



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 80287

(13) C2

(51) МПК (2006)

B32B 27/32

A22C 13/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) БАГАТОШАРОВА РУКАВНА ПЛІВКА, БІАКСІАЛЬНО ВИТЯГНУТА, ПРИЗНАЧЕНА ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ ЯК УПАКОВКА ТА ОБОЛОНКА ДЛЯ М'ЯСА, М'ЯСА З КІСТКАМИ ТА ПАСТОПОДІБНИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ, ВИГОТОВЛЕНИЙ З НЕЇ ПАКЕТ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

1

(21) а200500837

(22) 05.07.2002

(24) 10.09.2007

(86) РСТ/ЕР2002/007498, 05.07.2002

(46) 10.09.2007, Бюл. № 14, 2007 р.

(72) Грунд Хартмут, DE, Рауе Франк, DE, Шауер Хельмут, DE

(73) НАТУРІН ГМБХ УНД КО., DE

(56) US 5134749, 24.05.1994

DE 4339337, 25.05.1995

(57) 1. Рукавна плівка, щонайменше п'ятишарова, біаксіально витягнута, здатна до усадки та термозварювана, призначена для використання як упаковка та оболонка для м'яса, м'яса з кістками або пастоподібних харчових продуктів, яка відрізняється тим, що перші чотири шари, що вказані в порядку розташування зсередини назовні, виконані відповідно щонайменше з одного поліолефіну і/або модифікованого поліолефіну та за цими шарами розташовані один шар або кілька шарів на основі співполімеру полівініліденхлориду і/або поліаміду, і/або співполімеру етилену та вінілового спирту, і/або поліолефіну, і/або модифікованого поліолефіну.

2. Рукавна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що перший шар виконаний з гомополімерів етилену або пропілену і/або співполімерів лінійних α -олефінів з 2-8 С-атомами.

3. Рукавна плівка за п. 2, яка відрізняється тим, що поліолефіни, з яких виконаний перший шар, складаються переважно з лінійного поліетилену низької густини, поліетилену високої густини, гомополімерів поліпропілену, блок-співполімерів поліпропілену та статистичних співполімерів поліпропілену.

4. Рукавна плівка за п. 3, яка відрізняється тим, що перший шар виконаний щонайменше з одного поліетилену, що був одержаний у присутності металоценового каталізатора.

5. Рукавна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що перший шар містить модифіковані поліолефіни, що являють собою співполімери етилену або пропілену та необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами з α, β -ненасиченими карбоновими кислотами, краще акриловою кисло-

2

тою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами, і/або графт-співполімери, що містять щеплені на поліолефінах або співполімерах поліолефінів α, β -ненасичені дикарбонові кислоти, краще малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту та їх ангідриди, ефіри, аміди або імідиди.

6. Рукавна плівка за п. 1, яка відрізняється тим, що перший шар виконаний з поліолефіну і/або модифікованого поліолефіну, що характеризується температурою плавлення від 70 до 130 °С, густиною від 0,86 до 0,98 г/см³ та індексом розплаву від 0,2 до 15 г/10 хв.

7. Рукавна плівка за будь-яким з попередніх пунктів, яка відрізняється тим, що третій шар виконаний з гомополімерів етилену або пропілену і/або співполімерів лінійних α -олефінів з 2-8 С-атомами.

8. Рукавна плівка за п. 7, яка відрізняється тим, що поліолефіни, з яких виконаний третій шар, складаються переважно з лінійного поліетилену низької густини, поліетилену високої густини, гомополімерів поліпропілену, блок-співполімерів поліпропілену та статистичних співполімерів поліпропілену.

9. Рукавна плівка за будь-яким з попередніх пунктів, яка відрізняється тим, що другий та четвертий шари складаються з поліолефінів і/або модифікованих поліолефінів.

10. Рукавна плівка за п. 9, яка відрізняється тим, що поліолефіни являють собою гомополімери етилену або пропілену і/або співполімери лінійних α -олефінів з 2-8 С-атомами.

11. Рукавна плівка за п. 9, яка відрізняється тим, що модифіковані поліолефіни являють собою співполімери етилену або пропілену та необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами з α, β -ненасиченими карбоновими кислотами, краще акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами, і/або графт-співполімери, що містять щеплені на поліолефінах або співполімерах поліолефінів α, β -ненасичені дикарбонові кислоти, краще малеїнову кислоту, фумарову кислоту,

C2
(13)80287
(11)UA
(19)

ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміди або іміди.

12. Рукавна плівка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що шар або один із шарів, що розташовані за першими чотирма шарами, складається із співполімеру полівінілідену, одержаного з мономерів, до яких належать вініліденхлорид та вінілхлорид і/або метакрилат, при цьому вміст вініліденхлориду становить щонайменше 50 %.

13. Рукавна плівка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що шар або один, або декілька із шарів, що розташовані за першими чотирма шарами, складаються з гомополіаміду і/або співполіаміду або суміші цих поліамідів, що одержані з мономерів, вибраних із групи, яка включає капролактан, лауринлактан, ^ω-аміоундеканову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту, декандикарбонову кислоту, додекандикарбонову кислоту, терефталеву кислоту, ізофталеву кислоту, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.

14. Рукавна плівка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що шар або один із шарів, що розташовані за першими чотирма шарами, виконаний із співполімеру етилену та вінілового спирту, і вміст етилену становить від 27 до 48 мол.%, краще від 34 до 48 мол.%.

15. Рукавна плівка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що шар або один із шарів, що розташовані за першими чотирма шарами, виконаний із сумішей співполімеру етилену та вінілового спирту за п. 14 та поліаміду за п. 13.

16. Рукавна плівка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що шар або один, або декілька із шарів, що розташовані за першими чотирма шарами, виконані з поліолефіну і/або модифікованого поліолефіну або сумішей цих полімерів між собою.

17. Рукавна плівка за п. 16, яка **відрізняється** тим, що поліолефіни являють собою гомополімери етилену або пропілену і/або співполімери лінійних α -олефінів з 2-8 С-атомами.

18. Рукавна плівка за п. 16, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами з α,β -ненасиченими карбоновими кислотами, краще акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами, і/або графт-співполімери, що містять щеплені на поліолефінах або співполімерах поліолефінів α,β -ненасичені дикарбонові кислоти, краще малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміди або іміди.

19. Рукавна плівка за будь-яким з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що одержана співекструзією та біаксіально витягнута.

20. Рукавна плівка за будь-яким з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що одержана співекструзією, біаксіально витягнута та потім піддана термофіксації.

21. Рукавна плівка за будь-яким з попередніх пунктів, яка **відрізняється** тим, що її товщина становить від 30 до 120 мкм, краще від 40 до 100 мкм.

22. Застосування рукавної плівки за будь-яким з пп. 1-21 як упаковки та оболонки для м'яса, м'яса з кістками або пастоподібних харчових продуктів.

23. Пакет, який **відрізняється** тим, що виготовлений з рукавної плівки за будь-яким з пп. 1-21 шляхом запечаткування або зварювання внутрішнього шару із самим собою.

24. Застосування виготовленого за п. 23 пакета як упаковки та оболонки для м'яса, м'яса з кістками або пастоподібних харчових продуктів.

Даний винахід відноситься до біаксіально витягнутої, щонайменше п'ятишарової, здатної до усадки та термозварюваної рукавної плівки, а також до її застосування як упаковки та оболонки для м'яса, у якому можуть бути кістки, а також для пастоподібних харчових продуктів.

Пакувальні оболонки для м'яса з кістками (пакети, виготовлені в більшості випадків з рукавної плівки, що у поперечному напрямку зі сторони, що звернена до технологічного устаткування для виготовлення пакета, заварюється зварним швом) повинні відрізнитися не тільки непроникністю як для кисню, так і водяної пари, що виключає псування або висихання продукту, що упаковується, але також і здатністю витримувати високі механічні навантаження при розфасовці та на наступних стадіях упаковування після запечаткування пакета, таких як усадка оболонки на продукт, що упаковується, у результаті нагрівання, а також при збереженні та транспортуванні. При цьому існує насамперед небезпека проколювання пакувальної оболонки гострими кістками. Тому поряд із всіма

іншими властивостями, важливими для пакувальної оболонки для м'яса, подібні упаковки для м'яса повинні володіти як гарною зварюваністю при абсолютній герметичності зварного шва також під дією навантажень, так і високою міцністю на проколювання.

Вже [в патенті US 6004599] описана така структура пакета для упакування м'яса з кістками, що включає здатні до усадки та термозварювані оболонки з плівок. З метою підвищити міцність на проколювання застосовуються два вкладених один в одного пакета, кожний з яких виготовлений із тришарової плівки. При використанні подібних пакетів м'ясо з кістками, що упаковується, упаковується послідовно в два пакети, завдяки чому одержана товщина вдвічі перевищує товщину стінки окремого пакета та забезпечує підвищення міцності на проколювання виступаючими кістками. Обидва пакети герметично запечатуються в нижній частині, при цьому зварний шов внутрішнього пакета виконується не суцільним з метою забезпечити можливість відкачувати повітря з внутрішнього

пакета при наступному вакуумуванні перед запечатуванням термозварюванням зовнішнього пакета, більш довшого в порівнянні з внутрішнім пакетом. Це рішення відрізняється також складністю виконання та низкою економічністю.

У [CA 2230820] описаний міцний на проколювання пакет із плівки, що виготовляється зі зварених один з одним плоских плівок, призначений для упакування м'яса з кістками та має ділянки, що мають семишарову структуру. Ці ділянки із семишарової плівки мають як зовнішній термозварюваний шар, виконаний з поліетилену, одержаного, наприклад, у присутності металоценового каталізатора, потім розташований проміжний шар, одержаний з поліаміду, наприклад, з поліаміду 6/66, і з'єднаний за допомогою адгезійного шару на основі поліолефіну, при цьому до проміжного шару прилягає серцевинний шар, що виконує функцію бар'єра, який перешкоджає проникненню кисню, і виконаний, наприклад, з етиленвінілового спирту (ЕВС), далі розташований ще один проміжний шар, що, як і вище зазначений проміжний шар, виконаний з поліаміду, а також такий внутрішній термозварюваний шар, виконаний з поліетилену, одержаного, наприклад, у присутності металоценового каталізатора, що за допомогою адгезійного шару на основі поліолефіну з'єднаний з поліамідним шаром. При такому розташуванні шарів внутрішній та зовнішній шари використовуються для термозварювання, а також виконують функцію вологоізоляції для серцевинного шару і надають міцність усій шаруватій структурі. Крім того, проміжні шари з поліаміду, що прилягають по обидві сторони до серцевинного шару, надають плівці необхідну міцність, а саме міцність на проколювання, а також теплостійкість. Пакет із плівки, що призначений для упакування м'яса з кістками, складається з двох прикладених одна до одної ділянок семишарової плівки, що на одній із кромок контакту між собою можуть переходити одна в одну та на двох інших кромках контакту зварені термозварюванням між собою. Не з'єднані між собою кромки цих прикладених одна до одної ділянок семишарової плівки, що подовжені за допомогою прикріплених більш тонких ділянок тришарової плівки, утворюють отвір. Ці ділянки тришарової плівки з'єднуються між собою термозварюванням, утворюючи відкритий з обох кінців рукав, відповідно з'єднуються зі з'єднаними між собою термозварюванням семишаровими ділянками плівки зі сторони утвореного цими ділянками отвору, утворюючи у результаті наскрізний пакет із плівки.

Після наповнення продуктом, що упаковується, пакет запечатується термозварюванням прикладених одна до одної тонких ділянок, а саме ділянок, виконаних із тришарової плівки, при цьому ділянки семишарової плівки повинні утворювати частину пакета, що має підвищену міцність на проколювання. Недоліки пакета, що має термозварюваність, відповідно до рівня техніки полягають не тільки в трудомісткості технології його виготовлення шляхом з'єднання термозварюванням декількох прикладених одна до одної ділянок плівки різної структури та різної товщини, але, крім того, і в не-

можливості виготовляти рукавну плівку, що має в комбінації необхідну міцність на проколювання і високу міцність зварного шва. Причина цих недоліків полягає в тому, що запечатування цього пакета з плівки термозварюванням відбувається на ділянках тришарової та тонкої плівки, що виконуються поруч з міцною на проколювання ділянкою пакета із семишарової плівки, у яку повинно упакуватися м'ясо з кістками. Більш того, різні ділянки плівки, з якої виготовлений цей пакет, не мають єдиний комплекс властивостей, при цьому властивість міцності на проколювання має семишарова плівка, а термозварюваність, необхідну для запечатування пакета, мають саме приєднані ділянки тришарової, більш тонкої плівки.

У [EP 0987103 A1] описані плоскі плівки, які мають симетричну структуру, що включає в цілому п'ять шарів, завдяки чому серцевинний шар по обидві сторони граничить з шарами, що покривають його, з якими у свою чергу граничать зовнішні шари, сформовані з ідентичних полімерів. Для формування серцевинного шару використовуються поліаміди та суміші поліамідів, наприклад поліаміди на основі гексаметилендіаміну, метаксилілендіаміну, себацінової кислоти та адипінової кислоти, або суміші співполімеру етилену та вінілового спирту. Шари, що покривають серцевинний шар, виконані з поліолефіну з прищепленим на ньому ангідридом, а саме з лінійного поліетилену низької густини на основі бутену.

У [DE 4339337 A1] описана п'ятишарова, біаксіально витягнута рукавна плівка, що використовується як упаковка та оболонка для пастоподібних харчових продуктів, таких, наприклад, як ковбаса. У цій рукавній плівці серцевинний шар, виготовлений з поліолефіну, по обидві сторони граничить з проміжними шарами, що виготовлені з однакового матеріалу та граничать у свою чергу по обидві сторони з внутрішнім шаром, відповідно з зовнішнім шаром, виготовленими з однакового поліамідного матеріалу. Внутрішній та зовнішній шари формуються щонайменше з одного аліфатичного поліаміду і/або щонайменше одного аліфатичного співполіаміду, а також щонайменше одного частково ароматичного поліаміду і/або щонайменше одного частково ароматичного співполіаміду, при цьому вміст частково ароматичного поліаміду і/або співполіаміду становить від 5 до 60 мас.% у перерахунку на загальну масу полімерної суміші частково ароматичних та аліфатичних поліамідів і співполіамідів. Подібній рукавній плівці, що виготовляється співекструзією, за рахунок її біаксіальної витягування та термофіксації надають здатність до контрольованої усадки. Ця рукавна плівка придатна насамперед як оболонка для ковбаси, оскільки внутрішній поліамідний шар має гарне зчеплення з ковбасним фаршем, серцевинний шар, виконаний з поліолефіну, виконує функцію бар'єра, непроникного для водяної пари, а зовнішній поліамідний шар не тільки забезпечує структурну міцність, але і виконує функцію бар'єра, непроникного для кисню та відділеного від упакованого продукту за допомогою вологонепроникного серцевинного шару. Особлива перевага внутрішнього поліамідного шару полягає, по-

перше, у гарному зчепленні з ковбасним фаршем, по-друге, у тому, що при термічному розплавлюванні внутрішній шар забезпечує з'єднання, що відрізняється високою міцністю зварного шва. Для запечатування термозварюванням подібної плівки зварювальну рейку необхідно нагрівати до температури, що дорівнює щонайменше 140°C, тобто до так званої температури термозварювання.

Описані вище рукавні плівки характеризуються в цьому відношенні техніко-експлуатаційними недоліками, оскільки вони (плівки) не мають міцності, достатньої для того, щоб виключити їх проколювання кістками, що упаковані разом з м'ясом у плівку. Для упаковки, що містить м'ясо з кістками, існує небезпека, яка полягає в тому, що в процесі або по завершенні процесу усадки плівки на продукт, що упаковується, наприклад, при вакуумуванні рукавної плівки, кістка що виступає може проколоти останню. Крім того, для пакетів, виготовлених з подібних рукавних плівок, вирішальне значення має міцність зварного шва. Якщо, наприклад, з фасувальної труби шматок шинки або м'яса падає в пакет, виготовлений з полімерної плівки та з протилежного кінця заварений термозварювальним швом, то в залежності від маси падаючого продукту, що упаковується, на плівку, з якої виготовлений пакет, впливають значні навантаження, що можуть привести до розриву термозварюваного шва та нижній кінець пакета знову виявиться цілком відкритим. Навіть при наступному вакуумуванні та усадці пакетів одержаний термозварювальним швом п'єдається впливові екстремально високим навантаженням. Крім того, транспортування та збереження заповнених пакетів пред'являють високі вимоги до міцності на проколювання плівки та міцності одержаного термозварюванням шва. Загалом при застосуванні плівки слід враховувати той факт, що подібні рукавні плівки повинні допускати легке запечатування термозварюванням, завдяки чому висока міцність термозварюваного шва забезпечується навіть у тому випадку, коли зварювання повинно виконуватися при наявності на зварюваних або з'єднаних поверхнях залишків продукту, що упаковується, таких, наприклад, як м'язові волокна, жир, вода, кров або залишки шкіри.

Плівкові оболонки для упаковування м'яса з кістками, що мають підвищену міцність на проколювання, описані в зазначених нижче публікаціях.

З [AU 199938013 A1] відомий пакет для упаковування м'яса з кістками, що відрізняється підвищеною міцністю на проколювання. Цей пакет виготовлений із тришарової плівки, поверхня якої частково покрита додатковим накладеним шматком плівки. Матеріал плівки самого пакета має тришарову структуру, що включає внутрішній термозварюваний шар, зовнішній шар зносу, а також серцевинний шар, що виконує функцію бар'єрного шару. Бар'єрний шар запобігає проникненню кисню та сформований, наприклад, із співполімерів етилену та вінілового спирту (ЕВС) або співполімерів вініліденхлориду (ВДХ), а також ВДХ та вінілхлориду або з ВДХ та метилакрилату, або їх сумішей. Термозварюваний внутрішній шар складається із суміші співполімеру етилену з α -олефінами з 3-10

С-атомами, як перший компонент, що має температуру плавлення від 55 до 90°C, такого, наприклад, як поліетилен, що був одержаний у присутності металоценових каталізаторів. Як інші компоненти, з яких виконується внутрішній шар, використовуються також співполімер етилену та α -олефіну, що має температуру плавлення від 90 до 100°C, такий, наприклад, як ще один поліетилен, одержаний у присутності металоценового каталізатора, а також ще один термопластичний співполімер етилену та щонайменше одного α -олефіну, що має температуру плавлення від 115 до 130°C. Як наступні можливі компоненти, що входять до складу матеріалу внутрішнього шару, додаються інші полімери, насамперед співполімер етилену та вінілацетату (ЕВ). Шар зносу складається також із суміші не функціональних поліолефінів, таких, наприклад, як поліетилен низької густини в суміші з ЕВ. Шматок плівки, приєднаний до окремої ділянки зовні та який підвищує міцність оболонки на проколювання на цій ділянці, виконаний в основному з поліолефіну, що плавиться при низькій температурі, наприклад, з поліетилену, поліетилену низької густини, що був одержаний у присутності металоценового каталізатора, і ще з одного поліетилену низької густини.

Недолік рукавної плівки, [описаної в AU 199938013 A1], полягає в тому, що шматок м'яса з кістками, що упаковується, повинен бути орієнтований таким чином, щоб кістки були орієнтовані в напрямку додаткового приєданого до окремої ділянки шматка плівки з метою виключити проколювання незміцненої ділянки рукавної плівки. Крім цього погіршена термозварюваність тих ділянок, на яких додатково приєднаний шматок плівки збільшує товщину основної рукавної плівки, оскільки додатково приєднаний шматок плівки змінює теплопровідність цієї ділянки плівки.

У попередньо не опублікованій [заявці РСТ/ЕРО1/01066] описана така багат шарова, переважно п'ятишарова, здатна до усадки біаксіально витягнута, термозварювана рукавна плівка, що використовувалась як упаковка та оболонка для м'яса, м'яса з кістками та пастоподібних харчових продуктів, що має підвищену міцність зварного шва, що забезпечується вже при низьких температурах зварювання, а також високою міцністю на проколювання. Ця рукавна плівка включає внутрішній шар, виконаний щонайменше з одного термозварюваного співполіаміду та щонайменше одного аморфного поліаміду, і/або щонайменше одного гомополіаміду, і/або щонайменше одного модифікованого поліолефіну, середній поліолефіновий шар, а також зовнішній шар, виконаний щонайменше з одного гомополіаміду, і/або щонайменше одного співполіаміду, і/або щонайменше одного співполімеру етилену та вінілового спирту, і/або одного модифікованого поліолефіну. Між внутрішнім шаром і середнім шаром, а також між середнім шаром і зовнішнім шаром розташовуються два проміжних шари.

Однак існує необхідність поліпшити навіть цю термозварювану рукавну плівку. Так, наприклад, було встановлено, що не можна виконувати якісне термозварювання насамперед при низьких темпе-

ратурах, тобто не можна одержати щільний та механічно міцний зварний шов, якщо внутрішній шар забруднений присохлою кров'ю, а також м'ясом, шкірою і/або залишками кісток, які прилипли до тієї частини плівки, що повинна піддаватися нагріванню з метою зварювання.

Виходячи з вищевикладеного, в основу даного винаходу було покладено завдання розробити таку біаксіально витягнуту, здатну до усадки та термозварювану рукавну, плівку для упакування м'яса з кістками, що поряд з малою проникністю для водяної пари та кисню мала б високу міцність на проколювання по можливості при мінімальній власній товщині, а, крім того, і гарну зварюваність. Гарна зварюваність відрізняється тим, що по можливості при мінімально низьких температурах термозварювання забезпечується висока міцність зварного шва навіть при термозварюванні при наявності забруднень. Крім цього ще одне завдання полягало в розробці рукавної плівки, що мала б гарні властивості поліграфічного задрукування зовнішньої поверхні, гарну екструдованість та легке розкривання складеного рукава з плівки.

Незважаючи на те, що здатність поліолефінів до термозварювання відома вже тривалий час, для упаковок для м'яса з кістками вважалося безумовно необхідним виконувати структуру власне пакувальних оболонок з використанням особливих конструктивних елементів, таких як зміцнювальні плівки або подвійні оболонки, таким чином, щоб вони гарантували, відповідно забезпечували необхідну міцність на проколювання виступаючими кістками. Дотепер ніколи не розглядалася ідея про достатність використання для упаковок для м'яса з кістками "нормальних" пакувальних оболонок, навіть якщо вони є багат шаровими, не говорячи вже про проблему забезпечення герметичності зварного шва при наявності забруднень. Пропонується у винаході рукавна плівка дозволяє не використовувати зв'язані з додатковими витратами елементів, що армують, та забезпечити на порівняно тонкій плівці високу герметичність зварного шва.

Зазначене завдання вирішується відповідно до винаходу за допомогою, щонайменше, п'ятишарової, біаксіально витягнутої, здатної до усадки та термозварювальної рукавної плівки, що складається з перших шарів якої, що вказані в порядку розташування зсередини назовні, виконані з поліолефіну і/або модифікованого поліолефіну. Під поліолефінами слід розуміти гомополімери етилену або пропілену і/або співполімери лінійних α -олефінів з 2-8 C-атомами. До модифікованих поліолефінів відносяться співполімери етилену або пропілену та необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 C-атомами з α - β -ненасиченими карбоновими кислотами, краще з акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами і/або їх алкіловими ефірами або відповідні графт-співполімери зазначених мономерів, щеплених на поліолефінах, або частково омилених співполімери етилену та вінілацетату, що необов'язково піддані щепленій співполімеризації з α , β -ненасиченою карбоною кислотою та характеризуються низьким ступенем омилення або їх суміші. Крім цього модифіковані

поліолефіни можуть являти собою модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену та необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 C-атомами, що містять щеплені на них мономерні, вибрані з групи α , β -ненасичених дикарбонових кислот, краще малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміди або іміди. Ці поліолефіни і/або модифіковані поліолефіни характеризуються температурами плавлення приблизно від 70 до 130°C, індексом розплаву приблизно від 0,2 до 15г/10хв. (ISO 1133) та густиною приблизно від 0,86 до 0,98г/см³ (ISO 1183). Перший шар краще виконувати з поліетиленів низької густини (ПЕНГ) з високим вмістом лінійних структур. До таких поліетиленів відносяться, наприклад, поліетилен низької густини, одержані в присутності металоценового каталізатора. Ці ПЕНГ називаються також металоценовими лінійними поліетиленами низької густини або м-лінійними поліетиленами низької густини (М-ПЕНГ). Третій шар формується краще з поліетилену або поліпропілену і/або співполімерів лінійних α -олефінів з 2-8 C-атомами, краще з лінійного поліетилену низької густини, поліетилену високої густини, гомополімеру поліпропілену, блок-співполімеру поліпропілену та статистичного співполімеру поліпропілену. Товщина першого шару становить від 5 до 20мкм, а товщина третього шару становить від 5 до 30мкм. Значення товщини другого та товщини четвертого шарів задаються в межах від 3 до 25мкм.

За першими чотирма шарами, виконаними з поліолефіну і/або модифікованого поліолефіну, розташований, щонайменше, один або декілька додаткових шарів, які не тільки надають плівці міцність та бар'єрні властивості запобігання проникнення газів, але і захищають її від механічних ушкоджень зовні.

Як полімери для формування газонепроникного бар'єрного шару краще використовувати співполімери полівініліденхлориду, поліаміди або суміші поліамідів, співполімери етилену та вінілового спирту або суміші поліамідів та етиленвінілового спирту.

Співполімери полівініліденхлориду складаються з мономерів, до числа яких відносяться вініліденхлорид та вінілхлорид і/або метилакрилат, при цьому вміст вініліденхлориду становить щонайменше 50%.

Поліаміди являють собою відомі гомо- та співполіаміди, які можна одержувати з відповідних мономерів, таких, наприклад, як капролактама, лауринлактама, ω -аміноундеканова кислота, адипінова кислота, азелаїнова кислота, себацінова кислота, декандикарбонова кислота, додекандикарбонова кислота, терефталева кислота, ізофталева кислота, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін та ксилілендіамін. Кращими гомо- та співполіамідами є поліамід 6, поліамід 12, поліамід 66, поліамід 610, поліамід 612, поліамід MXD6, поліамід 6/66, поліамід 6/12 та поліамід 6I/6T.

Співполімери етилену та вінілового спирту одержують омиленням співполімерів етилену та вінілацетату. Загалом вміст етилену в співполіме-

рах етилену та вінілового спирту становить від 27 до 48 мол.%. Для виконання газонепроникного бар'єрного шару краще використовувати співполімери етилену та вінілового спирту, вміст етилену в яких становить від 34 до 48 мол.%.
 При використанні співполімерів полівініліденхлориду або співполімерів етилену та вінілового спирту значення товщини газонепроникних бар'єрних шарів складають від 2 до 12 мкм, а при використанні поліаміду або суміші поліаміду з етиленвініловим спиртом складають від 7 до 30 мкм.

Для захисту від механічних ушкоджень зовні за газонепроникним бар'єрним шаром або газонепроникними бар'єрними шарами можуть розташовуватися один або декілька шарів, виконаних з поліолефіну і/або модифікованих поліолефінів.

Поліолефіни являють собою гомополімери етилену або пропілену і/або співполімери лінійних α -олефінів з 2-8 C-атомами. Модифіковані поліолефіни являють собою співполімери етилену або пропілену та необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 C-атомами з α, β -ненасиченими карбоновими кислотами, краще з акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами і/або їх алкіловими ефірами або відповідні графт-співполімери зазначених мономерів, щеплених на поліолефінах, або частково омилені співполімери етилену та вінілацетату, що необов'язково піддаються щепленій співполімеризації з α, β -ненасиченою карбоною кислотою та характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші. Модифіковані поліолефіни можуть являти собою також модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену та необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 C-атомами, що містять щеплені на них мономерні, вибрані з групи α, β -ненасичених дикарбонових кислот, краще малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміди або іміди.

Значення товщини зовнішнього захисного шару або шарів складають від 4 до 25 мкм.

Нижче наведені кращі послідовності розташування окремих шарів у пропонованих у винаході багатошарових плоских плівках, при цьому використовувані для умовної позначки таких шарів букви та цифри мають наступні значення:

А: суміш поліолефіну та модифікованого поліолефіну,
 Б: модифікований поліолефін,
 В: поліолефін,
 Г: поліамід,
 Д: етиленвініловий спирт,
 Е: суміш поліаміду та етиленвінілового спирту,
 Ж: співполімер полівініліденхлориду.

Цифрові індекси 1, 2 і т.д. вказують на наявність у плівці відповідної кількості шарів, сформованих з вихідних матеріалів того самого класу.

П'ятишарова структура:

АБ₁ВБ₂Г, АБ₁ВБ₂Д, АБ₁ВБ₂Е, Б₁Б₂ВБ₃Ж, В₁Б₁В₂Б₂Г.

Шестишарова структура:

АБ₁Б₂ДГ, Б₁Б₂ВБ₃ДБ₄, В₁В₂В₃БЕА, Б₁В₁В₂Б₂ЖА.

Семишарова структура:

В₁Б₁В₂Б₁Г₁ДГ₂, АБ₁ВБ₂Г₁Г₂Г₁, Б₁В₁В₂Б₂Г₁ЖГ₂, В₁А₁В₂А₂ДБВ₃, Б₁Б₂ВБ₃ДГБ₄, В₁А₁В₂А₂ЖБВ₃.

Восьмишарова структура:

АБ₁ВБ₂Г₁ДГ₂Б₃, В₁Б₁В₂Б₁Г₁Г₂Г₁А, Б₁А₁В₁А₂ГДБ₂В₂.

Дев'ятишарова структура:

В₁Б₁В₂Б₂Г₁ДГ₂Б₃В₃, АБ₁В₁Б₁Г₁Г₂Г₁Б₂В₂.

Крім розглянутих вище матеріалів до складу рукавних плівок можуть входити також допоміжні речовини, наприклад засоби, що захищають плівки від злипання, стабілізатори, антистатичні або пом'якшувачі. Такі допоміжні речовини звичайно додають у кількості від 0,01 до 5 мас.%. Крім цього плівку можна також забарвлювати в певний колір додаванням пігментів або їх сумішей.

Пропоновані у винаході рукавні плівки виготовляються співекструзією, при цьому матеріал кожного шару піддають пластифікації та гомогенізації в екструдері, тому при одержанні різних шарів потрібно використовувати в цілому щонайменше п'ять екструдерів. Вихідний рукав виконується за допомогою екструзійної голівки, призначеної для формування декількох шарів, у яку подають кожний з одержаних полімерних розплавів окремим потоком, а саме відповідно необхідним співвідношенням значень товщини шарів. Потім вихідний рукав піддають біаксіальному витягуванню та необов'язково термофіксації. Термофіксація являє собою обробку, здійснювану після витягування, завдяки якій забезпечується стабілізація орієнтації молекул, створеної при витягуванні.

Загальна товщина пропонованих у винаході рукавних плівок становить від 30 до 120 мкм, краще від 40 до 100 мкм.

Нижче винахід більш докладно розглянуто на прикладах.

Як показники механічних та експлуатаційно-технічних властивостей пропонованих у винаході рукавних плівок визначали значення міцності зварних швів та роботи руйнування при випробуванні на міцність на проколювання. Питому роботу руйнування визначали як відношення роботи руйнування до товщини плівки.

Для визначення міцності термозварних швів кожну з досліджуваних рукавних плівок зварювали з внутрішньої сторони перпендикулярно до напрямку їх формування за допомогою лабораторного зварювального апарата SGPE 20 фірми W. Kopp Verpackungsmaschinen. При цьому температура нагрівання зварювальної рейки складала від 100 до 140°C, тривалість зварювання складала 1с. Після зварювання від таких рукавних плівок відрізали зразки у вигляді смужок шириною 25 мм таким чином, щоб зварний шов розташовувався перпендикулярно до подовжньої довжини смужки. Потім ці смужки піддавали розтягуванню на розривній машині фірми Instron зі швидкістю витяжки 500 мм/хв. до розриву зварного шва. Максимальне зусилля, при якому досліджувана плівка рвалася по зварному шві, позначається нижче як міцність зварного шва.

З метою оцінити вплив на міцність зварного шва забруднень, що знаходяться на внутрішній поверхні рукавної плівки, свіжу яловичину нарізали шматочками або скибочками, поміщали в рукавну

плівку та вручну притискали на кілька секунд до обох протилежно розташованих внутрішніх поверхонь рукавної плівки. При цьому при кожному досліді використовували шматочок або скибочку яловичини, знову відрізану безпосередньо перед тим як помістити у рукаву плівку. Потім шматочок м'яса діставали з рукавної плівки і піддавали останню термозварюванню.

Роботу руйнування визначали відповідно до стандарту DIN 53373, однак на відміну від цього стандарту як пробійник використовували загартований циліндричний стрижень форми А діаметром 3мм відповідно до стандарту DIN EN 28734 при швидкості його подачі в ході дослідів, що дорівнює 500мм/хв.

Приклад 1

Окремі полімери, призначені для одержання різних шарів пропонованої у винаході дев'ятишарової рукавної плівки, пластифікували та гомогенізували в дев'ятих екструдерах. Потім кожний з дев'яти одержаних полімерних розплавів окремим

потоком подавали в екструзійну голівку, призначену для формування дев'яти шарів з необхідною товщиною кожного з них, одержуючи на виході голівки вихідний рукав. Діаметр такого вихідного рукава складав 73мм при середній загальній товщині всієї його багатошарової структури, що дорівнює 0,75мм. Цей вихідний рукав далі піддавали біаксіальному витягуванню та термофіксації. Потім цей вихідний рукав нагрівали інфрачервоним випромінюванням до 119°C і піддавали витягуванню з кратністю двомірного витягування, що дорівнює 9,6. Одержаний після такого біаксіального витягування рукав піддавали термофіксації, стягували в подвійну плоску плівку та змотували в рулон, середня загальна товщина рукава складала 85 мкм, ширина стягнутого в подвійну плоску плівку рукава складала 380мм.

Нижче наведені полімери, з яких в одержаного в такий спосіб дев'ятишарового рукава були сформовані його шари, та значення товщини кожного такого шару:

1-ий шар (внутрішній)	поліетилен (м-ЛПЕНГ), продукт Luflexen 18PFFX фірми Basell, 10мкм
2-ий шар	модифікований поліетилен, продукт Surlyn 1652 фірми DuPont de Nemours GmbH, 5мкм
3-ий шар	поліетилен (ЛПЕНГ), продукт Dowlax 2049E фірми DOW Chemical Company, 15мкм
4-ий шар	модифікований поліетилен, продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 5мкм
5-ий шар	поліамід 6/66, продукт Ultramid C 35 фірми BASF AG, 13мкм
6-ий шар	співполімер етилену та вінілового спирту, продукт Soarnol AT 4406 фірми Nippon Gohsei, 4мкм
7-ий шар	поліамід 6/66, продукт Ultramid C 35 фірми BASF AG, 13мкм
8-ий шар	модифікований поліетилен, продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 5мкм
9-ий шар (зовнішній)	модифікований поліетилен (ЕВ), продукт Escorene FL 00218 фірми Exxon Mobil Chemical, 15мкм

Продукт Luflexen 18PFFX має наступні властивості:

густина 0,921г/см³,
індекс плавлення 1,0г/10хв.,

температура розплаву 118°C.

При визначенні міцності зварного шва були одержані наступні результати.

Температура термозварювання (°C)	Міцність зварного шва без забруднень на поверхні плівки (Н/25 мм)	Міцність зварного шва з забрудненнями на поверхні плівки (Н/25 мм)
140	106	56
120	94	47
100	88	14

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 890мДж, відносна робота руйнування складала 10,5Дж/мм.

Приклад 2

Окремі полімери, призначені для одержання різних шарів пропонованої у винаході п'ятишарової рукавної плівки, пластифікували та гомогенізували в п'ятих екструдерах. Потім кожний з п'яти одержаних полімерних розплавів окремим потоком подавали в екструзійну голівку, призначену для формування п'яти шарів з необхідною товщиною кожного з них, одержуючи на виході голівки вихідний рукав, який далі піддавали біаксіальному витягуванню та термофіксації. Діаметр такого вихідно-

го рукава складав 66мм при середній загальній товщині всієї його багатошарової структури, що дорівнює 0,63мм. Потім цей вихідний рукав нагрівали інфрачервоним випромінюванням до 113°C і піддавали витягуванню з кратністю двомірного витягування, що дорівнює 9,6. Одержаний після такого біаксіального витягування рукав піддавали термофіксації, стягували в подвійну плоску плівку та змотували в рулон. Середня загальна товщина рукава складала 70мкм, ширина стягнутого в подвійну плоску плівку рукава складала 352мм.

Нижче наведені полімери, з яких у готового рукава були сформовані його шари, та значення товщини кожного такого шару.

1-ий шар (внутрішній)	модифікований поліетилен, продукт Surlyn 1705 фірми DuPont de Nemours GmbH, 11мкм
2-ий шар	модифікований поліетилен (співполімер етилену та акрилової кислоти, ЕАК), продукт Primarcor 1320 фірми Dow Chemical, 7мкм
3-ій шар	поліетилен (ПЕНГ), продукт Lupolen 1804 Н фірми Basell, 15мкм
4-ий шар	модифікований поліетилен, продукт Surlyn 1652 фірми DuPont de Nemours GmbH, 7мкм
5-ий шар (зовнішній)	поліамід 6, продукт Durethan B40F фірми AG, 30мкм

Продукт Surlyn 1705 має наступні властивості:
 густина 0,95г/см³,
 індекс плавлення 5,5г/10хв.,

температура розплаву 87°C.
 При визначенні міцності зварного шва були одержані наступні результати.

Температура термозварювання (°C)	Міцність зварного шва без забруднень на поверхні плівки (Н/25 мм)	Міцність зварного шва з забрудненнями на поверхні плівки (Н/25 мм)
140	56	27
120	56	20
100	46	11

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 720мДж, відносна робота руйнування складала 10,3Дж/мм.

Порівняльний приклад 1

Цю п'ятишарову рукавну плівку виконували відповідно до прикладу 2, при цьому зовнішній

шар, серцевинний шар та проміжні шари виконували однаковими, а внутрішній шар виконували з використанням великої частки поліаміду.

Нижче наведені полімери, з яких у готового рукава були сформовані його шари, та значення товщини кожного такого шару.

1-ий шар (внутрішній)	суміш з 90% поліаміду 6/12, що являє собою продукт Grilon CF6S фірми EMS-Chemie, та 10% іономірної смоли, що являє собою продукт Surlyn 1652 фірми DuPont de Nemours GmbH, 11мкм
2-ий шар	модифікований поліетилен (ЕАК), продукт Primarcor 1320 фірми Dow Chemical, 7мкм
3-ій шар	поліетилен (ПЕНГ), продукт Lupolen 1804 Н фірми Basell, 15мкм
4-ий шар	модифікований поліетилен, продукт Surlyn 1652 фірми DuPont de Nemours GmbH, 7мкм
5-ий шар (зовнішній)	поліамід 6, продукт Durethan B40F фірми Bayer AG, 30мкм

При визначенні міцності зварного шва були одержані наступні результати.

Температура термозварювання (°C)	Міцність зварного шва без забруднень на поверхні плівки (Н/25 мм)	Міцність зварного шва з забрудненнями на поверхні плівки (Н/25 мм)
140	100	3
120	92	2
100	0	0

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 630мДж, відносна робота руйнування складала 9,0Дж/мм.

Порівняльний приклад 2

Пакети, що є у продажі під маркою Boneguard як вироби відділення Cryovac TBG фірми Sealed Air Corporation, являють собою приклад пакетів для упакування м'яса з кістками відповідно до рівня техніки. З метою забезпечити підвищену міцність ці пакети оснащені з обох зовнішніх сторін наклеєною зміцнювальною плівкою, товщина якої

становить 130. Товщина самого матеріалу пакетів становить лише 60мкм, у результаті чого загальна товщина тієї частини пакета, на якій наклеєні зміцнювальні плівки, становить 190мкм. На цій частині виконували випробування на проколювання з метою визначити роботу руйнування.

Зварний шов виконували на тій частині пакетів, на якій була відсутня додаткова зміцнювальна плівка, і були одержані наступні, зазначені нижче показники міцності зварного шва.

Температура термозварювання (°C)	Міцність зварного шва без забруднень на поверхні плівки (Н/25 мм)	Міцність зварного шва з забрудненнями на поверхні плівки (Н/25 мм)
140	36	16
120	35	9
100	20	0

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 710мДж, відносна робота руйнування складала 3,7Дж/мм.

Пропоновані у винаході рукавні плівки, одержані відповідно до прикладу 1, відповідно до прикладу 2, мають високу міцність зварного шва, що дорівнює 88, відповідно 46Н/25мм, виконаного вже при температурі зварювання, що дорівнює лише 100°С, під час відсутності забруднень, а плівка, одержана відповідно до порівняльного прикладу 1, не піддавалася зварюванню при цій температурі, і міцність зварного шва плівки, одержаної відповідно до порівняльного прикладу 2, складала лише 20Н/25мм. Після термозварювання при 100°С при наявності забруднень на поверхнях, що зварюються, лише пропоновані у винаході рукавні плівки

характеризувалися прийнятними для практичного застосування значеннями міцності зварного шва, що дорівнювали 14, відповідно 11Н/25мм, а рукавні плівки, одержані відповідно до обох порівняльних прикладів, уже не піддавалися зварюванню при цій температурі.

І на закінчення, із наведених прикладів випливає, що лише пропоновані у винаході рукавні плівки мають одночасно і гарну міцність на проколювання, і гарну здатність до запечатування, відповідно зварюваність при відсутності, а також при наявності забруднень, у результаті завдяки зазначеним властивостям вдається забезпечити відносну роботу руйнування, що перевищує 10Дж/мм, та високу міцність зварного шва вже при температурах термозварювання від 100 до 120°С.