

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) **BG** (11) **51346A**

5(51)B 32 B 15/08

B 32 B 31/26



ОПИСАНИЕ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
ПО ПАТЕНТ

ИНСТИТУТ ЗА ИЗОБРЕТЕНИЯ И РАЦИОНАЛИЗАЦИИ

(21) Регистров № 88820

(22) Заявено на 13.06.89

Приоритетни данни

(31) 8724239 (32) 15.10.87 (33) GB

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № на

(45) Отпечатано на 30.04.93

(46) Публикувано в бюлетин № 4
на 15.04.93

(56) Информационни източници:

US 4096815; GB 2003415;

GB 2123746; GB 21233746

(73) Патентоприетел/и/:

MB Group p.l.c., Reading (GB)

(72) Изобретател/и/:

Peter John Heyes

Nicholas John Middleton, (GB)

(74) Представител по индустриална
собственост:

(86) № и дата на PCT заявка:

PCT/GB 88/00852, 12.10.88

(87) № и дата на PCT публикация:

WO 89/03303, 20.04.89

(62) Разделена заявка от рег. №

(54) СЛОЕСТ МАТЕРИАЛ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

(57) Слоестият материал се използва за производство на опаковки, по-специално на консервни кутии, които намират приложение в хранителната и консервната промишленост. С него се запазват целостта и здравината на покритието от полиестер. Слоестият материал представлява метален лист, върху който едностранно или двустранно е нанесено покритие от некристалинен полкестер и се получава, като върху едната или двете повърхности на металния лист, който е предварително нагрят, се нанася полкестерното покритие, полученият слоест материал се нагрява повторно, след което се охлажда бързо и равномерно.

19 претенции, 7 фигури

BG 51346 A

(54) СЛОЕСТ МАТЕРИАЛ И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

Изобретението се отнася до слоест материал и метод за получаването му, като слоестият материал е приложим за пакетиране в консервната и в хранително-вкусовата промишленост.

Известни са слоести материали с полиолефинови покрития върху стоманени или алуминиеви листове, които се използват като материал за произвеждане на дълбокоизтеглени кутии /1,2/.

Недостатък на полиолефиновите покрития е, че не се формуват така добре както термопластичните полиестери.

Известно е и наслояване на полиестерни покрития върху стомана и алуминий, като за постигане на нужната издръжливост при съхранение на съдовете трябва да бъде запазена биаксилната ориентация на полиестерното покритие /3,4/.

Недостатък на известните слоести материали от този тип е, че не могат да намерят приложение за дълбоко изтегляне на кутии, тъй като се нарушава целостта на полиестерното покритие. Освен това при запазване ориентацията на покритието критичното удължение има ниски стойности, а при дълбокото изтегляне са необходими значително по-високи стойности на това удължение, поради което материалите са неподходящи за производство на дълбоко изтеглени кутии или на такива, получени чрез изтегляне и изтъняване на стената.

Известни са методи за получаване на слоести материали, при които охлаждането се осъществява неинтензивно чрез прилагане на въздушен поток или разпръскване на вода.

Недостатък на тези методи е, че се получават кристалини покрития, които не запазват целостта си при операциите на дълбоко изтегляне.

Задачата на изобретението е да се създадат слоест материал и метод за получаването му, при който полученият материал при следваща обработка на дълбоко изтегляне да запазва целостта на покритието си.

Задачата се решава със слоест материал, който съгласно изобретението се състои от метален лист, към който едностранно или двустранно е нанесено покритие от некристалинен полиестер.

Некристалинният полиестер, наречен също аморфен полиестер, трябва да бъде неориентиран, което може да се определи чрез дифракция на рентгенови лъчи или чрез измерване на плътността.

Определянето на кристалинността чрез дифракция на рентгенови лъчи е описано в литературата /5/. Кристалинността може да се определи и чрез измерване на плътността по следната формула

$$V_c = (P - P_a) / (P - P_c)^2$$

където: V_c означава обемна част на кристалинната форма, P - плътност на полиестера, P_a - плътност на аморфния полиестер и P_c - плътност на кристалинния полиестер.

Измерването на плътността се извършва в разтвор от цинков хлорид във вода или в смес от нормален хектан и тетрахлорметан с колона за определяне на плътността.

Некристалинният полиестер обикновено е полиетилен-терефталат (PET) или полибутилен-терефталат (PBT). Материалите от полиетилен-терефталат имат характеристичен вискозитет между 0,5 и 1,1 при измерване в ортохлорфенол при 25°C и концентрация 5 г/л.

Задачата се решава и с метод за получаване на слоест материал, който се състои в това, че върху едната или върху двете повърхности на метален лист се нанася полиестерно покритие, като по време на нанасянето покритието/покритията е/са в некристалинна форма или

се превръщат в такава.

Всяка от повърхнините на металния лист може да се покрие с некрystalинен полиестер. Съгласно изобретението от едната страна на металния лист е нанесено покритие от некрystalинен полиестер, а върху другата му страна покритието е от друг, различен термопластичен полимер. Металният лист, върху който се на-насят полимерните филми, обикновено е във вид на лента от стомана или алуминий, или от техни сплави, обикновено от стомана или алуминий, или техни продукти, използвани тради-ционно в опаковъчната индустрия.

Стоманените листове са с дебелина от 0,05 до 0,4 мм, а листовете от алуминий - от 0,02 до 0,4 мм, обикновено от 0,25 до 0,35 мм за стоманени или алуминиеви листове за изтеглени и изтънени консервни кутии.

Стоманата може да е покрита с калай, за предпочитане тя да е пасивирана посредством традиционното хромиране или да е покрита с никел или цинк, черна ламарина или фосфатирана черна ламарина, която след фосфатирането е промита с хромов разтвор.

За предпочитане е стоманата да е допълнително обработена чрез електролитно нанасяне на хром, при което се получава двойно покритие - от метален хром и хромов окис. Обикновено съдържанието на метален хром е от 0,01 до 0,20 г/м², а хромовият окис е от 0,005 до 0,05 г/м². Електролитно хромираната стомана се получава химично чрез отлагане на хрома в присъствие на катализатори, които съдържат сяра или флуор.

За предпочитане алуминият представлява сплав тип 3004, валцувана, обработена чисто и по желание намаслена или почистена и хромирана, или хроматно-фосфатно обработена и намаслена, по желание и окончателно обработена.

За получаване на слоестите материали съгласно изобретението се използват различни типове полиестерни покрития. За предпочитане, най-подходящи полиестерни материали съгласно изобретението са следните: получени чрез леене термопластични полиестери като полиетилентерафталат и полибутилентерафталат; биаксиално ориентирано полиестерно покритие с полукристалинна структура, обикновено биаксиално ориентиран полиетилентерафталат; лято съекструдирано съставно полиестерно покритие; съставно съекстудирано полиестерно покритие, състоящо се от:

A₁ - вътрешен слой от некрystalинен линеен полиестер с точка на омекване под 200⁰С и точка на топене под 250⁰С, но над 150⁰С, и

A₂ - външен слой от биаксиално ориентиран линеен полиестер с кристалинност над 30%.

При използване на съвместно екстудирани полиестерни слоеве за предпочитане е вътрешният слой A₁ да е по-тънък, а външният слой A₂ - по-дебел.

Външният слой обикновено е хомополимер на полиетилентерефталат. Неговият вискозитет за предпочитане е от 0,5 до 1,1, по-специално от 0,6 до 0,7, за биаксиално ориентирани покрития, и над 0,9 за покрития, получени чрез леене.

По-тънкия вътрешен слой A₁ обикновено е некрystalинен линеен съполиестер от 80% етилентерефталат и 20% етиленизофталат. По избор вътрешният слой е некрystalинен съполиестер, получен от терефталова киселина и два двувалентни алкохола като етиленгликол и циклохексан-диметанол.

При необходимост полиестерните слоеве могат да се оцветят, например с антислепващи агенти като синтетичен силициев двуокис или пигменти като титанов двуокис, които придават бяло или друго оцветяване. За предпочитане

не е при производството на консервни кутии за напитки пигментирането на външния слой А₂ да се извърши с титанов двуокис.

Екструдираният външен слой А₂ на покритието за предпочитане е от полиетилентерефталат. Вътрешният аморфен слой А₁ за предпочитане е линеен съполиестер, например аморфен съполимер на около 80% етилентерефталат и около 20% етиленизофталат. Подходящи за използване като вътрешен аморфен слой А₁ са и съполиестери на терефталовата киселина и два алкохола, например етиленгликол и циклохексан-диметанол.

Когато съекструдираното покритие е диаксиално ориентирано, кристалинността на външния слой А₂ обикновено е 50% и може да бъде намалена до 40% или по-малко, ако се ограничи биаксиалното ориентиране на кристалинния полимер.

Двупосочно биаксиално ориентиране на покритието се получава при разтегляне на аморфния екстудирани полимер в надлъжна посока с коефициент на разтегляне от 2,2 до 3,8 при температура, над температурата на встъкляване на полимера и с коефициент на разтегляне от 2,2 до 4,2 в напречна посока.

Слоестите материали съгласно изобретението се получават чрез нанасяне на полиестерно покритие върху едната или двете повърхнини на металния лист при такива условия, че покритието от полиестерен слой или слоеве по време на нанасянето да е в некристалинна или аморфна форма или да се превръща в такава.

Съгласно предпочитан вариант за получаване на слоест материал полиестерният слой или слоеве се нанасят върху металния лист при нагриване на металния лист до температура Т₁ над точката на топене на полиестерния(ите) слой(еве), като температурата Т₁ е такава, че по време на нанасянето върху металния лист външните повърхности на полиестерните пок-

рития са с температура под точката им на топене и слойт или слоевете се нанасят върху металния лист, след което слоестият материал се нагрива индиректно повторно до температура Т₂ над точката на топене на полиестерните покрития и след задържане при тази температура покритият с полиестер метал се охлажда бързо до температура под температурата на встъкляване на полиестерните смоли.

Според друг вариант съгласно изобретението полиестерното покритие или покрития са многослойни (съставни) А, и се състоят от вътрешен А₁ и външен А₂ слой. Това съставно полиестерно покритие се нанася едновременно върху металния лист, като се извършват следните операции. Металният лист се нагрива до температура Т₁ над точката на омекване на полиестерния вътрешен слой А₁, но под точката на топене на външния слой А₂, след което слойт или слоевете се нанасят върху металния лист. Слоестият материал се нагрива индиректно повторно, така че металният лист да достигне температура над точката на топене на всеки от полиестерните слоеве и получената слоест материал се задържа при тази висока температура, след което се охлажда бързо до температура под точките на встъкляване на полиестерните смоли.

Посочените многослойни полиестерни покрития за предпочитане се екстудират съвместно и се състоят от вътрешен слой А₁, представляващ некристалинен линеен полиестер с точка на омекване под 200⁰С и точка на топене под 250⁰С, но над 150⁰С, и външен слой А₂ от полиестер с точка на топене над 220⁰С, като полиестерите имат характеристични вискозитети от 0,5 до 1,1 при измерване в ортохлорфенол при 25⁰С и концентрация 5 г/л.

Слоестият материал се нагрива повторно, за предпочитане след валак за нанасяне на покритието, с индукционни нагреватели, като

може да се нагръва и с инфрачервени лъчи.

Температурата, до която е необходимо да се нагрее металният лист преди нанасяне на покритието, зависи както от дебелината на на-
насяните слоеве, така и от тяхната химическа
природа. Металният лист без нанесено покритие
може да се нагръва в съоръжения за директно
или индиректно нагръване, например ин-
дукционни или инфрачервени нагреватели, горещ
въздух или горещи валци.

Температура от 140 до 350⁰С е подходяща за съвместно екструдирани биаксиално ори-
ентиранни покрития от полиетилентерефталат,
от 130 до 250⁰С - за лети съекструдирани покрития,
от 260 до 350⁰С - за биаксиално ориентирано
многослойно покритие от полиетилентерефталат
с висока степен на кристалинност и от 200 до
300⁰С - за слой от полиетилентерефталат с ниска
степен на кристалинност, а над 180⁰С - за
еднослойно покритие от полиетилентерефталат,
получено чрез леене.

Температурата за повторно нагръване на слоестия
материал обикновено е над 270⁰С за полиетилентерефталат
(PET) и 240⁰С за полибутилентерефталат (PBT).
При промишлено производство времето на задържане
е около 2 сек между операциите на повторното
нагръване и охлаждане. Бързото охлаждане трябва
да бъде равномерно и може да се осъществи със
завеса от студена вода, падаща непосредствено
върху лентата. За да се избегне кристализация
на полнестера, слоестият материал трябва да
се охлажда от температура над 190⁰С, а за да
се избегне образуването на газови мехурчета,
покритието трябва да се охлажда бързо от температура
под точката на топене.

Слоестите материали, получени съгласно изобретението,
са подходящи за изработване на дълбокоизтеглени
и изтънени в стените консервни кутии. Изработването
им от метални листове без органични покрития се осъщес-

твява по следния начин. Металният лист от
алуминий или калайдисан се смазва със смазка
и от него се изрязва диск, който се поставя
върху кръгла матрица и се закрепя там с
помощта на притискащ цилиндричен пръстен.
Към матрицата се спуска поансон, като движението
на диска се контролира с притискача. От метала
се оформя плитък съд (детайл) чрез притискане
на поансона, докато всичкият метал премине
през матрицата, след което поансонът се
отстранява. Съдът се прехвърля върху поансон
с диаметър, равен на диаметъра на желания
съд. Съдът (детайлът) се изтегля отново и се
притиска заедно с поансона през набор от
концентрични пръстени, всеки от които има
диаметър, по-малък от предния вътрешен
диаметър, така че хлабината между поансона
и матрицата е по-малка от дебелината на
материала на детайла (съда). Стената на
детайла се изтънява и удължава. Формуваната
кутия се задържа и поансонът се изважда,
а излишният материал от горната част на
стените на кутията се изрязва. Кутията се
измива от смазката и като се използва
алуминий се ецват металните отстранени
части, след което се промива и суши.

След измиването алуминиевите кутии за
напитки се подлагат на следните операции.
Повърхнината се третира химически и кутията
се измива и суши в конвейерна печ, като
външната повърхност се покрива с основно
покритие, което се втвърдява и се декорира
чрез печат, след което декорацията се
термообработва. Нанася се вътрешно
покритие (чрез разпръскване), което се
втвърдява. На кутията се изработват
гърло и фланец, като диаметърът на гърлото
се намалява до размер, необходим за
изготвяне на капак на кутията и образуване
на фланец с двойно фланцово съединяване.

Ако се използва специално външно покритие,
печатането може да се замени по избор с
познато и използвано печатане чрез сублима-

ция на багрилата. След втвърдяване на основното покритие около кутията се обвива етикет от хартия, непечатан със сублимиращи багрила, който се закрепва здраво към нея с малко лепило, нанесено върху хартията. Кутията преминава през пещ с температура над точката на сублимация на багрлото и печатът се пренася върху нея, без да се използва разтворител. Етикетът може да се отстрани с въздушна струя и се получава напечатана кутия с високо качество на печата. Това е метод, при който не се употребява разтворител и не се изхвърлят вредни вещества в атмосферата.

Изтеглените и изтънени в стените консервни кутии, изработени от слоести материали съгласно изобретението, могат да се декорират и печатат с мастила на базата на използваните в практиката разтворители след формването на кутииите.

Термореактивните полиестерни покрития лесно поемат сублимиращите багрила и операциите по пренасяне на багрилата от хартиения етикет върху консервните кутии имат промишлено приложение. Термопластичните полиестерни покрития върху металния лист съгласно изобретението поемат сублимиращите багрила. Високото качество на декорацията от хартиената лента се получава само при условие, че в покритието от полиетилентерефталат се запази част от ориентацията на полимера. Ако покритието е аморфно, поради това, че то се е стопило в процеса на нанасяне или е получено от неориентиран слой, хартиеният етикет се залепва за покритието по време на сублимацията на багрлото и така се поврежда декорацията.

Сублимацията на багрлото от хартиения етикет се осъществява, като се създаде контакт между хартията и покритието при нагряване до температура над 160°C , за предпочитане до 220°C . При тези условия неориентираният

полиетилентерефталат е при температура над точката му на встъкляване (T_g), сравнително мек е и се залепва към хартията. Ако поне външната част на покритието остане с биаксилна ориентация на полимера, хартията не се залепва за полкестера по време на сублимацията на багрлото. Външният ориентиран материал в контакт с хартията има видоизменено термично отнасяне и по време на сублимацията на багрлото не се получава действително встъкляване на този материал.

Затрудненията, свързани с пренасянето на багрлото в аморфните покрития, биха направили да изглежда малко вероятно сублимирането на багрлото от аморфния полиестер, нанесен като покритие на дълбоко изтеглени консервни кутии. Дълбоко изтеглените и изтънени в стените консервни кутии, изготвени от слоести материали съгласно изобретението, могат успешно да се декорират чрез сублимацията на багрлото, като се използват стандартни етикети и условия на сублимиране.

Необходимо е незначително да се видоизмени поставянето на етикетите, за да се избегне допира между етикета и долните 2 мм от стената на кутията, както е показано на фиг. 7а и е означено с буква "d". Ако това условие е спазено, хартията не се залепва и не поврежда покритието. Аморфното полиестерно покритие се залепва за хартията, ако се допира до нея при температура над точката на встъкляване. Формуването на кутията води до ориентиране на полиестерните покрития в слоевия материал съгласно изобретението, при което температурата на встъкляване се повишава. Степента на създаденото ориентиране е сравнително ниска дори и в горната част на стените на кутията и тя е доста различна за външните и вътрешните покрития, така че положителният ефект да не залепва хартията е много засилен.

Слоестите материали съгласно изобретението могат да се използват за изработване на дълбоко изтеглени консервни кутии със запазена цялост и добра адхезия на покритието. Съдовете с покритие могат да се декорират чрез използване на печат или на сублимация на багрялото.

Слоестите материали съгласно изобретението могат да се използват и за други опаковки, по-специално за непрегънати опаковки, например изтеглени кутии за напитки с диаметър 54 мм и височина 70 мм, изработени от електrolитно хромирана стомана с дебелина 0,21 мм и 350 N/мм²; капаци за кутии с шпич за лесно отваряне като стоманени и алуминиеви капаци 65 мм; кутии за бои и техни части като пръстени, крайници, капачки; приспособления за аерозоли като конусовидни и сводести части.

Предимствата на изобретението са, че слоестият материал след дълбокото изтегляне запазва целостта на покритието и високата адхезия на покритието към металния лист, като не се употребяват токсични разтворители, с което се подобрява защитата на околната среда. Голямогабаритните приспособления за измиване могат да се заменят с малки устройства за изплакване, като се спестяват разходите за миещи химикали. Намаляват се енергийните разходи чрез съкращаване броя на операциите, по-специално на преминаването в пещта за окончателна обработка на кутии. Подобрява се защитата на външната повърхност и на вътрешните профили. Освен това употребата на смазки при изработване на кутии може да се избегне и могат да се намалят размера и стойността на производственото оборудване и количеството труд.

Друго предимство е, че се подобрява качеството на декоративния печат.

Според изобретението характеристикният вискозитет се определя при 25⁰С в раз-

вор на ортохлорфенол при концентрация 5 г/л.

Изобретението се пояснява с приложените фигури, от които:

фигури 1 и 2 представляват схеми на оборудването, с което се осъществява методът съгласно изобретението;

фигура 3 - напречен разрез на слоестия материал съгласно изобретението, състоящ се от еднослойни полимерни покрития (А), нанесени върху метална лента (М);

фигура 4 - напречен разрез на слоест материал, подобен на този от фигура 3, състоящ се от многослойно (съставно) полимерно покритие (А), нанесено върху метална лента (М);

фигура 5 - напречен разрез на слоест материал, подобен на този от фигура 4, съдържащ допълнителен слой (В) от термопластичен полимер, наслоен върху обратната страна на метална лента (М);

фигура 6 - капак на кутия, изработена от слоест материал съгласно изобретението;

фигури 7а и 7б - дълбоко изтеглена кутия с изтънени стени и повторно изтеглена и извита кутия от слоестия материал съгласно изобретението.

Действието на устройството е следното (показано на фиг. 1 и 2).

Металният лист (М) се нагрява с нагревателя 1 с инфрачервено или индукционно действие до температура Т₁, която е от 140 до 350⁰С. Полиестерните слоеве А и В се подават от захранващи валци 2 и 4 и се нанасят върху противоположните страни на предварително нагрят метален лист, като преминават между наслояващите валци 6 и 8, обикновено с диаметър от 100 до 400 мм. Нанасянето се осъществява със сила на притискане от 200 до 400 N/м между валците за нанасяне.

Между валците за нанасяне се установява равномерен и без гънки контакт между металната лента и полимерните слоеве. След ка-

то премине през валците за нанасяне, полученият слоест материал се нагрява повторно, за предпочитане с индукционен нагревател 10 или с инфрачервено нагряване, до температурата на слоестия материал T_2 , при която полимерните слоеве (А) взаимодействат с металния лист и се свързват здраво с него. Температурата T_2 обикновено е от 220 до 270⁰С за полибутилен-терефталат и от 260 до 300⁰С за полиетилен-терефталат. Слоестият материал се задържа при температура T_2 или при температура, под T_2 за кратко време, не повече от 2 сек, след което се охлажда бързо и равномерно с вода до температура, под температурата на встъпяване на полиестера в слоевете - около 80⁰С за полиетилен-терефталат. Бързото охлаждане може да се осъществи по обичаен начин, но за предпочитане се извършва чрез прекарване на слоестия материал през резервоар с вода 12, както е показано на фиг.1, или чрез преминаване на слоестия материал през водна завеса 14, както е показано на фиг.1 и 2.

За предпочитане нанасянето на покритието на фиг.1 се извършва вертикално, тъй като вертикалното движение на металната лента при нанасянето позволява охлаждането да се извършва с по-голяма скорост и осигурява по-добро и равномерно охлаждане.

На фиг.1 е дадена диаграма на температурния режим в различните етапи от производството на слоестия материал.

В таблица 1 са посочени материалите, от които са получени слоестите материали чрез предварително нагряване на металната лента с инфрачервен или индукционен нагревател, след което лентата с полимерните слоеве се прекарва през двойка притискащи валци и по двете ѝ повърхности се нанасят едновременно полимерните слоеве. Полученият слоест материал се нагрява отново с инфрачервен или индукционен нагревател, задържа се при температура над 200⁰С за 2 сек и се охлажда бързо и равномерно с вода.

Таблица 1

Видове слоести материали

Вид	Слой върху едната страна на металния лист (дебелина)	Метален лист (дебелина)	Слой върху другата страна на листа (дебелина)
A	РЕТ многослоен тип 1 (18 микрона)	Al-сплав 3004 (0,317 мм)	РЕТ многослоен тип 1 (18 микрона)
B	РЕТ еднослоен (12 микрона)	"-	РЕТ еднослоен (12 микрона)
C	РЕТ многослоен тип 3 (15 микрона)	"-	РЕТ многослоен тип 3 (15 микрона)
D	РЕТ многослоен тип 3 (15 микрона)	"-	РЕТ многослоен тип 1 (18 микрона)
E	РЕТ многослоен тип 3 (15 микрона)	"-	РЕТ многослоен тип 2 (25 микрона)
F	РВТ еднослоен	"-	РЕТ многослоен тип 1

G	(25 микрона) PET многослоен тип 3 (15 микрона)	Al-сплав 3004 валцувана (0,317 мм)	(18 микрона) PET многослоен тип 3 (15 микрона)
H	PP многослоен тип 1 (25 микрона)	Al-сплав 3004 (0,317 мм)	PP многослоен тип 2 (40 микрона)
I	PET многослоен тип 3 (15 микрона)	-"	PP многослоен тип 1 (25 микрона)
J	PET многослоен тип 3 (15 микрона)	ECCS 350 N/мм ² (0,31 мм)	PET многослоен тип 3 (15 микрона)

Обозначенията в таблица 1 имат следните значения: PET многослоен тип 1: съекструдирано многослойно лято покритие от полиентилентерефталат, което има вътрешен слой, представляващ съполиестер от терефталова киселина с етиленгликол и циклоhexан-диметанол, и външен слой, представляващ хомополимерен PET с характеристичен вискозитет над 0,9; PET многослоен тип 2: както PET многослоен тип 1, но във външният слой съдържа допълнително титанов двуокис; PET многослоен тип 3: многослойно покритие от съвместно екструдиран биаксиално ориентиран PET, което е с вътрешен слой, представляващ съполиестер на терефталова киселина и изофталова киселина с етиленгликол, и външен слой, който представлява хомополимерен PET с характеристичен вискозитет от 0,6 до 0,7; PET еднослойно покритие: еднослойно покритие от съвместно екструдиран биаксиално ориентиран PET с характеристичен вискозитет 0,6 до 0,7; PBT еднослойно покритие: еднослойно покритие, получено чрез отливане на полибутилентерефталат

(PBT); PP многослоен тип 1: съвместно екструдирано полипропиленово многослойно покритие, получено чрез леене, което има вътрешен слой от модифициран полипропилен чрез присаждане на малеинов анхидрид и външен слой от полипропилен; PP многослоен тип 2: както PP многослоен тип 1, но външният слой допълнително е пигментиран с титанов двуокис и синтетичен силициев двуокис; Al сплав 3004: алуминиева сплав 3004, която е с хроматно-фосфатна повърхностна обработка (Алохром А272); Al сплав 3004 валцувана: алуминиева сплав 3004 без почистване и без обработване след студено валцоване.

В таблица 2 са дадени примери съгласно изобретението за получаване на слоести материали при различни температури на металния лист T₁ преди нанасянето на покритието и различни температури при повторното нагряване T₂ след нанасяне на покритието. В таблицата са посочени и характеристиките на получените слоести материали.

Таблица 2

При- мер	Мате- риали	Температура T ₁ на метала	Температура T ₂	Съотношение XRD ($\theta = 13^\circ$)	Пик	Обра- ботва- емост
1	A	180	240	-	0	отлична
2	A	180	280	-	0	отлична
3	B	300	280	0	0	отлична
4	C	320	280	-	0	отлична
5	D	200	280	-	0	отлична
6	E	200	260	-	0	отлична
7	F	200	260			отлична
8	G	220	280	-	0	отлична
9	J	220	280	-	0	добра

В таблица 3 са показани за сравнение ха- ни по известни методи.
рактеристиките на слоеви материали, получе-

Таблица 3

При- мер	Мате- риали	Температура T ₁ на метала	Температура T ₂	Съотношение XRD ($\theta = 13^\circ$)	Пик	Обра- ботва- емост
1	B	280	240	0,29	2000	лоша
2	C	220	240	0,29	2000	лоша
3	H	160	270	-		лоша
4	I	150	270	-	0	лоша
5	J	220	240	0,29	2000	лоша

Таблица 3

За определяне на пластичната деформация (обработваемостта) ламинатът се подлага на дълбоко изтегляне в два етапа: първи етап - след нанасяне на смазка слоестият материал се изтегля във вид на чаша с височина 35 мм и диаметър 86 мм и втори етап - чрез повторно изтегляне и изтъняване на стените се получава консервна кутия с височина 130 мм и диаметър 65 мм.

След формуването кутията се измиват с вода и се сушат. Нанесеното покритие се оценява чрез потапяне в подкиселен разтвор на меден сулфат за две минути и визуално наблюдение на медните утайки или чрез метода "емайлна оценка", като се използва разтвор на натриев хлорид при напрежение 6,3 волта и се измерва силата на тока в милиампери.

Влиянието на температурата на нанасяне върху структурата на полиестерното покритие и отнасянето на слоестия материал при дълбокото изтегляне се оценява чрез дифракция на рентгенови лъчи. По този метод покритието или слоестият материал се поставят в рентгенов дифрактометър. Броят на импулсите се определя с подходящ детектор, като плоските проби се излагат на действието на снопа от монохроматични рентгенови лъчи. Пробата и детекторът се въртят съосно по отношение на снопа лъчи, като ъгълът между пробата и снопа лъчи θ и снопа и детектора са в съотношение 1:2 както при нормално дифракционно сканиране. Тези данни дават информация за равнините, които са успоредни на повърхнината на пробата.

При биаксиално ориентиран РЕТ равнината (1,0,0) дава висок брой импулси при ъгъл между падащия лъч и отразяващата повърхност $\theta = 13^{\circ}$, но при аморфния РЕТ липсва такъв пик. Съотношението на височините на пика при

$\theta = 13^{\circ}$ на слоестия материал и покритието служи като показател за остатъчно ориентиране на слоестия материал. Резултатите са представени като съотношение на височините на пика и височината на пика при $\theta = 13^{\circ}$ в нанесеното покритие от РЕТ.

Слоестият материал В съгласно литературата [3], посочен в табл.3 под № 1, има лоша обработваемост при дълбоко изтегляне и не може да служи като материал за изработване на консервни кутии без образуване на гънки, защото покритието се разкъсва или се нарушава целостта му. Когато обаче слоестият материал В се обработи, за да се премахнат ориентацията и кристалинността на полимера съгласно изобретението пример № 3 от таблица 2, материалът има отлична обработваемост и металният лист след формуването е с добро защитно покритие.

По подобен начин биаксиално ориентираните съвместно екструдирани слоести материали С и J имат също така обработваемост, ако са аморфни (таблица 2 примери № 4 и № 9) и лоша обработваемост, ако те запазят ориентацията в слоестия материал (таблица 3 примери № 2 и № 5).

Получените чрез леене неориентираны покрития от РЕТ и РВТ са ефективни при условие, че се нанасят така, че да бъде получено аморфно, а не кристалинно покритие. Условието за осигуряване на кристалинност се създават при бавно охлаждане на покритието след повторното нагриване.

Примери № 3 и № 4 от таблица 3 показват, че слоестите материали, които са получени, като е използван полипропилен и са обработени по известните методи (източник 2), имат лоша обработваемост при пластична деформация. Те дават дефекти в метала при изработване на консервни кутии.

Степента на преориентиране на полкестерните покрития се оценява, като се изследва дълбоко изтеглена и изтънена в стените консервна кутия, изработена от слоест материал съгласно пример № 5 от таблица 2.

Получени са следните резултати:

Място, от което е взета пробата	Съотношение на пика XRD ($\theta = 13^{\circ}$)
Основа на кутията - вътрешно покритие	50
Основа на кутията - външно покритие	50
Стена на кутията в горната част - вътрешно покритие	100
Стена на кутията в горната част - външно покритие	450

Данните от рентгеновата дифракция показват, че слоестият материал има аморфни покрития и че горната част на стените е със слаба ориентация - по-силно изразена във външното покритие на кутията. Външното покритие върху долните 2 мм от стената на кутията не се влияе съществено от метода на формуване и остава аморфно. Външните стени на дълбоко изтеглени консервни кутии, изработени от слоести материали съгласно примери от 1 до 9 от таблица 2, са декорираки по метода чрез сублимация на багрилата. Установено е, че качеството на получената декорация е отлично при условие, че етикетът не се допира до долните 2 мм от стената на кутията - зона d от фиг.7а.

Патентни претенции

1. Слоест материал, характеризиращ се с това, че върху едната или двете повърхности на метален лист е нанесено покритие от некрystalинен полиестер.

2. Слоест материал съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че металният лист е стомана или нейна сплав, алуминий или негова сплав, стомана с калаено покритие, стомана с алуминиево покритие, стомана с покритие от хром, никелирана или поцинкована стомана, или стомана, химично или електролитно обработена с хромово или фосфорна киселина.

3. Слоест материал съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че металният лист е стомана с хромово електролитно покритие, двоен слой от метален хром и хромов окис.

4. Слоест материал съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че металният лист е алуминиева сплав тип 3004.

5. Слоест материал съгласно претенции 1 до 4, характеризиращ се с това, че некрystalинният полиестер е полиетилентерефталат.

6. Слоест материал съгласно претенции 1 до 4, характеризиращ се с това, че некрystalинният полиестер е полибутилентерефталат.

7. Метод за получаване на слоест материал, характеризиращ се с това, че върху едната или двете повърхности на метален лист се нанася полиестерно покритие, като по време на нанасянето покритието или покритията са в некрystalинна форма или се превръщат в такава.

8. Метод съгласно претенция 7, характеризиращ се с това, че полиестерното покритие или покрития са еднослойни и се нанасят върху предварително нагрят метален лист до температура T_1 над точката на топене на полкестерните покрития, като температурата T_1 е такава, че по време на нанасяне на полкестерните покрития върху металния лист външните повърхности на полкестерните покрития са с температура под техните точки на топене, след което слоестият материал се загрява и директно, повторно до температура T_2 над точките на топене на полкестерните покрития, задържа се

при тази температура и се охлажда бързо до температура на точките на встъкляване на полиестерните смоли.

9. Метод съгласно претенция 7, характеризира се с това, че полиестерното покритие или покрития са многослойни покрития А, състоящи се от вътрешен слой (А₁) и външен слой (А₂), като многослойните полиестерни покрития се нанасят едновременно върху предварително нагрят метален лист до температура (Т₁) над точката на омекване на полиестерния вътрешен слой (А₁), но под точката на топене на външния слой (А₂), след което слоестият материал се нагрява повторно индиректно така, че металният лист да достигне температура над точката на топене на всеки от полиестерните слоеве, слоестият материал се задържа при тази температура, след което се охлажда бързо до температура под точките на встъкляване на полиестерните смоли.

10. Метод съгласно претенции 8 и 9, характеризира се с това, че слоестият материал се нагрява повторно при температура от 220 до 300⁰С.

11. Метод съгласно претенции 8,9 и 10, характеризира се с това, че повторното нагряване на слоестия материал се извършва индиректно с индукционни нагреватели.

12. Метод съгласно претенции 7,8,10 и 11, характеризира се с това, че полиестерното или всяко полиестерно покритие е термопластичен полиестер, получен чрез леене.

13. Метод съгласно претенция 12, характеризира се с това, че термопластичният полиестер е полиетилентерефталат или полибутилентерефталат.

14. Метод съгласно претенции 7,8,9,10 и 11, характеризира се с това, че полиестерно-

то или всяко полиестерно покритие е биаксиално ориентиран полиестер с полукристалинна структура.

15. Метод съгласно претенция 14, характеризира се с това, че биаксиално ориентиранят полиестер е биаксиално ориентиран полиетилентерефталат.

16. Метод съгласно претенции 9 до 11, характеризира се с това, че полиестерното или всяко полиестерно покритие е съекструдирано лято многослойно полиестерно покритие.

17. Метод съгласно претенции 9 до 11, характеризира се с това, че полиестерното или всяко полиестерно покритие е многослойно съекстудирано полиестерно покритие, което се състои от вътрешен слой (А₁) от некрисалинен линеен полиестер с точка на омекване под 200⁰С и точка на топене под 250⁰С, но над 150⁰С, и външен слой (А₂) от биаксиално ориентиран линеен полиестер с кристалинност над 30%.

18. Метод съгласно претенция 17, характеризира се с това, че ликейният полиестер на вътрешния слой (А₁) е аморфен съполимер на етилентерефталат и етиленизофталат или съполимер, получен от терефталова киселина и два двувалентни алкохола.

19. Метод съгласно претенция 17 или 18, характеризира се с това, че външният слой (А₂) е биаксиално ориентиран полиетилентерефталат.

Литература

1. US 4 096 815.
2. GB 2 003 415.
3. GB 2 123 746.
4. GB 2 164 899.
5. GB 1 566 422.

Издание на Института за изобретения и рационализации
София - 1156, бул. "Г. М. Димитров" № 52-Б

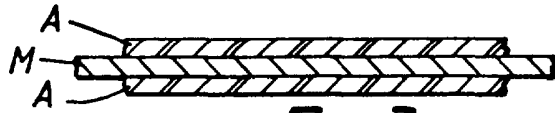


FIG. 3.

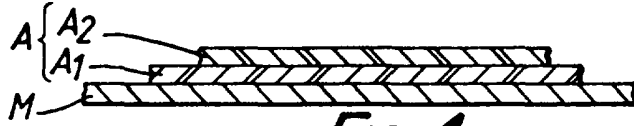


FIG. 4.

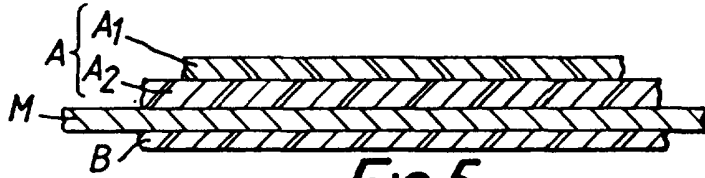


FIG. 5.



FIG. 6.

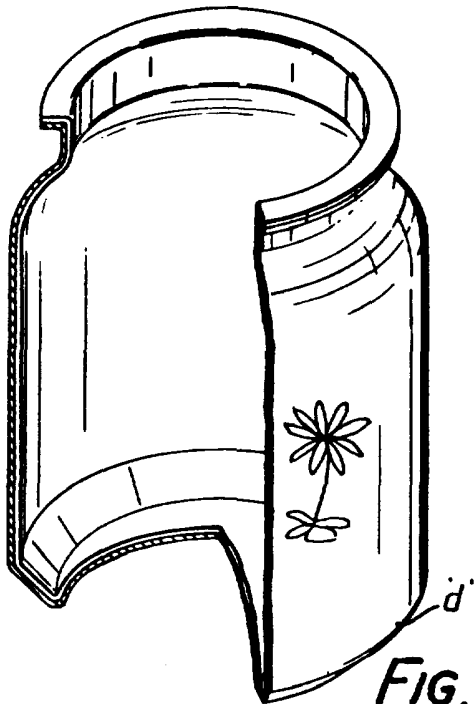


FIG. 7a.

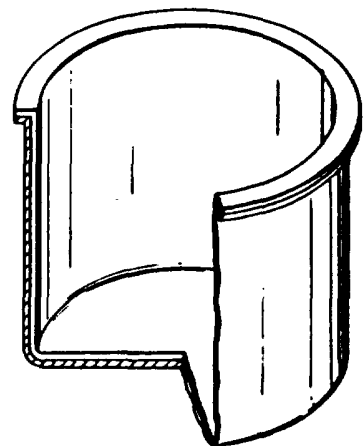


FIG. 7b.

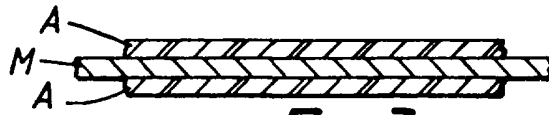


FIG. 3.

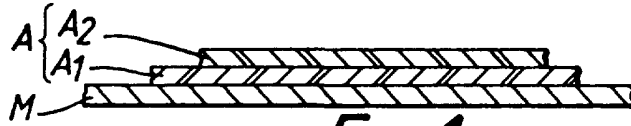


FIG. 4.

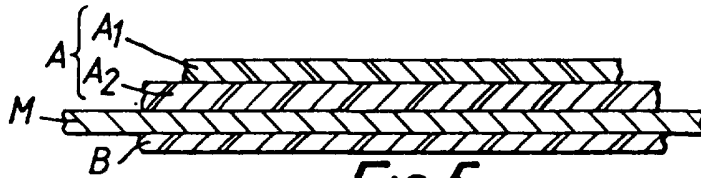


FIG. 5.



FIG. 6.

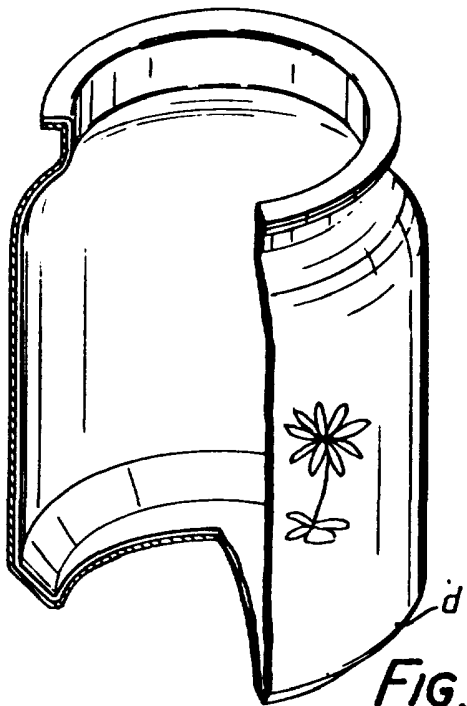


FIG. 7a.

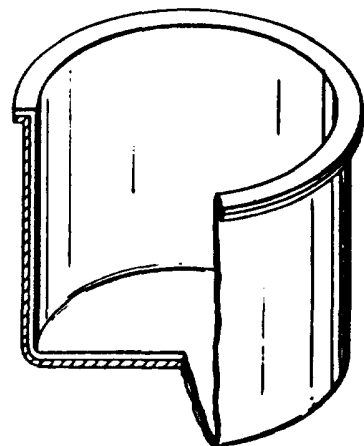


FIG. 7b.