(19) **RU** (11) **2 134 276** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 08 J 5/18, B 32 B 27/08, 7/12**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: **95105791/04, 08.04.1994**

(30) Приоритет: **09.04.1993 US 08/044,669**

(46) Дата публикации: **10.08.1999**

(56) Ссылки: **US 5004647, 02.04.91. EP 0457598 A2, 21.11.91. SU 1490126, 30.06.89.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **06.01.95**

(86) Заявка PCT:
US 94/04051 (08.04.94)

(87) Публикация PCT:
WO 94/23945 (27.10.94)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Б.Спасская, д.25, стр.3, ООО "СОЮЗПАТЕНТ"

(71) Заявитель:
Вискейз Корпорейшн (US)

(72) Изобретатель: **Стефен Джеймс Висик (US)**

(73) Патентообладатель:
Вискейз Корпорейшн (US)

(54) ДВУХОСНО ВЫТЯНУТАЯ ОРИЕНТИРОВАННАЯ ТЕРМОУСАЖИВАЮЩАЯСЯ МНОГОСЛОЙНАЯ ПЛЕНКА

(57) Реферат:

Описывается двухосно вытянутая ориентированная термоусаживающаяся многослойная пленка, состоящая из кислородно - барьерного центрального слоя, выполненного из смеси, содержащей сополимер этилена и винилового спирта и полиамида, промежуточных адгезивных слоев, выполненных из адгезива на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, и внешних слоев на основе полиолефинов, имеющих плотность < 0,914 г/см^3, отличающаяся тем, что центральный слой выполнен из смеси, содержащей 70-85 мас.% сополимера этилена и винилового спирта с температурой плавления 162 - 178 °C и содержанием этилена 36-44 мас.% и 15-30 мас.% полиамида, представляющего собой сополимер поли-ε-капролактама с нейлоном, полученным из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, с содержанием поли- ε-капролактама в сополимере 85 мол.%, причем толщина центрального слоя составляет 1,27-2,54 мкм и проницаемость кислорода через слой < 35 см^3/м^2/24 ч, каждый промежуточный адгезивный слой выполнен из смеси, содержащей 35-80 мас.% сополимера этилена с α- олефином, имеющего плотность < 0,914 г/см^3, 20-40 мас.% адгезива на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава < 1,7 г/10 мин, либо адгезива на основе сополимера этилена с винилацетатом, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава < 0,5 г/10 мин и не более 40 мас.% сополимера этилена с винилацетатом с индексом расплава не > 1 и содержанием винилацетата 7-15 мас.%, причем смесь имеет средний индекс расплава и среднюю температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, и толщина каждого адгезивного слоя составляет 2,5-5 % толщины пленки, первый внешний слой является самотермосвариваемым и выполнен из полиолефина, имеющего плотность < 0,914 г/см^3 с дополнительным содержанием сополимера этилена с винилацетатом не более 45 мас.%, имеющего индекс расплава не > 1 и температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, при этом его толщина составляет 40-70 % толщины пленки, а второй эксплуатационно стойкий внешний слой выполнен из полиолефина, имеющего плотность < 0,914 г/см^3 с дополнительным содержанием сополимера этилена с винилацетатом не более 45 мас.%, имеющего индекс расплава не > 1 и температуру плавления ниже температуры плавления

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

полимерной смеси центрального слоя, при этом его толщина составляет 20-35 % толщины пленки, причем по крайней мере один из внешних слоев имеет температуру плавления по крайней мере 105 °С и пленка имеет по крайней мере не менее 30 %-ную свободную усадку при 90°С в поперечном направлении и общую толщину пленки 38,1-88,9 мкм. Технический результат - получение пленки, обладающей термоусадкой и физическими свойствами, эквивалентными свойствам пленок с барьерным слоем на основе винилденхлоридного сополимера, используемым для упаковки свежего красного мяса. 17 з.п.ф-лы, 2 ил., 14 табл.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

(19) **RU** (11) **2 134 276** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 08 J 5/18, B 32 B 27/08, 7/12**



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **95105791/04, 08.04.1994**

(30) Priority: **09.04.1993 US 08/044,669**

(46) Date of publication: **10.08.1999**

(85) Commencement of national phase: **06.01.95**

(86) PCT application:
US 94/04051 (08.04.94)

(87) PCT publication:
WO 94/23945 (27.10.94)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.B.Spasskaja, d.25, str.3, OOO "SOJuZPATENT"

(71) Applicant:
Viskejz Korporejshn (US)

(72) Inventor: **Stefen Dzhejms Visik (US)**

(73) Proprietor:
Viskejz Korporejshn (US)

(54) EXTENDED BIAXIALLY ORIENTED THERMALLY SHRINKABLE MULTILAYER FILM

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: described is extended biaxially oriented thermally shrinkable multilayer film consisting of central oxygen-barrier layer composed of mixture comprising ethylene-vinyl alcohol copolymer and polyamide, intermediate adhesive layers made of adhesive based on maleic anhydride modified polyethylene, and outer layer based on polyolefins having density greater than 0.914 g/cubic cm. Central layer is made of mixture containing 70-85 wt % of ethylene-vinyl alcohol copolymer having melting temperature from 162 to 178 C and containing 36-44 wt % of ethylene and 15-30 wt % of polyamide which is poly ε-caprolactam-nylon copolymer derived from adipinic acid and hexamethylene diamine containing 85 mole % of polyε caprolactam in copolymer. Thickness of central layer is 1.27-2.54 mcm and oxygen permeability through layer is more than 35 cubic cm/sq.m/ 24 h, and each intermediate adhesive layer is made of mixture containing 35-80 wt % of ethylene-α-olefin copolymer having density of less than 0.914 g/cu.cm, 20-40 wt % of adhesive based on maleic anhydride modified polyethylene having melt index of less than 1.7 g/10 min, or adhesive based on maleic anhydride modified ethylene-vinyl acetate copolymer having melt index of less than 0.5 g/10 min and not greater than 40 wt % of ethylene-vinyl acetate copolymer having melt index of not greater than 1 and containing 7-15 wt % of vinyl acetate. Mixture has average melt index and average melting temperature lower than melting temperature of polymeric mixture of central layer, and thickness of each adhesive layer is 2.5-5 % of film thickness first outer layer is self-thermally weldable and is made of polyolefin having density of less than 0.914 g/cu.cm and containing not more than 45 wt % of ethylene-vinyl acetate copolymer having melt index of not greater than 1 and melting temperature lower than melting temperature of polymeric mixture of central layer. Thickness of central layer is 20-35 % of film thickness, and at least one of outer layers has melting temperature of at least 105 C, and film has at least 30% free shrinkage at 90 C in transversal direction and total film thickness of 38.1-88.9 mcm. EFFECT: improved thermal shrinkage and physical properties. 19 cl, 8 ex, 14 tbl, 2 tbl

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Изобретение относится к двухосно вытянутым многослойным пленкам, обладающим тепловой усадкой с центральным слоем на основе сополимера этилена с виниловым спиртом (EVOH), обладающим защитным кислородным свойством, таким, например, которые используют для упаковки пищевых продуктов.

Термопластичные пленки использовали в течение многих лет для упаковки различных изделий, включая пищевые продукты, такие как свежее красное мясо. Последнее часто бывает в форме больших кусков /сортовых отрубов/, которые помещают в пакеты, изготовленные из термопластичных пленок, которые вакуумируют и запечатывают, например, нагреванием противоположных поверхностей пакета с открытого конца и прессованием внутренних поверхностей вместе с получением сварки.

Полученные упаковки, содержащие пищевые продукты, отгружают из мясоперерабатывающего предприятия в супермаркеты или цеха для разделки мяса /retail butchers/, где пакеты вскрывают и сортовые отрубы разделяют на меньшие куски для ровничной упаковки. Эти пакеты, содержащие пищевые продукты, должны обеспечивать бескислородные условия в точение достаточного периода времени, такого как 4 - 6 недель, таким образом техника пленочной упаковки обеспечивает многослойные пленки с центральным слоем, который является защитным кислородным материалом. Наиболее часто используемыми защитными кислородными материалами являются сополимеры винилиденхлорида с различными сомономерами, такими как винилхлорид /сополимер VC - VDC /или метакрилат/ сополимер MA - VDC/. Другие известные материалы, являющиеся защитными кислородными материалами, включают полиамиды и сополимер этилена с виниловым спиртом /EVOH/.

Дополнительно к защитной кислородной функции, термопластичная пленка удовлетворяет ряду других требований, как например, эксплуатационной стойкости и напряжению в процессе упаковки и переработки, привлекательного однородного вида без полос и хороших оптических свойств, чтобы ценный пищевой продукт, такой как сортовой отруб свежего красного мяса, мог быть периодически визуально проверен с обеспечением того, чтобы упаковка не потеряла целостности. Таким образом, хорошие оптические свойства включают низкую мутность и высокий глянец.

С функциональной точки зрения, термопластичная пленка должна обеспечивать высокое эксплуатационное сопротивление, потому что упаковки, содержащие пищевые продукты, часто несколько раз перемещают в цепи перегрузка-распределение и подвергают внешним эксплуатационным воздействиям и ударам. Кроме того, внутренняя поверхность должна быть термоклейкой /термосвариваемой/ сама по себе и, так как различные запечатывающие аппараты часто работают при различных температурах, внутренняя поверхность должна быть свариваемой в области широкого диапазона температур.

Другое физическое качество подходящих термопластичных пленок для упаковки чувствительных к кислороду продуктов, таких как свежее красное мясо, заключается в том, что планка должна обладать тепловой усадкой в направлении обработки (/МД/ в продольном направлении) и в поперечном направлении /ТД/.

Это необходимо для того, чтобы пленочная упаковка, содержащая пищевой продукт, могла быть вакуумирована с внутренней стороны пленки, опадающей вдоль внешней поверхности пищевого продукта, и после этого нагрета, например струей горячей воды в туннельном аппарате для тепловой усадки опавшей пленки и для обеспечения герметичной упаковки.

Из-за этих многочисленных требований, термопластичные пленки обычно содержат по крайней мере три слоя: вышеупомянутый центральный барьерный слой; слой, обладающий эксплуатационным сопротивлением с одной стороны центрального слоя, и термосклеивающийся (свариваемый) слой с другой стороны центрального слоя.

До сих пор, обычно используемая многослойная пленка для упаковки свежего красного мяса была пленкой трехслойного типа, включающей барьерный слой из сополимера винилиденхлорида и полиолефиновые слои с противоположных сторон, наиболее обычно слой из эксплуатационной смеси полиэтилен-этилен винилацетата /EVA/ и термосварные слои. Предпочтительными полиэтиленами являются полиэтилен очень низкой плотности /VLD PE/, который называют также полиэтиленом ультра низкой плотности /ULD PE/, и линейный полиэтилен низкой плотности /LLD PE/.

Частично, из-за повышенных требований по размещению сжигаемых отходов без генерирования хлор-содержащих газов, необходим поиск кислородных барьерных пленок нехлоридного типа.

Другой причиной, по которой необходима замена кислородных барьерных слоев сополимеров винилиденхлоридного типа является их хорошо известная тенденция к частичной деструкции и пожелтению при выдерживании их при достаточных дозах облучения. Сшивание путем облучения обычно проводят для улучшения сопротивления проколу полиэтилена во внутреннем и внешнем слоях или улучшения предела прочности при растяжении EVA во внутреннем слое для того, чтобы допустить двухосную ориентацию путем образования устойчивых пузырей первичной трубки для расширения области сварки внутреннего слоя или комбинации приведенных выше возможностей. Если сополимер VC-VDC облучать с дозой порядка 5 Мрад материал частично деструктируется и появляется желтый оттенок, который является нежелательным.

Сополимер этилена с виниловым спиртом /EVOH/ известен в течение многих лет как пригодный защитный кислородный материал, и фактически является коммерчески используемым материалом для упаковки пищевых продуктов, как, например, в системах тепловой обработки, где свежий продукт помещают в пакет, который вакуумируют и запечатывают. Упаковку затем

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

помещают в горячую воду и пищевой продукт варится в блоке /cooked in situ/. После варки упаковку охлаждают и хранят при низкой температуре до того момента, когда она готова для использования. Вообще, эти подвергнутые тепловой обработке упаковки не нуждаются в тепловой усадке до такого состояния, которое требуется на рынке свежего красного мяса и не подвергаются физической эксплуатации упаковок со свежим красным мясом.

Известно, что пленки с защитным кислородным слоем на основе EVOH, широко не использовались в промышленности для упаковки, хранения и транспортировки свежего красного мяса. Одной из причин является то, что EVOH гораздо более чувствителен к контакту с влагой, чем винилиденхлоридные сополимеры. Таким образом, защитные кислородные свойства EVOH быстро и необратимо снижаются, если выдерживаются в условиях значительной влажности. Это означает, что слой EVOH должен быть чрезвычайно хорошо защищен против проникновения влаги из сохраняемого продукта через внутренний слой/и/, а также из атмосферы через внешний слой/и/.

Другая причина, почему EVOH широко не используется в качестве защитного кислородного слоя в термопластичных пакетах для упаковки свежего красного мяса, заключается в том, что его адгезивные свойства к смесям полиэтилен-EVA по существу уступают винилиденхлоридным сополимерам. В то время как последний может быть непосредственно прикреплен к смесям полиэтилен-EVA с достаточной прочностью с выдерживанием сил расслаивания в процессе термоусадки, это невозможно с барьерными кислородными слоями на основе EVOH. Вместо этого необходимо добавлять дополнительные слой между барьерным слоем и эксплуатационным или термосклеиваемыми слоями. Эти дополнительные слои, как известно, выступают в качестве адгезивных или связывающих слоев и выполняют функцию межслойного адгезива между слоем EVOH и /внешним/ слоем, обладающим эксплуатационным сопротивлением или /внутренним/ термосклеиваемым слоем в пакете, изготовленном из многослойной термопластичной пленки. Материалы, образующие эти адгезивные слои, являются химически сложными, как, например, материалы типа полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, следовательно дорогими. Кроме того, они увеличивают сложность и дороговизну процесса производства.

Другая причина, почему EVOH многослойные пленки не заменяют винилиденхлоридные сополимерные пленки, состоит в том, что первые являются гораздо более чувствительными к условиям двухосной ориентации и область удовлетворительных условий переработки гораздо уже.

Еще одна из причин, почему кислородно-барьерные слои на основе EVOH не заменяют винилиденхлоридных слоев, состоит в том, что стоимость EVOH смол гораздо выше. Обычно слой на основе EVOH в известных сейчас многослойных пленках включает около 8 - 20% от общей толщины пленки и является наиболее дорогим материалом в пленке.

Патент США N 4407897 описывает многослойную пленку, включающую EVOH центральный слой, промежуточные модифицированные полиолефиновые адгезивные слои и полиолефиновые внешние слои.

Патент США N 4495897 описывает двухосно вытянутую, термоусаживающуюся многослойную пленку, включающую смешанный центральный слой на основе EVOH-полиамида, промежуточные адгезивные слои, полученные из полиэтилена, модифицированного карбоновой кислотой, и внешние слои на основе смеси EVA-LLDPE.

Патент США N 4557780 описывает двухосно вытянутую термоусаживающуюся многослойную пленку, включающую 0 - 50% полиамида, например нейлона 6,66, и 50 - 100% EVOH в виде центрального слоя, промежуточные адгезивные слои, полученные из полиолефинов, модифицированных карбоксильными группами, и внешние слои, включающие 40 - 100% EVA и 0 - 60% LLDPE.

Патент США N 4615926 описывает многослойную пленку, включающую центральный EVOH-полиамидный слой, адгезивные промежуточные слои на основе олефинов, иономерный внутренний слой и внешний полиэтиленовый слой.

Патент США N 4758463 описывает трехслойную двухосно вытянутую термоусаживающуюся пленку, пригодную для тепловой обработки мяса и содержащую центральный EVOH-полиамидный слой и внешние слои, включающие смесь EVA и EVA с функциональной ангидридной группой в качестве адгезивного соединения. Этот тип пленки не пригоден для использования в упаковке свежего красного мяса из-за ее относительно низкого сопротивления проколу и относительно высокой стоимости EVOH центрального слоя.

Патент США N 4851290 раскрывает трехслойную облученную пленку для выдерживания пищевых продуктов, наполненных в горячем виде с последующим охлаждением холодной водой в охлаждающем барабане и дальнейшими стадиями охлаждения, включающую центральный слой из нейлона 6,12 или нейлона 6,66 и внешние слои, состоящие из смеси 50-75% полиэтилена или EVA и 25 - 50% полиэтилена, модифицированного адгезивом, или EVA, модифицированного адгезивом.

Патент США N 4857399 описывает четырехслойную двухосно вытянутую термоусаживающуюся пленку, пригодную для неадгезивной тепловой обработки мяса, содержащую в качестве центрального барьерного слоя EVOH-полиамид, смесь EVA и этиленового сополимера, модифицированного ангидридом в качестве адгезива для внешнего эксплуатационного слоя с одной стороны барьерного слоя, EVA-ангидрид-модифицированной этиленовой сополимерной смеси в качестве слоя с другой стороны барьерного центрального слоя, и внутреннего или контактирующего с мясом слоя, включающего статистический сополимер этилена с пропиленом.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Патент США N 5075143 описывает девятислойную пленку, содержащую в качестве центрального слоя EVOH, промежуточные EVA слои, адгезивные слои на основе химически модифицированного полиолефина и влагостойкие слои на основе иономера или VLDPE. Внешние слои представляют VLDPE сварочный слой внутри и теплостойкий HDPE слой с внешней стороны.

Известна двухосно вытянутая ориентированная термоусаживающаяся многослойная пленка, состоящая из кислородно-барьерного центрального слоя, выполненного из смеси, содержащей сополимер этилена и винилового спирта и полиамида, промежуточных адгезивных слоев, выполненных из адгезива на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, и внешних слоев на основе полиолефинов, имеющих плотность < 0,914 г/см^3 (патент США N 5004647, кл. B 32 B 7/12, 1991).

Этот тип пленки не пригоден для использования при упаковке свежего красного мяса из-за его плохих оптических свойств и относительно низкой усадки.

Технической задачей изобретения является обеспечение двухосно вытянутой многослойной пленки, обладающей термоусадкой с барьерным кислородным слоем на основе EVOH и обладающей физическими свойствами, по крайней мере, эквивалентными свойствами пленок с барьерным слоем на основе винилиденхлоридного сополимера, принятым в настоящее время для упаковки свежего красного мяса.

Другой задачей является обеспечение такой пленки с барьерным слоем на основе EVOH с барьерным слоем, по существу, более тонким, чем известные многослойные пленки EVOH типа, предложенные для упаковки свежего красного мяса.

Другой задачей является обеспечение такой пленки с барьерным слоем на основе EVOH, содержащей меньше чем шесть слоев.

Еще одной задачей является обеспечение такой пленки с барьерным слоем на основе EVOH с оптическими свойствами, по крайней мере, эквивалентными свойствами многослойных пленок с барьерным слоем на основе винилиденхлоридного сополимера, принятыми в настоящее время для упаковки свежего красного мяса.

Это достигается тем, что в двухосно ориентированной термоусаживающейся многослойной пленке, полученной способом экструзии с двойным раздувом и состоящей из кислородно-барьерного центрального слоя, выполненного из смеси, содержащей сополимер этилена и винилового спирта и полиамида, промежуточных адгезивных слоев, выполненных из адгезива на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, и внешних слоев на основе полиолефинов, имеющих плотность < 0,914 г/см^3, центральный слой выполнен из смеси, содержащей 70-85 мас.% сополимера этилена и винилового спирта с температурой плавления от 162°C до 178°C и содержанием этилена 36-44 мас.% и 15-30 мас.% полиамида, представляющего собой сополимер поли-ε-капролактама с нейлоном, полученным из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, с содержанием поли- ε-капролактама в сополимере 85 мол.%, причем толщина центрального слоя составляет 1,27-2,54 мкм и проницаемость кислорода через слой < 35 см^3/м^2/24 ч, каждый промежуточный адгезивный слой выполнен из смеси, содержащей 35-80 мас. % сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3, 20-40 мас. % адгезива на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава < 1,7 г/10 мин, либо адгезива на основе сополимера этилена с винилацетатом, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава < 0,5 г/10 мин, и не более 40 мас.% сополимера этилена с винилацетатом с индексом расплава не > 1 и содержанием винилацетата 7-15 мас. %, причем смесь имеет средний индекс расплава и среднюю температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, и толщина каждого адгезивного слоя составляет 2,5-5% толщины пленки, первый внешний слой является самотермосвариваемым и выполнен из полиолефина, имеющего плотность < 0,914 г/см^3 с дополнительным содержанием сополимера этилена с винилацетатом не более 45 мас.%, имеющего индекс расплава не > 1 и температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, при этом его толщина составляет 40-70% толщины пленки, а второй эксплуатационно-стойкий внешний слой выполнен из полиолефина, имеющего плотность < 0,914 г/см^3 с дополнительным содержанием сополимера этилена с винилацетатом не более 45 мас.%, имеющего индекс расплава не > 1 и температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, при этом его толщина составляет 20-35% толщины пленки, причем по крайней мере один из внешних слоев имеет температуру плавления по крайней мере 105°C, и пленка имеет по крайней мере 30% свободную усадку при 90°C в поперечном направлении и общую толщину пленки 38,1-88,9 мкм.

Оба внешних слоя по химическому составу могут быть идентичны друг другу.

Каждый внешний слой может быть выполнен из смеси, содержащей 60-75 мас.% сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3 и 25-40 мас.% сополимера этилена с винилацетатом.

По крайней мере один из внешних слоев может быть выполнен из смеси, содержащей 40-60 мас. % сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3, 50-20 мас. % пластомерного сополимера этилена с α-олефином и 20-40 мас. % сополимера этилена с винилацетатом, имеющего содержание винилацетата 7-15 мас.%.

Сополимер этилена и винилового спирта может содержать 38 мас.% этилена и иметь индекс расплава 0,8 г/10 мин.

Адгезив может представлять собой линейный полиэтилен низкой плотности, модифицированный малеиновым ангидридом.

Сополимер этилена с α- олефином,

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

имеющим плотность < 0,914 г/см^3, может составлять 45-60 мас.% промежуточных адгезивных слоев.

Адгезив, модифицированный ангидридом, может составлять 25-35 мас.% промежуточных адгезивных слоев.

Сополимер этилена с винилацетатом может составлять 10-20 мас.% промежуточных адгезивных слоев.

В пленке адгезивные слои могут быть выполнены из смеси, содержащей 48-55 мас. % сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3 и индекс расплава < 1, 15-22 мас.% сополимера этилена с винилацетатом с индексом расплава 0,25 г/10 мин, и содержанием винилацетата 10 мас.% и 25-35 мас. % адгезива на основе полиэтилена низкой плотности, модифицированного малеиновым ангидридом.

Адгезив, модифицированный ангидридом, промежуточных адгезивных слоев, может представлять собой сополимер на основе этилена с винилацетатом, имеющий индекс расплава 0,25 г/10 мин, причем содержание винилацетата в нем составляет 10 мас.%.

Адгезив может иметь индекс расплава < 1.

Пленка может быть облучена дозой 1-10 Мрад.

Центральный слой может быть выполнен из смеси, содержащей 78-82 мас.% сополимера этилена и винилового спирта и 18-22 мас.% сополимера нейлона 6 и нейлона 66.

Каждый внешний слой может быть выполнен из смеси, содержащей 65-72 мас.% сополимера этилена с альфа-олефином, имеющего плотность ниже 0,914 г/см^3 и индексом расплава 0,19 г/10 мин, и 28-35 мас.% сополимера этилена с винилацетатом с содержанием винилацетата 10%.

Каждый внешний слой может быть выполнен из смеси, содержащей 42-46 мас.% сополимера этилена с альфа-олефином, имеющего плотность ниже 0,914 г/см^3 и 34-38 мас. % сополимера этилена с винилацетатом, содержащего 10 мас.% винилацетата, 13-17 мас.% пластомера этилена с альфа-олефином с плотностью 0,80, индексом расплава 1,4 г/10 мин и температурой плавления 71 °С.

Первый внешний слой может включать иономер.

Пленка может иметь по крайней мере 20% свободную усадку при 90°С в продольном направлении обработки.

Пленка может иметь по крайней мере 35% свободную усадку в обоих направлениях, продольном и поперечном.

Пленка согласно изобретению отвечает всем вышеупомянутым требованиям. Например, ее физические свойства являются по крайней мере эквивалентными пленкам с барьерным слоем из винилиденхлоридного сополимера, используемым в настоящее время для упаковки свежего красного мяса. Кроме того, данная пленка содержит барьерный слой на основе EVOH, который по существу является тоньше известных многослойных пленок известного EVOH типа предлагаемых для упаковки свежего красного мяса.

Эта пленка требует не более пяти слоев и имеет оптические свойства по крайней мере эквивалентные свойствам многослойных пленок с барьерным слоем на основе PVDC, используемым в настоящее время для упаковки свежего красного мяса. Кроме того, эта пленка имеет относительно высокую тепловую усадку и сопротивление проколу, требуемое для упаковки свежего красного мяса.

Другие преимущества пленки настоящего изобретения будут очевидны из последующего описания.

Фиг. 1 и 2 представляют логарифмические графики индекса расплава в зависимости от процентного содержания полимера с более высоким индексом расплава в смесях.

Итак, многослойная пленка согласно изобретению представляет двухосно вытянутую термоусаживающуюся пленку. Другими словами пленка имеет неограниченную усадку с незаделанными концами (unterstrained shrinkage) по крайней мере тридцать /30/ процентов в поперечном направлении, измеренную при 90°С /194°F/ и предпочтительно по крайней мере двадцати /20/ процентную усадку с незаделанными концами в направлении обработки. Наиболее предпочтительно пленка имеет усадку с незаделанными концами по крайней мере тридцать /30/ процентов в обоих направлениях.

С целью измерения величины усадки термопластичной пленки и сравнения ее с этими определениями усадку пленки с незаделанными концами измеряют способом, взятым из ASTM D 2732 после погружения в водяную баню при 90 °С на пять секунд. Четыре испытываемых образца отрезают от данного образца пленки для испытания. Образцы режут до 10 см в направлении обработки и 10 см в поперечном направлении. Каждый образец полностью погружают на 5 секунд в водяную баню при 90 °С. После удаления из водяной бани измеряют расстояние между концами образца. Различие в измеренном расстоянии для образца, претерпевшего усадку, и исходных 10 см делают кратными 10 для получения процента усадки образца. Усадку для четырех образцов усредняют для оценки усадки данного образца пленки в МД /в направлении машины/, и усадка для четырех образцов является средней для величины усадки в ТД /поперечном направлении/.

Когда используют полимерные смеси в любых перечисленных пяти слоях пленки и индекс расплава представляет важную физическую характеристику слоя, его определяют в терминах "среднего индекса расплава". Для данной полимерной смеси этот средний индекс определяют из фиг. 1 и 2, которые представляют логарифмические графики индекса расплава на одной оси /например, ординат/ и процентного содержания полимера с более высоким индексом расплава в смеси на другой оси /например, абсцисс/. Индекс расплава составных частей полимеров измеряют согласно процедуре, данной в ASTMD 1238 при 190°С, если не оговорено особо, и в граммах за 10 минут, стадии в этом способе для определения среднего индекса расплава двухкомпонентной смеси являются следующими:

1. Нанести на график значение индекса расплава компонента с более низким

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

индексом расплава соответственно 0% на оси процентного содержания компонента с более высоким индексом расплава в смеси /в виде точки/.

2. Нанести на график знамение индекса расплава компонента с более высоким индексом расплава соответственно 100% на оси процентного содержания компонента с более высоким индексом расплава в смеси /в виде точки/.

3. Связать две точки прямой линией.

4. Средний индекс расплава смеси определяют нахождением точки на прямой линии, которая соответствует процентному содержанию компонента с более высоким индексом расплава в смеси.

Если смесь содержит три компонента, средний индекс расплава двух компонентов определяют как описано выше. Средний индекс расплава этих двух компонентов затем наносят на график зависимости относительно третьего компонента как описано в стадиях 1 и 2 выше. Из прямой линии, связывающей две точки, средний индекс расплава третьего компонента смеси может быть определен по точке на линии, которая соответствует процентному содержанию компонента/тов/ с наиболее высоким индексом в смеси. Если средний индекс расплава друхкомпонентной смеси является более высоким, чем у третьего компонента, средний индекс расплава двух компонентов применяют в виде процента наиболее высокоплавящегося компонента в смеси и представляют графически соответственно.

Определение среднего индекса расплава для двухкомпонентной смеси, используя фиг. 1, иллюстрируется следующим образом.

Смесь содержит 40 мас.% EVA, имеющего индекс расплава 0.25 и 60% адгезива на основе LLDPE, модифицированного ангидридом, имеющего индекс расплава 2.0. Индекс расплава EVA наносят в виде точки на левой стороне шкалы ординат, соответствующей 0% адгезива. Индекс расплава адгезива наносят в виде точки на правой стороне шкалы ординат, соответствующей 100% адгезива. Две точки соединяют прямой линией. Средний индекс расплава смеси определяют нахождением точки на этой линии, которая соответствует 60 мас.% адгезива на абсциссе, т.е. около 0,88 г/10 мин.

Определение индекса расплава для трехкомпонентной смеси, используя фиг. 2, иллюстрируется следующим образом.

Смесь содержит 52,5% VLDPE, имеющего индекс расплава 0.5, 17,5 мас.% EVA, имеющего индекс расплава 0,25, и 30% адгезива на основе LLDPE, модифицированного ангидридом, имеющего индекс 0,8. Индекс расплава EVA наносят в виде точки на левой стороне шкалы ординат, соответствующей 0% адгезива. Индекс расплава VLDPE наносят в виде точки на правой стороне шкалы ординат, соответствующей 100% VLDPE. Две точки соединяют прямой линией. Средний индекс расплава для смеси EVA - LLDPE определяют нахождением точки на этой линии, которая соответствует 79% VLDPE на абсциссе, т.е. около 0,42 г/10 мин. Эту величину наносят в виде точки на левой стороне шкалы ординат, соответствующей 0% адгезива. Индекс расплава адгезива наносят в виде точки на правей стороне шкалы ординат, соответствующей 100% адгезива /0,8/. Две точки соединяют прямой линией. Средний индекс расплава трехкомпонентной смеси определяют нахождением точки на этой линии, которая соответствует 30% адгезива на абсциссе, т.е. 0,50 г/10 мин.

Когда полимерные смеси используют в любых перечисленных пяти слоях пленки, и температура плавления является важной физической характеристикой слоя, ее определяют в терминах "средней температуры плавления". Для данной полимерной смеси эту величину рассчитывают сложением произведений индивидуальных температур плавления полимеров и их доли в смеси, т.е. температура плавления полимера 1, умноженная на его долю в смеси, плюс температура плавления полимера 2, умноженная на его долю в смеси, плюс соответствующий фактор для любых других компонентов в смеси.

Выражение "дробный" означает, что индекс расплава одного полимера или средний индекс расплава полимерной смеси не превышает величины около 1.

Термины "барьерный" или "барьерный слой", как он использован здесь, означает слой многослойной пленки, который выступает в качестве физического барьера для газообразных молекул кислорода. Физически материал барьерного слоя будет снижать кислородную проницаемость пленки, использованной для получения пакета, до менее чем 70 $см^3$ на метр квадратный в течение 24 часов при одной атмосфере 73°F /23°C/ и 0% относительной влажности. Эти величины должны быть измерены в соответствии с ASTM стандартом D-1434.

Выражение "этилен-винилацетатный сополимер" /EVA/, как оно использовано здесь, относится к сополимеру, полученному из этилена и винилацетатного мономеров, в котором звенья, полученные из этилена /мономерные звенья/, в сополимере присутствуют в больших количествах /массовых/ и звенья, полученных из винилацетата /мономерные звенья/, в сополимере присутствуют в меньших массовых количествах.

Выражение полиэтилен очень низкой плотности VLDPE /иногда называемое полиэтиленом ультра низкой плотности /"ULDPE"/ относится к линейным и непластомерным полиэтиленам, имеющим плотности ниже около 0,914 г/$см^3$ и согласно по крайней мере одному производителю, возможно таким низким как 0,86 г/$см^3$. Это выражение не включает сополимеры этилена с альфа-олефинами с плотностями ниже около 0,90 г/$см^3$ с эластомерными свойствами и относится по крайней мере одним производителем к "пластомерам этилена с альфа-олефинами". Однако, как объяснено далее, пластомеры этилена с альфа-олефинами могут быть преимущественно использованы в практике этого изобретения в виде минимальной составляющей в некоторых слоях этой многослойной пленки. VLDPE не включает линейные полиэтилены низкой плотности /LLDPE/, которые имеют плотности в области около 0,915 - 0,930 г/$см^3$.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

VLDPE включает сополимеры /включая тройные сополимеры/ этилена с альфа-олефинами, обычно 1-бутеном, 1-гексеном или 1-октеном, и в некоторых случаях тройные сополимеры, как например, этилена, 1-бутена и 1-гексена. Способ получения VLDPE /полиэтиленов/ описан в Европейском патенте N 120503.

Как например, описано в патенте США 4640856 и в патенте США 4863769, VLDPE /полиэтилены/ способны использоваться в двухосно ориентированных пленках, которые обладают наилучшими свойствами по сравнению с пленками с LLDPE /полиэтиленами/. Эти наилучшие свойства включают более высокую усадку, более высокий предел прочности при растяжении и большое сопротивление проколу.

Соответствующие VLDPE /полиэтилены/ включают полиэтилены, производимые Dow Chemical Company, Exxon Chemical Company и Union Carbide Corporation и имеющие следующие физические свойства в форме смол согласно производителям, суммированные в таблице А.

EVOH получают гидролизом /или омылением/ сополимера этилена с винилацетатом и этот сополимер обладает, как хорошо известно, эффективным кислородно-барьерными свойствами, гидролиз-омыление должны быть практически полными, т.е. по крайней мере на 97%. EVOH является коммерчески доступным в форме смолы с различный содержанием этилена и существует прямая связь между содержанием этилена и температурой плавления.

Согласно изобретению EVOH компонент центрального кислородного барьерного слоя имеет температуру плавления между 162 °C и 178°C. Это характерно для EVOH материалов, имеющих содержание этилена от около 38 мол.% до около 44 мол. %. Было обнаружено, что если используют в центральном слое полимерной смеси EVOH материалы с температурами плавления ниже этой области, то в результате центральные слои не будут обладать достаточными кислородно-барьерными свойствами для получения продукта с удовлетворительной термоусадкой с тонким центральным слоем. По этой причине EVOH материалы с содержанием этилена около 48 мол.% и выше /дающие в результате температуры плавления ниже около 162 °F/ не пригодны для практического использования этого изобретения как будет продемонстрировано в примере 1 /образец 1/.

С другой стороны, было обнаружено, что EVOH материалы с температурами плавления выше вышеописанной области являются также жесткими и тяжелыми для растяжения в процессе двойной ориентации многослойной пленки согласно изобретению. Таким образом, EVOH с содержанием этилена около 32 мол.% и ниже не пригоден для данного изобретения. По этой причине предпочтительным является EVOH с 38 мол.% этилена.

EVOH материалы различаются также по индексу расплава, даже с одинаковым содержанием этилена. Например, EVOH материал с 38 мол.% этилена является коммерчески доступным материалом с индексами расплава от 3 до 8 г/10 мин /измеренными при 190°C по ASTM D 1238/. Хотя индекс расплава не является лимитирующим в выборе соответствующих EVOH материалов, предпочтительными являются наиболее высокие индексы расплава, потому что конечные пленки мягче и легче растягиваются при двухосной ориентации. По этой причине предпочтительными для использования в полимерной смеси являются EVOH материалы с индексом расплава 8,4 с содержанием этилена 38 мол.% для многослойной пленки центрального слоя.

Характерные EVOH материалы для использования в этом изобретении представлены в таблице В.

Было обнаружено, что для пленки согласно изобретению в качестве полиамида можно применять только нейлон 6,66 в полимерной смеси в качестве барьерного кислородного слоя. Нейлон 6,66 является сополимером нейлона 6 и нейлона 66. Нейлон 6 представляет полиэпсилонкапролактам. Нейлон 66 представляет полимер, полученный из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Нейлон 6,66 производится различными компаниями, в некоторых случаях с различным процентным содержанием двух мономеров, возможно различными способами и преимущественно с различными рабочими параметрами. Таким образом, свойства различных сополимеров нейлона 6,66 могут значительно различаться. Например, температура плавления уменьшается с увеличением содержания нейлона 66 от 5 до 20 мол.%.

Как будет проиллюстрировано в примере 2, если используют другие нейлоны, такие как нейлоны типа 6,12 в качестве полиамида в полимерной смеси для кислородного барьерного слоя, в центральном слое пятислойной пленки развивается гель и в некоторых случаях появляются трещины. Образование гелей может быть обусловлено несовместимостью или химической реакцией между двумя полимерами EVOH-нейлон 6,12. Трещины вероятно развиваются потому, что полимерная смесь растягивается неоднородно в процессе ориентации. Физические свойства характерных нейлонов суммированы в таблице С.

Необходимо иметь в виду, что центральный кислородный барьерный слой пленки согласно изобретению включает полимерную смесь, состоящую из около 70 - 85 мас.% EVOH и от около 15 до около 30 мас.% нейлона 6,66. Если используют меньше 15 мас. % нейлона 6,66, центральный слой имеет тенденцию к растрескиванию /иногда объясняемому как "линейное растяжение" /"line-drawing"/ большую чем при однородном растяжении в процессе двухосной ориентации. Это происходит частично потому, что EVOH является относительно хрупким. Кроме того, EVOH может быть растянут только в относительно узкой области температур. В полимерной смеси центрального слоя не должно быть использовано более чем около 30 мас.% нейлона, потому что кислород-защитное количество смеси снижается до неприемлемого уровня. Предпочтительной является полимерная смесь, содержащая от около 78 до 82% EVOH и около 18-22% нейлона.

Могут быть использованы разнообразные

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

сополимеры этилена с винилацетатом, имеющие дробные индексы расплава по крайней мере во второй и третьем промежуточных адгезивных слоях и имеющие содержание винилацетата от около 7 до около 15% общего веса сополимера. Более низкое содержание винилацетата, чем в этой области придает жесткость и неэластичность сополимеру. Повышение содержания VA приводит к чрезмерной мягкости сополимера. Содержание винилацетата в области 8 - 12 мас.% является предпочтительным с точки зрения перерабатываемости и прочности. Соответствующие EVA включают сополимеры, приведенные в таблице D. Так как по крайней мере пятислойная пленка этого изобретения требует, чтобы по крайней мере один четвертый и пятый внешний слои имели температуру плавления по крайней мере 105°C, это будет очевидно из таблицы D и демонстрируется в примере 2 /таблица G/, что оба эти слоя не могут включать 100% этих EVA.

Как указывалось ранее, второй и третий промежуточные адгезивные слои связываются с противоположными сторонами кислородного барьерного центрального слоя, и каждый включает в основном смесь двух компонентов: 35 - 80 мас.% VLDPE с дробным индексом расплава и 20 - 40 мас.% либо: a/ адгезива на основе полиэтилена, модифицированного ангидридом с индексом расплава ниже около 1,7, или b/ адгезива на основе EVA, модифицированного ангидридом с индексом расплава ниже около 0,5. Содержание третьего необязательного компонента составляет от 0 до около 40 мас.% EVA с дробным индексом расплава, содержащего от около 7 до около 15 мас.% винилацетата. Двух или трехкомпонентные смеси, включающие второй и третий промежуточные адгезивные слои, имеют дробный индекс расплава, а также среднюю температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя.

Таблица E представляет частичный список использованных адгезивов на основе сополимеров этилена, модифицированных ангидридом в приведенных примерах.

Пятислойная пленка согласно изобретению может быть изготовлена экструзией всех слоев одновременно, т.е. соэкструзией как, например, описано в патенте США N 4448792 или постадийно, т.е. способом наслоения с предварительным покрытием, описанным в патенте США N 3741253, с образованием относительно толстой первичной пленки либо в виде плоского листа или в виде трубки, наиболее широко используется последнее. Эту первичную и относительно толстую пленку двухосно ориентируют хорошо известным способом захвата с раздувкой или с двойной раздувкой, как, например, описано в патенте США N 3456044. В этом способе экструдированную первичную трубку, выходящую из кольцевой экструзионной головки охлаждают, сплющивают и затем предпочтительно ориентируют повторным нагреванием и повторно надувают с образованием вторичных пузырей. Оценку предпочтительно двухосно ориентируют, при этом поперечная ориентация /ТД/ сопровождается надуванием с радиальным расширением нагретой пленки. Ориентация в направлении обработки /МД/ предпочтительно сопровождается использованием зажимных валиков, вращающихся с различными скоростями, для расслаивания и вытягивания пленочной трубки в направлении обработки.

Коэффициент растяжения в двухосной ориентации для образования упаковочного материала является достаточным, чтобы обеспечить пленки общей толщиной от около 1,5 до 3,5 мил /38,2 - 89,1 мкм/. Коэффициент растяжения МД обычно составляет 3 - 5 и коэффициент растяжения ТД также обычно составляет 3 - 5. Общий коэффициент растяжения /МД растяжение умноженное на ТД растяжение/ около 9x - 25x является подходящим.

Предпочтительным способом для получения многослойной пленки является соэкструзия первичной трубки, которую затем двухосно ориентируют способом, подробно описанным в вышеупомянутом патенте США N 3456044. В следующих примерах все пять слоев соэкструдировали и основную трубку охлаждали. Затем ее частично вновь нагревали излучающим нагревателем и далее нагревали до температуры вытягивания для двухосной ориентации воздушной подушкой /air cushion/, которая сама была нагрета поперечным потоком через нагретую пористую трубку, расположенную концентрически вокруг движущейся основной трубки.

Было определено, что в процессе двухосной ориентации относительно низкая степень раздува обеспечивает более высокие величины усадки, чем относительно высокая степень раздува, когда получают пятислойную пленку этого изобретения. Например, используя основную плоскую трубку шириной около 8 см /3 и 1/8 дюймов/ в каждом примере, коэффициент раздува 4.6 получают пленку с усадкой 21% МД /32% ТД/. С коэффициентом раздува 3,3 та же самая пленка имеет усадку 31% МД /39% ТД/ при 90 °C.

Хотя несущественно, предпочтительно для полного сшивания всей пленки расширить область сварки внутреннего и внешнего слоев. Это предпочтительно достигается облучением электронным пучком с уровнями доз по крайней мере около 1 Мрад /MR/ и предпочтительно в области 3 - 5 MR, хотя могут быть применены более высокие дозы. Облучение может быть выполнено на основной трубке или после двухосной ориентации. Последнее, названное пост-облучением, является предпочтительным и описано в патенте США N 4737391. Преимущество пост-облучения состоит в том, что относительно тонкую пленку обрабатывают вместо относительно толстой основной трубки, тем самым снижая мощность, требуемую для данного уровня обработки. Возможное преимущество облучения предварительно ориентированной трубки состоит в том, что если технолог использует материал для защитного слоя, который имеет тенденцию к пожелтению при облучении, как например, сополимер винилденхлорида-винилхлорида, то эту проблему можно избежать облучением только субстратного слоя.

Или же сшивание может быть достигнуто

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

добавлением агента, усиливающего сшивание, к одному или более слоям, как, например, описано в патенте США N 4055328. Наиболее используемые агенты, усиливающие сшивание, представляют органические пероксиды, такие как триметилпропан и триметилакрилат.

Из следующего описания будет видно, что пятислойная пленка согласно изобретению имеет очень тонкий центральный слой на основе смеси EVOH-нейлона 6,66, с толщиной от около 0,05 до 0,1 мил /1,27 - 2,54 мкм/, который еще обеспечивает проницаемость кислорода менее 35 $см^2/м^2$/24 ч. Последняя является характеристикой, требуемой для усадки упаковки свежего красного мяса. Это достигается по существу более тонким защитным слоем, содержащим относительно дорогой EVOH, чем ранее предложенные пленки этого типа. Тем не менее общая толщина пленки составляет от около 1,5 до около 3,5 мил /38,1-88,1 мкм/, такая же как обычные многослойные влаго-кислородные защитные пленки, используемые в настоящее время для упаковки свежего красного мяса.

Второй и третий адгезивные слои этой пленки являются следующими наиболее дорогими компонентами и каждый из них составляет только от около 2,5 до 5% толщины пленки.

Четвертый внешний слой пленки становится внутренним слоем пакета, полученного из пленки, и находится в прямом контакте с упакованным пищевым продуктом. Этот слой составляет от около 40% до около 70% толщины пленки и, как наиболее толстый слой, обеспечивает основную массу пленки необходимыми усадочными свойствами. Внутренняя поверхность этого четвертого слоя является также самосвариваемой, т. е. внутренние поверхности свариваются вместе после вакуумирования содержащего мясо пакета. Толщина внутреннего слоя этого пакета должна составлять по крайней мере около 40% общей толщины пленки для предотвращения подгорания в процессе сварки. С другой стороны, четвертый слой не должен включать более чем около 70% толщины пленки, потому что пятый слой /который становится внешним слоем пакета/ должен иметь достаточную массу для эксплуатационной стойкости и стойкости к проколу со стороны внешних контактов. Как таковой, пятый слой содержит от около 20% до около 35% толщины пленки. Наоборот, если толщина пятого слоя превышает 35% общей толщины пленки, четвертый слой становится слишком тонким для выполнения вышеописанных функций внутреннего слоя пакета.

Центральный барьерный слой на основе смеси EVOH-нейлон 6,66 этой пленки имеет относительно высокую среднюю температуру плавления. В этом контексте относительно высокая относится к относительно низкой средней температуре/рам/ плавления смеси/сей/, включающей второй и третий промежуточные адгезивные слои, также как и к относительно низким температурам плавления четвертого и пятого внешних слоев. Эти относительно низкие температуры плавления должны быть достаточно низкими для пленки с усадкой по крайней мере 30% при 90°C в поперечном направлении и предпочтительно по крайней мере 20% в направлении обработки. Это является требованием для усаживающегося пакета, вакуумированного и запаянного, содержащего мясо по отношению к внешней поверхности мяса, за счет движения через обычный туннельный аппарат для усадки, нагреваемый горячей водой.

Пример 1

Эта серия тестов демонстрирует важность использования EVOH, имеющего температуру плавления от около 162°C до около 178°C и содержание этилена от около 36 до около 44 мол.% в полимерной смеси центрального слоя пятислойной пленки. Смеси шести различных центральных слоев /каждый включающий 80% EVOH и 20% нейлона 6,66, такого как Allied типа 1539/. Для образцов 2 - 6 были использованы те же составы с идентичными вторым и третьим промежуточными слоями и идентичными четвертым и пятым внешним слоям. Толщина в милах / и процентное содержание общей толщины пленки / для 1 - 5 слоев были следующими: 0,08 /3/; 0,08 /32/; 0,08 /3/; 1,72 /65/; 0,69 /26/. Образец 1 имел в некоторой степени отличающийся промежуточный и внешний слои от образцов 2 - 6. Для образца 1 второй и третий промежуточные слои были 53% DEFD 1192 типа VLDPE, 30% Plexar 3741 адгезив и 17% DQDA 6833 типа EVA, и средневзвешенная температура плавления была 116 °C. Четвертый внешний слой был 100% DQDA 6833 типа EVA и пятый внешний слой был 76,5% DQDA 6833 типа EVA, 19,1% DFFD 1192 типа VLDPE и 4,4% перерабатывающей добавки. Для образцов 2 - 6 второй и третий промежуточные слои были 52,5% Attane XU61509.32 типа VLDPE 30% Plexar 3779 адгезив и 17,5% DQDA 6833 типа EVA и их средняя температура плавления была 116 °C. Четвертый и пятый внешние слои были 70,6% DEFD 1192 типа VLDPE, 25% DQDA 6833 типа EVA и 4,4% перерабатывающая добавка. Их средний индекс расплава был 0,25 г/10 мин и их средневзвешенная температура плавления была 115°C.

Наблюдались оптические свойства и в некоторых примерах измеряли глянец. Измеряли также некоторые физические свойства, т.е. % усадки и динамическое сопротивление проколу. Результаты этих тестов суммированы в таблице F.

Образец 2 с 80% EVOH, содержащего 38% этилена и 20% нейлона 6,66 в качестве центрального слоя, имел прекрасный вид. Образец 3 с тем же нейлоном, как в образце 2, но значительно более высоким индексом расплава EVOH от того же производителя /8,4 против 3,8/, обеспечивал лучший вид и несколько большую усадку. Это иллюстрирует преимущество материала типа EVOH с 38% содержанием этилена и индексом расплава 8 в центральном слое многослойной пленки. Образцы 4 и 5 включали EVOH с 38% содержанием этилена от различных производителей и обеспечивали хорошие свойства. Температура плавления этих сополимеров была 173°C. Эти данные подтверждены, что температура плавления около 178°C является верхним пределом для EVOH барьерного кислородного центрального слоя в многослойной пленке данного

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

изобретения. Если температура плавления EVOH превышает температуру около 178°C и содержание этилена в нем ниже, чем около 36 мас.%, материал нелегко растягивается при температурах ориентации, пригодных для второго-пятого слоев с гораздо более низкой температурой плавления. Результатом является то, что тепловая усадка пленки является неожиданно низкой для упаковки свежего мяса.

Образец 6 включал тип EVOH с 44% этилена, вариант EVOH изобретения с относительно низкой температурой плавления, т.е. 164°C.

Образец 1 с типом EVOH с 48% этилена и температурой плавления 158°C обеспечивал удовлетворительные оптические, усадочные и прочностные свойства, но скорость передачи кислорода существенно была выше, чем у образцов EVOH с более низким содержанием этилена и более высокой температурой плавления, и являлся неприемлемо дорогим для коммерческого использования. Различия между вторым-пятым слоями образца 1 и образцов 2 - 6 не влияют на относительные скорости передачи кислорода этих образцов. Эти данные подтверждают, что содержание этилена 44% является верхним пределом и температура плавления 162 °C является нижним прадедом для EVOH в центральном барьерном кислородном слое многослойной пленки данного изобретения.

Резюмируя, можно сказать, что образцы 2 - 6 являются вариантами изобретения, в которых средние температуры плавления центрального слоя выше, чем в других слоях, а четвертый и пятый внешние слои имеют приблизительно такие же температуры плавления как второй и третий промежуточные адгезивные слои. Эти величины являются следующими: 179 °C /центральный слой/, 116°C /адгезивные слои/ и 115°C /внешние слои/. Адгезивные и внешние слои имеют дробные индексы расплава.

Область температур плавления EVOH 162 - 178°C является по существу выше, чем температура плавления PVDC, наиболее часто используемого в качестве барьерного кислородного слоя в многослойных пленках для упаковки свежего мяса; винилденхлоридные сополимеры плавятся при около 148 - 150°C. Так как более высокоплавкий EVOH является относительно жестким при существенно более низкой температуре биориентации, пригодной для более низкоплавящегося адгезива и внешних слоев, нейлон смешивают с EVOH для увеличения гибкости центрального слоя и в целом для улучшения перерабатывающих характеристик. В пленке этого изобретения защитный слой представляет смесь от около 70 до около 85 мас. % EVOH и от около 15 до около 30 мас.% нейлона 6,66. Повышение содержания EVOH не обеспечивает достаточную гибкость, а повышение содержания нейлона 6,66 снижает защитные свойства до неприемлемого уровня для предполагаемого использования. Предпочтительным, в результате этих обсуждений, является центральный слой, содержащий смесь от около 78 до около 82 мас.% EVOH и от около 12 до около 18 мас.% нейлона 6,66.

Пример 2

Эта серия тестов с пятислойными пленками иллюстрирует важность использования нейлона 6,66 в качестве полиамидного компонента барьерного кислородного центрального слоя на основе EVOH. Вообще было обнаружено, что когда появляются гели в этом типе пленки, они присутствуют в центральном слое. По этой причине присутствие или отсутствие гелей является прямым свидетельством совместимости особой конструкции EVOH и нейлона в центральном слое. Восемь различных образцов включают с различными полимерными комбинациями в центральный слой, который содержит 80% EVOH и 20% нейлона. Результаты суммируются в таблице G.

Таблица G показывает, что никакой из нейлонов 6,12, содержащихся в пленках центрального слоя, не обладает удовлетворительными оптическими свойствами /образцы 7, 8 и 10/. Это возможно обусловлено частичной реакцией между нейлоном и EVOH, или явлением смешивания или несовместимости, приводящим к появлению интенсивного количества гелей.

Напротив, образцы 3 и 6 с нейлоном 6,66 были оптически превосходными без гелей, что не отрицает возможность использования различных типов EVOH в центральном слое /38 и 44 мол. % этилена соответственно/. Образцы 2 и 3 каждый включал и тот же тип нейлона 6.66, но первый был хорош только с оптической точки зрения, потому что он содержал небольшие количества гелей. Напротив, образец 3 не содержал гелей и был оптически превосходным вероятно потому, что индекс расплава EVOH, входящего в него, был 8,4 по сравнению с образцом 2, у которого величина индекса расплава EVOH была 3,8. Толщины в милах /и проценты общей толщины пленки/ для слоев от первого по пятый образцов 2, 3 и 6 вариантов изобретения были следующие:

Образец:

2 - 0,079 /3/, 0,079 /3/, 0,079 /3/, 1,716 /65/, 0,686 /26/

3 - 0,086 /3/, 0,086 /3/, 0,086 /3/, 1,866 /65/, 0,746 /26/

6 - 0,086 /3/, 0,086 /3/, 0,086 /3/, 1,372 /65/, 0,749 /26/

Второй и третий промежуточные адгезивные слои образцов таблицы G были 30% Plexar 169 адгезив и 70% DQDA 6833 тип EVA /образцы 7 - 9/, 60% Admer 500 адгезив и 40% DQDA 6833 тип EVA /образец 10/, 52,5% Attane 61509.32, 17,5% DQDA 6833 тип EVA и 30% Plexar 3779 адгезив /образцы 2 и 3/ или 30% Plexar 3741 /образец 6/, и 30% Plexar 169 адгезив и 70% DQDA 6633 тип EVA /образец 11/. Их средние индексы расплава /г/ /10 мин/ были: 0,51 /образцы 7 - 9/, 0,86 /образец 10/, 0,46 /образцы 2, 3/, 0,54 /образец 6/ и 0,51 /образец 11/. Их средние температуры плавления /в °C/ были: 100 /образцы 7 - 9/, 111 /образец 10/, 116 /образцы 2, 3 и 6/ и 101 /образец 11/. Таблица G иллюстрирует, что нейлон в барьерном кислородном слое пятислойной пленки изобретения должен быть нейлоном 6.66.

Желательно отметить, что оптические свойства пятислойных пленок этого изобретения с барьерными кислородными

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

центральными слоями, имеющими одинаковое процентное содержание сополимера этилена типа EVOH и нейлона 6,66, являются не обязательно одинаковыми. Например, образцы 2, 9 и 11 имеют один и тот же тип EVOH, составляющий 80% центрального слоя и 20% нейлона 6,66, но образцы 9 и 11 имеют 100% EVA без VLDPE в их внешних слоях. Напротив, внешние слои образца 2 включают 75% VLDPE и 23% EVA. Оптические свойства образца 2 являются гораздо лучше, чем образцов 9 и 11. Причины этого различия являются не вполне понятными, но могут быть связаны с более высокими температурами экструзии и биориентации, требуемыми, когда более высокоплавящийся VLDPE смешивают во внешних слоях с менее низкоплавящимся EVA. Эта более высокая температура больше соответствует еще более высокой температуре плавления центрального слоя и улучшает их совместимость. По этой причине либо четвертый и пятый, либо оба слоя пленки изобретения должны иметь температуру плавления по крайней мере около 105°C, так что оба слоя не могут включать 100% EVA.

Другое различие между образцами пленок 2, 9 и 11 состоит в том, что адгезивный материал образца 2 имеет дробный индекс расплава /Plexar 3779/, тогда как адгезивный материал образцов 9 и 11 /Plexar 169/ имеет индекс расплава 2,5. Как рассмотрено далее более детально, для пленок этого изобретения с адгезивами на основе полиэтилена, модифицированного ангидридом, индекс расплава адгезива должен быть ниже около 1.7. Это обеспечивает адгезивный слой с прочностью, достаточной для выдерживания растягивающих сил в течение процесса ориентации.

В итоге образцы 2, 3 и 6 являются вариантами изобретения, в которых средние температуры плавления центрального /первого/ слоя, второго и третьего промежуточных адгезивных слоев и четвертого и пятого внешних слоев являются более низкими, т.е. для образцов 2 и 3 они составляют 180 °C, 116°C и 115°C, а для образца 6 они составляют 171 °C, 116°C и 115 °C. Второй и третий промежуточные адгезивные слои и четвертый и пятый внешние слои имеют дробные индексы расплава. Пленки образцов 7, 8 и 10 являются оптически неудовлетворительными, потому что нейлон 6,66 не был использован в центральном слое. Пленки образцов 9 и 11 являются оптически неудовлетворительными, отчасти потому, что ни один из их четвертых и пятых внешних слоев не имеет температуру плавления по крайней мере около 105 °C.

Пример 3

Серия тестов была проведена с шестью различными концентрациями EVA /10% винилацетата/ в смеси с VLDPE для двух внешних слоев. Таким образом, каждый из внешних слоев отдельной пленки имел одну и ту же смесь и они содержали EVA в пределах от 29% до 63%. Содержание VLDPE было различным между 100% и суммой содержания EVA и 4,4% перерабатывающей добавки. Были использованы два типа VLDPE, единственным значительным различием были их индексы расплава, т. е. 0,5 для Attane типа 61509.32 и 1,0 для Attane типа 4001. Процентное содержание от общей толщины пленки для первого-пятого слоев образцов 12 - 17 было следующим: 3, 3, 3, 65 и 26%. Общие толщины /в милах/ для этих образцов были: 2,45 /образец 12/, 2,49 /образец 13/, 2,88 /образец 14/, 2,49 /образец 15/, 2,51 /образец 16/ и 2,84 /образец 19/. Таким образцом, толщина центрального слоя была в области 0,07-0,09 мил. Центральный слой для всех образцов пленок содержал 80% EVOH H103 и 20% нейлона 1539, имея среднюю температуру плавления 116 °C. Второй и третий промежуточные адгезивные слои для всех пленок состояли из 52,5% Attane типа 61509.32 VLDPE, 30% Plexar 3779 адгезива и 17,5% DQDA 6833 типа EVA, их средний индекс расплава был 0,46 г/ 10 мин и их средняя температура плавления была 116 °C. Дополнительно к оптическим были измерены некоторые физические свойства. Данные суммируются в таблице H.

Если измерения проводили при эквивалентных условиях, двухосно ориентированная EVA пленка обеспечивает более высокую усадку в поперечном и продольном направлениях /на правлении обработки/, чем двухосно ориентированная VLDPE пленка, хотя VLDPE имеет существенно более высокую тепловую усадку, чем линейный полиэтилен низкой плотности /LLDPE/ с сомономерами, содержащими то же число атомов углерода. Эти соотношения описываются, например, в вышеупомянутом патенте США N 4863769. Зависимость тепловой усадки также существует в смесях EVA-VLDPE, т.е. повышение содержания EVA обеспечивает более высокую двухосную тепловую усадку, чем более низкое содержание EVA в смеси с VLDPE. Эта зависимость иллюстрируется сравнением образцов 12 - 14 друг с другом или образцов 15 - 17 друг с другом. Было определено, что для обеспечении двухосно ориентированной теплоусаживающейся пленки согласно этому изобретению, если четвертый и/или пятый внешние слои содержат EVA, он не должен присутствовать в количестве, превышающем 45 мас.%, или оптические свойства пленки являются неприемлемыми. Это вероятно происходит потому, что относительно низкая температура плавления EVA сникает среднюю температуру плавления внешних слоев до того уровня, когда развивается несовместимость в процессе экструзии и/иди двухосной ориентации с гораздо более высокой температурой плавления центрального слоя.

Таблица H показывает, что оптические свойства пленки /мутность и глянец/ становятся хуже с увеличением концентрации EVA во внешнем слое /слоях/. Это было также продемонстрировано в таблице G посредством предварительного сравнения между образцами 2 /100% EVA/ и образцом 11 /75% LLDPE - 25% EVA)/. Таким образом, % мутности имеет тенденцию к увеличению, % глянца - к снижению. Более того, тенденция к динамическому проколу снижается с увеличением концентрации EVA во внешнем слое /слоях/. Из-за этих противоположных тенденций предпочтительным балансом свойств со смесью EVA-VLDPE четвертого и пятого внешних слоев является содержание

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

EVA от около 25% до около 40% и содержание VLDPE от около 60% до около 75%. В дальнейшем предпочтительном варианте четвертый и пятый внешние слои каждый включают смесь, содержащую от около 65 до около 72 мас.% VLDPE с плотностью около 0,912 и индексом расплава около 0,19 /DEFD типа 1192/ и от около 22 до около 28 мас.% EVA, содержащего около 10% винилацетата.

В итоге образцы 12 - 17 являются вариантами изобретения, в которых средняя температура плавления центрального слоя выше, чем внешних слоев, а четвертый и пятый внешние слои имеют несколько более низкие температуры плавления, чем второй и третий промежуточные адгезивные слои. В каждом примере температуры плавления центрального слоя и адгезивного слоя были 179°C и 116°C соответственно. Внешние слои этих образцов имели дробные индексы расплава. Предельная концентрация 45% EVA во внешних слоях демонстрируется сравнением оптических свойств образцов 14 и 16.

Пример 4

Другая серия тестов была проведена для демонстрации того, что могут быть использованы различные типы VLDPE материалов в четвертом и пятом внешних слоях пятислойной пленки этого изобретения. В этих тестах были использованы шесть различных материалов VLDPE в четвертом и пятом внешних слоях образцов 18 - 23 в смеси с 25% EVA /10% винилацетата/ и 4,4% перерабатывающей добавки. Так как адгезивный и защитный кислородный центральный слои были по существу идентичны, значительно изменялся только тип VLDPE. Были измерены некоторые фармакологические свойства пленок и результаты суммированы в таблице I.

Таблицу I показывает, что четыре типа VLDPE давали одинаковые результаты в отношении физических свойств, т.е. образцы 19 и 21 - 23. Образец 20 был смесью 80% Attane 61590.32 /включающим только VLDPE в удачном образце 19/ и Attane 61512.21. Хотя усадка была удовлетворительной, другие физические свойства были в некоторой степени ниже, чем для однокомпонентных пленок VLDPE. Более того, образец 18, который содержал только Attane 61512.21 в качестве его внешнего VLDPE слоя, не может быть изготовлен из-за низкой прочности расплава при 400°F температуры головки /экструдера/. То есть не могут поддерживаться устойчивые пузыри. Таким образом, этот особый VLDPE материал является непригодным для использования во внешних слоях рассматриваемой пленки с этим особым составом для изготовления теплоусаживающейся пленки путем экструзии с двойным раздувом с двухосной ориентацией. Однако возможно, что такая пленка может быть изготовлена с другим оборудованием для двойного раздува.

Для примера 16 кислородный барьерный центральный слой состоял из 80% EVAl H101 типа EVOH и 20% нейлона 1539; второй и третий адгезивные слои состояли из 52,5% Attane XU 61509.32 VLDPE, 30% Plexar 3779 адгезива и 17,59% DQDA 6833 типа EVA.

Образцы 19 - 23 являются вариантами изобретения. Толщины в милах /и процентное содержание от общей толщины пленки/ для первого-пятого слоев были следующими:

Образец

19 - 0,079 /3/, 0,079 /3/, 0,079 /3/, 1,719 /65,1/, 0,676 /25,9/

20 - 0,095 /3/, 0,095 /3/, 0,095 /3/, 2,064 /65,1/, 0,821 /25,9/

21 - 0,078 /3/, 0,078 /3/, 0,078 /3/, 1,680 /65,1/, 0,668 /25,9/

22 - 0,077 /3/, 0,077 /3/, 0,077 /3/, 1,660 /65,1/, 0,660 /25,9/

23 - 0,082 /3/, 0,082 /3/, 0,082 /3/, 1,77 /65,1/, 0,704 /25,9/

Кислородный барьерный центральный слой включал 20% нейлона 1539 и 80% EVAl типа EVOH /образцы 19 - 21/, 80% H 103 типа EVOH /образец 22/ и 80% Soarnol 3808 типа EVOH /образец 23/, и каждый имел среднюю температуру плавления 179°C /340°F/.

Второй и третий промежуточные адгезивные слои содержали 52,5% VLDPE, 30% адгезива и 17,5% EVA. VLDPE был Attane XU61509.32 /образцы 19 - 21/, DEFD 1192 /образец 22/ и Attane XU 61520.01 /образец 23/. Адгезив был Plexar 3779 /образцы 19 - 21/ и Plexar 3741 /образцы 22 и 23/. EVA был DQDA 6833 во всех образцах. Средние индексы расплава /в г/10 мин/ были следующими: 0,46 /образцы 19 - 21/, 0,62 /образец 22/ и 0,89 /образец 23/. Средняя температура плавления /в °C/ была 116°C для каждого из образцов 19 - 23.

Для четвертого и пятого внешних слоев испытываемой серии в этом примере 4, средние индексы расплава /в г/10 мин/ были следующими: 0,4 /образец 19/, 0,55 /образец 20/, 0,71 /образец 21/, 0,21 /образец 22/ и 0,71 /образец 23/. Средняя температура плавления /в °C/ для каждого из образцов 19 - 23 была 115°C.

Как можно было видеть из представленного выше, образцы 19 - 21 и 23 варианта изобретения имеют второй и третий промежуточные адгезивные слои, и четвертый и пятый внешние слои с существенно одинаковыми средними температурами плавления, которые ниже температуры плавления /первого/ центрального слоя.

Как объяснялось ранее, второй и третий адгезивные слои включают два или три компонента смеси, содержащей от около 35% до около 80% VLDPE. Эти слои должны иметь дробный индекс расплава, чтобы обеспечить адгезивный слой достаточной прочностью для противостояния растяжению пленки в процессе двухосной ориентации при повышенной температуре. По той же самой причине второй и третий слои должны иметь средний дробный индекс расплава. Так как VLDPE является типичной наиболее сильной составляющей адгезивных слоев, необходимо по крайней мере около 35% VLDPE для этого компонента, для выполнения им предписанной функции. С другой стороны, содержание более чем 80% VLDPE означает, что адгезивный компонент составляет менее 20% всей смеси и это является недостаточным для выполнения адгезивной функции между центральным слоем и внешними слоями. В предпочтительном варианте, отражающим эти рассуждения, VLDPE составляет от около 45% до около 60% второго и третьего промежуточных адгезивных слоев.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Второй и третий промежуточные слои включают смеси, содержащие от около 20 до около 40 мас.% адгезивного компонента. Меньше чем 20% не обеспечивают требуемой адгезии между соседними слоями для пленки. Более чем 40% адгезива увеличивают средний индекс расплава этих слоев до уровня, где они не имеют достаточной прочности в течение процесса ориентации для поддержания пленки. В предпочтительном варианте, отражающем эти рассуждения, адгезивный компонент составляет около 25 - 38% второго и третьего промежуточных адгезивных слоев.

Второй и третий промежуточные слои содержат от 0 до около 40% EVA с содержанием винилацетата 7 - 15 мас.%. В случае ее присутствия эта составляющая увеличивает усадочные свойства пленки по сравнению с двухкомпонентной смесью. С другой стороны, EVA имеет более низкую прочность при температуре ориентации, чем VLDPE, и по этой причине не должен превышать около 40 мас.% слоев. Как предпочтительный баланс EVA присутствует в концентрации от около 10 до около 20 мас.%.

Пример 5

Были проведены серии испытаний, которые демонстрируют важность использования адгезива на основе полиэтилена модифицированного ангидридом с индексом расплава ниже около 1,7 во втором и третьем промежуточных адгезивных слоях данной пленки. Испытания также демонстрируют непригодность некоторых адгезивов на основе EVA. Были приготовлены девять пленок, каждая с пятью слоями и по существу идентичными внешними слоями, включающими 70,6% VLDPE, 25% EVA /10% винилацетата/ и 4,4% перерабатывающей добавки со средним индексом расплава 0,25 и средней температурой плавления 115 °C. Кислородные защитные центральные слои были идентичными и включали 80% EVOH /EVAL H 103/ и 20% нейлона 6,66 /Allied типа 1539/. Отличающимся веществом между образцами 24 - 32 был только адгезивный слой. За исключением образца 24 все образцы включали 30 мас.% адгезивного компонента во втором и третьем слоях. Оптические свойства наблюдали визуально и измеряли усадку. Результаты этих испытаний суммированы в таблице J, которую лучше рассматривать со ссылкой на таблицу E, идентифицирующую каждый из адгезивов, использованных в образцах 24 / 32. Как объяснялось выше пленка согласно изобретению является пригодной для упаковки свежего красного мяса, поскольку имеет хорошие оптические свойства, т.е. немного визуальных линий напряжения, низкую мутность и высокий глянец.

Было обнаружено, что в этих пятислойных пленках могут появляться оптически неприемлемые линии напряжения. Их присутствие или /отсутствие/ прямо связано с типом использованного в этих слоях адгезива. Образец 28 был близок к приемлемому пределу с несколькими линиями напряжения и адгезивные слои включали 30% Plexar 3779, который состоял из сополимера на основе LLDPE, модифицированного малеиновым ангидридом /индекс расплава 0,81/. Образец 29 был подобен образцу 28, единственное отличие заключалось в использовании VLDPE типа Dow 61509.32 в адгезиве и внешних слоях вместо VLDPE типа Union Carbide 1192. В образце 29 не было визуальных линий напряжения, так что его оптические свойства были превосходными по сравнению с образцом 28. За одним исключением /образец 32/, образец 31 был единственной пленкой, которая была без линий напряжения и ее адгезивный компонент состоял из Plexar 3741 на основе полиэтилена низкой плотности, модифицированного малеиновым ангидридом. Адгезивные слои образцов 28, 29 и 31 содержали 49% VLDPE, 17% EVA, 30% адгезива и 4% перерабатывающей добавки, и, как будет очевидно из текущего обсуждения, только они являлись вариантами изобретения в таблице J. Таким образом, в предпочтительном варианте второй и третий адгезивные слои включали смесь от около 48 до около 55 мас.% полиэтилена очень низкой плотности с дробным индексом расплава, от около 15 до около 22 мас.% сополимера этилена с винилацетатом с индексом расплава около 0,25 и содержанием винилацетата 10% и от около 25 до около 35 мас.% адгезива на основе полиэтилена низкой плотности, модифицированного малеиновым ангидридом. Толщины в милах /и процентное содержание от общей толщины пленки/ для первого-пятого слоев образцов 28, 29 и 31 были следующими:

Образцы

28 - 0,085/3,0/, 0,085/3,0/, 0,085/3,0/, 1,933/65,1/, 0,730/25,9/

29 - 0,077/3,0/, 0,077/3,0/, 0,077/3,0/, 1,673/65,1/, 0,665/25,9/

30 - 0,089/3,0/, 0,089/3,0/, 0,089/3,0/, 1,933/65,1/, 0,769/25,9/

Кислородный барьерный центральный слой для образцов 24 - 32 состоял и из 80% EVAL типа H 101 EVOH и 20% нейлона 1539 со средней температурой плавления 179 °C.

Образец 24 включал Admer 500 в качестве адгезива. Таблица E идентифицирует это вещество как сополимер на основе LLDPE, модифицированный малеиновым ангидридом, с относительно высоким индексом расплава 2,0. Из-за этой высокой величины пленка имела значительное количество линий напряжения и была оптически непригодной для предполагаемого использования пленки изобретения. Напротив, сходная в других отношениях пленка с Plexar 3741 на основе полиэтилена, модифицированного ангидридом /индекс расплава 1,5/, например, образец 31, имела хорошие оптические свойства. Таким образом, для того, чтобы быть полезными в этом изобретении, такие адгезивы на основе полиэтилена должны иметь индекс расплава ниже около 1,7 г/10 мин. Это обеспечивает то, что адгезивный слой имеет достаточную прочность в течение процесса ориентации для поддержания (to support) пленки. Более высокие индексы расплава не могут противостоять напряжению при этих условиях. По этой же причине смесь для адгезивного слоя пленки изобретения должна иметь средний индекс расплава, который является дробным.

Образец 25 включал 70% Syrlyn 1650-30% Plexar 106 в качестве адгезивного слоя; последний является сополимером на основе EVA, модифицированный малеиновым ангидридом, с 1,2 MI. Пленка имела

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

значительное количество линий напряжения, вероятно, из-за относительно высоких индексов расплава адгезива на основе EVA и адгезивного слоя, так что она должна быть оптически непригодной для упаковки свежего красного мяса. Образец 26 также содержал 30% Plexar 106 в качестве адгезивного компонента и имел относительно высокий индекс расплава на основе EVA /1,2/. Этот образец показал нежелательное число линий напряжения.

Образец 27 содержал 30% Bynel CXA 3048 в качестве адгезива и идентифицировался как тройной сополимер на основе EVA с индексом расплава 0,9 /таблица E/. Несмотря на эту низкую величину MI и дробный индекс расплава адгезивного слоя, пленка содержала значительное число линий напряжения в направлении машины /в продольном направлении/.

Образец 30 содержал 30% Plexar 169 в качестве адгезива; этот сополимер является сополимером на основе полиэтилена низкой плотности, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава 2,5 /см. таблицу E/. Образец показывал значительное число линий напряжения, так что является непригодным для целей настоящего изобретения. Это было обусловлено относительно высоким индексом расплава, так что центральный слой не растягивался однородно в процессе ориентации.

Образец 32 содержал 30% Overacc 18302 в качестве адгезива; это тройной сополимер на основе EVA с индексом расплава 0,6 /см. таблицу E/. Несмотря на этот относительно низкий индекс расплава, выражающийся в дробном среднем индексе расплава второго и третьего адгезивных слоев, и хорошие оптические свойства, пленка была неудовлетворительной из-за плохой межслойной адгезии. Как продемонстрировано далее в примере 38 для решения этой проблемы индекс расплава адгезивов на основе EVA, пригодных в этом изобретении, должен быть чрезвычайно низким, т.е. ниже около 0,5 г/10 мин.

В варианте изобретения, образец 31, средние температуры плавления постепенно падают от центрального слоя к второму-третьему промежуточным адгезивным слоям, четвертым-пятым внешним слоям. Каждый из этих примеров имеет дробный индекс расплава адгезивных слоев и каждый имеет по крайней мере 30% свободную усадку при 90°C в поперечном направлении.

Пример 6

В описанных ранее вариантах изобретения уровни усадки обычно составляли около 31% в продольном направлении /направлении обработки/ и около 39% в поперечном направлении, оба измерены при 90°C. Это является удовлетворительным для большинства применений по упаковке свежего красного мяса, но было бы желательным обеспечение равномерных более высоких уровней усадки для некоторых окончательных использований указанной пятислойной пленки.

Это может быть достигнуто применением различных термопластичных полимеров в одном или обоих внешних слоях и было продемонстрировано двумя вариантами с более высокими усадками пленки по изобретению. В этих испытаниях, суммированных в таблице K, были использованы четыре пленки. Образцы 33 - 35 являются вариантами изобретения с идентичными кислородными защитными центральными слоями: 80% EVAL типа H 103 EVOH и 20% нейлона типа 1539. Средняя температура плавления полимерной смеси центрального слоя была 164 °C. Промежуточный второй и третий адгезивные слои образцов 33 и 34 являются идентичными и образец 35 является очень похожим. Их средний индекс расплава был 0,61 г /10 мин и их средняя температура плавления была 116 °C.

Внешние слои образца 33 были вышеописанной смесью VLDPE-EVA со средней температурой плавления 115 °C и эта пленка обеспечивает средние усадочные свойства для упаковки свежего красного мяса. Внешние слои образца 34 содержали трехкомпонентную смесь VLDPE, EVA и пластомерного типа сополимера этилена с альфа-олефином, который был Mitsui Tafmer 1085 /температура плавления 71°C/. Таблица K показывает эту пленку, имеющую по существу более высокие усадочные свойства чем средняя усадка образца 33. Более того другие физические свойства пленки и оптические свойства были более превосходными по сравнению с образцом 33. Индекс расплава внешних слоев был 0,25, ниже соответствующей величины 0,61 для смежных промежуточных слоев. Средняя температура плавления внешних слоев 100 °C была ниже соответствующей величины 116°C для смежных промежуточных слоев. Толщины в милах /и процентное содержание от общих толщин пленки/ для первого-пятого слоев были следующими: 0,08/3/, /0,08/3/, /1,64/63/ /0,73/28/. Таким образом, в предпочтительном варианте высокой усадки по крайней мере один четвертый и пятый внешний слои включает смесь от около 40 до около 60% VLDPE и от около 5 до около 20 мас.% пластомерного сополимера этилена с альфа-олефином и от около 20 до около 40 мас.% сополимера этилена с винилацетатом, содержащего от около 7 до около 15 мас.% винилацетата.

Для образца 35 четвертый внешний слой /который будет внутренним слоем пакета, полученного из пленки/ содержит 100% Syrlyn 1706 иономера, изготовленного компанией и DuPont Co., и пятый внешний слой /который будет внешним слоем пакета/ был идентичен внешним слоям пленки с регулярной усадкой /средняя температура плавления 110 °C/. Таблица K показывает, что эта пленка по существу также имеет более высокие усадочные свойства, чем образец 33 с регулярной усадкой. Ее оптические свойства были даже лучше, чем для образца 34, но динамическая прочность на прокол ниже. Так как средняя температура плавления четвертого внешнего слоя была 81 °C, она была ниже соответствующей величины 103°C для второго промежуточного слоя. Толщины пленки в милах /и процентное содержание общих толщин пленки/ для первого-пятого слоев были следующими: 0,09/3/, /0,09/3/, /0,09/3/, /1,83/63/, /0,81/28/. Общая толщина пленки была 2,9 мил.

С целью сравнения образец 36 был

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

конкурирующей шестислойной термоусаживающейся пленкой с центральным слоем на основе EVOH. Пленка была W.R. Grace типа BB4-E, которая была предложена для упаковки свежего красного мяса. Таблица K показывает, что тепловая усадка варианта изобретения образцов 34 и 35 является по крайней мере эквивалентной или даже превосходящей эту конкурирующую пленку по величинам динамической прочности проколу.

Один из предпочтительных вариантов изобретения с высокой усадкой имел четвертый и пятый внешние слои каждый, содержащий смесь от около 42 до около 46 мас. % полиэтилена очень низкой плотности, с плотностью около 0,912, от около 34 до около 38 мас.% сополимера этилена с винилацетатом и от около 13 до около 17 мас.% пластомера этилена с альфа-олефином, имеющего плотность около 0,88, индекс расплава около 1,4 г/10 мин и температуру плавления около 71°C.

Другой предпочтительный вариант изобретения с высокой усадкой содержал иономер в качестве по крайней мере одной составляющей четвертого внешнего слоя. Последний мог, например, включать смесь EVA и иономера, или как в примере 36 четвертый внешний слой мог содержать 100% иономера.

Пример 7

В этом примере физические свойства двух вариантов пленки изобретения /однородная усадка и высокая усадка/ сравнивают с двумя коммерчески используемыми защитного типа трехслойными пленками на основе винилиденхлорида и метилакрилата /высокая прочность MA сарана и высокая усадка MA сарана/. Кроме того, варианты этого изобретения сравнивают с двумя коммерчески используемыми защитного типа пленками на основе EVOH. Сравнения суммированы в таблице L.

Таблица L показывает, что сравнения на основании усадки, динамического прокола и проницаемости кислорода пятислойной пленки изобретения по крайней мере сравнимы с двухосно ориентированными термоусаживающимися трехслойными пленками винилиденхлоридного типа, используемыми в настоящее время для упаковки свежего красного мяса. Аналогично, они по крайней мере сравнимы с коммерчески пригодными многослойными пленками EVOH типа.

Пример 8

В этом примере, пятислойные пленки готовили, используя сополимер этилена с винилацетатом, с 10 мас.% винилацетата /EVA/, модифицированный ангидридом в качестве адгезива, имеющим индекс расплава около 0,25 г /10 мин /Quantum PPX 5075/ во втором и третьем адгезивном слое смеси только с VLDPE в качестве другого компонента смеси /образец 39/ или в трехкомпонентной смеси с EVA /как отдельной составляющей/ и VLDPE /образец 38/. Оптические и физические свойства этих пленок определяют и сравнивают с пятислойной пленкой, отличающейся только использованием адгезива на основе LLDPE, модифицированного ангидридом /образец 37/. Все эти пленки имели адгезивные слои с дробным индексом расплава.

Более конкретно, образцы 37, 38 и 39 были каждый толщиной 66 мкм /2,6 мила/ и каждый включал защитный кислородный центральный слой, содержащий 80% EVAL H 103 типа EVOH и 20% нейлона 6,66 типа 1539. Четвертый внешний слой этих образцов содержал 75% DEFD типа VLDPE 1192 и 25% DQDA типа EVA 6833. Пятый внешний слой этих образцов содержал 70,6% DEFD типа VLDPE 1192, 25% DQDA типа EVA 6833 и 4,4% перерабатывающей добавки. Адгезивные слои образцов 37 и 38 включали 52,5% VLDPE типа 61509.32, 30% адгезивного компонента и 17,5% DQDA типа EVA 6833. Адгезив образца 37 был вышеописанным Plexar 3779 с индексом расплава 0,8 /см. таблицу E/. Адгезив образца 38 был Quantum на основе EVA Plexar типа PPX 5075 /с индексом расплава 0,25/. Адгезивные слои образца 39 включали двухкомпонентную смесь 75% VLDPE типа 61509.32 и 25% вышеописанного адгезива Quantum типа PPX 5075. Центральный слой этих образцов составлял около 3% толщины пленки, и второй и третий адгезивные слои каждый также составлял около 3% толщины пленки. Четвертый внутренний слой составлял около 63% и пятый /внешний/ слой составлял около 28% толщины пленки.

Физические характеристики этих пленок суммированы в таблице M и их физические свойства суммированы в таблице N.

Образец 38 демонстрирует, что пятислойные пленки этого изобретения включают адгезивные слои, где адгезив представляет сополимер на основе EVA, модифицированный ангидридом, с очень низким индексом расплава, т.е. ниже 0,5 г/10 мин. Кроме того, образцы 38 и 39 включают третий адгезивный слой, который содержит либо двухкомпонентную смесь VLDPE и адгезива, либо трехкомпонентную смесь VLDPE и EVA и адгезива с EVA, составляющим вплоть до около 25 мас.% всего адгезивного слоя и имеющим дробный индекс расплава. Содержание EVA в трехкомпонентной смеси не должно превышать около 40%, потому что, как предварительно объяснено, повышение содержания EVA не обеспечивает адгезивные слои достаточной прочностью для поддержания пленки в условиях ориентации.

Таблицы M и N указывают, что адгезивы на основе EVA образцов 38 и 39 были эквивалентны адгезиву образа 37 в терминах физической прочности, усадки и проницаемости кислорода и их оптические свойства считались хорошими. Оптическая характеристика этих образцов с адгезивом, имеющим индекс расплава 0,25, являлась по существу превосходной по сравнение с характеристикой пленок с адгезивом на основе EVA с более высоким индексом расплава, таких как у образцов 25 и 26 /EVA адгезивы с индексом расплава 1,2/ и образца 27 /адгезива на основе тройного сополимера EVA с индексом расплава 0,9/. Каждая из этих пленок имела линии. Возможное объяснение состоит в том, что так как адгезив на основе EVA слабее чем на основе полиэтилена и имеет более низкую температуру плавления, так что требуется понижение индекса расплава адгезива на основе EVA /меньше чем до около 0,5/ для обеспечения такой же прочности, которая поддерживается для растягивающих сил в пленке, чем с адгезивом

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

на основе полиэтилена /индекс расплава ниже чем около 1/.

Таким образом, предпочтительный адгезив на основе EVA имел индекс расплава около 0,25 г/10 мин и содержание винилацетата около 10 мас.%.

Настоящее изобретение не ограничивается вышеприведенными вариантами и определяется объемом согласно следующей формуле изобретения.

Формула изобретения:

1. Двухосно вытянутая ориентированная термоусаживающаяся многослойная пленка, состоящая из кислородно-барьерного центрального слоя, выполненного из смеси, содержащей сополимер этилена и винилового спирта и полиамида, промежуточных адгезивных слоев, выполненных из адгезива на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, и внешних слоев на основе полиолефинов, имеющих плотность < 0,914 г/см^3, отличающаяся тем, что центральный слой выполнен из смеси, содержащей 70 - 85 мас.% сополимера этилена и винилового спирта с температурой плавления 162 - 178 °С и содержанием этилена 36 - 44 мас. % и 15 - 30 мас.% полиамида, представляющего собой сополимер поли-ε-капролактама с нейлоном, полученным из адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, с содержанием поли- ε-капролактама в сополимере 85 мол.%, причем толщина центрального слоя составляет 1,27 - 2,54 мкм и проницаемость кислорода через слой < 35 см^3/м^2/24 ч, каждый промежуточный адгезивный слой выполнен из смеси, содержащей 35 - 80 мас.% сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3, 20 - 40 мас.% адгезива на основе полиэтилена, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава < 1,7 г/10 мин, либо адгезива на основе сополимера этилена с винилацетатом, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава < 0,5 г/10 мин, не более 40 мас.% сополимера этилена с винилацетатом с индексом расплава не > 1 и содержанием винилацетата 7 - 15 мас.%, причем смесь имеет средний индекс расплава и среднюю температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, толщина каждого адгезивного слоя составляет 2,5 - 5% толщины пленки, первый внешний слой является самотермосвариваемым и выполнен из полиолефина, имеющего плотность < 0,914 г/см^3 с дополнительным содержанием сополимера этилена с винилацетатом не более 45 мас.%, имеющего индекс расплава не > 1 и температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, при этом его толщина составляет 40 - 70% толщины пленки, а второй эксплуатационно-стойкий внешний слой выполнен из полиолефина, имеющего плотность < 0,914 г/см^3 с дополнительным содержанием сополимера этилена с винилацетатом не более 45 мас.%, имеющего индекс расплава не > 1 и температуру плавления ниже температуры плавления полимерной смеси центрального слоя, при этом его толщина составляет 20 - 35% толщины пленки, причем по крайней мере один из внешних слоев имеет температуру плавления по крайней мере 105 °С, и пленка имеет по крайней мере не менее 30%-ную свободную усадку при 90°С в поперечном направлении и общую толщину пленки 38,1 - 88,9 мкм.

2. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что оба внешних слоя по химическому составу идентичны друг другу.

3. Пленка по пп. 1 и 2, отличающаяся тем, что каждый внешний слой выполнен из смеси, содержащей 60 - 75 мас.% сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3 и 25 - 40 мас.% сополимера этилена с винилацетатом.

4. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что по крайней мере один из внешних слоев выполнен из смеси, содержащей 40 - 60 мас.% сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3, 5 - 20 мас.% пластомерного сополимера этилена с α-олефином и 20 - 40 мас.% сополимера этилена с винилацетатом, имеющего содержание винилацетата 7 - 15 мас.%.

5. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что сополимер этилена и винилового спирта содержит 38 мас.% этилена и имеет индекс расплава 0,8 г/10 мин.

6. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что адгезив представляет собой линейный полиэтилен низкой плотности, модифицированный малеиновым ангидридом.

7. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что сополимер этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3, составляет 45 - 60 мас.% промежуточных адгезивных слоев.

8. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что адгезив, модифицированный ангидридом, составляет 25 - 35 мас.% промежуточных адгезивных слоев.

9. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что сополимер этилена с винилацетатом составляет 10 - 20 мас.% промежуточных адгезивных слоев.

10. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что адгезивные слои выполнены из смеси, содержащей 48 - 55 мас.% сополимера этилена с α-олефином, имеющим плотность < 0,914 г/см^3 и индекс расплава < 1, 15 - 22 мас.% сополимера этилена с винилацетатом с индексом расплава 0,25 г/10 мин, и содержанием винилацетата 10 мас.% и 25 - 35 мас.% адгезива на основе полиэтилена низкой плотности, модифицированного малеиновым ангидридом.

11. Пленка по п. 1, отличающаяся тем, что модифицированный ангидридом адгезив промежуточных адгезивных слоев представляет собой сополимер на основе этилена с винилацетатом, имеющий индекс расплава 0,25 г/10 мин, а содержание винилацетата в нем составляет 10 мас.%.

12. Пленка по пп. 1 и 5, отличающаяся тем, что адгезив имеет индекс расплава < 1.

13. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что пленка облучена дозой 1 - 10 Мрад.

14. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что центральный слой выполнен из смеси, содержащей 78 - 82 мас.% сополимера этилена и винилового спирта и 18 - 22 мас.% сополимера нейлона 6 и нейлона 66.

15. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

каждый внешний слой выполнен из смеси, содержащей 65 - 72 мас.% сополимера этилена с альфа-олефином, имеющим плотность ниже 0,914 г/см^3 и индексом расплава 0,19 г/10 мин, и 28 - 35 мас. % сополимера этилена с винилацетатом с содержанием винилацетата 10%.

16. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что каждый внешний слой выполнен из смеси, содержащей 42 - 46 мас.% сополимера этилена с альфа-олефином, имеющего плотность ниже 0,914 г/см^3, и 34 - 38 мас.% сополимера этилена с винилацетатом, содержащего 10 мас.% винилацетата, 13 - 17 мас.% пластомера этилена с альфа-олефином с плотностью 0,80 г/см^3, индексом расплава 1,4 г/10 мин и температурой плавления 71 °С.

17. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что имеет по крайней мере 20% свободную усадку при 90°С в продольном направлении обработки.

18. Пленка по п.1, отличающаяся тем, что имеет по крайней мере 35% свободную усадку в обоих направлениях - продольном и поперечном.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Таблица А

Физические свойства

Тип	Производитель	Свойства/AS TM №	Единицы	Величина
Attane XU 61520.01 и 4001 Attane XU 61509.32	DOW /сополимер этилена с октеном/ DOW /сополимер этилена с октеном/	Индекс расплава /D-1238/	г/10 мин	1.0
Свойства подобные типу 4001 за исключением того, что индекс расплава равен 0.5		Плотность /D-792/	г/см^2	0.912
		Температура плавления /ДКС	°С	123
Attane 4003	DOW /сополимер этилена с октеном/	Индекс расплава /D-1238/	г/10 мин	0.8
		Плотность /D-792/	г/см^3	0.905
		Температура плавления	°С	123
DFDA 1137	Union Carbide /сополимер этилена с бутеном	Индекс расплава /D-1238/ Плотность /D-792/	г/10 мин г/см^3	1.0 0.905
		Температура плавления /ДСК/	°С	120
DFDA 1137	Union Carbide /сополимер этилена с бутеном и гексеном	Индекс расплава /D-1238/	г/10 мин	0.19
		Плотность /D-792/	г/см^3	0.192
		Температура плавления /ДСК/	°С	122

Таблица В

Физические свойства EVOH

Тип и Производитель	Свойства	Единицы	Величина
EVAL H 101 /EVALCA/	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% г/10 мин °С /°F/	38 3.8 175 /347/
EVAL H 103 /EVALCA/	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.%: г/10 мин °С /°F/	38 8.4 175 /347/
EVAL H 105 /EVALCA/	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% г/10 мин °С /°F/	38 3.8 175 /347/
EVAL K 102 /EVALCA/ EVAL E 105 /EVALCA/	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/ Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% г/10 мин °С /°F/ мольн.% г/10 мин °С /°F/	38 6.0 175 /347/ 44 13.0 165/329/
EVAL G 156 /EVALCA/	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 190°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% г/10 мин °С /°F/	48 6.4 158/320
EVAL E 151 /EVALCA/	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% г/10 мин °С /°F/	44 3.5 165/329/
SOAR NOL 3803 /Nippon Synthetic Chemical Industry Co. далее как "Nippon"	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% г/10 мин °С /°F/	38 3.2 173/343/
SOAR NOL 3803 /Nippon/ SOAR NOL 4403 /Nippon/	Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/ Содержание этилена Индекс расплава /D 1238 при 210°С/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% г/10 мин °С /°F/ мольн.% г/10 мин °С /°F/	38 8 173/343/ 44 3.5 164/327

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Таблица С

Физические свойства найлона

Тип и Производитель	Свойства	Единицы	Величина
Nylon 1539 /типа 6,66/ Allied Chemical Co.	Содержание сополимера 6 Содержание сополимера 66 Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% °C /°F/	85 15 195 /383/
Nylon 5033 /типа 6,66/	Содержание сополимера 6 Содержание сополимера 66 Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% °C /°F/	85 15 196 /385/
Nylon 6041 /типа 6,66/ Toray Industries Nylon CR 9 /типа 6,12/ Emser Chemical Co.	Содержание сополимера 6 Содержание сополимера 66 Температура плавления /по данным ДСК/ Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% °C /°F/ °C /°F/	85 15 196 /385/ 196 /385/
Nylon 6041 /типа 6,66/ Toray Industries	Содержание сополимера 6 Содержание сополимера 66 Температура плавления /по данным ДСК/	мольн.% °C /°F/	85 15 196 /385
Nylon CF 628SE /типа 6,12/	Температура плавления /по данным ДСК/	°C /°F/	134 /237/
Nylon C35Q2 /типа 6,66: со структурообразователем/ BASF	Температура плавления /по данным ДСК/	°C /°F/	196 /385/
Nylon Selar 3426 /аморфного типа 6I/6T/ Du Pont	Температура плавления /по данным ДСК/	°C /°F/	аморфный

Таблица D

Физические свойства EVA

Тип	Производитель	Свойства /ASTM №/	Единицы	Величина
XV 67.06	Exxon	Содержание винилацетата Индекс расплава /D-1238/ Температура плавления /ДКС/	вес.% г/10 мин °C	10 0.25 99
DQDA 6833	Union Carbide	Содержание винилацетата Индекс расплава /D-1238/ Температура плавления /ДКС/	вес.% г/10 мин °C	10 0.25 98
Elvax 3135	Du Pont	Содержание винилацетата Индекс расплава /D-1238/ Температура плавления /ДКС/	вес.% г/10 мин °C	12 0.25 95

Таблица Е

Адгезивы сополимера этилена, модифицированные ангидридом.

Тип и Производитель	Основа	Индекс расплава[3] /г/10 мин	Температура[2] плавления °C/°F/
Plexar 108 (Quantum Company)	EVA /9% винилацетата/	1.2	98
Plexar PPX 5075[1] /Quantum Company/	EVA /10% винилацетата/	0.25	98 /208/
Plexar 169 /Quantum Company/	LDPE /плотность 0.92/	2.5	105 /221/
Plexar 3779 /Quantum Company/	LLDPE /гексан/	0.8	120 /248/
Plexar 3741 /Quantum Company/	LLDPE /бутен/	1.5	120 /248/
Admer 500 /Mitsui Petro Ltd./	LLDPE	2.0	120 /248/
Bynel CXA 3048 /Du /Pont Chemical Company/	EVA тройной сополимер	0.9	98 /208/
Overac ac 18302 /Atochem Company/	EVA тройной сополимер	0.8	-

/1/ Полученный из DQDA 6838 типа EVA
/2/ по данным ДСК (DSC)
/3/ Согласно D-1238 и измерено при 190°C.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Таблица F

Типы EVOH /8/

Образец	1	2	3	4	5	6
Состав центрального слоя EVOH Т.пл. °С /% этилена/	80% G156[1/]/20%/ нейлона 1539[4/] 158 /48/	80% H 101[1/] /20% нейлона 1539[4/] 175 /38/	80% H 103[1/] /20% нейлона 1539[4/] 175 /38/	80% 3803[5/] /20% нейлона 1539[4/] 173 /38/	80% 3808[5/] /20% нейлона 1539[4/] 173 /38/	80% 4403[5/] /20% нейлона 1539[4/] 164 /44/
Центральный слой	188 /331/	179 /340/	179 /340/	179 /340	179 /340/	171 /340
Средняя Т.пл. °С/PF/						
Проницаемость кислорода[6/] мутность	93/2.35	13.6/2.80	9.8/2.60	11.9/2.30	8.4/2.80	28.1/2.70
Внешний вид[10/]	4.6		8.5	6.2	6.3	6.3
Глянец H.U	хороший	прекрасный	хороший	хороший	хороший	хороший
% Усадки МД/ТД	76.8		64.8	67.0	70.8	70.9
при 90°С	40/49	20/34	22/36	13/33	27/39	20/37
при 80°С	25/38	12/23	14/25	8/23	17/25	11/26
Динамический прокол /кг/см/мил/	2.40	1.91	1.71	1.52	2.04	1.57
Предел прочности при растяжении (атм.) МД/ТД psi	(~590/6544)	(660/616)	(602/553)	(511/564)	(700/620)	(700/620)
	8373/7797	8030/8803	8602/7939	7299/7809	10056/8864	10056/8864

/1/ EVAL H 101 представляет EVOH с 38% этилена
/2/ EVAL G 156 представляет EVOH с 48% этилена
/3/ Nylon 1539 представляет сополимер типа 6,66
/4/ EVAL H 103 представляет EVOH с38% этилена
/5/ Soarnol 3803 представляет EVOH с38% этилена
/6/ Soarnol 3806 представляет EVOH с 38 % этилена
/7/ Soarnol 4403 представляет EVOH с 44% этилена
/8/ Образцы 2 - 6 имеют идентичные промежуточные /двойн идентичные внешние /двой слои
/9/ Первое число представляет действительно измеренное в см[3]/м[2]/24 ч. Второе число представляет толщину пленки в милах в точке измерения.
/10/ Внешний вид относится к прожилкам геля и трещинам.

Таблица G

Типы нейлона в центральном слое

№№ образца	Тип нейлона	Тип EVOH % этилена	Средняя температура плавления центрального слоя /°С/	Средняя температура плавления внешних слоев /°С/	Оптические свойства
7	6.12[1/]	38[2/]	180	75% VLDPE 25 EVA /115/	интенсивн. гели
8	6.12[1/]	44[2/]	162	75% VLDPE 25 EVA /115/	интенсивн. гели
9	6,66	38[2/]	167	EVA /98/	интен. гели
10	95% 6.12 и 8.5% аморфного нейлона[3/]	38[2/]	-	EVA в одном слое /98/; 75% VLDPE 25% EVA в другом слое /115/	интенсив.
2	6.66[4]	38[2/]	180	75% VLDPE 25% EVA /115/	хорошие немн. гелей
3	6.66[4]	38[2/]	180	75% VLDPE 25% EVA /115/	хорошие без гелей
6	6.66[4]	44[2/]	171	75% VLDPE 25% EVA /115/	хорошие без гелей
11	6.66[5]	38[2/]	178	EVA /98/	плохие много гелей

1/ нейлон CR 9
2/ нейлон CF62BCE
3/ нейлон CR 9 и Selar 3426
4/ нейлон 1539
5/ нейлон 5033
6/ H 101 EVOH
7/ H 103 EVOH
8/ E 105 EVOH
9/ 4403 EVOH

Таблица H

Концентрация EVA во внешних слоях

Образец	12	13	14	15	16	17
VLDPE в двух внешних слоях	Attane 61509.32	Attane 61509.32	Attane 61509.32	Attane 4001	Attane 4001	Attane 4001
Вес.% EVA /10% VA/	25	35	45	45	55	65
Индекс расплава внешнего слоя /г/10мин/ /температура плавления /°С/	0.42/115/	0.39/112/	0.38/110/	0.54/110/	0.47/108 /	0.41/106 /
Толщина пленки: /милы/	2.45	2.49	2.88	2.49	2.51	2.84
Мутность, %	4.4	9.9	9.0	15.0	18.7	16.3
Глянец H.U	78.7	59.5	62.8	47.9	43.9	48.1
% Усадки МД/ТД:						
при 90°С	17/37	18/36	31/42	22/40	22/35	27/36
при 80°С	10/24	11/24	17/28	13/26	10/19	13/20
Динамический прокол 2 /кг/см/мил/	1.91	1.55	1.94	1.88	1.52	1.36
Проницаемость O_2/см^3/м^2/24 часа/ат/	15.3	11.5	11.8	14.4	14.5	13.8

RU 2134276 C1

Таблица I

Типы VLDPE во внешних слоях [1]

Тип VLDPE	Attane 61512.21	Attane 61509.32	Attane 61509.32 /50%/, Attane 61512.21 /50%/	Attane 4001	Attane Carbide 1192	Attane XU 6152001
Образец №	18	19	20	21	22	23
Толщина пленки /в милах/	не может быть изготовлен из-за низкой прочн. Расплава при тем. головки 400°F	2.64	3.17	2.58	2.55	2.72
Индекс расплава внеш. слоя /г/ 10 мин/ /температура плавлен. °C/		0.40 /115/	0.55 /115/	0.71 /115/	0.21 /115/	0.71 /115/
Предел прочности растяжен. /МД/ТД/		10.200/10.800 (700/700)	9.200/9.800 (630/696)	10.500/12.000 (700/940)	10.100/8.000 (700/640)	9.400/8.900 658/629
Удлинения /МД/ТД/		208/143	160/144	211/104	235/176	221/198
% Усадки МД/ТД при 90°C при 80°C		15/39 9/26	28/42 18/31	25/35 15/21	28/41 17/30	34/41 20/31
Проницаемость O_2/см^2/м^2/ 24 ч/ат		13.0	13.9	11.9	13.2	9.1

1/ Состав смеси в двух внешних слоях включая 70.6% VLDPE, 25% EVA / 10% VA/ и 4.4% перерабатывающей добавки.

Таблица J

Смеси адгезивного слоя

Образец №		24	25	26	27
VLDPE в двух внешних слоях: Состав адгезивных слоев		UCC/1192/ 60% Admer 500/40% EVA/10% VA/	UCC/1192/ 70% Syrlyn 1650[3] /30% Plexar 106[6]	/UCC 1192/ 70% смеси [7] 30% Plexar 108[8]	/UCC 1192/ 70% смеси[1] 30% CXA 3048[6]
Средний индекс расплава /MI/ /г/ /10 мин/		1.0	1.5	0.35	0.32
Средневзвешенная температура плавления /MP/ /°C/		112	95	110	110
Толщина пленки /в милах/		2.83	2.67	2.75	2.84
% Усадки при 90°C /МД/ТД/		14/38	20/40	21/39	20/38
Оптические свойства /визуально/		линии[2]	линии[2]	линии[2]	линии[2]
Образец №	28[9]	29[9]	30	31[9]	32
Тип VLDPE в двух внешних слоях	UCC/1192/	Dow/61509.32/	UCC/1192/	UCC/1192/	UCC/1192/
Состав адгезивных слоев	70% смесь 30% Plexar 3779	70% смесь[1] 30% Plexar 3779	70% EVA 10% VA 30% Plexar 169	70% смесь 30% 3741	70% смесь[1] 30% Overac 18302[7]
Средний индекс расплава /MI/ /г/10 мин/	0.31	0.52	0.51	0.38	0.31
Средняя температура плавления MP /°C/	117	117	105	120	-
Толщина пленки	2.82	2,53 2.61	1,98	2,97	3,48
% усадки при 90°C МД/ТД	21/38	20/34 22/38	28/36	18/35	30/40
Оптические свойства /визуальные и измеренные/	несколько линий[2]	хороший вид	линий[2] нет	нет линий мутность 6,5% глянец 65 HU	нет линий мутность 7,2% глянец 70 HU

1/ Для образцов 26, 27, 28, 31 и 32 адгезивный слой включает 49% VLDPE 17% EVA, 30% адгезива и 4% перерабатывающей добавки.
2/ Линии напряжения в продольном /направлении машины/ направлении.
3/ Syrlyn 1650 представляет цинковы иономер с индексом расплава 1.6 и температурой плавления 94°C, продаваемый DuPont Chemical Company.
5/ Межслойная адгезия в этой пленке была плохой относительно других пленок в этой Таблице, так что пленка неприемлемой.
6/ CXA 3048 представлет адгезив на основе EVA из Таблицы E.
7/ Overac 18302 представляет адгезив на основе EVA с индексом расплава 0.8 Таблицы E.
8/ Plexar 108 представляет адгезив на основе EVA с индексом расплава 1.2 из Таблицы E
9/ Вариант изобретения.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Таблица К

Составы для пленки с высокой усадкой.

Тип пленки	Пленка изобретения с однородной усадкой [1]	Пленка изобретения пластомерного типа с высокой усадкой [1]	Пленка изобретения иономерного типа с высокой усадкой [1]	W.R. Grace типа BB4-E
Образец №	33	34	35	36
Состав	Внешние слои: 70,6% VLDPE/UCC/1192/, 25,0% EVA/UCC 6833/, 4,4% перерабатывающей добавки	Внешние слои: 44,3% VLDPE Dow XU 61520 01/36,3% EVA/UCC 6833/, 15,0% Tafmer 1085[3], 4,4% перерабатыв. добавки	Пятый внешний слой инентичный Образцу 33. Четвертый внешний слой 100 syrlyn 1706 иономер[2]	EVA/Adh EVOH/Adh EVA/PE
Толщина пленки	2.6	2.6	2.9	2.6
Предел прочности при растяжении кг/см^2	595/	700/	700	357/
МД/ТД	525	679	665	329
% усадки при 90°С	31/39	41/47	44/57	36/46
при 80°С	18/27	23/33	33/43	19/35
МД/ТД	36-50	32-42	36-50	35-50
Область импульсного запечатывания /вольты/				
Мутность, %	7,0	5,4	2,8	-
Глянец в единицах HU	73	80	86	-
Динамический прокал /кг-см/	3,5	6,2	2,0	1,8
Проницаемость O_2 см^3/м^2/24 часа/ат	21,7	20,1	17,0	17.0

1/ Центральные слои для всех трех пленок изобретения были одними и теми же /80% Н 103 типа EVOH, 20% нейлона типа 1539/, и как было показано ранее в примере 3 таблицы F. Второй и третий промежуточные адгезивные слои для образцов 33 и 34 были 52.5% типа VLDPE 61509.32, 17.5% EVA типа 6833 и 30% Plexar типа 3741 адгезива-очень похож на образец 31 /Таблица J/. Адгезивные слои образца 35 были на 52.5% типа VLDPE 1192, 17.5% EVA типа 6833 и 30% Plexar типа 3779 адгезива-очень похож на образец 29 /Таблица J/.

2/ Syrlyn 1706 представлет цинк, содержащий иономер с индексом расплава 0.7 и температурой плавления 81°С.

3/ Tafmer 1085 представляет пластомерного типа сополимер этилена с альфа-олефином с плотностью 0.88, индексом расплава 1.4 /г/10 мин/ и температурой плавления 71°С производимый Mitsui Petrochemicals Ltd

Таблица L

Физические свойства пленки.

Обозначенный образец	Высокопрочный МА саран	Высокоусажива-ющийся МА саран	Вариант изобретения с однородной усадкой	Вариант изобретения с высокой усадкой	Конкурирующий образец EVOH №1	Конкурирующий образец EVOH №2
Состав	VLDPE/EVA/MA VDC/VLDPE -EVA	EVA/MA/EVA	смотри[1]	смотри[2]	W.R. Grace типа BB4-E /сшитые EVA/Adh/EVA	Mitsubishi Diamerion S-EL/EVA нейлон EVOH EVA
Толщина пленки /милы/	2,1	2,3	2,6	2,6	2,6	2,3
% усадки МД/ТД при 90°С	25/34	38/48	31/29	41/47	36/46	38/38
при 80°С	-	19/30	18/27	23/33	19/35	30/33
Динамический прокал /кг/см/	5,1	4,5	3,5	6,2	1,8	2,8
Проницаемость O_2 см /м /24 часа/ат	18,6	16,6	21,7	20,1	17,0	12,4

1/ Сравнение на основании весов: 70,6% VLDPE -25,0% EVA, 4,40 перерабатывающей добавки во внешних слоях с одним из них, имеющим толщину 1.64 мила /41,66 мкм/ и другим, имеющим толщину 0.72 мила /35,3 мкм/, барьерным кислородным слоем, включающим 80% EVOH /38% этилена, с индексом текучести расплава 8.4/, 20% нейлона 6,66 толщины 20.8 мкм/0,08 мил/ и двумя промежуточными слоями каждый с толщиной 20,8 мкм /0,08 мил/ и включающие 52.5% VLDPE 17.3% EVA и 30% LLDPE /гексан/ адгезива, модифицированного малеиновым ангидридом, с индексом расплава 0.8.

2/ Смотри образца 34 Таблицы J по составу.

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1

Таблица M

Характеристика адгезивного слоя на основе EVA.

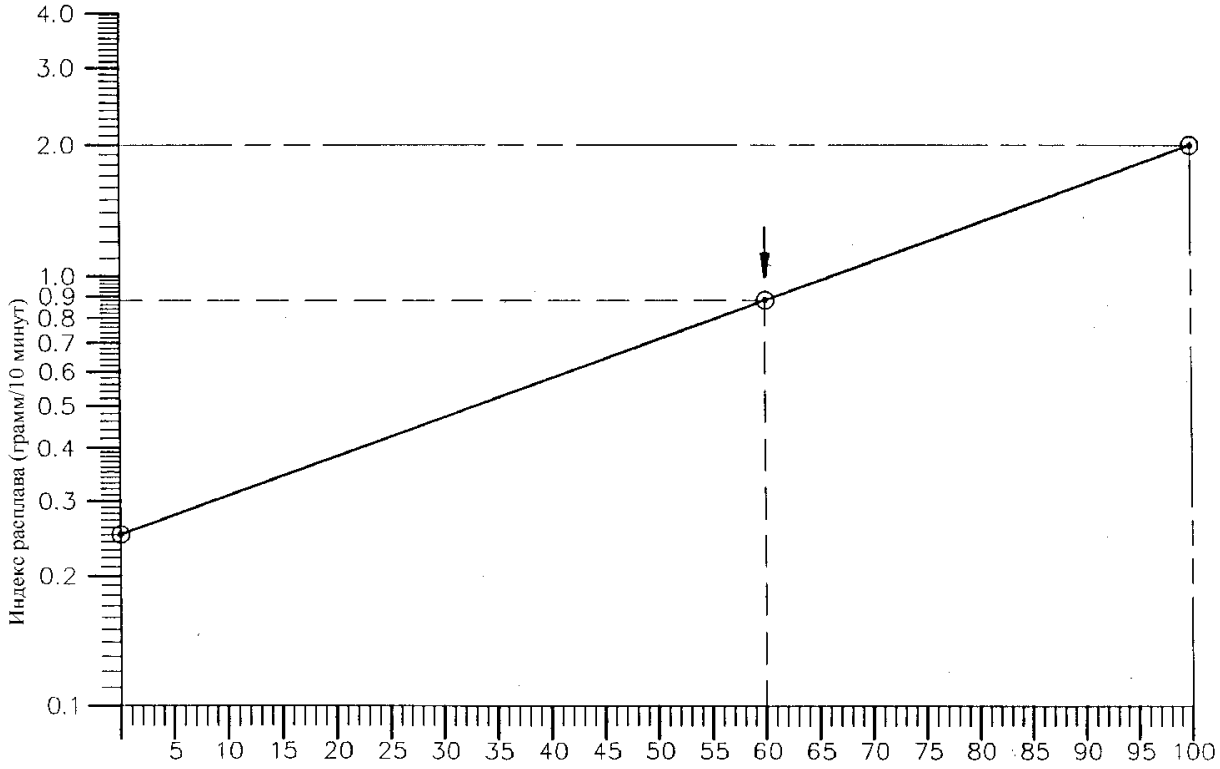
Образец №№	Тип адгезива/индекс расплава г/10 мин	Толщина кислородного защитного слоя /милы/	Средне взвешенная температура плавления слоев /°C/1/2/3/4/5	Средние индексы расплава слоев 1/2/3/4/5	Сравнит. адгезивный слой
37	LLDPE/0.8	0.8	179 116 116 115 115	NA 0.50 0.50 0.20 0.20	52.5% VLDPE 30% адгезив 17,5% EVA
38	EVA /0.25/	0.8	179 109 109 115 115	NA 0.36 0.36 0.20 0.20	52.5% VLDPE 30% адгезив 17,5% EVA
39	EVA /0.25/	0.8	179 115 115 115 115	ПА 0.42 0.42 0.20 0.20	75% VLDPE 25% адгезив

Таблица N

Свойства адгезивной пленки на основе EVA.

Тип пленки	Адгезив на основе LLDPE	Адгезив на основе EVA /1/	Адгезив на основе EVA /2/
Образец №№	37	37	39
Толщина пленки /милы/	2.97	2.47	2.72
Предел прочности при растяжении /кг/см^2/	592/553	559/574	585/581
Относительное удлинение при разрыве /RM/ МД/ТД	287/161	221/151	219/165
% усадки МД/ТД			
при 90°C	18/35	32/36	23/44
при 80°C	-	18/32	20/32
Динамический прокол /см/кг/мил	1.7	1.6	1.7
Мутность, %	8.5	5.3	5.4
Глянец единицы H.U.	65.4	77.9	78.8
Проницаемость O_2 см^3/м^2/24 час/ат	9.8	12.2	10.8

1/ Адгезивный слой также включал VLDPE
2/ Адгезивный слой также включал VLDPE и EVA.

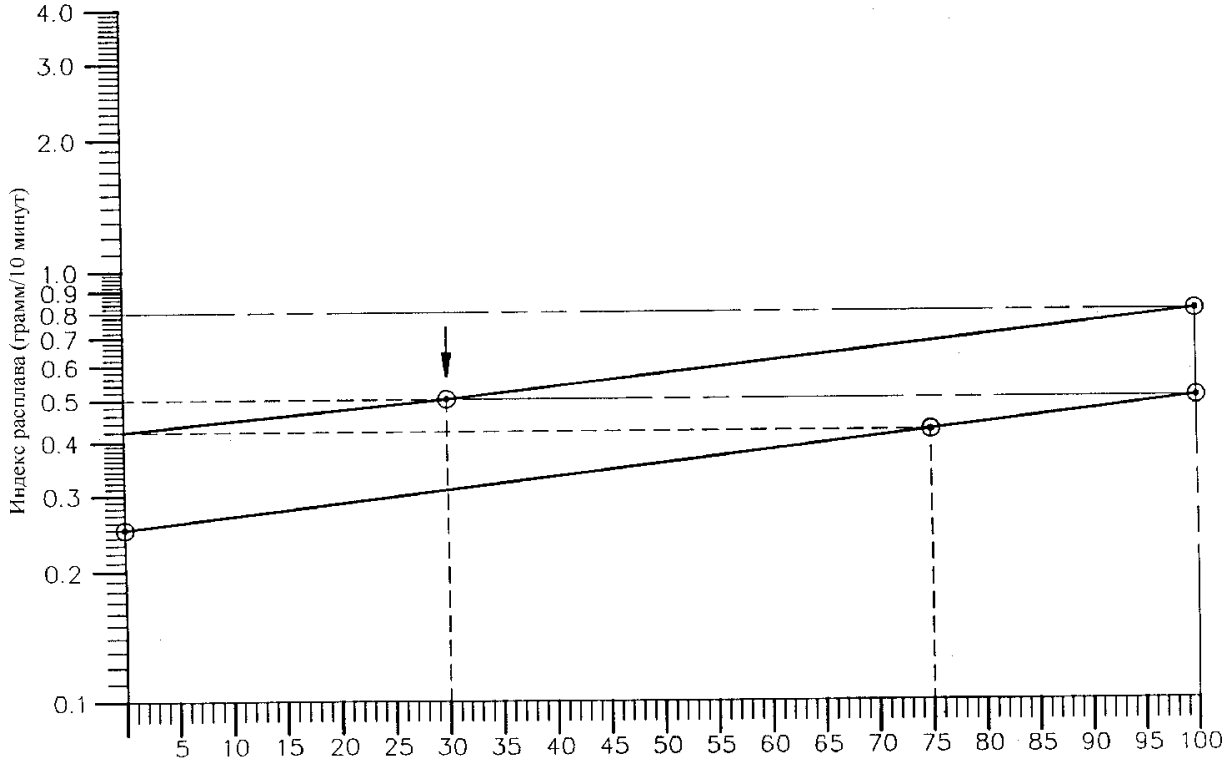


Процентное содержание компонента с более высоким индексом расплава в смеси.

Фиг.1

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1



Фиг.2

RU 2134276 C1

RU 2134276 C1