міцність підвищуються до такої міри, що будь-яка нитка або волокно, присутні на поверхні основи, не можуть проникнути в покриття, і в той же час термопластична композиція достатньо розплавлена, аби відповідно прилипнути до основи. Чим більша відстань між пристроєм для нанесення покриття і затискним роликом, тим сильніше термоклей або покриття охолоне перед контактуванням з першою основою. Для деяких клейових композицій це охолодження буде несприятливо впливати на їх адгезію (або прикріплення) до основи. Тому основа перед притисканням може бути пропущена над нагрітим роликом або ж можна застосувати нагрітий затискний ролик у разі, якщо відстань між затискним роликом і пристроєм для нанесення покриття є причиною охолодження покриття або клею до рівня, коли вони не будуть адекватно прилипати або прикріплятися до основи. Може бути виконане також покриття з перенесенням, показане на Фіг.5В, де температуру затискного ролика В з антиадгезійним покриттям можна контролювати з допомогою системи нагрівання-охолодження, наприклад, за рахунок проходження через ролик В охолоджуючої рідини.

Діаметр роликів А і В складає переважно від порядку 15мм до порядку 50мм.

Після цього достатньо охолоджене покриття контактує з поверхнею основи і прилипає до поверхні без глибокого проникнення в неї. Якщо термопластичне покриття має склад, який суттєво знижує свою клейкість після достатнього охолодження, то утворений таким чином ламінат у вигляді покритої поверхні може бути згорнутим і так зберігатися.

Альтернативно цього можна досягти шляхом накладання другої основи з антиадгезійним покриттям, наприклад, папером, покритим силіконом, на поверхню клейового покриття. Такий ламінат може бути використаним дещо пізніше. Цей ламінат можна з'єднувати будь-яким придатним способом з'єднання, включно з ультразвуковим зварюванням, термозварюванням або більш звичним склеюванням.

Покриття здійснюється переважно "на потоці" безпосередньо перед будь-яким іншим процесом обробки. Приклад потокового процесу, для якого найбільш придатний цей винахід, можна знайти [в документі DE 195 46 272 С1, автора Віллхьофера з фірми Maschinenfabrik GmbH], на який зроблено посилання. Придатні для цього щільні сопла, виготовлені фірмою INATEC GmbH з Лангефельда, Німеччина, показані [в патенті США US 5,958,178].

Матеріал, з якого формується ламінат, це переважно синтетичний плівковий матеріал, зокрема, непігментований і прозорий матеріал, який зазвичай використовують для таких шаруватих структур.

Типово такі плівкові матеріали містять плоскі або рельєфні плівки, що принаймні значною мірою виконані з орієнтованого поліпропілену, поліетилену, поліеєстерів, таких, як Mylar®, поліацетат, нейлон, ацетат целюлози тощо, які мають товщину від порядку 5 мікронів до порядку 50 мікронів. Ці плівки звичайно наносяться або приварюються на папір або картон з нанесеним друком. Композитні матеріали виготовляються звичайними методами, включно із системами "плівка до плівки" та "плівка до фольги", а для виготовлення ламінатів звичайно використовуються металізовані основи. Ці види ламінатів поширені в таких галузях, як поліграфічна промисловість та пакування. З допомогою способу, що пропонується у винаході, такі ламінати можуть бути використані з використанням хімічно неактивних термоклеїв, замість звичних хімічно активних клеїв.

Загалом, температура термопластичної композиції на виході буде меншою за 240°C, а отже набагато нижчою, ніж типові температури екструзії полімерів, які складають порядку 300 °C Хоча температура термопластичної композиції при її виході з пристрою для нанесення покриття може змінюватися від порядку 80 °C до порядку 180°C і більше система безконтактного нанесення згідно з даним винаходом дозволяє виконувати покриття при особливо низьких температурах. Для даного варіанту винаходу перевага віддається термопластичній композиції, яка наноситься при температурі, меншій за 160°C, більш переважно - меншій за порядку 140°C, ще більш переважно - меншій за порядку 120°C і ще більш переважно - меншій за порядку 110°C. Як зазначалося раніше, чутливі до тепла матеріали також можуть покриватися цим способом з використанням підвищених температур нанесення покриття у поєднанні зі збільшенням відстані між пристроєм для нанесення і основою, на яку наноситься покриття, з метою достатнього охолодження. А тому з допомогою запропонованого способу можуть покриватися матеріали, які для звичайних методів нанесення покриття є надто чутливими до механічного та/або теплового впливу (наприклад, плівки дуже малої товщини). До таких чутливих матеріалів відносяться поліетиленові плівки малої товщини та їм подібні матеріали.

Суттєвою перевагою даного винаходу є те, що термоклей можна наносити по суті суцільним шаром при дуже

малих масах покриття. Навіть з відомими комерційно доступними термоеклеями суцільних шарів можна досягти при масі покриття в інтервалі від порядку 0,5г/м² і до таких величин, як 50-60г/м², переважно - при масах покриття, що не перевищують порядку 20г/м², більш переважно - при масах покриття, що не перевищують порядку 10г/м², ще більш переважно - між 3г/м² і 5г/м², а найбільш переважно - менше 3г/м². Однак, у тих випадках, де найбільша вага надається зменшенню механічних і температурних напружень, можуть видатися корисними маси покриття, що перевищують 60г/м².

Дуже тонкі покриття, які можна виконати згідно з винаходом, не лише посилюють економічні переваги запропонованого способу, але й дають можливість досягти дуже великого зменшення жорсткості матеріалу, який, таким чином, за своїми властивостями більше наближається до непокритих основ.

Винахід стосується також продуктів харчування, запакованих відповідно до винаходу. Головною перевагою використання таких еластичних ламінатів у ролі пакувальних матеріалів для харчових продуктів, напоїв та для фармацевтичної промисловості є неможливість забруднення запакованих товарів леткими та/або здатними до міграції компонентами пакувальних матеріалів, такими, як мономери. Це дає можливість виготовляти пакувальні ламіновані матеріали для харчової промисловості з допомогою безрозчинникових термоеклеїв, не наражаючись на небезпеку забруднення харчових продуктів мономерами та їх хімічно активними продуктами. В той же час отримуються ламінати, які мають великі переваги в оптичних характеристиках, котрі не гірші, ніж у відомих ламінатів, а досить часто в цих аспектах їх переважають.

Особливо даний винахід стосується використання еластичного ламінованого матеріалу, що містить плівку з полімерного пластичного матеріалу, приклеєну до другої основи з допомогою термоеклею, як пакувального матеріалу, котрий зменшує забруднення запакованих товарів, особливо харчових продуктів, леткими компонентами пакувальних матеріалів, такими, як мономери або олігомери. Такі леткі та/або здатні до міграції компоненти можуть містити ізоціанати та/або ароматичні аміни.

Ці продукти харчування можуть бути вибрані серед усіх продуктів харчування, які пакувалися, пакуються в даний час або можуть пакуватися у майбутньому з використанням ламінованого пакувального матеріалу, як показано вище. Особливо, це можуть бути такі товари, як лікарські засоби, закусочні харчові продукти і кондитерські вироби, водянисті та вологі харчові продукти, сухі продукти, кава, чай та подібні товари, термооброблені і пропарені, а також товари, стерилізовані в автоклаві, а крім того, свіжі фрукти, свіжі овочі, свіжі м'ясо, риба і сир, а також відповідні продукти, призначені для глибокого заморожування та консервування низькими температурами із застосуванням інших методів. Сюди входить також пакування вакуумно-консервованих продуктів, окрім того, до запакованих згідно з винаходом продуктів харчування входять продукти, готові для розігрівання, а також напої. Таким чином, винахід охоплює пакування молока у плівкові пакети, а також фруктових і овочевих соків та таких алкогольних напоїв, як вино.

Крім того, такі ламінати можуть бути використані як ущільнюючі ковпачки для різних продуктів харчування, напоїв та пакування лікарських засобів, а також як асептична упаковка для зазначених вище харчових продуктів і напоїв. Інші використання, що не пов'язані з харчовими продуктами, можуть охоплювати пакування іграшок, наприклад, для малих дітей і немовлят, які можуть брати ці предмети до рота, і це теж знаходиться в межах обсягу даного винаходу. Очікується також використання ящиків та пакетів для випічки.

Далі даний винахід ілюструється наступними прикладами, які не вносять обмежень.

Приклади

Термоеклеї виготовлялися з різних термопластичних полімерів, підвищувачів клейкості та пластифікаторів, показаних нижче в Таблиці 1.

Приклади 1-10

Таблиця 1										
Інгредієнти	Пр.1	Пр.2	Пр.3	Пр.4	Пр.5	Пр.6	Пр.7	Пр.8	Пр.9	Пр.10
Співполімер EnBA LotryK® 17 BA 07	23	40	35	10	23	-	-	-	-	-
Співполімер EnBA Lotryl® 35 BA 40	15	-	-	20	15	20	15	15	-	-
Співполімер EnBA Lotryl® 35 BA 320	17	-	-	30	17	10	16	15	20	20
Співполімер EVA Escorene® UL 150-19	-	-	-	-	-	20	24	23	45	45
Поліетиленовий віск AC-8	5	10	-	-	5	-	5	-	5	-
Поліетиленовий віск AC 540	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
Поліетиленовий віск Parafint® C 80	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
Парафіновий віск Mobil Wax 145	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
Вуглеводнева смола Escorez® 5300	28	38	38	38	-	23	28	30	20	20
Смола каніфольної кислоти Foral® AX	10	10	25	-	28	15	10	10	-	-
α-метилстиролова смола Kristalex® F 85	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
α-метилстиролова смола Kristalex® F 100	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10

Термоеклеї з композиціями, що відповідають показаним в прикладах 1 і 7, наносились на основи з допомогою удосконаленої машини для ламінування типу PAK 600 Кронертом, Гамбург, Німеччина. Схема побудови цієї машини в основному подібна до тієї, що показана на Фіг.1А-1С. З машиною цього типу можна притискати клейову плівку безпосередньо до першої основи (1) з допомогою затискного ролика (5) або притискати другу основу (4) до першої основи з клеєм, знову ж таки з допомогою затискного ролика (5). Під час випробувань були перевірені обидва методи. Температура розливу гарячого розплаву була 140°C для композиції з прикладу 1 і 110°C для

композиції з прикладу 7. Ці композиції зразків 1 і 7 показали досить низьку в'язкість.

Нанесення здійснювалось на плівку з поліестеру (Polyester RN 36, виготовлену фірмою Putz Folien, Таунусштайн-Веен, Німеччина) і на поліетиленові плівки високої густини (HDPE KC 3664.00, отримані від фірми Mildenberger & Willing, Гронау, Німеччина).

Маса покриття складала від 5 до 6г/м² при швидкості машини приблизно 70м/хвилину. (В окремих дослідах була досягнута маса покриття від 2 до 3г/м²).

В численних дослідах клейова плівка вивільнялась із щільного сопла для нанесення покриття на різних відстанях від першої основи (1), що мала бути покрита клеєм. В низці експериментів виявилось, що відстань щільного сопла від основи може змінюватися від кількох міліметрів до 500мм і більше без істотного впливу на якість покриття.

У тих дослідах, де вивільнена із щільного сопла клейова плівка безпосередньо наносилась на першу основу з допомогою затискного валка (5), оснащеного антиадгезійним покриттям, було виявлено, що клей не прилипає до затискного валка. Тиск затискання не вимірювався, але під час ламінування тиск валка на основу складав від 7 до 8бар.

Виявилось, що клей, нанесений на першу основу, покидає вузол затискання, не маючи повітря, замкненого між клеєм і першою основою.

В інших випробуваннях друга основа наочувалась на шар клею з допомогою другої групи роликів, розміщених на шляху основи вище затискного валка (5). Ці ламіновані структури, в яких використовувалися такі самі плівки, були перевірені також на наявність штрихів на плівці, замкненого повітря або інших дефектів, що супроводжують формування ламінату.

Всі ламіновані структури, отримані цим способом, не мали тріщин. Штрихів на плівці, замкненого повітря або інших дефектів не виявлено.

Тим же способом були виготовлені ламіновані структури, з використанням тих самих типів плівок, але з іншими клеями, показаними в прикладах від 2 до 10 з таблиці 1. Результати були такими ж позитивними, як і ті, що отримані з композиціями прикладів 1 і 7.

У подальших дослідах були виготовлені типові матеріали для пакування харчових продуктів, які випробувані як:

Варіант А

Ламінати, як згадувалося вище, виготовлялись на удосконаленій машині Billhofer "Coat 2000", оснащений щільним соплом INATEC, з використанням плівки OPP-Films товщиною 20 мікронів, відомої під товарним знаком "Propafilm RGP" фірми UCB Films.

Для дослідів з формування ламінату на одну з плівок із зворотного боку наносився друк, а друга плівка була металізована, тобто поверхня з друком однієї плівки приклеювалась до металізованої поверхні іншої плівки. Використаний термоклей відповідав прикладу 7 з таблиці 1. В одному з дослідів маса покриття термоклею складала 5г/м², у другому досліді - 8г/м², і ще в одному прикладі - 14г/м².

Отримані таким чином ламінати були піддані випробуванням на термозварювання, що є звичайним у пакувальній галузі.

У всіх випадках ламінати були гарної якості і не виявили тенденції до розшаровування під час термозварювання.

Варіант В

Ламінати виготовлялись на тій же машині, що і у Варіанті А, з використанням двох плівок OPP-Films товщиною 20 мікронів, відомих під товарним знаком "Propafilm RGP" фірми UCB Films.

Для дослідів з формування ламінату на одну з плівок із зворотного боку наносився друк, а друга плівка була металізована, тобто поверхня з друком приклеювалась до металізованої поверхні. (Використовувалися різні друкарські фарби, які відрізнялися також від Варіанту А).

Використаний термоклей відповідав прикладу 9 з таблиці 1. В одному з дослідів маса покриття термоклею складала 5г/м², у другому досліді було використано 10г/м².

В обох випадках виготовлені ламінати були гарної якості і не виявили тенденції до розшаровування під час термозварювання (як і у Варіанті А).

Варіант С

Ламінати виготовлялись (як і раніше) з використанням двох плівок OPP-Films товщиною 20 мікронів, відомих під товарним знаком "Tresaphan GND 20" фірми Tresaphan.

Для дослідів з формування ламінату на одну з плівок із зворотного боку наносився друк, а друга плівка залишалась без друку, тобто поверхня з друком першої плівки приклеювалась до поверхні без друку другої плівки. (Кольори друкарських фарб відрізнялися від Варіантів А і В).

Використаний термоклей відповідав прикладу 7 з таблиці 1. В одному з дослідів маса покриття термоклею складала 2г/м², у другому досліді - 5г/м², і ще в одному прикладі - 10г/м².

В усіх випадках виготовлені ламінати були гарної якості і не виявили тенденції до розшаровування під час термозварювання (як і описані вище).

Варіант D

Ламінати виготовлялись (як і раніше) з використанням поліетиленової плівки товщиною 40 мікронів фірми Nuhtamakі та полівінілхлоридної плівки товщиною 400 мікронів від фірми MKF. Обидві плівки були без друку. Такі ламінати зазвичай використовуються для виготовлення (з допомогою термопресування) хімічних стаканів, чашок або кювет, які можуть бути закриті кришкою шляхом термозварювання. Для пакування харчових продуктів

стало більш звичним використовувати АРЕТ (плівки атактичного поліестеру) замість полівінілхлоридних.

В обох випадках ламінати формувалися на потоці, тобто накочуванням поліетиленової плівки, після накладання на неї термоклею, на потоці на плівку з полівінілхлориду. В іншому досліді покрита термоклеєм полівінілхлоридна плівка накручувалась на барабан і пізніше (тобто в автономному режимі) ця покрита полівінілхлоридна плівка термозварювалась з плівкою з полівінілхлориду.

Композиція термоклею, використана в цих дослідіах, відповідала прикладу 10 з таблиці 1. Маса покриття складала 10г/м².

В обох випадках, тобто з ламінатами, виготовленими на потоці і в автономному режимі, ламінати мали відмінні прозорість і стійкість до розшарування і не виявили будь-яких ознак розшарування під час термопресування та термічного приварювання кришки до виготовлених з них кювет.

Варіант Е

Ламінати виготовлялись звичайним методом "прямого нанесення покриття" (тобто в контактi між соплом і основою) з використанням поліетилентерефталатних плівок товщиною 36 мікронів, відомих як Mylar RN 36 фірми DuPont Teijin Films та поліетиленових плівок товщиною 40 мікронів фірми Transpac.

Обидві плівки були без друку. Використана композиція термоклею відповідала прикладу 7 з таблиці 1. В одному досліді маса покриття термоклею складала 5г/м², у другому досліді - 11г/м², а ще в одному прикладі - 20г/м².

Всі ламінати виявили високу стійкість до розшарування, дуже гарну прозорість і не виявили ознак розшарування під час випробувань на термозварювання (як і вищеописані зразки).

Однак ламінати, виготовлені такими способами прямого нанесення покриття, мали дефекти у вигляді штрихів на плівці, тобто при масі покриття, меншій за 20г/м², клей не утворював між двома плівками суцільного досконалого шару.

Ламінати, описані у Варіантах А-С і Е, виявилися дуже підходящими для типового застосування в режимі "формування-заповнення-герметизація". При такому застосуванні ламінати завантажуються у пристрій для пакування харчових продуктів (такий, як мішконаповнювач) і спочатку на етапі поздовжньої герметизації скріплюються до утворення трубоподібної структури. Далі продукт, що має бути запакованим, поміщається у відповідну частину плівкової труби, після чого пакування завершується шляхом утворення герметичних швів уперек труби з кожного боку від продукту, які відділяють упаковки харчових продуктів одна від одної і по яких запакований продукт може бути далі відрізаним від решти труби.

Формула винаходу

1. Ламінат для пакування харчових продуктів, виконаний з можливістю меншого забруднювання товарів речовинами, вибраними з групи, до якої входять леткі органічні матеріали, здатні до міграції органічні матеріали та їх суміші, який містить першу основу, що принаймні на одній із своїх поверхонь має попередньо нанесений термоклей для формування ламінату, і другу основу, накладену на згадану поверхню першої основи з нанесеним клеєм, який відрізняється тим, що термоклей для формування ламінату нанесений на одну з поверхонь однієї з основ з поверхневою масою, що не перевищує 20 г/м², і при цьому термоклей для формування ламінату є хімічно неактивним і містить термопластичний полімер, вибраний з групи, до якої входять співполімери олефінів і (мет)акрилової кислоти; співполімери олефінів і похідних (мет)акрилової кислоти; співполімери олефінів і вінілових сполук; полі-А-олефін; поліестери; поліаміди; термопластичний синтетичний каучук; каталізовані металоценом полімери; іономери та суміші з двох або більшої кількості цих термопластичних полімерів, при цьому одну із згаданих основ вибирають з групи, до якої входять плівки, металева фольга, шар паперу, картону або їх комбінації.

2. Ламінат для пакування за п. 1, який відрізняється тим, що перша основа є полімерним плівковим матеріалом, який містить термопластичний полімер, переважно вибраний з групи, до якої входять

полі- α -олефін, поліестер та їх суміші.

3. Ламінат для пакування за п. 2, який відрізняється тим, що полімерний плівковий матеріал піддається термозварюванню і є металізованим, та на нього нанесений друк.

4. Ламінат для пакування за п. 2, який відрізняється тим, що плівковий матеріал частково прозорий.

5. Ламінат для пакування за п. 1, який відрізняється тим, що одна з основ виконана у вигляді, вибраному з групи, що містить мішок, пакет і коробку.

6. Ламінат для пакування за одним із пп. 1, 5, який відрізняється тим, що основи є зварюваними, зокрема термозварюваними.

7. Ламінат для пакування за п. 1, який відрізняється тим, що термоклей для формування ламінату накладений на першу основу у вигляді щільної плівки з допомогою апплікаторних засобів, віддалених від основи так, що ці апплікаторні засоби не контактують з основою.

8. Ламінат для пакування за п. 1, який відрізняється тим, що термоклей для формування ламінату нанесений на одну з поверхонь однієї з основ з поверхневою масою, що переважно не перевищує 10 г/м², більш переважно не перевищує 5 г/м², ще більш переважно не перевищує 3 г/м², і найбільш переважно не перевищує 0,5 г/м².

9. Ламінат для пакування за одним із пп. 1, 7, який відрізняється тим, що термопластичний полімер вибрано з групи, до якої входять принаймні один із співполімерів етилену і метакрилату (ЕМА), співполімерів етилену і

вінілацетату та співполімерів етилену і М-бутилакрилату (ЕрВА).

10. Ламінат для пакування за одним із пп. 1, 7, 9, який відрізняється тим, що термоклей додатково містить принаймні одну складову, вибрану з групи, до якої входять смоли, що підвищують клейкість, пластифікатори, воски, масло, стабілізатори та антиоксиданти.

11. Ламінат для пакування за одним із пп. 1, 7, 9, 10, який відрізняється тим, що термоклей для формування ламінату додатково містить принаймні один термопластичний полімерний компонент, вибраний з групи, до якої входять поліетилен, поліетиленовий віск та їх суміші.

12. Ламінат для пакування за п. 11, який відрізняється тим, що термопластичний полімерний компонент містить принаймні два різних компоненти ЕрВА, де один компонент ЕрВА має індекс розплаву, що принаймні в 4 - 10 разів більший від індексу розплаву принаймні одного іншого компонента ЕрВА, причому згаданий індекс розплаву виражений в грамах за 10 хвилин.

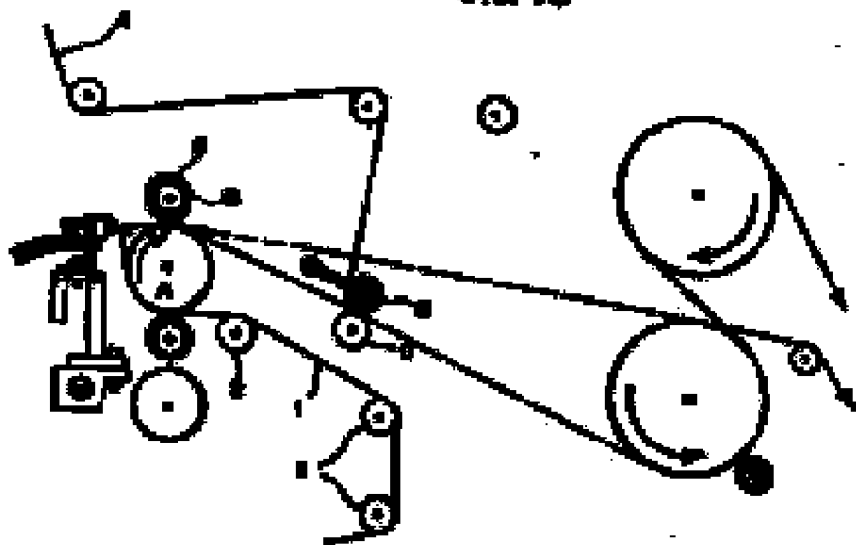
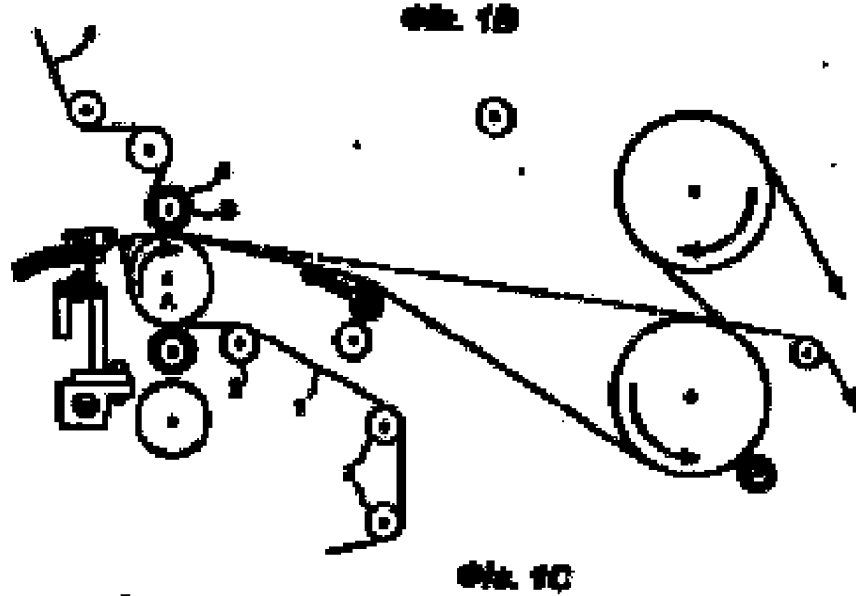
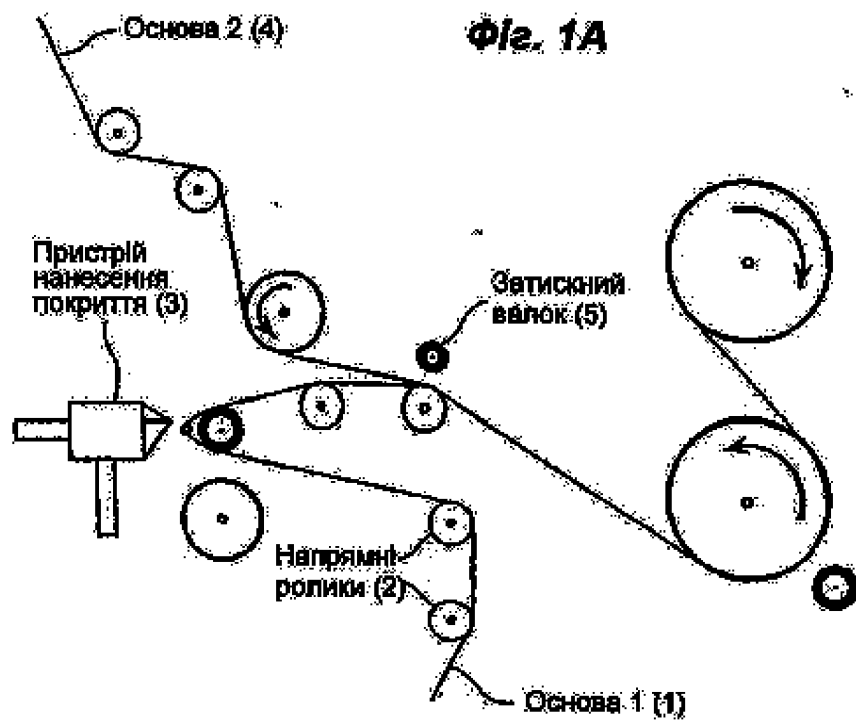
13. Спосіб формування ламінату для пакування харчових продуктів, який виконаний з можливістю меншого забруднювання товарів речовинами, вибраними з групи, що містить леткі органічні матеріали, здатні до міграції органічні матеріали та їх суміші, який відрізняється тим, що встановлюють щілинне сопло на відстані щонайменше 0,5 мм від першої основи і просувають першу основу вперед уздовж траєкторії; накладають із щілинного сопла на поверхню першої основи хімічно неактивний термоклей, який містить термопластичний полімер, вибраний з групи, до якої входять співполімери олефінів і (мет)акрилової кислоти; співполімери олефінів і похідних (мет)акрилової кислоти; співполімери олефіну і естерів (мет)акрилової кислоти; співполімери олефінів і вінілових сполук; полі-А-олефін; поліестери; поліаміди; термопластичний синтетичний каучук; каталізовані металоценом полімери; іономери та суміші щонайменше з двох вказаних термопластичних полімерів; та покривають другу основу тією поверхнею першої основи, на яку нанесений клей, для формування ламінату.

14. Спосіб формування ламінату для пакування харчових продуктів, який виконаний з можливістю меншого забруднювання товарів речовинами, вибраними з групи, що містить леткі органічні матеріали, здатні до міграції органічні матеріали та їх суміші, який відрізняється тим, що встановлюють щілинне сопло на відстані щонайменше 0,5 мм від пристрою перенесення; накладають із щілинного сопла на поверхню пристрою перенесення хімічно неактивний термоклей, який містить термопластичний полімер, вибраний з групи, до якої входять співполімери олефінів і (мет)акрилової кислоти; співполімери олефінів і похідних (мет)акрилової кислоти; співполімери олефіну і естерів (мет)акрилової кислоти; співполімери олефінів і вінілових сполук; полі-А-олефін; поліестери; поліаміди; термопластичний синтетичний каучук; каталізовані металоценом полімери; іономери та суміші щонайменше з двох вказаних термопластичних полімерів; переносять клей від пристрою перенесення до поверхні першої основи; та покривають другу основу тією поверхнею першої основи, на яку нанесений клей, для формування ламінату.

15. Спосіб за п. 13 або 14, який відрізняється тим, що сопло віддаляють від основи або пристрою перенесення не більше ніж на 20 мм.

16. Спосіб за п. 13 або 14, який відрізняється тим, що термоклей наносять на першу основу при температурі, яка не перевищує 150 °С, переважно не перевищує 120 °С, а більш переважно не перевищує 100 °С.

17. Спосіб за п. 13 або 14, який відрізняється тим, що склеюють дві основи термоклеєм, з можливістю формування суцільної плівки.



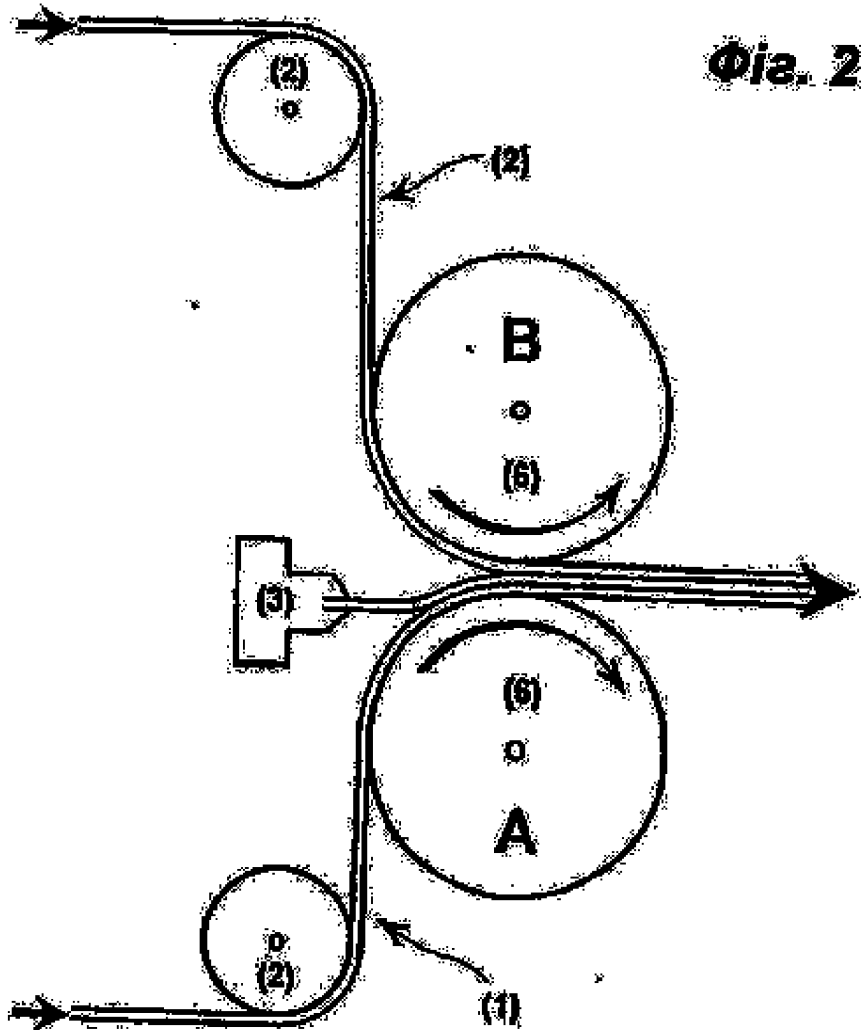


Fig. 3

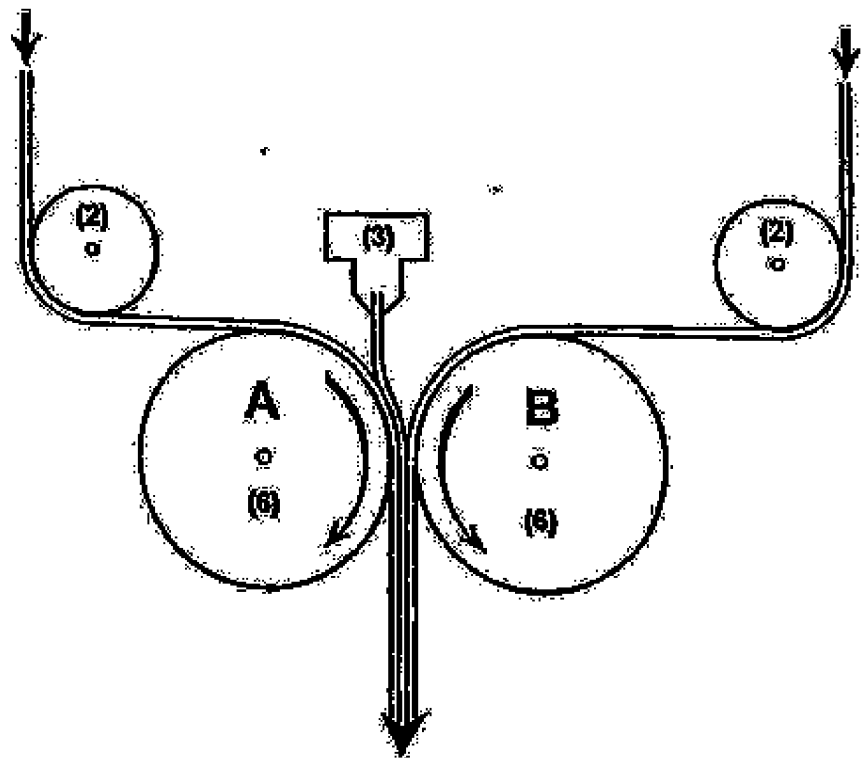


Fig. 4

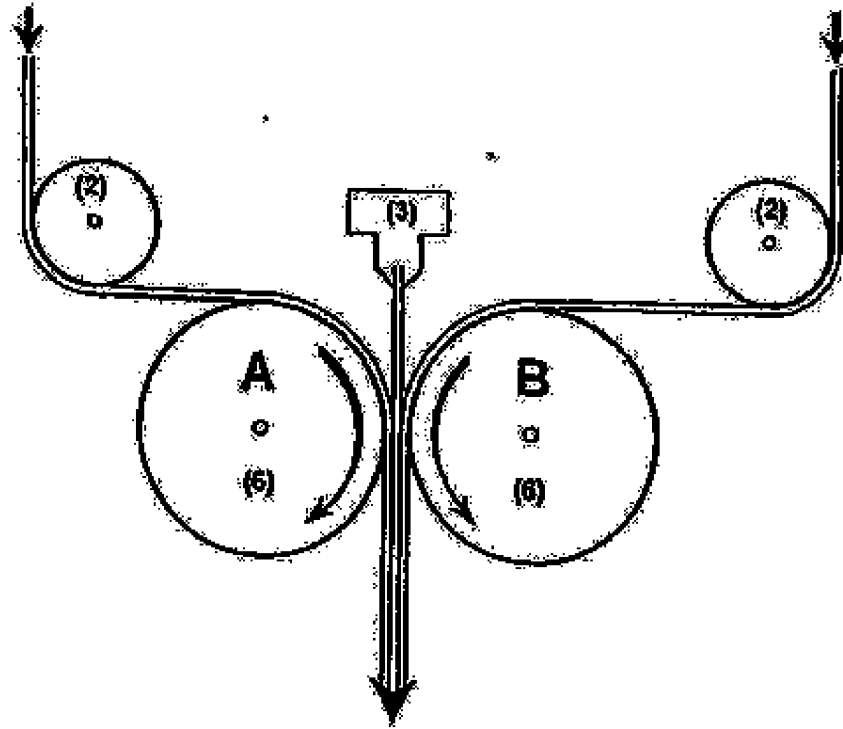
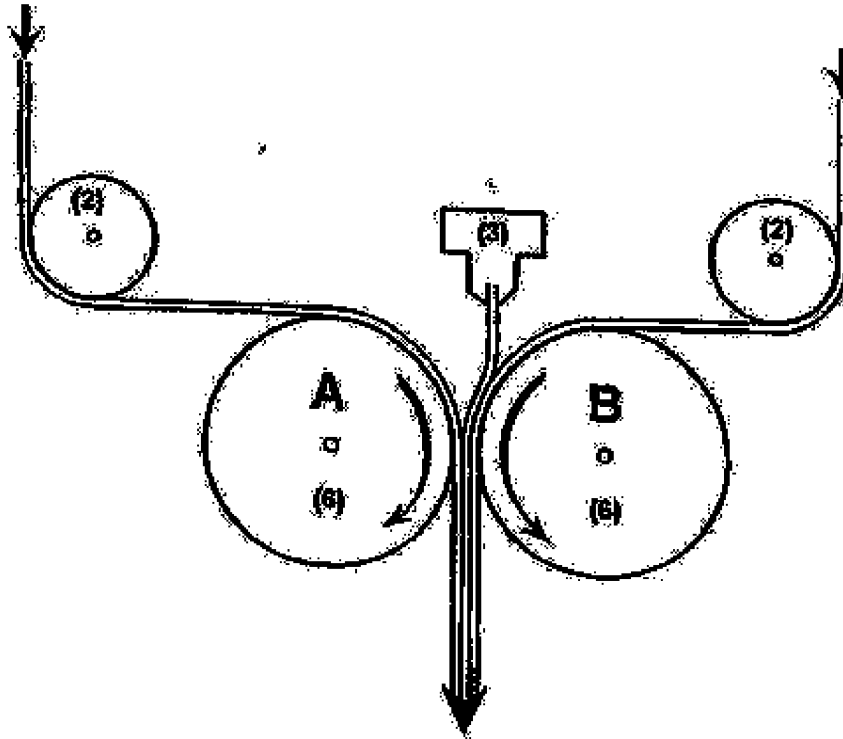


Fig. 5A



UA 77951 C2

UA 77951 C2

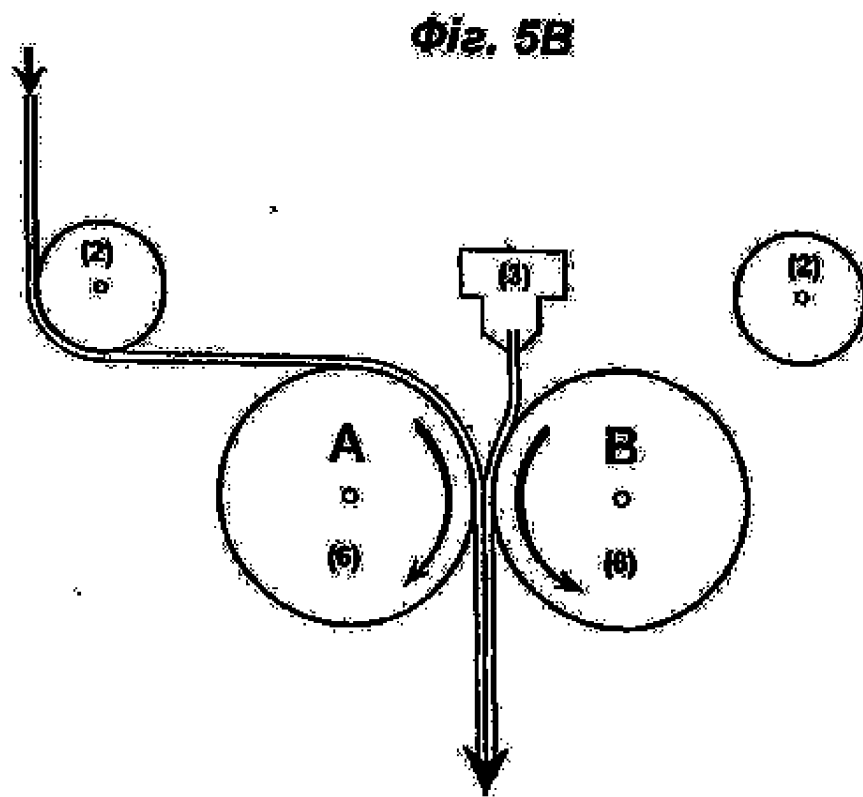
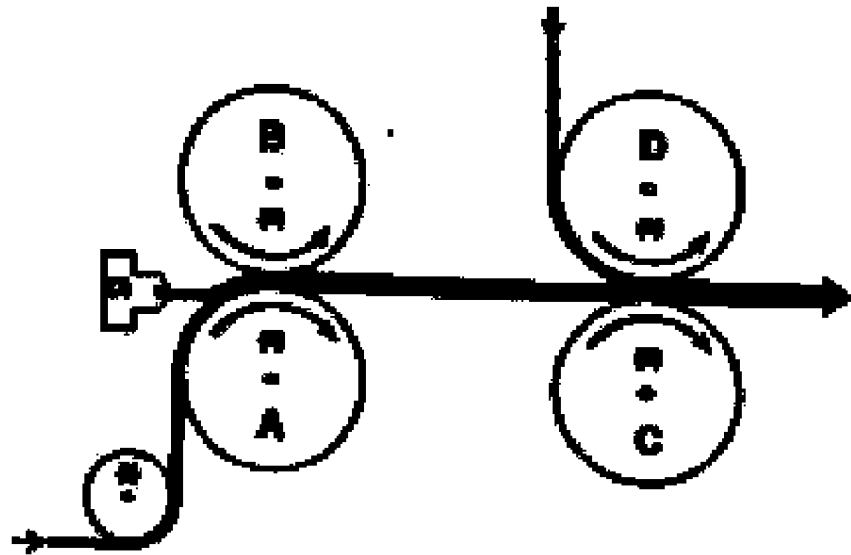
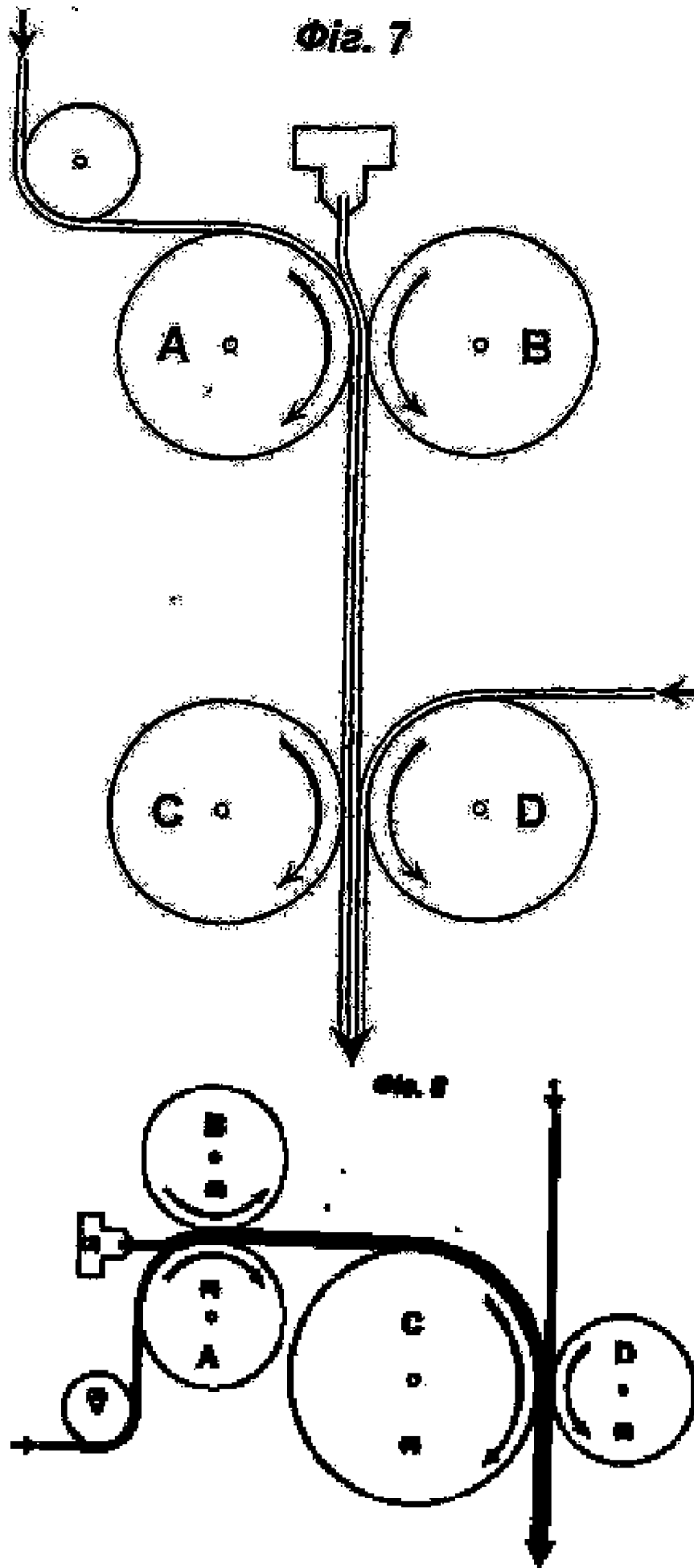


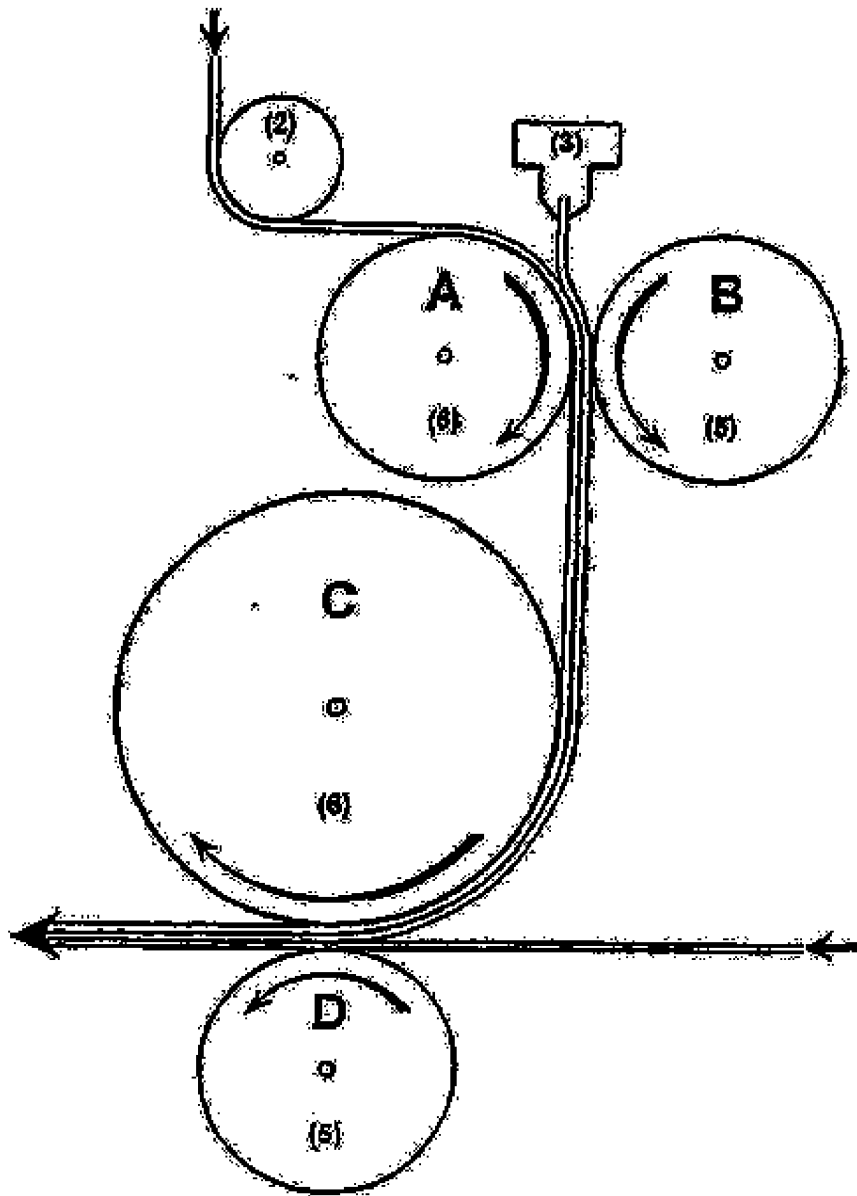
Fig. 5





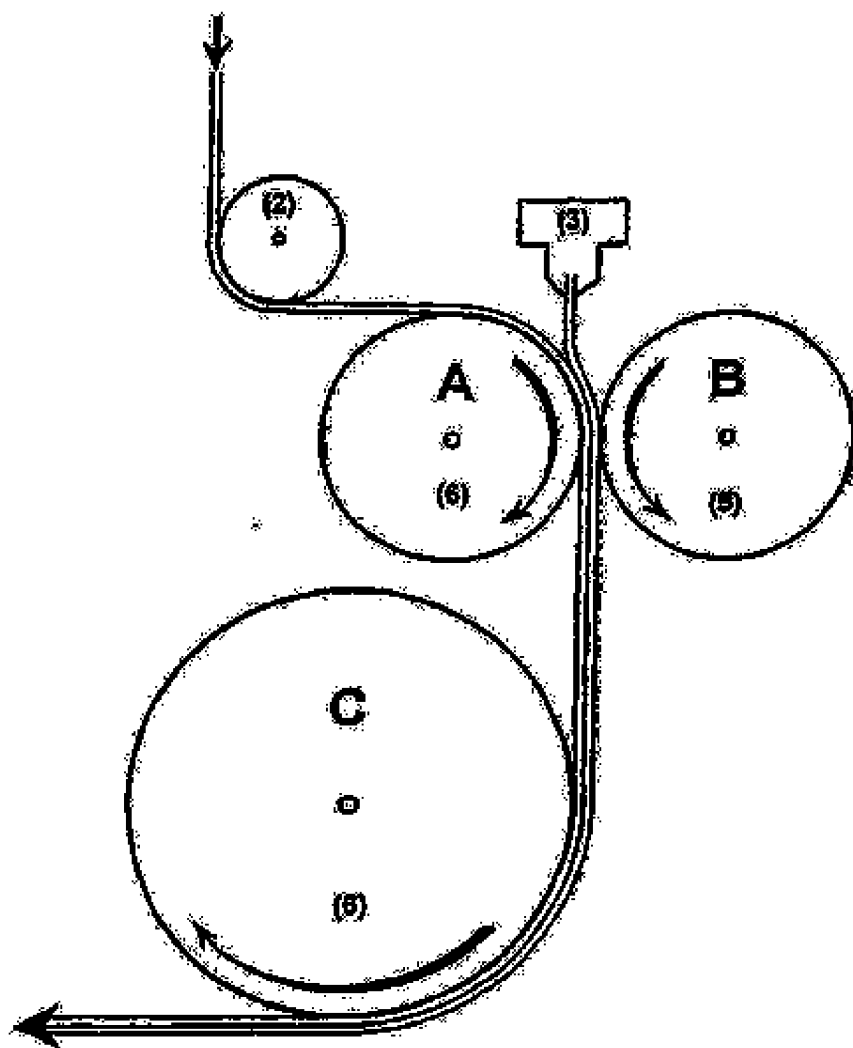
U A 7 7 9 5 1 C 2

Fig. 9



U A 7 7 9 5 1 C 2

Фіз. 10



Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2007, N 2, 15.02.2007. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 77951 C2

UA 77951 C2