(19) **RU** (11) **2 159 186** (13) **C2**

(51) МПК[7] **B 32 B 27/32, C 08 J 5/18, B 65 D 65/40**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

# (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **97113757/04, 15.12.1995**

(24) Дата начала действия патента: **15.12.1995**

(30) Приоритет: **16.12.1994 US 357,487**

(46) Дата публикации: **20.11.2000**

(56) Ссылки: **EP 014155 A1, 14.10.1985. WO 83/03381 A1, 13.10.1983. US 4557780 A, 10.12.1985. SU 304794 A, 22.05.1971. EP 0087080 A1, 31.08.1983.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **16.07.1997**

(86) Заявка PCT:
**US 95/16202 (15.12.1995)**

(87) Публикация PCT:
**WO 96/18501 (20.06.1996)**

(98) Адрес для переписки:
**129010, Москва, ул. Большая Спасская 25, стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Лебедевой Н.Г.**

(71) Заявитель:
**В.Р.ГРЕЙС ЭНД КО.-КОНН (US)**

(72) Изобретатель: **Серж БА (FR), Паоло ЧОККА (IT), Эдвард Ли МАМПАУЭР (US)**

(73) Патентообладатель:
**В.Р.ГРЕЙС ЭНД КО.-КОНН (US)**

## (54) МНОГОСЛОЙНАЯ ТЕРМОУСАДОЧНАЯ ПЛЕНКА

(57)

Изобретение относится к многослойной термоусадочной пленке. Термоусадочная пленка включает центральный слой, состоящий из сополимера этилена и винилового спирта, два наружных слоя из смесей винилацетатного и этилен-альфа-олефинового сополимеров и два адгезионных слоя. Пленка обладает свободной усадкой не менее 40%, предпочтительно не менее 45%, и наиболее предпочтительно - не менее 50%, в обоих направлениях при температуре 120 °C, и максимальной силой усадки в поперечном направлении во всем диапазоне температур усадки не более 0,5 Н/см. Эта пленка предназначена для упаковки деформируемых изделий, таких, как подносы, и обеспечивает плотную упаковку, не вызывая деформации. 4 с. и 10 з.п. ф-лы, 2 табл.

RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

(19) **RU** (11) **2 159 186** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **B 32 B 27/32, C 08 J 5/18, B 65 D 65/40**



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **97113757/04, 15.12.1995**

(24) Effective date for property rights: **15.12.1995**

(30) Priority: **16.12.1994 US 357,487**

(46) Date of publication: **20.11.2000**

(85) Commencement of national phase: **16.07.1997**

(86) PCT application:
**US 95/16202 (15.12.1995)**

(87) PCT publication:
**WO 96/18501 (20.06.1996)**

(98) Mail address:
**129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25, str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Lebedevoj N.G.**

(71) Applicant:
**V.R.GREJS EhND KO.-KONN (US)**

(72) Inventor: **Serzh BA (FR), Paolo ChOKKA (IT), Ehdvard Li MAMPAUEhR (US)**

(73) Proprietor:
**V.R.GREJS EhND KO.-KONN (US)**

# (54) LAMINATED THERMOSHRINKAGE FILM

(57) Abstract:

FIELD: laminated thermoshrinkage film. SUBSTANCE: the film has a central layer consisting of copolymer of ethylene and vinyl alcohol, two external layers of mixed of vinyl-acetate and ethylene-alpha-olefinic copolymers, and two adhesion layers. The film features a free shrinkage of at least 40%, preferably, at least 45%, and most preferably - at least 50% in both directions at a temperature of 120 C, and maximum shrinkage force in the lateral direction within the entire range of the shrinkage temperatures not exceeding 0.5 N/cm. The film is designed for parking of deformable products, such as trays. EFFECT: enhanced tightness of packing. 14 cl, 2 tbl

RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

Настоящее изобретение относится к многослойной термоусадочной пленке, которой присущи специфические усадочные свойства, обеспечивающие возможность ее использования в качестве упаковочной пленки. Настоящее изобретение также относится к способу получения такой пленки и содержащим ее упаковкам.

Известный уровень техники.

Термоусадочные многослойные пленки, включающие центральный слой, состоящий из сополимера этилена и винилового спирта, двух наружных слоев, состоящих из смесей этилен-альфа-олефиновых сополимеров и этиленвинилацетатных сополимеров, и двух адгезионных слоев, известны.

Например, патент США А-4457960 раскрывает использование этиленвинилацетатных сополимеров и их смесей в многослойной пленке, которая может быть термоусадочной и содержать смеси этилен-альфа-олефиновых сополимеров и сополимеров этилена и винилацетата в наружных слоях.

EP-A-87080 относится к пленкам, имеющим вышеуказанную общую структуру и отличающуюся тем, что отношение массы этиленвинилацетатного сополимера к общей массе полимеров в двух наружных слоях превышает 0,4.

EP-A-141555 раскрывает ориентированную пятислойную пленку, имеющую центральный слой из смеси сополимера этилена и винилового спирта и найлона или найлонового сополимера, два адгезионных слоя и два поверхностных слоя из смеси этилен-альфа-олефиновых сополимеров и этиленвинилацетатных сополимеров.

EP-A-217596 описывает термоусадочную многослойную пленку, включающую поперечносшитый центральный слой, состоящий из смеси сополимера этилена и винилового спирта и полиамидной смолы, двух поперечносшитых внутренних слоев, каждый из которых содержит адгезионную смолу, и двух поперечносшитых поверхностных слоев, каждый из которых содержит трехкомпонентную смесь на основе этилен-альфа-олефинового сополимера низкой плотности, этилен-альфа-олефинового сополимера средней плотности и этиленвинилацетатного сополимера.

Общий способ производства термоусадочных пленок, включая пленки настоящего изобретения, упомянутые выше, включает совместную экструзию толстостенной ламинатной пленки трубчатой формы "называемую" лентой", которую резко охлаждают сразу за головкой экструдера, захватывают парой зажимных валков, а затем нагревают до заранее заданной температуры, которая выше температуры стеклования /Tg/, но ниже температуры плавления композиции, и вытягивают в обоих - продольном /машинном/ и поперечном - направлениях, в результате чего получают ламинированную тонкостенную пленку цилиндрической формы. После такой вытяжки пленку быстро охлаждают, чтобы каким-то образом зафиксировать потенциальную способность к усадке образовавшейся пленки. Полученные таким образом пленки при нагревании до температуры, близкой к температуре, при которой они были растянуты /или ориентированы/, в условиях нулевого или пренебрежительно малого напряжения, ингибирующего усадку, будут проявлять быстрое и необратимое снижение своих линейных размеров.

Отмечено, что все термоусадочные многослойные пленки, указанные выше, обладают очень хорошими свойствами с точки зрения маслостойкости, сопротивления к отслаиванию, газового барьера, оптических и усадочных свойств, сочетание которых крайне желательно при упаковке пищевых продуктов.

Большинство из этих замечательных свойств присущи конкретным композициям, определенной последовательности слоев и их толщине. Некоторые из них зависят от конкретного слоя, тогда как другие реализуются при конкретном сочетании слоев. Например, маслостойкость обеспечивается, главным образом, в присутствии этилен-альфа-олефиновой компоненты в наружных слоях, тогда как газонепроницаемость зависит от присутствия сополимера этилена и винилового спирта в центральном слое и, благодаря подверженности воздействию влаги этого сополимера, также от наличия влагонепроницаемых наружных слоев.

Что касается усадочных свойств, то они, однако, зависят как от состава пленок, так и способа получения, лежащего в основе их промышленного производства. На практике пленки могут быть подвергнуты вытяжке или ориентированию в различных направлениях в разных степенях, и восстанавливаемая усадка будет четко зависеть от этого.

Однако в общем, из вышеуказанных композиций можно получить пленки с очень высокой свободной усадкой по сравнению с пленками на основе других композиций, путем соответствующего подбора технологических параметров их производства. Особенно высокая свободная усадка является одним из ключевых параметров пленок для упаковки пищевых продуктов, так как они обеспечивают упаковку очень плотной оболочкой, что значительно улучшает внешневидовые качества упаковки и увеличивает коммерческую цену ее содержимого.

Для реализации всех вышеназванных свойств все вышерассмотренные пленки должны иметь толщину не менее 15 μ, предпочтительно - не менее 18 μ, при этом толщина газонепроницаемого слоя составляет не менее 3 μ, предпочтительно - не менее 4 μ, и отношение ориентации, т.е. продукт умножения степени, до которой лента расширилась в двух направлениях, перпендикулярных одно другому, не менее 2 х 2, и предпочтительно - не менее 2.5 х 2.5, в результате чего достигается требуемая высокая свободная усадка.

Однако в сочетании с такой высокой свободной усадкой эти пленки показывают очень высокую силу усадки, т.е. в процессе усадки они развивают очень высокую силу.

В некоторых случаях, и главным образом в тех случаях, когда эти пленки используют для упаковки мягких изделий, высокая сила усадки, особенно в одном направлении, может вызвать серьезные проблемы, поскольку она может вызвать разрушение упакованных изделий.

Примером типичной области



RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

использования термоусадочных многослойных пленок, имеющих центральный слой, содержащий сополимер этилена и винилового спирта, два наружных слоя из смесей, содержащих этиленвинилацетатный и этилен-альфа-олефиновый сополимеры, и два адгезионных слоя, таких, как например, пленки торговой марки BDF, выпускаемых на рынок фирмой Cryovac®, является модифицированная атмосферная упаковка /MAP/ пищевых продуктов, помещенных на подносы или другую гибкую подложку.

Короче говоря, в такой упаковочной системе пищевой продукт, расположенный на подносе, помещается в пленочный пакет в струе газа. Избыток газа удаляют из пакета путем приложения небольшого давления сверху упаковки /во избежание образования пузырей в процессе усадки/, затем открытый конец пакета герметизируют и рыхлую упаковку помещают в усадочный туннель, обогреваемый горячим воздухом, температура которого установлена на уровне 140 - 160°C, на короткий промежуток времени, достаточный для достижения пленкой температуры примерно 120±10°C, и достижения плотной упаковки. В этих условиях известные пленки будут претерпевать усадку не менее, чем на 40% в обоих направлениях, но одновременно они будут при этом развивать очень высокую силу усадки. В зависимости от прочности используемого подноса, высокое напряжение усадки в поперечном направлении может привести к более или менее серьезному разрушению подноса, что в любом случае приводит к ухудшению внешневидовых качеств упаковки.

Другой типичной областью использования пленок этого типа является MAP упаковка пищевых продуктов, таких как пицца, когда сама пицца является подложкой для упаковки. Используются некоторые процессы упаковки, с той только разницей, что поднос отсутствует.

Было установлено, что для областей использования такого типа, с учетом поступающих в настоящее время на рынок подносов, приемлемая величина силы усадки в поперечном направлении не должна превышать 0,5 Н/см, чтобы можно было обеспечить контроль процесса разрушения подноса или продукта.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является модификация параметров на стадии ориентирования в процессе производства этих пленок. В этом случае уменьшение силы усадки в поперечном направлении привело бы также к нежелательному и заметному уменьшению свободной усадки конечных пленок.

Альтернативное решение могло бы привести к снижению толщины пленки ниже 15 μ, с очевидным последующим снижением непроницаемости пленки и ее физико-механических свойств.

В качестве третьего альтернативного решения можно было бы рассмотреть возможность модификации композиций для этих пленок с целью получения пленок со сниженной силой усадки, но это, в свою очередь, совершенно очевидно может привести также к изменению других свойств пленок, направленно оптимизированных в вышеназванных структурах.

Краткое изложение сущности изобретения

Поэтому целью настоящего изобретения является разработка многослойной термоусадочной пленки, характеризующейся хорошей маслостойкостью, сопротивлением отслаиванию, газонепроницаемостью и оптическими свойствами, высокой свободной усадкой и уменьшенной силой усадки.

Специальной целью настоящего изобретения является разработка термоусадочной пленки вышеупомянутого типа, которая была бы пригодна для упаковки деформируемых изделий, таких как подносы, и обеспечивала бы плотную упаковку, не вызывая деформации.

Было установлено, что вышепоставленные цели можно решить путем селективного снижения максимальной силы усадки термоусадочной пленки, содержащей центральный слой, включающий сополимер этилена и винилового спирта, два наружных слоя из смесей, состоящих из этиленвинилацетатного и этилен-альфа-олефинового сополимеров, и двух адгезионных слоев, без значительного изменения величины ее свободной усадки при температурах, традиционно используемых в процессах усадки, или механических и оптических свойств пленки, путем осуществления температурной обработки указанной пленки в строго контролируемых условиях.

Детальное описание изобретения

Поэтому первая цель настоящего изобретения - термоусадочная пленка, включающая центральный слой, содержащий сополимер этилена и винилового спирта, два наружных слоя из смесей, содержащих этиленвинилацетатный и этилен-альфа-олефиновый сополимеры, и два адгезионных слоя, отличающаяся тем, что указанная пленка имеет свободную усадку не менее 40%, предпочтительно - не менее 45%, и наиболее предпочтительно - не менее 50%, в обоих направлениях при 120 °C и максимальную силу усадки в поперечном направлении во всем диапазоне температур усадки, не превышающую 0.5 Н/см.

В целях настоящей заявки термин "пленка" использован в общем виде и включает в себя любой плоский и гибкий материал, имеющий толщину в пределах примерно от 15 до 150 μ. Однако предпочтительно данный термин использован для обозначения плоских и гибких материалов, имеющих толщину примерно от 18 до 90 μ, более предпочтительно - примерно от 18 до 40 μ, и даже еще более предпочтительно - примерно от 20 до 35 μ.

Под двухосно ориентированной термоусадочной пленкой подразумевается пленка, которая вытянута при температуре выше температуры стеклования /Tg/, но ниже температуры плавления полимеров, в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости пленки с целью индуцирования в ней молекулярной ориентации. Ориентация в двух направлениях может быть равномерной, или же пленка может быть больше ориентирована в предпочтительном направлении, по сравнению с другим. Ориентацию в двух направлениях обычно осуществляют одновременно с помощью так называемого "пузырькового" способа.

Термин "центральный" или "центральный



RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

слой" относится к любому внутреннему слою пленки, основным назначением которого является функция, отличная от адгезионной или повышающей адгезию двух слоев друг к другу. Центральный слой как термин, использованный в настоящей заявке, означает многослойную пленку с заданными газонепроницаемыми свойствами. Как уже отмечалось, указанный центральный слой будет содержать сополимер этилена и винилового спирта /EVOH/, где указанный термин относится к продуктам омыления сополимеров на основе этилена и сложных виниловых эфиров, обычно этиленвинилацетатных сополимеров, в которых содержание этилена колеблется от 20 до 60 мольн.% и степень омыления обычно составляет больше 85, предпочтительно - более 95%. Сополимер этилена и винилового спирта может быть использован самостоятельно или в смеси с другими EVOH, этиленвинилацетатными сополимерами, иономерами или предпочтительно с одним или несколькими полиамидами.

Использованный в данном тексте термин "наружный слой" относится к одному из двух наиболее далеко отстоящих слоев многослойной пленки, который в конечной упаковке будет контактировать с пищевым продуктом или окружающей атмосферой.

Термин "адгезионный слой" относится к внутреннему слою, основное назначение которого - обеспечить адгезию двух слоев друг с другом. Они будут состоять из материалов, которые обеспечивают структурную целостность с многослойной барьерной структурой без значительного ухудшения барьерных свойств газонепроницаемого слоя или механических и физических свойств наружных слоев. Обычно указанный адгезионный слой будет включать модифицированные полиолефины.

Термин "полимер" или "полимерная смола" обычно включает, но не ограничивается, гомополимеры, сополимеры, такие, как например, блок-, графт-, статистические и чередующиеся сополимеры, и т.п., а также их смеси и модификации.

Использованный здесь термин "сополимер" означает полимеры двух или нескольких сомономеров. Поэтому, хотя настоящее описание в общем относится к этилен-альфа-олефиновым сополимерам, такой термин охватывает и сополимеры этилена с одним или несколькими альфа-олефинами или этилена с альфа-олефином и другим сомономером.

Термин "полиолефин" относится к термопластичной смоле, полученной в результате полимеризации олефина или сополимеризацией двух или нескольких олефинов или одного или нескольких олефинов с другими сомономерами, где олефиновые звенья присутствуют в больших количествах по сравнению с любым другим возможным сомономером. Приемлемые примеры "полиолефинов" представляют собой этилен-альфа-олефиновые сополимеры, этиленвинилацетатные сополимеры, сополимеры этилена и акриловой кислоты или метакриловой кислоты, этиленпропиленовые сополимеры, этилен-пропилен-бутиленовые сополимеры и т.п.

Термин "модифицированный полиолефин" означает полиолефин, отличающийся тем, что он содержит такие функциональные группы, как типичные ангидридные или карбоксильные группы. Примерами указанных модифицированных полиолефинов являются графт-сополимеры малеиновой кислоты или ангидрида на этиленвинилацетатных сополимерах, графт-сополимеры конденсированных ядерных ангидридов карбоновых кислот на полиэтилене, смолы на основе их смесей и смесей с полиэтиленом или этилен-альфа-олефиновыми сополимерами.

Термин "этилен-альфа-олефиновый сополимер" означает сополимер этилена с одним или несколькими /$C_4$-$C_8$/-альфа-олефинами, предпочтительно выбранными из группы, включающей сополимеры или терполимеры этилена с 1-бутеном, 4-метил-1-пентеном, 1-гексеном и 1-октеном. Этилен-альфа-олефиновые сополимеры можно получить с использованием катализатора Циглера-Натта или металлоценового катализатора с одним центром /затрудненной геометрии/. Гетерогенные этилен-альфа-олефиновые сополимеры, полученные с использованием катализаторов Циглера-Натта, обычно подразделяют на линейный полиэтилен низкой плотности /LLDPE/, имеющий плотность обычно в диапазоне примерно от 0.915 г/см$^3$ до примерно 0.925 г/см$^3$, линейный полиэтилен средней плотности /LMDPE/, имеющий обычно плотность в диапазоне примерно от 0.926 до 0.941 г/см$^3$, и полиэтилен очень низкой плотности /VLDPE/, имеющий плотность ниже 0.915 г/см$^3$.

Использованный в данном тексте термин "этиленвинилацетатный сополимер" /EVA/ относится к сополимеру, полученному из этилена и винилацетатного мономеров, в котором звенья, образованные этиленом, присутствуют в большем количестве, а звенья, образованные винилацетатом, присутствуют в меньшем количестве.

Термин "иономеры" относится к сополимеру этилена с полимеризационноспособным этиленненасыщенным кислотным мономером, обычно карбоновой кислотой, содержащей этиленовые ненасыщенные связи, которая может быть дву- или многоосновной, но, как правило, одноосновной, например, акриловой или метакриловой кислотой. Термин "иономер" обычно охватывает такие полимеры в их свободно кислотной форме, а также их ионные формы. Однако предпочтительно, чтобы они были в ионной форме, а нейтрализующим катионом может быть любой приемлемый ион металла, например, ион щелочного металла, ион цинка или другие многовалентные ионы металла.

Термин "полиамид" означает высокомолекулярный полимер, содержащий амидные связи, и как использован в данном тексте, относится более конкретно к синтетическим полиамидам, алифатическим или ароматическим, в кристаллической или аморфной форме. Он относится как к полиамидам, так и сополиамидам. Примерами таких полиамидов являются те полимеры, которые обычно называют найлон 6, найлон 66, найлон 6-66, найлон 610, найлон 12, найлон 69 и найлон 6-12.



RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения оно относится к термоусадочной пленке, включающей центральный слой, состоящий в основном из сополимера/ов/ этилена и винилового спирта, необязательно смешанного с полиамидом/ами/, два наружных слоя из смесей, содержащих этиленвинилацетатный и этилен-альфа-олефиновый сополимеры, и два адгезионных слоя, отличающейся тем, что указанная пленка имеет свободную усадку не менее 40%, предпочтительно - не менее 45% и наиболее предпочтительно - не менее 50%, в обоих направлениях при 120 °С и максимальную силу усадки в поперечном направлении во всем диапазоне температур усадки, не превышающую 0.5 Н/см.

В более предпочтительном варианте, настоящее изобретение относится к термоусадочной пленке, включающей центральный слой, состоящий главным образом из сополимера/ов/ этилена и винилового спирта, необязательно смешанного с полиамидом/ми/, два наружных слоя из смесей, состоящих главным образом из этиленвинилацетатного сополимера, и одного или нескольких этилен-альфа-олефиновых сополимеров различных плотностей, и два адгезионных слоя, отличающейся тем, что указанная пленка имеет свободную усадку не менее 40%, предпочтительно не менее 45% и наиболее предпочтительно - не менее 50%, в обоих направлениях при 120 °С и максимальную силу усадки в поперечном направлении во всем диапазоне температур усадки, не превышающую 0.5 Н/см.

В еще более предпочтительном варианте, настоящее изобретение относится к термоусадочной пленке, включающей центральный слой, состоящий главным образом из смеси сополимера/ов/ этилена и винилового спирта с полиамидом/ами/, два наружных слоя, состоящих главным образом из смеси этиленвинилацетатного сополимера, этилен-альфа- олефинового сополимера низкой плотности /LLDPE/ и этилен-альфа-олефинового сополимера средней плотности /LMDPE/, и два адгезионных слоя, отличающейся тем, что указанная пленка имеет свободную усадку не менее 45% и предпочтительно - не менее 50%, в обоих направлениях при 120 °С, и максимальную силу усадки в поперечном направлении во всем диапазоне температур усадки, не превышающую 0,5 Н/см.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение относится к термоусадочной пленке, включающей поперечносшитый центральный слой, состоящий главным образом из смеси сополимера этилена и винилового спирта с полиамидом, взятым в количестве до 20 мас.%, два наружных поперечносшитых слоя, состоящих главным образом из смеси этиленвинилацетатного сополимера, этилен-альфа-олефинового сополимера низкой плотности /LLDPE/ и этилен-альфа-олефинового сополимера средней плотности /LMDPE/, и двух поперечносшитых адгезионных слоев, отличающейся тем, что указанная пленка имеет свободную усадку не менее 45% и предпочтительно - не менее 50% в обоих направлениях при 120 °С, и максимальную силу усадки в поперечном направлении, во всем диапазоне температур усадки, не превышающую 0.5 Н/см.

Использованный в данном тексте термин "состоящий главным образом из" совершенно очевидно не исключает наличия добавок, традиционно используемых в этой области и добавляемых к смолам в незначительных количествах с целью улучшения технологических свойств полимера или эксплуатационных свойств конечной пленки. Примерами таких добавок являются, например, пластификаторы /для центрального слоя/, антиоксиданты, агенты, улучшающие скольжение и снижающие слипание, УФ-адсорберы, пигменты, агенты или композиции, снижающие запотевание, противомикробные агенты, вулканизующие агенты, агенты или композиции-акцепторы кислорода, используемые для улучшения барьерных свойств пленки и т.п. агенты. Кроме того, этот термин не исключает наличия небольших количеств различных смол или смесей смол, поступающих, например, в качестве материала вторичной переработки полимерных отходов, поскольку эти небольшие количества существенно не ухудшают физических и эксплуатационных свойств пленки.

Как указывалось выше, общий способ, используемый для производства исходных пленок, предусматривает соэкструзию различных полимеров через круглую головку соответствующих размеров, резкое охлаждение полученной таким образом толстостенной трубчатой пленки сразу после выхода из мундштука, повторный нагрев указанной ленты до необходимой температуры и двуосное ориентирование ее путем вдувания воздуха для достижения равномерной ориентации и дифференциальной скорости зажимных валков, способствующей сохранению пузыря и достижению продольной ориентации.

Альтернативно, исходные пленки могут быть также получены экструзией покрытия, где многослойная трубка формуется путем совместной экструзии первой ленты /называемой первичной лентой/ и затем нанесения покрытия на указанную ленту из других слоев, которые либо последовательно экструдируют, либо формуются на ней одностадийной совместной экструзией.

Если исходная пленка должна быть вулканизована, то это обычно достигается за счет высокоэнергетической радиационной обработки пленки, обычно за счет обработки электронами высоких энергий. В таких случаях облучение наиболее предпочтительно осуществлять до стадии ориентации. Дозы облучения указаны в данном тексте в единицах облучения "Греях", где одна тысяча Грей обозначается как "КГрей". Приемлемая доза облучения высокой энергии может лежать в диапазоне примерно до 120 КГрей, более предпочтительно - примерно от 20 до 90 КГрей.

Однако, исходя из основного принципа, если облучению подлежит вся пленка, то стадию облучения можно проводить также после стадии ориентирования.

Если же облучить следует только некоторые слои пленки, то стадию облучения будут осуществлять на первичной ленте.



RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

Альтернативное химическое сшивание смол можно осуществить путем добавления вулканизующих агентов, например, пероксидов, к смолам, подлежащим вулканизации, или же можно использовать сочетание метода химической вулканизации и облучения, когда вулканизующие агенты, добавляемые к смолам, требуют некоторой дозы облучения для инициирования реакции поперечного сшивания.

Для того, чтобы получить пленки в соответствии с настоящим изобретением, пленки, полученные, как описано выше, подвергают тепловой обработке в жестко контролируемых условиях.

Тепловая обработка термопластичных структур, такая как отжиг или тепловая усадка, являются хорошо известными процессами в области переработки пластических материалов.

Процесс отжига определяется как процесс тепловой обработки, направленный на удаление деформаций и напряжений, возникших в материале в процессе его формования и операций его получения.

Обычно пластик доводят до некоторой температуры, называемой температурой отжига, держат при этой температуре в течение определенного времени, а затем медленно охлаждают до комнатной температуры. Поэтому основной эффект процесса отжига - это улучшить стабильность размеров полимера, находящегося под действием повышенной температуры. Кроме того, отжиг часто улучшает ударопрочность и предотвращает растрескивание изделий, находящихся под действием избыточных напряжений. Поэтому этот процесс широко используют, когда требуются максимальная стабильность размеров или улучшение некоторых свойств изделий для конкретных областей использования, полученных методами инжекционного формования, формования с раздувом, экструзии тяжелых листов или экструзии пленки.

В области пленочной экструзии и, в частности, в области производства пропиленовых пленок, пленки очень часто вытягивают, чтобы вызвать молекулярную ориентацию в них и таким образом улучшить физические свойства пленки, а затем подвергают ее тепловой обработке, называемой термостабилизацией, когда пленки, все еще ограниченные для усадки, нагревают до температуры выше температуры стеклования полимеров и ниже их точек плавления, чтобы стабилизировать молекулы в ориентированном состоянии и почти полностью исключить усадку, сохранив при этом улучшенные физико-механические свойства.

В области термоусадочных пленок, где изменение размеров при нагревании является ключевой необходимой особенностью пленки, процессы тепловой обработки таких пленок до усадки мало описаны или использованы.

Когда такие процессы обработки и описываются в литературе, то они направлены на улучшение стабильности размеров пленки или увеличение планарности пленки при температурах хранения.

Например, в патенте Великобритании A-2221649, который направлен на полиолефиновую пленку, только благодаря ее специфической структуре /т.е. специфическим полимерам, использованным для центрального и наружных слоев, и их соотношениям/, проявляющей низкую силу усадки, описана тепловая обработка пленки при низких температурах с целью избежания самопроизвольной усадки, когда пленку оставляют так, как она есть.

Тепловая обработка, приемлемая для получения пленок согласно настоящему изобретению, включает нагревание пленки, полученной известным методом экструзии и ориентирования, до температуры примерно от 70 до 100°C в течение очень короткого времени, а затем быстрое охлаждение ее до температуры ниже комнатной температуры, предпочтительно ниже примерно 20°C. В частности, нагревание пленки должно длиться в течение времени, достаточного, чтобы индуцировать снижение максимальной силы усадки в поперечном направлении до величины, не превышающей 0.5 Н/см, но недостаточно продолжительного, чтобы существенно ухудшился % свободной усадки пленки при 120°C. Обычно продолжительность нагрева колеблется между 0.1 и примерно 7.5 с.

Поэтому другая конкретная цель данного изобретения заключается в способе селективного снижения силы усадки термоусадочной пленки в поперечном направлении, когда такая пленка включает центральный слой, состоящий из сополимера этилена и винилового спирта, два наружных слоя из смесей, содержащих сополимеры этиленвинилацетатный и этилен-альфа-олефиновый, и два адгезионных слоя, до величины, не превышающей 0.5 Н/см, во всем диапазоне температур усадки, сохраняя при этом практически неизменным % свободной усадки пленки при 120°C, который предусматривает нагревание пленки, полученной известным методом экструзии и ориентирования и имеющей силу усадки в поперечном направлении больше 0.5 Н/см, до температуры примерно от 70 до 100°C в течение времени, достаточного для индуцирования снижения максимальной силы усадки в поперечном направлении до величины, не превышающей 0.5 Н/см, без значительного ухудшения % свободной усадки пленки при 120°C, а затем быстрое охлаждение до температуры ниже комнатной температуры, предпочтительно - ниже примерно 20°C.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения продолжительность нагрева составляет примерно от 0.1 до 7,5 сек.

Тепловая обработка в соответствии с настоящим изобретением должна быть проведена вне технологической линии, но предпочтительно ее осуществляют прямо на линии всех других технологических операций.

Когда необходимо получить пленку в соответствии с настоящим изобретением, которая была бы вулканизованной, то это осуществляют после ориентирования, на сплющенной трубчатой пленке, собранной на верхних зажимных вальцах, перед тем, как пленка будет намотана, или на однослойной пленке, полученной после продольной резки трубчатой пленки.



RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

Измерение температуры пленки обычно затруднено, главным образом, когда полотно пленки перемещается с высокой скоростью вдоль линии непрерывного производства пленки. Однако теплоемкость пленок настоящего изобретения такова, что они быстро достигают температуры окружающей среды, особенно, когда обогрев осуществляется прямым контактом с теплоносителем, таким как нагретая пластина или вальцы. В соответствии с этим, с точки зрения целей настоящего изобретения, температуру тепловой обработки определяют как температуру нагретых элементов, с которыми контактируют пленки, или температуру окружающей среды, воздействующей на пленки в процессе такой обработки. На практике пленки могут быть нагреты до температуры обработки с помощью известных методов, таких как экспонирование пленки на элементах излучения, пропускание пленки через нагретую сушильную камеру или ИК камеру, или - предпочтительно контактирование пленок с поверхностью одного или нескольких нагретых пластин или вальцов.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, тепловую обработку осуществляют путем первичного прохождения пленки через и в контакте с поверхностью 2-8, предпочтительно, 4 или 6, вращающихся валков, нагретых до заданной температуры, а затем через и в контакте с поверхностью 2-4 валков, охлажденных до температуры, ниже комнатной температуры.

Вальцы обычно расположены в два вертикальных ряда, и крепятся на неподвижном звене с помощью опорных балок.

На каждом опорном, неподвижном звене расстояние между двумя последовательными валками больше, чем диаметр валков, и валки, расположенные на одном неподвижном звене, сдвинуты по отношению к валкам, расположенным на другом опорном звене.

Пленка проходит через этот узел со скоростью, которая обычно соответствует скорости производственной линии. Могут быть предусмотрены, более низкие скорости, но экономические соображения препятствуют реализации этой возможности.

Продолжительность контакта пленки с обогревательным и охлаждающим валками, а следовательно продолжительность обогрева и продолжительность охлаждения будут зависеть от диаметров валков, скорости линии и расстояния между двумя рядами валков. Фактически, для данной скорости линии и диаметра валков, чем ближе два ряда, тем длительнее время контакта.

Размеры валков могут меняться в широких пределах, если этот касается их диаметра, тогда как их длина задается шириной пленки, которая должна пройти тепловую обработку. Обычно, чтобы избежать рассеивания тепла по концам валков и, следовательно, некачественной тепловой обработки пленки по краям, длина валков должна быть больше, чем ширина пленки.

Диаметр валков обычно лежит в диапазоне величин от 10 до 100 см и, как правило, составляет величину, лежащую в пределах от 10 до 40 см. Обычно эти валки изготовлены из нержавеющей стали, но теоретически может быть использован любой материал, который обладает высокой теплопроводностью и теплостойкостью и к которому не прилипает термопластичный материал.

Нагревательные и охлаждающие системы могут быть использованы, в которых предусмотрены внутренние спирали, по которым циркулирует нагретая или охлаждающая среда.

Температура нагрева не должна превышать примерно 100°С и предпочтительно лежит в пределах примерно от 70 до 95°С, и даже еще более предпочтительно - примерно между 72 и 90 °С.

Как отмечалось выше, для того, чтобы получить пленку согласно настоящему изобретению, период, в течение которого пленку поддерживают при температуре тепловой обработки, должен быть очень коротким и в большинстве случаев он не должен превышать 7,5 сек. Увеличенный период при температуре тепловой обработки на практике отрицательно скажется на свойствах пленки, понизив до непозволительных значений величину свободной усадки пленки при 120°С. Минимальный период тепловой обработки пленки, необходимый для достижения требуемых результатов, может составлять такую малую величину, как 0,1 сек, в зависимости от толщины пленки, конкретной композиции и усадочных свойств исходной пленки. Однако как правило, эта продолжительность составляет не менее 0,5, предпочтительно - не менее 1 сек, и не более 5, предпочтительно не более 3 сек.

Затем осуществляют стадию охлаждения так быстро, как можно, которая следует сразу же после стадии тепловой обработки. Обычно температуру пленки необходимо довести до величины ниже комнатной температуры менее, чем за 2 сек, предпочтительно - менее чем за 1 сек.

Хотя температура охлаждающих валков может быть как можно более низкой за счет использования соответствующих жидких агентов с температурой замерзания ниже 0 °С, обычно предпочтительно, во избежание конденсации на валках, чтобы валки были охлаждены до температуры от 1 до 25°С, предпочтительно - от 8 до 20°С.

Возможно также, чтобы рядовой специалист легко устанавливал температуры нагревания и охлаждения и продолжительность контакта, в зависимости от конфигурации тепловой установки и процесса (например, числа валков, расстояния между ними, их диаметра, скорости линии, проходит ли пленка через установку в виде сплющенной трубчатой или однослойной пленки, и т.п.), свойств пленки (толщины пленки, композиционного состава пленки, силы усадки исходной пленки и т.п.), внутри вышеуказанных пределов, методом проб и ошибок.

В процессе вышеуказанной тепловой обработки пленку обычно не нужно защищать от усадки.

Учитывая в действительности предпочтительную систему для осуществления тепловой обработки, когда пленочное полотно практически растянуто в



RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

самом процессе в результате прохождения через систему валков с относительно высокой скоростью, происходит допустимое снижение ширины пленки, обычно не более, чем на 15-20%, что отражается в незначительном утолщении пленки.

Однако все эти изменения можно рассчитать в зависимости от температуры тепловой обработки и скорости линии и учитывая это при экструзии и ориентации исходной пленки, так чтобы после тепловой обработки образовывалась пленка, имеющая требуемую толщину.

Иногда, и главным образом, когда тепловую обработку осуществляют, пропуская пленку через нагретую камеру, может быть целесообразным и легко осуществляемым избежать усадки пленки в процессе обработки путем поддержания пленки практически при постоянных линейных размерах, например, за счет применения ряда подвижных гребешков, держащих концы пленки, или в результате использования рамы соответствующих размеров.

Пленки, обработанные согласно настоящему изобретению, могут быть затем подвергнуты традиционным процессам последующей обработки - например, воздействию коронного разряда с целью улучшения связывающих и краскорецептивных свойств поверхности пленки.

Следующие примеры иллюстрируют предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения.

Чтобы оценить такие пленки, были использованы следующие опыты:

% свободной усадки (или % незатрудненной линейной тепловой усадки), т.е. процент изменения размеров образца пленки размером 10 см x 10 см, подвергнутой селективному нагреву, измеряется по методу ASTM Д 2732-83, с использованием нагрева на масляной бане в этом случае при 120°C и опусканием образца в нее на 5 сек.

Глянец, т.е. поверхностное отражение или блеск образца пленки оценивали по стандартному методу испытания ASTM Д-2457 (с углом падения 60°C).

Матовость, т. е. процент пропускаемого света, который рассеивается при прохождении через образец пленки, измеряется в соответствии со стандартным методом испытаний ASTM Д-1003 (Метод А).

И окончательно, силу усадки в поперечном направлении, т.е. силу на ширину исходного звена, развиваемую пленкой в поперечном направлении при заданной температуре, стремящейся сократиться, будучи ограниченной, измеряли внутренним методом испытаний, детально описанным ниже.

Полоску пленки шириной 25.4 мм и длиной 140 мм вырезали из образца в поперечном направлении. Измерение величины силы осуществляли с помощью силовой ячейки, к которой присоединен зажим. Напротив этого зажима устанавливается второй зажим, в который закреплен образец для испытаний, и который с помощью кнопки ручного управления может быть установлен в положении, обеспечивающем предварительное натяжение образца для испытаний. Два зажима держат образец для испытаний в центре канала, в который с помощью вентилятора нагнетается нагретый воздух. Воздушные каналы снабжены тремя термопарами для измерения температуры. Температура образца, измеренная с помощью термопары, увеличивается со скоростью примерно 2°C/сек вплоть до примерно 180 °C, и при этом осуществляется непрерывное измерение величины силы. Затем величину силы делят на ширину исходного образца для испытаний, чтобы получить значение силы усадки. Обычно величину силу усадки выражают в Н/см.

В таблице II представлены максимальные значения силы усадки в поперечном направлении при температурах от комнатной до 180°C для пленок настоящего изобретения и соответствующей пленки, не подвергшейся аналогичной тепловой обработке (Пленка А).

В этой таблице также представлены значения % свободной усадки, измеренные методом ASTM Д-2732 при температуре 120 в обоих направлениях, а также показатели мутности и глянца пленок.

Получение сравнительной пленки (Пленка А)

Пятислойную пленку изготовили практически тем же методом, что описан в примере 1 EP-B-217596.

Схематично, структуру этой пятислойной пленки можно представить следующим образом: A/B/C/B/A, где А - смесь 25% EYA, 25% LMDPE, и 50% LLDPE, содержащая агенты, улучшающие скольжение и снижающие слипание и запотевание, С - смесь EYOH с полиамидом, В - модифицированный адгезив на основе LLDPE. Общая толщина пленки составила 25 μ.

Процесс изготовления этой пленки соответствовал процессу, описанному выше для примера, а усадочные свойства полученной таким образом пленки /максимальная сила усадки в поперечном направлении (Н/см) и % свободной усадки при 120°C представлены в таблице II, строка первая. В этой же таблице представлены характеристики мутности и глянца.

Примеры 1 - 8

Для того, чтобы получить пленки примеров 1 - 5, применили те же операции, что описаны выше, с той только разницей, что для компенсации увеличения толщины пленки в процессе последующей тепловой обработки скорость линии увеличили таким образом, чтобы поддержать толщину на концах термообработанной пленки на величине 25 μ.

Тепловую обработку согласно настоящему изобретению осуществляли путем пропускания сплющенной трубчатой пленки, полученной таким образом, через технологическую установку, состоящую из 6 обогреваемых валков из нержавеющей стали Gross Equatherm и двух охлаждающих валков диаметром 16 см и длиной 203 см. Установка разделена на четыре зоны, три зоны обогрева и одна зона охлаждения. Первая зона обогрева состоит из первого валка, вторая зона обогрева состоит из второго и третьего валков и третья зона обогрева состояла из четвертого, пятого и шестого валков. Температура валка(ов) в каждой зоне была одинаковой, и значения температуры четырех зон составляли величины, представленные ниже в таблице 1. Скорость вращения валков была такой же, как и скорость всей линии (55



RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

м/мин).

Во всех этих примерах валки были расположены таким образом, что продолжительность контакта пленочного полотна с каждым валком составляла 0,26 сек и поэтому суммарное время тепловой обработки составило 1.56 сек.

Образец Пленки А проходил через горячую воздушную камеру, нагретую до температуры 115°С, в течение 2 сек. Полученная таким образом пленка показала значительное снижение максимальной силы усадки (<0.3 Н/см), однако при этом зафиксированы потери в показателе свободной усадки (≤20% при 120°С в обоих направлениях) и ухудшение оптических свойств пленки (снижение глянца пленки более, чем на 20%).

Некоторые опытные пленки настоящего изобретения, пленки примеров 6 и 7, оценили в опытах по упаковке на горизонтальной заполняющей и герметизирующей машине (Horizontal Form Filial and Seal (HFFS) (Itapak Delta 2000 SB) в идентичных рабочих условиях с использованием стандартных подносов для МАР применения (все взяты из одной партии, чтобы избежать некоторого разброса свойств, присущего различным партиям) и непосредственно сравнивали с Пленкой А.

Результаты, полученные при этих испытаниях, показали, что термообработанные пленки настоящего изобретения снижают разрушение подносов более, чем на 50% (в мм) по сравнению со сравнительной пленкой А, обеспечивая таким образом существенное улучшение внешневидовых свойств упаковки.

## Формула изобретения:

1. Термоусадочная пленка, включающая центральный слой, содержащий сополимер этилена и винилового спирта, два наружных слоя из смесей, содержащих этилен-винилацетатный и этилен-альфа-олефиновый сополимеры, и два адгезионных слоя, отличающаяся тем, что указанная пленка имеет свободную усадку не менее 40% в обоих направлениях при 120 °С и максимальную свободную усадку в поперечном направлении во всем диапазоне температур усадки, не превышающую 0,5 Н/см.

2. Термоусадочная пленка по п.1, отличающаяся тем, что имеет свободную усадку не менее 45%, предпочтительно не менее 50% в обоих направлениях при 120°С.

3. Термоусадочная пленка по п.1 или 2, отличающаяся тем, что центральный слой содержит сополимер этилена и винилового спирта, смешанный с полиамидом.

4. Термоусадочная пленка по п.3, отличающаяся тем, что наружные слои содержат этилен-винилацетатный сополимер и один или более этилен-альфа-олефиновых сополимеров.

5. Термоусадочная пленка по п.4, отличающаяся тем, что центральный слой содержит смесь сополимера этилена и винилового спирта с полиамидом, наружные слои содержат смесь этилен-винилацетатного сополимера, линейного полиэтилена низкой плотности и линейного полиэтилена средней плотности и свободная усадка в обоих направлениях при 120°С составляет не менее 45%.

6. Термоусадочная пленка по п.5, отличающаяся тем, что центральный слой содержит смесь сополимера этилена и винилового спирта с полиамидом в количестве до 20 мас.% и пленка вулканизована.

7. Термоусадочная пленка по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что она имеет толщину от 15 до 150 мкм.

8. Термоусадочная пленка по п.7, отличающаяся тем, что толщина пленки составляет от 18 до 90 мкм, предпочтительно от 18 до 40 мкм, наиболее предпочтительно - от 20 до 35 мкм.

9. Способ получения термоусадочной пленки, содержащей центральный слой, содержащий сополимер этилена и винилового спирта, два наружных слоя из смесей, содержащих этилен-винилацетатный и этилен-альфа-олефиновый сополимеры, и два адгезионных слоя, отличающийся тем, что нагревают пленку, имеющую силу усадки в поперечном направлении выше 0,5 Н/см, полученную способами экструзии и ориентирования до температуры 70 - 100°С в течение 0,5 - 5 с, а затем охлаждают пленку до температуры ниже комнатной в течение менее 2 с, таким образом селективно снижая максимальное значение силы усадки в поперечном направлении пленки до величины, не превышающей 0,5 Н/см, без значительного влияния на % свободной усадки пленки при 120°С.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что нагревание пленки осуществляют в течение 1 - 3 с.

11. Способ по п.9 или 10, отличающийся тем, что нагревание пленки осуществляют при температуре 70 - 95°С и предпочтительно - 72 - 90°С.

12. Способ по пп.9, 10 или 11, отличающийся тем, что после стадии нагрева пленку охлаждают до температуры ниже 20 °С предпочтительно за менее чем 1 с.

13. Способ упаковки деформируемых изделий, таких, как подносы, с получением плотной упаковки, не вызывающей деформации, отличающийся тем, что включает обертывание деформируемого изделия в пакет, изготовленный из пленки по любому из пп.1 - 8, необязательно в условиях продувки газом, удаление избытка газа из пакета, герметизирование открытого конца пакета и пропускание разрыхленной упаковки через усадочную камеру с горячим воздухом, нагретым до 140 - 160°С, для обеспечения плотной упаковки.

14. Упаковка, полученная способом по п.13.

RU 2159186 C2

RU 2159186 C2

ТАБЛИЦА I

| Пример № | Температура (°C) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1-я зона | 2-я зона | 3-я зона | 4-я зона |
| 1 | 90 | 90 | 70 | 12 |
| 2 | 70 | 90 | 70 | 20 |
| 3 | 90 | 90 | 60 | 20 |
| 4 | 70 | 90 | 60 | 12 |
| 5 | 100 | 95 | 80 | 12 |
| 6 | 85 | 84 | 75 | 20 |
| 7 | 83 | 80 | 73 | 20 |
| 8 | 80 | 75 | 72 | 20 |

ТАБЛИЦА II

| Пример № | % усадки при 120°C | | Макс.сила усадки в попер.напр. (Н/см) | Мутность | Глянец |
|---|---|---|---|---|---|
| | L | T | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Пленка А | 60 | 60 | 0.83 | 6.6 | 112 |
| 1 | 55 | 49 | 0.44 | - | - |
| 2 | 56 | 53 | 0.43 | 6.5 | 109 |
| 3 | 57 | 49 | 0.42 | 6.4 | 108 |
| 4 | 53 | 52 | 0.49 | 7.1 | 107 |
| 5 | 60 | 50 | 0.36 | 5.8 | 110 |
| 6 | 59 | 58 | 0.46 | 6.0 | 114 |
| 7 | 63 | 59 | 0.48 | 5.6 | 114 |
| 8 | 62 | 60 | 0.50 | 5.4 | 116 |

RU 2159186 C2

RU 2159186 C2