(19) **RU** (11) **2 183 557** (13) **C2**

(51) МПК[7] **B 32 B 27/36, C 08 J 9/04, B 65 D 85/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99120388/04, 24.09.1999

(24) Дата начала действия патента: 24.09.1999

(30) Приоритет: 25.09.1998 IT M I98A002078
29.09.1998 IT M I98A002081
14.10.1998 IT M I98A002208

(46) Дата публикации: 20.06.2002

(56) Ссылки: US 5362763 A, 08.11.1994. EP 372846 A2, 13.06.1990. US 5000991 A, 19.03.1991. EP 836937 A2, 17.10.1997. SU 1247307 A1, 30.07.1986.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Е.В.Томской

(71) Заявитель:
СИНКО РИЧЕРКЕ С.п.А. (IT)

(72) Изобретатель: ГИСОЛФИ Гвидо (IT), АЛЬ ГХАТТА Хуссейн (IT)

(73) Патентообладатель:
СИНКО РИЧЕРКЕ С.п.А. (IT)

(74) Патентный поверенный:
Томская Елена Владимировна

(54) МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КОНТЕЙНЕРОВ И КОНТЕЙНЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

(57)

Изобретение относится к материалам для изготовления контейнеров и к контейнерам на его основе, предназначенных для напитков и других пищевых продуктов, на которые можно нанести штамповкой контур конфигурации и создать форму контейнера путем сгибания листа. Материал включает по существу аморфный вспененный лист, полученный из сополиэтилентерефталата, содержащего 2 - 20 мол. % звеньев изофталевой и/или нафталиндикарбоновой кислот. Лист имеет плотность менее 700 кг/м^3, толщину 0,2 - 3 мм и такую скорость кристаллизации, что при нагреве при 120°C в течение 5 мин степень кристалличности не достигает значений выше 15%. На основе этого материала изготавливают контейнеры для напитков или пищевых продуктов, фруктовых соков или стерилизованного молока. Материал по изобретению позволяет изготавливать на его основе контейнеры, которые можно сгибать по линиям сгиба для образования формы контейнера. 3 с. и 12 з.п.ф-лы.

RU 2183557 C2

RU 2183557 C2

(19) **RU** (11) **2 183 557** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **B 32 B 27/36, C 08 J 9/04, B 65 D 85/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 99120388/04, 24.09.1999

(24) Effective date for property rights: 24.09.1999

(30) Priority: 25.09.1998 IT M I98A002078
29.09.1998 IT M I98A002081
14.10.1998 IT M I98A002208

(46) Date of publication: 20.06.2002

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery", E.V.Tomskoj

(71) Applicant:
SINKO RIChERKE S.p.A. (IT)

(72) Inventor: GISOLFI Gvido (IT),
AL' GKhATTA Khussejn (IT)

(73) Proprietor:
SINKO RIChERKE S.p.A. (IT)

(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) MATERIAL FOR MANUFACTURING CONTAINERS AND CONTAINERS BASED ON THIS MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: food industry. SUBSTANCE: invention relates to containers for drinks and foods, on which one can apply configurational outline by means of a punching device and create form of container by bending sheet. Material comprises an essentially amorphous foamed sheet made from ethylene/terephthalate copolymer containing 2 to 20 mol % of isophthalic and/or naphthalenedicarboxylic acid motifs. Sheet is characterized by density below 700 kg/cu.m, thickness 0.2 to 3 mm, and such crystallization rate that, upon heating at 120 C for 5 min, degree of crystallinity does not reach values higher than 15%. EFFECT: facilitated use of containers for different products.

RU 2183557 C2

RU 2183557 C2

Настоящее изобретение относится к листу вспененного сложного полиэфира, способного к тепловой сварке и пригодного для изготовления контейнеров, предназначенных для напитков и других пищевых продуктов, на который можно нанести штамповкой контур конфигурации, по которому можно создать форму контейнера путем сгибания листа.

Настоящее изобретение включает контейнеры, полученные из такого листа. В частности, оно касается листа, имеющего барьерные свойства для газа, пригодные для изготовления контейнеров для таких напитков, как, например, фруктовые соки, молоко со средним сроком хранения, чай и т.п.

Материалы, применяемые до настоящего времени для изготовления контейнеров для напитков и пищевых продуктов, например контейнеров для фруктовых соков, молока или других продуктов, включают в себя по существу функциональный слой картона, который придает контейнеру механические свойства, в частности жесткость, а в некоторых случаях также приклеенный к картону слой тонкого листа алюминия, покрытый на стороне, которая будет находиться в контакте с напитком или пищевым продуктом, полиэтиленовой пленкой или подобным полимерным материалом.

Контейнеры, изготовленные из таких многослойных материалов, трудно поддаются переработке вследствие различной химической природы различных слоев.

Способность к повторной переработке материала, из которого изготавливают контейнер для пищевых продуктов или напитков, является наиболее важным требованием как с точки зрения сбережений, которые позволит получить переработка, так и с точки зрения экологии.

Очень важным предметом обсуждения в этом секторе является возможность иметь материал, способный к повторной переработке.

Контейнеры для напитков и жидкостей, изготовленные из полимерных материалов, существуют, но они не обладают жесткостью, сравнимой с жесткостью картона, и по этой причине они не подходят для изготовления жестких контейнеров. Контейнеры, полученные из таких материалов, принадлежат к категории небольших мешков (пакеты).

До настоящего времени попытка получить контейнеры с необходимой жесткостью из полимерных материалом была неудачной.

Жесткость контейнеров является функцией толщины стенки, а точнее она изменяется в зависимости от куба толщины стенки.

Применение полимерного материала, например полиолефинов, для изготовления контейнеров, имеющих достаточную жесткость, затрагивает толщину, являющуюся неэкономичной и неспособной к обработке вследствие трудностей, с которыми сталкиваются во время сгибания и сварки на стадии заделки контейнера.

Другой материал, например вспененный полистирол, не может применяться из-за его хрупкости при его превращении в тонкие слои.

Из патентной литературы (патент США 5000991) известны жесткие слоистые пластики, которые применяют для изготовления термоформованных контейнеров для пищевых продуктов из листа вспененного полиэфирного материала и пленки того же типа, как и лист, или из другого полимерного материала. Из патента EP-A-836937 известны полужесткие слоистые пластики, имеющие толщину 0,5-1,5 мм, которые содержат слой вспененного полиэфира, имеющего плотность 0,7-1 г/м^3, на который приклеивают слой полимерного материала, отличного от слоя вспененного полиэфира и обладающего свойствами барьера для газа.

Для изготовления изделий для упаковки методом термоформования применяют слоистые пластики.

Материалы, содержащие слой во вспененном полиэфире, которые можно сгибать по линиям сгиба для образования формы контейнера в соответствии с конфигурацией, отштампованной на материале, не известны в патентной литературе.

Необходимыми требованиями для изготовления контейнеров для напитков и пищевых продуктов при применении способов образования линий сгиба и складывания по линиям сгиба являются способность однослойного или многослойного материала из вспененного полимера сгибаться в соответствии с конфигурацией, установленной для получения формы контейнера сгибанием, а также способность материала к сгибанию в соответствии с такой конфигурацией.

Материал может быть пригодным для сгибания, если сделанный на нем оттиск остается неизменным в течение времени и если во время образования оттиска такой конфигурации не происходит разрыв, который может ухудшить возможность сгибания материала.

Более того, материал должен быть пригоден для тепловой сварки, чтобы сделать возможной заделку контейнера.

Теперь был найден неожиданно полимерный материал из вспененного сложного полиэфира, который пригоден для изготовления контейнеров для напитков и пищевых продуктов, удовлетворяющий вышеупомянутым требованиям к сгибанию и имеющий достаточную жесткость для замены картона.

Вспененный материал в соответствии с настоящим изобретением состоит или изготовлен по существу из аморфного (имеет менее 5% кристалличности) вспененного листа, полученного из сложного полиэфира, имеющего такую скорость кристаллизации, что при нагреве при 120°C в течение 5 мин кристалличность не достигает значений свыше 15%, а предпочтительно достигает значений свыше 10%.

Полиэфирная смола, применяемая предпочтительно для изготовления листа вспененного материала, является сополимером этилена и терефталата, в котором 2-20 мол. % звеньев терефталевой кислоты замещены звеньями -производными изофталевой и/или нафталиндикарбоновых кислот.

Сополимер этилена и терефталата содержит предпочтительно от 4 до 10% звеньев - производных изофталевой кислоты.

С целью улучшения барьерных свойств

RU 2183557 C2

RU 2183557 C2

для газа листа вспененного материала его можно покрыть пленкой из сложного полиэфира или другим материалом, имеющим барьерные свойства для газа.

В случае покрытия листа полиэфирной пленкой барьерные свойства последней достигаются за счет подвергания пленки поверхностной обработке, сообщающей ей барьерные свойства, либо путем нанесения на нее таких материалов, как, например, алюминия или окислов алюминия и кремния (Al_2O_3 и SiO_x).

Характерной поверхностной обработкой является лакирование пленки слоем полисиликата лития или калия. Настоящая обработка позволяет получить очень низкие скорости проникновения кислорода, которые могут составлять 0,3 мл/м ^{2}/24 ч/атм или меньше.

Слои алюминия и окислов Al и/или Si наносят согласно известным способам.

Поверхностные обработки и нанесение барьерных материалов выбирают и осуществляют таким образом, чтобы полиэфирной пленке можно было придать свойства проницаемости кислорода обычно ниже 70 мл/м^2/24 ч/атм (ASTM 1434). В случае, если пленку подвергают металлизации алюминием или покрывают ее окислами Al и/или Si, скорость проникновения кислорода можно уменьшить до значений менее 0,3 мл/м^2/24 ч/атм.

Предпочтительны значения ниже 10 мл/м ^{2}/24 ч/атм. Полиэфирные пленки, металлизованные алюминием, являются доступными в продаже под названием Nu Roll of Nurol S.p.A. (Nu Roll - зарегистрированная торговая марка Nurol S.p.A.).

В том случае, если пленка с барьерными свойствами приклеена на листе, необработанная сторона этой пленки является той стороной, которая будет находиться в контакте с напитком или пищевым продуктом внутри контейнера.

Возможно также, и это находится в функции различных требований, например, печатание чернилами или другим образом, использование пленки, соответствующей вышеупомянутым требованиям, в качестве наружного слоя, имеющего лист вспененного материала, на который приклеивают пленку в качестве внутреннего слоя.

Адгезия пленки с барьерными свойствами или другой пленки на листе вспененного материала может быть достигнута в соответствии с известными способами приклеивания, горячего ламинирования или совместной экструзии.

Лист вспененного материала в соответствии с настоящим изобретением имеет толщину между 0,2 и 3 мм, наиболее предпочтительно между 0,2 и 1,5 мм. Плотность листа составляет менее 700 кг/м ^{3}, а предпочтительно между 10 и 500 кг/м ^{3}, наиболее предпочтительно между 100 и 200 кг/м^3.

Лист вспененного полиэфира можно покрыть слоем полимера, способного к термосварке, отличного от сложного полиэфира.

Подготовку листа вспененного материала осуществляют в соответствии с известными способами экструзии-расширения.

Предпочтительным способом является тот, который раскрыт в патенте США 5362763, который указан здесь в качестве ссылки.

Документ US 5362763 описывает способ приготовления вспененных листов, предусматривающий твердофазную полимеризацию сополиэтилентерефталата, содержащего до 20 мол.% звеньев - производных изофталевой кислоты и/или нафталиндикарбоновой кислоты, которую осуществляют до тех пор, пока характеристическая вязкость не увеличится до величины по меньшей мере 0,1 дл/г звеньев и прочность расплава станет выше 8 сантиньютон при 280°C с последующим экструзионным вспениванием смолы для получения вспененных листов.

Другие способы - это те, которые раскрыты в патенте США 5362763, описание которых также указано для справки.

Жесткость листа вспененного материала зависит от его толщины: она увеличивается (не пропорционально) в зависимости от толщины. Применение неорганических наполнителей (можно применять до примерно 20 мас.%) позволяет увеличить жесткость. Примерами наполнителей являются двуокись кремния, окись алюминия, двуокись титана, карбонат кальция и т.п.

Изготовление контейнеров осуществляют согласно известным методикам путем складывания по контуру конфигурации, отштампованного на листе путем образования линий сгиба, установленного для получения формы контейнера.

Контейнеры могут иметь различную форму и объем согласно их конечному применению. Можно применять кубическую, продолговатую или пирамидальную форму. Обычно объем контейнеров для напитков и фруктовых соков находится между 0,2 и 2 литрами.

Сложный полиэфир, применяемый для изготовления листов вспененного материала, получают поликонденсацией ароматической бикарбоновой кислоты, предпочтительно терефталевой кислоты, с диодом, содержащим 2-12 атомов углерода, такими как этиленгликоль, 1, 4-бутандиол и 1,4-диметилолциклогексан, причем его выбирают предпочтительно из сополимеров полиэтилена и терефталата, в которых до 20 мол.% звеньев терефталевой кислоты замещены звеньями производных изофталевой кислоты и/или нафталиндикарбоновой кислоты.

Для придания листу вспененного материала способности к биодеструкции и/или к компостированию используемую полиэфирную смолу для изготовления листа смешивают с 10-35 мас. % биоразлагаемой алифатической полиэфирной смолы, а смесь подвергают реакции полиприсоединения в твердом состоянии в присутствии диангидрида тетракарбоновой кислоты, предпочтительно ароматического ряда.

Предпочтительным диангидридом является ангидрид пиромеллитовой кислоты, который применяют в количестве 0,05-2 мас.% от общего количества полимера.

Реакцию полиприсоединения в твердом состоянии проводят при температуре примерно 150-220°C в течение некоторого периода времени и при достаточной концентрации диангидрида для получения значений характеристической вязкости

RU 2183557 C2

RU 2183557 C2

полимера свыше 0,7 дл/г (вязкость измеряют при 25°С в смеси 60/40 мас.% фенола и тетрахлорэтана), при этом значения прочности расплава достаточно высокие для обеспечения вспенивания полимера.

Значения характеристической вязкости находятся обычно между 0,8 и 1,2 дл/г.

Соответствующие значения прочности расплава составляют более 8 сантиньютон, а предпочтительно свыше 20 сантиньютон.

Измерение прочности расплава проводят с применением капиллярного вискозиметра Геоттферта согласно методу, раскрытому в патенте США 5442381, описание которого приведено в качестве ссылки.

Алифатический сложный полиэфир получают поликонденсацией оксикислоты с 2-22 атомами углерода или ее лактона или лактида либо поликонденсацией алифатической бикарбоновой кислоты, содержащей 2-22 атома углерода, с алифатическим или ароматическим диолом, содержащим 2-22 атома углерода. Предпочтительным сложным полиэфиром является поликапролактон. Названные сложные полиэфиры обладают способностью к биоразложению.

Для иллюстрации настоящего изобретения, а не для его ограничения представлены следующие примеры.

ПРИМЕР 1

Готовят лист вспененного материала COPET (сополимер этилена и терефталата, содержащий 4 мас.% изофталевой кислоты) толщиной 0,7, имеющий плотность 180 кг/м ^{3} и такую скорость кристаллизации, что когда его нагревают при 120°С, степень его кристалличности не достигает значений свыше 15%; лист, выходящий с бобины, подвергают сгибанию в соответствии с контуром конфигурации для получения после складывания контейнера, имеющего форму параллелепипеда.

Сложенный лист применяют для изготовления контейнеров для молока со средним сроком сохранности, а также для фруктовых соков.

Контейнер заделывают тепловой сваркой. Крышку заделывают герметично и ее можно легко открыть путем отрывания, резания или другими способами.

ПРИМЕР 2

Лист вспененного ПЭТФ с характеристиками, указанными в Примере 1, приклеивают клеем, совместимым со способностью контейнера к переработке для вторичного использования, к металлизованной пленке Nu Roll фирмы Nurol S.p. A., имеющей толщину 15 мк.

Настоящий лист применяют для изготовления контейнеров для жидкостей.

ПРИМЕР 3

Лист вспененного материала, полученного из сополиэтилентерефталата, содержащего 4% звеньев изофталевой кислоты, который смешивают с 10 мас.% поликапролактона UC PCL 787 от фирмы Union Carbide, а затем подвергают реакции полиприсоединения в твердом состоянии при 180°С (до достижения характеристической вязкости 0,85 дл/г), имеющий толщину 0,7 мм и плотность 180 кг/м ^{3} и такую скорость кристаллизации, что когда его нагревают при 120°С, степень кристалличности не достигает значений выше 15%, подвергают штамповке согласно конструкции, предназначенной для образования путем сгибания контейнера в форме параллелепипеда.

Лист, снабженный линиями сгиба, используют для изготовления контейнеров для молока со средним сроком хранения и для фруктовых соков.

Контейнеры заделывают тепловой сваркой. Крышку поддерживают герметически закрытой, и ее можно легко открыть, оторвав или отрезав ее, или другими способами. Контейнеры, подвергаемые компостированию при нормальных рабочих условиях, применяемых во время процессов компостирования, являются компостируемыми.

ПРИМЕР 4

Лист вспененного ПЭТФ, имеющего характеристики, указанные в Примере 3, приклеивают клеем, совместимым со способностью контейнера к переработке, к металлизованной пленке Nu Roll толщиной 15 микрон, полученной от Nurol S.p. A.

Настоящий лист применяют для изготовления контейнеров для жидкостей.

Формула изобретения:

1. Материал для изготовления контейнеров для напитков и пищевых продуктов, включающий по существу аморфный вспененный лист, полученный из сополиэтилентерефталата, содержащего 2-20 мол. % звеньев, образованных изофталевой кислотой и/или нафталиндикарбоновыми кислотами, имеющий плотность менее 700 кг/м^3, толщину 0,2-3 мм и такую скорость кристаллизации, что при нагреве при 120°С в течение 5 мин степень кристалличности не достигает значений выше 15%.

2. Материал по п. 1, отличающийся тем, что скорость кристаллизации листа такая, что при нагреве при 120°С в течение 5 мин кристаллизация составляет менее 10%.

3. Материал по любому из пп. 1-2, отличающийся тем, что лист приклеен к пленке, имеющей барьерные свойства для газа.

4. Материал по п. 3, отличающийся тем, что лист приклеен к полиэфирной пленке, причем полиэфирная пленка имеет скорость проницаемости кислорода ниже 70 мл/м^2/24 ч/атм (измерение согласно ASTM 1434).

5. Материал по п. 4, отличающийся тем, что полиэфирная пленка металлизована алюминием или покрыта слоем алюминия или окисью кремния или полисиликатами калия или лития.

6. Материал по любому из пп. 2-5, отличающийся тем, что пленка с барьерными свойствами для газа приклеена к листу вспененного материала с применением клеев или горячего ламинирования.

7. Материал по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что лист вспененного материала имеет плотность между 10 и 500 кг/м^3.

8. Материал по любому из пп. 1-7, отличающийся тем, что лист вспененного материала имеет плотность между 100 и 200 кг/м^3.

9. Материал по любому из пп. 1-8, отличающийся тем, что он имеет толщину 0,2-1,5 мм.

10. Материал по любому из пп. 1-9,

RU 2183557 C2

RU 2183557 C2

отличающийся тем, что лист включает неорганический наполнитель.

11. Материал по любому из пп. 1-10, отличающийся тем, что лист вспененного материала получен из сополиэтилентерефталата, смешанного с 10-30 мас. % алифатического сложного полиэфира.

12. Контейнер для напитков или пищевых продуктов, изготовленный из материала по любому из пп. 1-11.

13. Контейнер по п. 12, отличающийся тем, что он имеет крышку, заделанную тепловой сваркой.

14. Контейнер для фруктовых соков или для стерилизованного молока, изготовленный из материала по любому из пп. 1-11, причем вспененный лист приклеен к пленке, имеющей барьерные свойства для кислорода, соответствующие значениям скорости проницаемости кислорода менее 70 мл/м^2/24 ч/атм.

15. Контейнер по п. 14, отличающийся тем, что пленка, приклеенная к листу, имеет скорость проницаемости кислорода менее 10 мл/м^2/24 ч/атм.

Приоритет по пунктам:

25.09.1998 по пп. 1-10, 12, когда он зависит от пп. 1-10, пп. 13-15;

29.09.1998 - по п. 11;

14.10.1998 - по п. 12, когда он зависит от п. 11.

RU 2183557 C2

RU 2183557 C2