



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B32B 27/08 (2018.05); B32B 27/304 (2018.05); B32B 27/306 (2018.05); B32B 27/32 (2018.05); B32B 27/34 (2018.05); B32B 27/36 (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2016132829, 15.01.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.01.2015

Дата регистрации:
19.06.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.01.2014 EP 14151344.0

(43) Дата публикации заявки: 20.02.2018 Бюл. № 5

(45) Опубликовано: 19.06.2018 Бюл. № 17

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 15.08.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/050718 (15.01.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/107127 (23.07.2015)

Адрес для переписки:
190000, Санкт-Петербург, пер. Гривцова, 4А,
Деловой комплекс BolloevCenter, 2-й этаж,
фирма "Бейкер и Макензи - Си-Ай-Эс, Лимитед",
Белкову В.М.

(72) Автор(ы):

ФУСАРПОЛИ Флавио (ИТ),
ЗНАБОНИ Джулиано (ИТ),
СТРАКУЗЗИ Серена (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):
КРИОВАК, ИНК. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2030784 A1, 04.03.2009. US
8039070 B1, 18.10.2011. WO 2005/011978 A1,
10.02.2005. US 6699549 B1, 02.03.2004. US
6764729 B2, 20.07.2004. US 4064296 A,
20.12.1977. EP 2147783 A1, 27.01.2010. RU
2492685 C2, 20.09.2013. RU 2442425 C2,
20.02.2012.

(54) МНОГОСЛОЙНЫЕ ТЕРМОУСАДОЧНЫЕ ПЛЕНКИ С БАРЬЕРНЫМ СЛОЕМ ИЗ ПВДХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к многослойным барьерным термоусадочным пленкам и изготавливаемым из них гибким контейнерам, таким как пакеты, мешки и т.п., пригодным для упаковывания продуктов, в частности пищевых продуктов. Многослойная соэкструдированная двухосноориентированная барьерная термоусадочная упаковочная пленка содержит по меньшей мере один наружный термосвариваемый слой (а), один слой (б),

непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а), при этом упомянутый слой (б) содержит один или несколько ароматических сложных (со) полиэфиров, имеющих температуру плавления выше 225°C, выше 230°C или выше 235°C, по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид, при этом упомянутая пленка имеет А) общую свободную усадку при

85°C по меньшей мере 45%, В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 20 кг/см² и С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см², при этом общая свободная усадка измеряется согласно ASTM D2732, максимальное усадочное напряжение и остаточное усадочное напряжение

измеряются способом согласно описанию настоящего изобретения. Эти пленки отличаются особыми термоусадочными свойствами, которые обеспечивают плотные упаковки с уменьшением потери влаги из-за просачивания из упакованного в них продукта. Кроме того, пакеты, изготавливаемые из таких пленок, имеют отличные оптические свойства и высокую устойчивость к неправильному обращению. 7 н. и 28 з.п. ф-лы, 2 ил., 5 табл.

RU 2 6 5 8 0 4 5 C 2

RU 2 6 5 8 0 4 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)*B32B 27/30* (2006.01)*B32B 27/32* (2006.01)*B32B 27/34* (2006.01)*B32B 27/36* (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B32B 27/08 (2018.05); *B32B 27/304* (2018.05); *B32B 27/306* (2018.05); *B32B 27/32* (2018.05); *B32B 27/34* (2018.05); *B32B 27/36* (2018.05)

(21)(22) Application: 2016132829, 15.01.2015

(24) Effective date for property rights:
15.01.2015

Registration date:
19.06.2018

Priority:

(30) Convention priority:
15.01.2014 EP 14151344.0

(43) Application published: 20.02.2018 Bull. № 5

(45) Date of publication: 19.06.2018 Bull. № 17

(85) Commencement of national phase: 15.08.2016

(86) PCT application:
EP 2015/050718 (15.01.2015)

(87) PCT publication:
WO 2015/107127 (23.07.2015)

Mail address:

190000, Sankt-Peterburg, per. Grivtsova, 4A, Delovoj
kompleks BolloevCenter, 2-j etazh, firma "Bejker
i Makenzi - Si-Aj-Es, Limited", Belkovu V.M.

(72) Inventor(s):

FUSARPOLI Flavio (IT),
ZANABONI Dzhuliano (IT),
STRAKUZZI Serena (IT)

(73) Proprietor(s):

CRYOVAC, INC. (US)

(54) MULTI-LAYER SHRINK FILMS WITH PVDC BARRIER

(57) Abstract:

FIELD: packaging industry.

SUBSTANCE: invention relates to multi-layer barrier shrink films and flexible containers manufactured therefrom, such as bags, sacks and the like, suitable for packaging products, particularly food products. Multilayer co-extruded biaxially oriented barrier shrinkable packaging film comprises at least one outer heat sealable layer (a), one layer (b) not directly adjacent to the heat-sealable layer (a), wherein said layer (b) comprises one or more aromatic (co) polyesters having a melting point higher than 225 °C, 230 °C or 235 °C, at least one internal gas-

impermeable layer (c) containing polyvinylidene chloride, wherein said film has A) a general free shrinkage at 85 °C of at least 45 %, B) the maximum shrinkage stress in both the longitudinal and transverse directions is at least 20 kg/cm² and C) the residual shrinkage stress at 5 °C in both longitudinal and transverse directions of at least 25 kg/cm², while the total free shrinkage is measured according to ASTM D2732, the maximum shrinkage stress and the residual shrinkage stress are measured by the method according to the description of the present invention.

EFFECT: these films are characterized by special

shrink properties that ensure tight packaging with a reduction in moisture loss due to leakage from the product packed into them: in addition, the bags made

from such films have excellent optical properties and high resistance to improper handling.
35 cl, 2 dwg, 5 tbl

R U 2 6 5 8 0 4 5 C 2

R U 2 6 5 8 0 4 5 C 2

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к многослойным термоусадочным пленкам с барьером из ПВДХ, содержащим высокоплавкие ароматические сложные (со) полиэфир, и к изготавливаемым из них гибким контейнерам, таким как пакеты, мешки и т.п., применяемым для упаковывания продуктов, таких как пищевые продукты. Настоящее изобретение также относится к способу изготовления таких многослойных барьерных термоусадочных пленок.

Уровень техники

Термоусадочные барьерные упаковочные пленки в течение долгого времени применяются для упаковывания разнообразной продукции.

В частности, известны барьерные термоусадочные пленки, содержащие барьерные слои из ПВДХ, которые особо ценятся за их отличные барьерные свойства как в сухой, так и влажной среде и отличные гидроизолирующие свойства.

Тем не менее, включение ПВДХ в многослойные пленки не лишено технологических сложностей, связанных с его химической и термической нестабильностью, что приводит к образованию соляной кислоты, пузырьков и приобретению пленкой коричневого цвета.

В частности, для соэкструзии пленок, содержащих как ПВДХ, так и высокоплавкие полимеры, такие как полиолефины или полиамиды с температурой плавления в целом ниже 200-225°C, разработаны изолированные экструзионные матрицы с использованием методов инкапсуляции с целью предотвращения термического распада ПВДХ. Кроме того, для успешной экструзии ПВДХ требуется точное управление процессом экструзии, в частности, что касается времени пребывания, проектировки оборудования и используемых материалов.

Тем не менее, соэкструзия ПВДХ с другими значительно более высокоплавкими полимерами, такими как ароматические сложные полиэфир со значительно более высокими температурами плавления, по-прежнему является сложной технической задачей.

За последние годы предпринималось несколько попыток повышения жесткости содержащих ПВДХ пленок с целью улучшения их устойчивости к неправильному обращению и обрабатываемости.

Повышенная жесткость пленки обычно желательна, поскольку при этом упаковки имеют меньше нарушений герметичности вследствие случайного вскрытия или разрывов в процессе упаковывания или обращения с упаковками. Более жесткие пленки также имеют лучшую обрабатываемость, что позволяет уменьшать число бракованных изделий и повышать скорость циклов упаковывания. По существу, пленка с хорошей обрабатываемостью менее подвержена сминанию, образованию складок, деформированию, скручиванию по краям или защемлению и может лучше применяться в любой упаковочной машине. Кроме того, из более жестких пленок изготавливают гибкие контейнеры, которые легче выравнивать и загружать продукцией. Наконец, обычно они имеют улучшенную стабильность при ориентации пузырьков и более пригодны для печатания.

Тем не менее, повышение жесткости термоусадочных пленок, достижимое, например, путем повышения содержания полиамида или увеличения числа полиамидных слоев в пленке, часто приводит к ухудшению термоусадочных свойств или, несмотря на достижение высокой степени усадки, к ухудшению оптических характеристик после усадки (например, глянцеваемости, матовости). Кроме того, получаемая пленка является менее планарной, что значительно затрудняет последующие операции преобразования.

Что касается термоусадочных свойств, идеальная упаковочная пленка должна иметь правильное соотношение свободной усадки, максимального усадочного напряжения и остаточного усадочного напряжения для обеспечения упаковок с привлекательным внешним видом и удовлетворительными функциональными возможностями, при этом внешний вид и функциональные возможности должны сохраняться в наиболее типичных условиях упаковывания и хранения и в течение всего срока годности упаковки.

Любое отклонение от оптимальных значений упомянутых термоусадочных свойств может нанести ущерб характеристиками пленки в готовой упаковке.

Например, при слишком низких значениях свободной усадки упаковка может иметь неприемлемый для потребителя внешний вид из-за рыхлости пленки и наличия морщин.

Это в особенности справедливо в случае вакуумного упаковывания мясных продуктов, в частности, свежих мясных продуктов. После откачивания воздуха из упаковки и последующего термосваривания пленки получаемая закрытая упаковка должна дать усадку и плотно облегать мясной продукт. Пленка с достаточно большой свободной усадкой сжимается, в результате чего уменьшается избыток выступающей пленки и улучшаются внешний вид и функциональность упаковки.

На этой стадии усадки важно, чтобы пленка имела надлежащие значения свободной усадки в обоих направлениях, а также соответствующую силу усадки. Эта сила должно быть достаточной для плотного облегания продукта внутри пленки без разрушения или чрезмерной деформации готовой упаковки.

Таким образом, свободная усадка и максимальное усадочное напряжение, т.е. максимальное значение натяжения пленки в процессе нагрева/усадки являются очень важными параметрами для достижения оптимального внешнего вида упаковки.

Другим важным требованием является то, что упаковки должны оставаться герметичными с течением времени в процессе обращения и хранения.

Одним из распространенных неудобств, которое возникает при хранении в холодильнике, является так называемое "размягчение упаковки", то есть потеря плотности и появление неэстетичных морщин и складок на упаковочной пленке.

Размягчение упаковки является нежелательным не только исключительно по эстетическим причинам, поскольку наличие морщин на упаковочной пленке является само по себе неприглядным, но также это может затруднять визуальный контроль упакованного продукта и тем самым порождать сомнения относительно свежести и надлежащей сохранности пищевого продукта.

Насколько известно заявителю, существует несколько патентов, в которых говорится о возможности сочетания слоев и ароматических сложных полиэфиров с барьерным слоем из ПВДХ в многослойной усадочной пленке.

Тем не менее, в этих документах в действительности не приведены примеры структур, содержащих оба эти материала, или, если они приведены, в них описаны очевидно неприменимые способы изготовления или полностью отсутствует описание технологии и подробностей оборудования, достаточных для воспроизведения упомянутых структур и необходимых для обеспечения их реального изготовления без повреждения слоя ПВДХ.

В патенте EP 2147783 A1 описаны термоусадочные пленки с улучшенной термосвариваемостью слоев, содержащие внутренний барьерный слой из ПВДХ и наружный слой из сложного полиэфира, которым является высокоплавкий сложный полиэфир. В единственном примере описана пленка, содержащая полибутилентерефталат (с температурой плавления 225°C), характеризующийся свободной усадкой при 90°C

32% в продольном направлении (MD) и 32% в поперечном направлении (TD). О других свойствах усадки не сообщается.

В описании ничего не говорится о конкретном оборудовании и условиях, необходимых для созкструзии, последующей ориентации полотна и окончательного охлаждения пленки. Что касается созкструзии, в нем лишь сказано, что "предпочтительным способом изготовления пленки является созкструзия в матрице для экструзии многослойной пленки" (абзац 0049). Что касается условий ориентации и охлаждения, в самых общих чертах упомянут "способ двойного раздува, описанный в патенте US 3456044" (абзац 0051), но не приведены какие-либо существенные подробности.

В патенте EP 2030784 на имя компании Cryovac Inc. описаны пленки, содержащие наружный термосвариваемый слой, внутренний барьерный слой из ПВДХ и внешний устойчивый к неправильному обращению. Ни одна из реально проиллюстрированных в нем пленок не содержит слой из ароматического сложного полиэфира, и включает только более низкоплавкие полиамиды или полистиролы. В этом документе не приведено какой-либо конкретное значение усадки проиллюстрированных пленок, а также какие-либо конкретные значения максимального усадочного напряжения и остаточного усадочного напряжения.

В процессе изготовления помещают барьерный слой из ПВДХ в покрытие и экструдировать вместе с наружным слоем. У проиллюстрированных пленок не происходит тепловое разрушение ПВДХ, поскольку полимеры, используемые в наружных слоях, а именно, полиамиды, их примеси или полистиролы имеют температуру плавления значительно ниже, чем у ароматических сложных полиэфиров.

В патенте US 8039070 на имя компании Cargill Inc. описаны отслаиваемые барьерные термоусадочные пленки. В качестве возможных компонентов наружного слоя пленки в описании в числе нескольких других полимеров в целом упомянуты сложные полиэфиры, но ни одна из проиллюстрированных в нем пленок не содержит ПВДХ и высокоплавкие полимеры, в особенности, высокоплавкие ароматические сложные полиэфиры. Барьерные материалы могут быть выбраны из сополимеров этилена и винилового спирта (EVOH), полиакрилонитрилов, полиамидов, сополимеров винилиденхлорида (ПВДХ), сополимеров полигликолида и их смесей. Все примеры относятся к пленкам с барьером из EVOH.

В заявке WO 2005011978, поданной компанией Cryovac Inc., описаны двухосноориентированные термоусадочные пленки, содержащие термосвариваемый слой, наружный слой из сложного полиэфира и внутренний барьерный слой из EVOH. Процесс изготовления включает созкструзию всех слоев (кроме подложки с покрытием). Слой из EVOH устойчив к термическому напряжению и не разрушается под действием высоких температур при экструзии сложных полиэфиров. В этом документе в качестве альтернативного материала барьерного слоя не рассматривается ПВДХ.

В патенте US 6699549 на имя компании Kureha Chemical Inc. описаны пленки, содержащие один термосвариваемый слой, один наружный слой из сложного полиэфира и необязательно барьерный слой из EVOH. В качестве материала барьерного слоя не рассматривается ПВДХ. В процессе изготовления совместно экструдировать все слои (кроме подложки с покрытием), поскольку в данном случае не стоит задача защиты барьерного слоя от термического разрушения.

В патенте US 6764729 на имя компании Cryovac Inc. описаны термоусадочные пленки, содержащие первый наружный термосвариваемый слой и наружный слой, содержащий полиолефин, полистирол или второй полиамид. Ни одна из проиллюстрированных в

нем пленок не содержит слой из сложного полиэфира или барьерный слой из ПВДХ. Они изготавливаются способом, включающим соэкструзию, т.е. совместную экструзию всех слоев (кроме подложки с покрытием).

В патенте US 4064296 на имя компании Grace W R & Co. описаны термоусадочные барьерные сшитые пленки. Барьерным полимером является HEVA, наружный слой изготовлен из полиолефинов. В качестве возможных компонентов дополнительных слоев в целом перечислены дополнительные материалы, но ни одна из проиллюстрированных в нем пленок не содержит слой из сложного полиэфира и/или барьерный слой из ПВДХ.

Краткое изложение сущности настоящего изобретения

Заявитель изучил возможность повышения жесткости термоусадочных пленок с барьерным слоем из ПВДХ с сохранением их оптических и термоусадочных свойств путем введения ароматических сложных (со)полиэфиров в структуру пленки, в частности, в наружный слой.

Тем не менее, путем экспериментов заявитель установил, что пленки, содержащие высокоплавкие сложные полиэфиры, такие как ароматические сложные (со)полиэфиры, и термолабильный барьерный слой из ПВДХ, почти невозможно получать с использованием традиционных экструзионных матриц и/или технологий, а именно, путем соэкструзии всех слоев, как описано в заявке WO 2005011978 или патенте EP 2147783, или путем нанесения покрытия методом экструзии на подложку с покрытием, когда покрытие содержит как ПВДХ, так и ПЭТ, как предложено в патенте EP 2030784.

По существу, заявитель обнаружил, что при использовании традиционных технологий и традиционных экструзионных матриц для изготовления предложенных пленок может происходить такое сильное разрушение слоя из ПВДХ, что готовая пленка будет неприемлема с точки зрения цвета, пропускания кислорода и/или оптических свойств.

Температуры, требуемые для экструзии ароматических сложных (со)полиэфиров, которые могут достигать 270-280°C, настолько высоки, что вызывают частичный распад барьерного слоя из ПВДХ с появлением нежелательной желто-коричневой окраски и возможным ухудшением газоизолирующих свойств.

Насколько известно заявителю, в технике не существует полного, достаточно подробного и воспроизводимого описания технологии изготовления и оборудования для получения многослойных термоусадочных пленок, содержащих барьерный(-е) слой (-и) из ПВДХ и высокоплавкие ароматические сложные (со)полиэфиры.

Например, в патенте EP 2147783, в котором утверждается, что была получена пленка этого типа, ничего не говорится о свойствах оборудования и конкретных технологических условиях, которые, очевидно, являются существенными для успешной соэкструзии ПВДХ и ароматических сложных (со)полиэфиров.

В остальных документах не продемонстрировано, что действительно была получена пленка этого типа, а просто упоминается ПВДХ или ароматические сложные полиэфиры в качестве возможных альтернатив других "совместимых" полимеров (таких как EVON/ПЭТ или ПВДХ/полиолефины или полиамиды) без учета особой технической сложности соэкструзии ПВДХ с ПЭТ. Иными словами, из уровня техники не известно решение задачи изготовления таких пленок.

Напротив, за счет нового способа нанесения покрытия методом экструзии заявитель смог изготовить пленки с барьерным слоем из ПВДХ, содержащие высокоплавкие ароматические сложные (со)полиэфиры, даже на традиционном оборудовании.

Заявитель обнаружил, что можно защитить ПВДХ от распада путем помещения термолабильного слоя из ПВДХ в подложку и высокоплавкого сложного (со)полиэфира

в покрытие. По существу, слой из ПВДХ внутри подложки не подвергается нагреву до слишком высокой температуры, как высокоплавкие ароматические сложные (со) полиэферы в покрытии. Кроме того, заявитель также смог дополнительно свести к минимуму теплопередачу при нанесении покрытия на подложку путем помещения

5 изолирующих слоев определенной толщины между слоем из ПВДХ и слоями из ароматического сложного (со)полиэфира.

Наконец, заявитель понял, что путем применения описанного в изобретении способа с использованием слоя из ароматического сложного полиэфера и предложенного конкретного расположения слоев в пленку можно включать большие количества

10 полиамида без ущерба для устойчивости процесса и дальнейшего повышения устойчивости к неправильному обращению. Полученные таким способом пленки также легко ориентировать.

Эти пленки демонстрируют отличные барьерные, механические и оптические свойства.

Кроме того, эти пленки также неожиданно обладают отличными общими

15 термоусадочными свойствами. В частности, наряду с высокими показателями свободной усадки эти пленки неожиданно демонстрируют отличные свойства остаточной усадки на холоде. За счет этого свойства преодолеваются недостатки, связанные с размягчением упаковки и просачиванием текучих сред при хранении давшей усадку упаковки в холодильнике.

Что касается проблемы размягчения упаковки, заявитель обнаружил, что одним из важнейших параметров, подлежащих измерению, и, возможно, соответствующей регулировке с целью предотвращения размягчения упаковки, является остаточное

20 усадочное напряжение пленки, а именно, напряжение, испытываемое пленкой при низких температурах, в частности, температурах в холодильнике, составляющих обычно

25 около 4-5°C. Усадочное напряжение у известных усадочных пленок традиционной измерялось при температурах не ниже, чем комнатная температура.

Кроме того, было обнаружено, что контроль остаточного усадочного напряжения при 5°C необходим для решения другой давно существовавшей потребности в области

30 упаковывания мясных продуктов, а именно, сведения к минимуму потери влаги внутри упаковки из-за просачивания. Орубы свежего мяса, которые упаковывают под вакуумом и хранят после их первичной переработки или тепловой обработки, начинают выделять влагу, т.е. жидкий эксудат, который представляет собой смесь сыворотки крови, белков и воды. Это в особенности очевидно, когда речь идет о свинине, говядине, телятине, конине и переработанном мясе, таком как, например, вареный окорок.

35 Количество жидкости варьирует в зависимости от предыстории тепловой обработки и качества мяса. При вскрытии упаковки выделившаяся влага является потерей веса нетто для розничного продавца или переработчика, поскольку не может продаваться на вес.

Кроме того, эксудаты в упаковке снижают ее привлекательность и вызывают о

40 розничных продавцов сомнения относительно переработки и свежести мяса.

Заявитель неожиданно обнаружил, что термоусадочные пленки, содержащие

внутренний барьерный слой из ПВДХ и ароматический сложный (со)полиэфир(-ы) сохраняют плотность даже после замораживания и имеют меньшую потерю влаги из-за просачивания. В частности, заявитель обнаружил, что потеря влаги упаковками с

45 мясными продуктами из-за просачивания может быть сведена к минимуму за счет применения новых упаковочных пленок согласно настоящему изобретению, обладающих оптимальными усадочными свойствами, в частности, надлежащим остаточным усадочным напряжением при низких температурах.

Кроме того, эти пленки обладают отличной технологичностью при экструзии, ориентации и преобразовании и обеспечивают отличный внешний вид упаковки и высокую устойчивость к неправильному обращению.

Таким образом, первой целью, положенной в основу настоящего изобретения, является создание многослойной соэкструдированной двухосноориентированной барьерной термоусадочной упаковочной пленки, содержащей по меньшей мере

один термосвариваемый слой (а);

один слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а),

при этом упомянутый слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных (со)полиэфиров,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид,

при этом упомянутая пленка отличается тем, что имеет

- А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45%, предпочтительно по меньшей мере 55%, более предпочтительно по меньшей мере 60%,

- В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 20 кг/см², предпочтительно по меньшей мере 25 кг/см², более предпочтительно по меньшей мере 25 кг/см² как в продольном, так и поперечном

направлениях и более 30 кг/см² по меньшей мере в одном из двух направлений, и

- С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см² предпочтительно по меньшей мере 27 кг/см², более предпочтительно по меньшей мере 30 кг/см².

Второй целью настоящего изобретения является создание изделия для упаковывания в форме бесшовного рукава, у которого термосвариваемый слой является самым внутренним слоем, или в форме гибкого контейнера, такого как мешок или пакет из пленки согласно первой цели.

Третьей целью настоящего изобретения является создание упаковки, содержащей изделие согласно второй цели и продукт, упакованный в упомянутое изделие.

Четвертой целью настоящего изобретения является создание способа изготовления пленки согласно первой цели настоящего изобретения.

Пятой целью настоящего изобретения является применение пленок согласно первой цели настоящего изобретения для упаковывания продуктов, из которых просачивается жидкость, предпочтительно свежего или переработанного мяса.

Определения

Используемый в изобретении термин "пленка" включает пластмассовое полотно независимо от того, является ли оно пленкой, листом или рукавом.

Используемый в изобретении термин "внутренний слой" означает любой слой пленки, обе основные поверхности которого непосредственно примыкают к другому слою пленки.

Используемый в изобретении термин "наружный слой" или означает любой слой пленки, только одна из основных поверхностей которого непосредственно примыкает к другому слою пленки.

Используемые в изобретении термины "герметизирующий слой", "термосвариваемый слой" и "уплотнительный слой" означают наружный слой, служащий для герметичного соединения с самой пленкой, в частности, с тем же самым наружным герметизирующим слоем или другим наружным слоем той же самой пленки, с другой пленкой и/или с другим изделием, которое не является пленкой.

Используемые в изобретении термины "связующий слой" или "адгезивный слой" означают любой внутренний слой пленки, основным назначением которого является сцепление друг с другом двух слоев.

Используемые в изобретении термины "продольное направление" и "направление обработки", далее сокращенно обозначаемые как "LD" или "MD", означают направление "по длине" пленки, т.е. в направлении формирования пленки во время соэкструзии.

Используемый в изобретении термин "поперечное направление", далее сокращенно обозначаемый как "TD", означает направление поперек пленки, перпендикулярное направлению обработки или продольному направлению.

Термин "экструзия" используется в изобретении применительно к способу формования непрерывных профилей путем продавливания расплавленной пластмассы через матрицу с последующим охлаждением или химическим отверждением. Непосредственно перед экструзией через матрицу обычно подают относительно высоковязкий полимерный материал во вращающийся шнек с изменяемым шагом, т.е. экструдер, который продавливает полимерный материал через матрицу.

Используемый в изобретении термин "соэкструзия" относится к процессу экструзии двух или более материалов через одну матрицу с двумя или более отверстиями, расположенными таким образом, чтобы экструдаты объединялись и сплавлялись друг с другом в слоистую структуру до охлаждения, т.е. закалки. Используемый в изобретении термин "соэкструзия" также включает "нанесение покрытия методом экструзии".

Используемый в изобретении термин "нанесение покрытия методом экструзии" относится к способам, которыми "покрытие" из расплавленного полимера(-ов), содержащее один или несколько слоев, экструдировано на твердую "подложку", с целью нанесения на нее покрытия из расплавленного полимера, сцепления подложки с покрытием и тем самым получения готовой пленки.

Используемые в изобретении термины "соэкструзия", "соэкструдированный", "нанесение покрытия методом экструзии" и т.п. относятся к способам и многослойным пленкам, которые не получают путем только наслаивания, а именно, склеивания или сваривания друг с другом предварительно сформированных полотен.

Используемый в изобретении термин "ориентация" относится к "ориентации в твердом состоянии", а именно, к способу вытягивания отлитой из раствора пленки, осуществляемому при температуре выше, чем T_g (температура стеклования) всех полимером, образующих слои структуры, и ниже, чем температура, при которой все слои структуры находятся в расплавленном состоянии. Ориентация в твердом состоянии может являться одноосной, поперечной или предпочтительно продольной или предпочтительно двухосной.

Используемые в изобретении термины "степень ориентации" и "степень вытягивания" относятся к произведению степени вытягивания пластмассовой пленки в двух перпендикулярных друг к другу направлениях, т.е. в направлении обработки и поперечном направлении. Так, если пленка ориентирована до размера, в три раза превышающего ее исходный размер в продольном направлении (3:1) и в три раза превышающего ее исходный размер в поперечном направлении (3:1), пленка в целом имеет степень ориентации 3×3 или 9:1.

Используемые в изобретении термины "усадочный", "термоусадочный" и т.п. относятся к тенденции ориентированной в твердом состоянии пленки давать усадку под действием тепла, т.е. сжиматься при нагреве, в результате чего размер пленки уменьшается, пока она находится в свободном состоянии.

Этот используемый в изобретении термин относится к ориентированным в твердом

состоянии пленкам со свободной усадкой как в направлении обработки, так и поперечном направлении, измеренной согласно ASTM D 2732, по меньшей мере 10%, предпочтительно по меньшей мере 15%, еще более предпочтительно по меньшей мере 20% при 85°C.

5 Используемый в изобретении термин "общая свободная усадка" означает величину, определенную путем сложения процента свободной усадки в направлении обработки и процента свободной усадки в поперечном направлении. Общая свободная усадка выражается в процентах (%).

10 Используемый в изобретении термин "максимальное усадочное напряжение" относится к максимальной величине напряжения зажатых образцов пленки при прохождении через цикл нагрева-охлаждения согласно методу испытаний, описанному в разделе "Примеры" настоящего описания. Максимальное усадочное напряжение выражается в кг/см². В качестве примера на Фиг. 1 показана диаграмма усадочного усилия во время цикла нагрева-охлаждения, на которой по оси у отложено усилие (г),
15 а по оси х отложена температура (°C).

Используемый в изобретении термин "остаточное усадочное напряжение в холодном состоянии" означает усадочное напряжение пленки при температуре 5°C по завершении полного цикла нагрева-охлаждения согласно методу испытаний, описанному в разделе "Примеры" настоящего описания. Остаточное усадочное напряжение в холодном
20 состоянии выражается в кг/см².

Используемый в изобретении термин "устойчивость процесса" является взаимозаменяемым с термином "технологичность" и относится к устойчивости пленки при изготовлении, экструзии, ориентации и преобразовании.

25 Используемый в изобретении термин "полимер" означает продукт реакции полимеризации, включая гомополимеры и сополимеры.

Термин "гомополимер" используется в изобретении применительно к полимеру, получаемому путем полимеризации мономера одного типа, т.е. полимеру, состоящему в основном из части одного типа, т.е. повторяющегося звена.

30 Используемый в изобретении термин "сополимер" относится к полимерам, образующимся путем реакции полимеризации мономеров меньшей мере двух различных типов. Например, термин "сополимер" относится в том числе к продукту реакции сополимеризации этилена и альфа-олефина, такого как 1-гексен. При использовании в качестве родового понятия термин "сополимер" также относится в том числе, например,
35 к терполимерам. Термин "сополимер" также относится в том числе к статистическим сополимерам, блок-сополимерам и привитым сополимерам.

Используемый в изобретении термин "гетерогенный полимер" или "полимер, полученный путем гетерогенного катализа" относится к продуктам реакции полимеризации с относительно широким разбросом молекулярной массы и относительно
40 широким разбросом распределения состава, т.е. к типичным полимерам, получаемым, например, с использованием катализаторов Циглера-Натта, например, металлогалогенидных соединений, активированных органометаллическим катализатором, т.е. хлоридом титана, необязательно, содержащим, хлорид магния, образующим комплекс с триалкилалюминием, как описано в таких патентах, как US 4302565 на имя
45 Goeke и др. и US 4302566 на имя Karol и др. Полученные путем гетерогенного катализа сополимеры этилена и альфа-олефина могут включать линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен очень низкой плотности и полиэтилен сверхнизкой плотности. Некоторые сополимеры этого типа производятся, например, компаний Dow Chemical Company (Мидленд, шт. Мичиган, США) и продаются под товарным знаком DOWLEX.

Используемый в изобретении термин "гомогенный полимер" или "полимер, полученный путем гомогенного катализа" относится к продуктам реакции полимеризации с относительно узким разбросом молекулярной массы и относительно узким разбросом распределения состава. Гомогенные полимеры структурно отличаются от гетерогенных полимеров тем, что гомогенные полимеры имеют относительно упорядоченную последовательность сомономеров внутри цепочки, зеркальное отражение распределения последовательностей во всех цепочках и одинаковую длину всех цепочек, т.е. более узкое распределение молекулярной массы. Этот термин относится в том числе к гомогенным полимерам, получаемым с использованием металлоценов или других моноцентровых катализаторов, а также гомогенным полимерам, получаемым с использованием катализаторов Циглера-Натта в условиях гомогенного катализа.

Сополимеризация этилена и альфа-олефинов в условиях гомогенного катализа, например, сополимеризация с использованием металлоценовых систем катализа, которые включают катализаторы с заданной геометрией, т.е. комплексы моноциклопентадиенила с переходными металлами, описана в патенте US 5026798 на имя Canich. Гомогенные сополимеры этилена и альфа-олефинов (Е/АО) могут включать модифицированные или немодифицированные сополимеры этилена и альфа-олефинов, содержащие длинноцепочечный разветвленный (с 8-20 боковыми атомами углерода) сомономер альфа-олефинов, производства компании Dow Chemical Company, известные как AFFINITY и ATANE, линейные сополимеры TAFMER производства компании Mitsui Petrochemical Corporation (Токио, Япония) и модифицированные или немодифицированные сополимеры этилена и альфа-олефинов, содержащие короткоцепочечный разветвленный (с 3-6 боковыми атомами углерода) сомономер альфа-олефинов, известные как EXACT, производства компании ExxonMobil Chemical (Хьюстон, шт. Техас, США).

Используемый в изобретении термин "полиолефин" относится к любому полимеризованному олефину, который может являться линейным, разветвленным, циклическим, алифатическим, ароматическим, замещенным или незамещенным. Более точно, термин "полиолефин" включает все гомополимеры олефина, сополимеры олефина, сополимеры олефина и неолефиновый сомономер, сополимеризуемый с олефином, такие как виниловые мономеры, их модифицированные полимеры и т.п. Конкретные примеры включают гомополимер полиэтилена, гомополимер полипропилена, гомополимер полибутена, этилен-альфа-олефин, который представляет собой сополимеры этилена и одного или нескольких альфа-олефинов, таких как бутен-1, гексен-1, октен-1 и т.п. в качестве сомономера, и т.п., сополимер пропилена и альфа-олефина, сополимер бутена и альфа-олефина, сополимер этилена и ненасыщенного сложного эфира, сополимер этилена и ненасыщенной кислоты (например, сополимер этилена и этилакрилата, сополимер этилена и бутилакрилата, сополимер этилена и метилакрилат, сополимер этилена и акриловой кислоты и сополимер этилена и метакриловой кислоты), сополимер этилена и винилацетата, иономер, полиметилпентен и т.д.

Используемый в изобретении термин "иономер" относится к продуктам полимеризации этилена с ненасыщенной органической кислотой и также необязательно с (C₁-C₄)-сложным алкилэфиром ненасыщенной органической кислоты, частично нейтрализованным ионом одновалентного или двухвалентного металла, такого как литий, натрий, калий, кальций, магний и цинк. Типичными ненасыщенными органическими кислотами являются акриловая кислота и метакриловая кислота, поскольку они термостабильны и предлагаются на рынке. (C₁-C₄)-сложные алкилэфиры ненасыщенной органической кислоты обычно представляют собой сложные эфиры

(мет)акриловой кислоты, например, метилакрилат и изобутилакрилат. Для получения иономера также могут использоваться смеси нескольких сомономеров ненасыщенной органической кислоты и/или нескольких мономеров (C₁-C₄)-сложных алкилэфиров ненасыщенной органической кислоты.

Используемый в изобретении термин "модифицированный полимер", а также более конкретные термины, такие как "модифицированный сополимера этилена и винилацетата" и "модифицированный полиолефин", относятся к перечисленным только что полимерам с ангидридной функциональной группой, которая привита к ним и/или сополимеризована и/или смешана с ними. Такие модифицированные полимеры предпочтительно имеют ангидридную функциональную группу, приданную путем ее прививки и полимеризации, а не просто смешивания с ней. Используемый в изобретении термин "модифицированный" относится к химическому производному, например, имеющему ангидридную функциональную группу в любой форме, такой как ангидрид малеиновой кислоты, кротоновой кислоты, цитраконовой кислоты, итаконовой кислоты, фумаровой кислоты и т.д., которая привита к полимеру, сополимеризована с полимером или смешана с одним или несколькими полимерами, а также включает производные таких функциональных групп, такие как кислоты, сложные эфиры и получаемые из них соли металлов. Используемые в изобретении термины "содержащий ангидрид полимер" и "модифицированный ангидридом полимер" относятся к одному или более из следующего: (1) полимерам, получаемым путем сополимеризации содержащего ангидрид мономера со вторым, отличающимся мономером, и (2) привитым ангидридом сополимерам, и (3) смеси полимера и содержащего ангидрид соединения.

Используемый в изобретении термин "сополимер этилена и альфа-олефина" относится к гетерогенным и гомогенным полимерам, таким как линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) с плотностью обычно от около 0,900 г/см³ до около 0,930 г/см³, линейный полиэтилен средней плотности (ЛПЭСП) с плотностью обычно от около 0,930 г/см³ до около 0,945 г/см³ и полиэтилен очень низкой и сверхнизкой плотности (ПЭОНП и ПЭСНП) с плотностью менее около 0,915 г/см³, обычно от 0,868 до 0,915 г/см³, и таким как металлоцен-катализируемые гомогенные полимеры EXACTTM и EXCEEDTM производства компании Exxon, моноцентровые полимеры AFFINITYTM производства компании Dow и гомогенные сополимеры этилена и альфа-олефина TAFMERTM производства компании Mitsui. Все эти материалы обычно включают сополимеры этилена с одним или несколькими сомономерами, выбранными из (C₄-C₁₀)-альфа-олефинов, таких как бутен-1, гексен-1, октен-1 и т.д., в которых молекулы сополимеров, представляют собой длинные цепочки с относительно небольшим числом боковых цепей или сшитых структур.

Используемые в изобретении термины, обозначающие полимеры, такие как "полиамид", "сложный полиэфир", "полиуретан" и т.д., относятся не только к полимерам, содержащим повторяющиеся звенья, полученные из мономеров, при полимеризации которых образуется полимер упомянутого типа, но также к сомономерам, производным и т.д., которые могут вступать в реакцию сополимеризации с мономерами, при полимеризации которых образуется упомянутый полимер. Например, термин "полиамид" относится к полимерам, содержащим повторяющиеся звенья, полученные из мономеров, таких как капролактам, при полимеризации которых образуется полиамид, а также к сополимерам, полученным в результате сополимеризации капролакта с сомономером, при полимеризации которого не образуется полиамид. Кроме того, термины,

обозначающие полимеры, также относятся к смесям, композиция и т.д. таких полимером с другими полимерами отличающегося типа.

Используемый в изобретении термин "полиамид" относится к высокомолекулярным полимерам с амидными связями на протяжении молекулярной цепи, более точно, к синтетическим полиамидам, таким как нейлоны. Таким термином обозначаются как гомополиамиды, так и со(или тер)полиамиды. Он также конкретно относится к алифатическим полиамидам или сополиамидам, ароматическим полиамидам или сополиамидам и частично ароматическим полиамидам или сополиамидам, их модификациям и смесям. Гомополиамиды получают в результате полимеризации мономера одного типа, содержащего обе функциональные группы, типичные для полиамидов, т.е. аминогруппы и кислотные группы, такого как мономеры, которыми обычно являются лактамы или аминокислоты, или в результате поликонденсации многофункциональных мономеров двух типов, т.е. полиаминов и многоосновных кислот. Со-, тер- и мульти полиамиды получают в результате сополимеризации мономеров-предшественников по меньшей мере двух (трех или более) различных полиамидов. В качестве примера, для получения сополиамидов могут использоваться два различных лактама или полиамины и поликислоты двух типов, или лактам, с одной стороны, и полиамин и поликислота, с другой стороны. Примерами полимером являются полиамид 6, полиамид 6/9, полиамид 6/10, полиамид 6/12, полиамид 11, полиамид 12, полиамид 6/12, полиамид 6/66, полиамид 66/6/10, их модификации и смеси. Упомянутый термин также относится к кристаллическим или частично кристаллическим, ароматическим или частично ароматическим полиамидам.

Используемый в изобретении термин "аморфный полиамид" относится к полиамидам или нейлонам, у которых отсутствует правильное пространственное расположение молекул или подгрупп молекул на протяжении больших расстояний относительно размеров атомов. Тем не менее, правильность структуры существует в локальном масштабе. Смотри "Amorphous Polymers" в Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2-е издание, стр. 789-842 (издательство J. Wiley & Sons, Inc., 1985 г.). Этот документ имеет номер карточки 84-19713 по каталогу Библиотеки Конгресса. В частности, термин "аморфный полиамид" относится к материалу, признанному специалистами в области дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) не имеющим измеримой точки плавления (менее 0,5 кал/г) или теплоты плавления при измерении путем DSC согласно ASTM 3417-83. Такие нейлоны включают аморфные нейлоны, получаемые путем реакции конденсационной полимеризации диаминов с дикарбоновыми кислотами. Например, сочетают алифатический диамин с ароматической дикарбоновой кислотой или ароматический диамин с алифатической дикарбоновой кислотой, чтобы получить соответствующие аморфные нейлоны.

Используемый в изобретении термин "сложный полиэфир" относится к гомополимерам или сополимерам (также известным как "сложные сополиэфиры") с эфирной связью между мономерными звеньями, которые могут образовываться, например, в результате реакций конденсационной полимеризации лактонов или полимеризации дикарбоновой(-ых) кислоты(кислот) и гликоля(-ей). Термином "сложные сополиэфиры" обозначаются как гомо-, так и сополимеры.

Используемый в изобретении термин "ароматический сложный полиэфир" относится к гомополимерам или сополимерам (также известным как "сложные сополиэфиры") с эфирной связью между одной или несколькими ароматическими или алкилзамещенными ароматическими дикарбоновыми кислотами и одним или несколькими гликолями. Термином "сложные сополиэфиры" обозначаются как гомо-, так и сополимеры.

Используемый в изобретении термин "сцепленный" относится к пленкам, которые непосредственно сцеплены друг с другом с использованием термосваривания или других средств, а также к пленкам, которые сцеплены друг с другом с использованием адгезива, который находится между двумя пленками.

Используемый в изобретении термин "непосредственно сцепленный" применительно к слоям определяется как сцепление слоя-субъекта со слоем-объектом без связующего слоя, адгезива или другого слоя между ними.

В отличие от этого используемое слово "между" применительно к слою, находящемуся между двумя другими указанными слоями, означает как непосредственно сцепление слоя-субъекта с двумя другими слоями, между которыми он находится, так и отсутствие непосредственного сцепления слоя-субъекта с одним или обоими из двух других слоев, между которыми он находится, т.е. между слоем-субъектом и одним или несколькими слоями, между которыми находится слой-субъект, может находиться один или несколько дополнительных слоев.

Используемый в изобретении термин "газонепроницаемый" применительно к слою, полимеру, содержащему в упомянутом слое, или к общей структуре означает свойство слоя, полимера или структуры до определенной степени ограничивать прохождение газов через них.

Применительно к слою или общей структуре термин "газонепроницаемый" используется в изобретении для обозначения слоев или структур, имеющих скорость пропускания кислорода (при 23°C и относительной влажности 0% согласно ASTM D-3985) менее 500 см³/м²·сут·атм, предпочтительно менее 100 см³/м²·сут·атм, еще более предпочтительно менее 50 см³/м²·сут·атм.

Используемый в изобретении термин "ПВДХ" относится к гомополимерам или сополимерам винилиденхлорида.

Сополимер ПВДХ содержит большее количество винилиденхлорида и меньшее количество одного или нескольких сомономеров. Большее количество определяется как количество, превышающее 50%.

Используемый в изобретении термин "гибкий контейнер" относится к пакетам с торцевым уплотнением, боковым уплотнением, L-образным уплотнением, U-образным уплотнением (также называемым "мешками"), боковыми фальцами, к сваренным изнутри оболочкам и бесшовным оболочкам.

Используемый в изобретении термин "изделие для упаковывания в форме бесшовного рукава" относится к не имеющему швов рукаву из многослойной пленки, (со) экструдированной через круглую матрицу и необязательно ориентированной, при этом самым внутренним слоем рукава является термосвариваемый слой а).

Используемый в изобретении термин "упаковка" относится к упаковкам, изготавливаемым из таких изделий, т.е. контейнеров или рукавов, путем помещения продукта в изделие и сваривания изделия, в результате чего термоусадочная многослойная пленка, из которой изготовлен упаковочный контейнер, полностью окружает продукт.

Используемый в изобретении термин "пакет" относится к упаковочному контейнеру, имеющему открытый верх, боковые края и нижний край. Термином "пакет" обозначаются плоские пакеты, мешки, оболочки (бесшовные оболочки и сваренные изнутри оболочки, включая сваренные внахлестку оболочки, оболочки со сваренными краями и сваренные встык изнутри оболочки с лентой для соединения изнутри). В патенте US 6764729 описаны различные конфигурации оболочек, а в патенте US 6790468 описаны различные пакетов, включая пакеты с L-образным уплотнением, сваренные

изнутри пакеты и пакеты с U-образным уплотнением (также называемые мешками).

Используемый в изобретении термин "продукты, из которых просачивается жидкость" означает продукты, из которых выделяются капли эксудата.

Используемые в изобретении термины "традиционные экструзионные матрицы" относится к экструзионным матрицам, которые не модифицированы (изолированы) соответствующим образом для обеспечения одновременной экструзии ПВДХ и высокоплавких полимеров.

Если не указано иное, все проценты означают проценты по весу.

Подробное описание изобретения

Первой целью настоящего изобретения является создание многослойной соэкструдированной двухосноориентированной барьерной термоусадочной упаковочной пленкой, содержащей по меньшей мере

один термосвариваемый слой (а);

один слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а),

при этом упомянутый слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных (со)полиэфиров,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид,

при этом упомянутая пленка отличается тем, что имеет

- А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45%, предпочтительно по меньшей мере 55%, более предпочтительно по меньшей мере 60% и

- В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 20 кг/см², предпочтительно по меньшей мере 25 кг/см²,

более предпочтительно по меньшей мере 25 кг/см² как в продольном, так и поперечном направлениях и более 30 кг/см² по меньшей мере в одном из двух направлений, и

- С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см² предпочтительно по меньшей мере 27 кг/см²,

более предпочтительно по меньшей мере 30 кг/см².

Пленки согласно изобретению отличаются тем, что имеют один или несколько из следующих признаков по отдельности или в сочетании.

В одном из вариантов осуществления пленки согласно настоящему изобретению не содержат указанный далее устойчивый к неправильному обращению слой (d).

В другом варианте осуществления пленки согласно настоящему изобретению содержат

один наружный термосвариваемый слой (а),

один наружный слой (b),

при этом упомянутый слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных (со)полиэфиров,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид, и

по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d).

В другом варианте осуществления пленки согласно настоящему изобретению содержат

один наружный термосвариваемый слой (а),

один наружный слой (b),

при этом упомянутый слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных

(со)полиэфиров,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид, и

по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d'').

В другом варианте осуществления пленки согласно настоящему изобретению содержат

один наружный термосвариваемый слой (а),

один наружный слой (b),

при этом упомянутый слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных (со)полиэфиров,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид,

по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d''),

по меньшей мере один внутренний дополнительный слой (е), и

необязательно по меньшей мере один внутренний дополнительный связующий слой (f).

По меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с) пленок согласно настоящему изобретению содержит по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95% поливинилиденхлорида, предпочтительно состоит из поливинилиденхлорида. Под поливинилиденхлоридом имеются в виду гомополимеры винилиденхлорида или его сополимеры с другими применимыми мономерами в небольшом количестве. Предпочтительными полимерами для слоя из ПВДХ являются сополимеры ПВДХ. Особо предпочтительными сополимерами являются сополимеры винилиденхлорида и метилакрилата, сополимеры винилиденхлорида и винилхлорида, сополимеры винилиденхлорида и акрилонитрила и терполимеры винилиденхлорида, метилакрилата и винилхлорида.

Пленки согласно настоящему изобретению предпочтительно содержат только один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления пленки согласно настоящему изобретению дополнительно содержат по меньшей мере один устойчивый к неправильному обращению слой (d), который содержит полиамиды, предпочтительно смесь алифатических и ароматических полиамидов, таких как PA6/66 и PA6I/6T.

Устойчивый к неправильному обращению слой (d) предпочтительно состоит из упомянутой смеси. Устойчивый к неправильному обращению слой (d) предпочтительно помещается между термосвариваемым слоем (а) и слоем слой (b). Упомянутый слой (b) предпочтительно является самым наружным слоем.

Общее количество полиамида(-ов) во всей пленке предпочтительно составляет от 10% до 55%, предпочтительно от 15% до 50%, более предпочтительно от 20% до 50%, еще более предпочтительно от 20% до 45% по весу.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления при наличии обоих слоев (d') и (d'') они имеют одинаковый состав; в одном из предпочтительных вариантов осуществления они содержат по меньшей мере один полиамид, предпочтительно смесь алифатических и ароматических полиамидов.

Содержание алифатических полиамидов в такой смеси предпочтительно составляет по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80% по весу. Более предпочтительно, содержание алифатического полиамида в такой смеси составляет от 70% до 97%, более

предпочтительно от 85% до 95%, а содержание ароматического полиамида составляет от 3% до 30%, более предпочтительно от 5% до 15%.

Упомянутые слои (d') и (d'') предпочтительно состоят из упомянутой смеси.

Суммарное содержание полиамида(-ов) в слоях (d') и (d'') всей пленки составляет от 10% до 55%, предпочтительно от 15% до 50%, более предпочтительно от 20% до 50%, еще более предпочтительно от 20% до 45% по весу.

Наиболее предпочтительно в этом варианте осуществления слои (d') и (d''), находясь, соответственно, между наружным термосвариваемым слоем (a) и внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и между внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и наружным слоем (b).

В последнем случае слой (d'') действует как изолирующий слой во время нанесения покрытия на подложку, защищая тем самым терморазлагаемый слой из ПВДХ от чрезмерного нагрева со стороны расплавленного наружного слоя (b) из ароматического сложного (со)полиэфира.

В одном из вариантов осуществления между по меньшей мере одним внутренним слоем (c) из ПВДХ и слоем (b) из ароматического сложного (со)полиэфира находится один или несколько дополнительных слоев, общая толщина которых составляет по меньшей мере 10%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30% общей толщины пленки.

Упомянутый один или несколько дополнительных слоев предпочтительно выбраны из устойчивого к неправильному обращению слоя (d), дополнительного слоя (e) и связующего слоя (f), который описаны далее.

Если пленка согласно настоящему изобретению содержит несколько внутренних газонепроницаемых слоев, содержащих ПВДХ, упомянутый один или несколько дополнительных слоев предпочтительно находятся между слоем (b) из ароматического сложного (со)полиэфира и каждым из соседних барьерных слоев из ПВДХ.

Пленки согласно первой цели настоящего изобретения и описанным выше вариантам осуществления имеют следующие усадочные свойства A), B) и C):

A) общую свободную усадку при 85°C

по меньшей мере 45% или

по меньшей мере 55% или

по меньшей мере 60%, и

B) максимальное усадочное напряжение

по меньшей мере 20 кг/см² как в LD, так и TD или

по меньшей мере 25 кг/см² как в LD, так и TD или

по меньшей мере 25 кг/см² как в LD, так и TD и более 30 кг/см² по меньшей мере в LD или TD и

C) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в LD, так и TD

по меньшей мере 25 кг/см² или

по меньшей мере 27 кг/см² или

по меньшей мере 30 кг/см².

В особо предпочтительных вариантах осуществления пленки согласно настоящему изобретению имеют следующие усадочные свойства A), B) и C):

A) общую свободную усадку по меньшей мере 55% при 85°C,

B) максимальное усадочное напряжение по меньшей мере 25 кг/см² как в LD, так и TD и

С) остаточное усадочное напряжение как в LD, так и TD по меньшей мере 27 кг/см^2 при 5°C .

В особо предпочтительных вариантах осуществления пленки согласно настоящему изобретению имеют следующие усадочные свойства А), В) и С):

А) общую свободную усадку по меньшей мере 60% при 85°C ,

В) максимальное усадочное напряжение по меньшей мере 25 кг/см^2 как в LD, так и TD и более 30 кг/см^2 по меньшей мере в LD или TD и

С) остаточное усадочное напряжение как в LD, так и TD по меньшей мере 30 кг/см^2 при 5°C .

Упаковочные пленки согласно первой цели настоящего изобретения обеспечивают упаковки, которые после усадки плотно облегают упаковываемый продукт, сохраняют исходную плотность в процессе обращения и хранения в холодных условиях, выгодно уменьшая потерю влаги из-за просачивания, в особенности, при упаковке мяса.

Усадочные свойства пленок согласно настоящему изобретению в основном объясняются присутствием определенных полимеров, предпочтительно в конкретных количествах и в предпочтительных положениях в структуре, как лучше описано далее, но могут быть дополнительно приспособлены к упаковываемому продукту и его размерам, например, путем изменения температуры ориентации, как это известно специалистам в данной области техники.

Общая толщина многослойной пленки в целом не превышает 250 мкм и может быть выбрана в зависимости от упаковываемого продукта и способа упаковывания. Общая толщина пленки предпочтительно составляет от 10 до 150 мкм, более предпочтительно от 20 до 120 мкм, еще более предпочтительно от 30 до 100 мкм.

Число слоев у пленок согласно настоящему изобретению в целом составляет от 3 до 50, предпочтительно от 5 до 35, более предпочтительно от 7 до 20, еще более предпочтительно менее 20. В предпочтительном варианте осуществления число слоев у пленок согласно настоящему изобретению составляет от 6 до 15, еще более предпочтительно от 7 до 12.

Пленки согласно первой цели настоящего изобретения содержат первый наружный термосвариваемый слой (а).

Термосвариваемый слой (а) содержит один или несколько из полимеров, описанных далее. Он предпочтительно содержит более 50%, 70%, 80%, 90%, 95% упомянутых полимеров по весу слоя, более предпочтительно преимущественно состоит из одного или нескольких упомянутых полимеров.

Полимер для термосвариваемого слоя обычно выбран из сополимеров этилена и винилацетата (ЭВА), гомогенных или гетерогенных линейных сополимеров этилена и альфа-олефинов, сополимеров полипропилена (ПП), сополимеров этилена и пропилена (СЭП, иономеров и смесей двух или более из этих полимеров.

Используемый в изобретении термин "ЭВА" относится к сополимерам этилена и винилацетата. Мономерное звено винилацетата может быть представлено следующей общей формулой: $[\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2]$.

ЭВА является сополимером, который образуется из мономерных звеньев этилена и винилацетата, при этом в нем содержится большее количество звеньев этилена и меньшее количество звеньев. Типичное содержание винилацетата может составлять от около 5% до около 20%.

Особо предпочтительным полимером для термосвариваемого слоя являются гетерогенные материалы, такие как линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП)

с плотностью обычно от около 0,910 г/см³ до около 0,930 г/см³, линейный полиэтилен средней плотности (ЛПЭСП) с плотностью обычно от около 0,930 г/см³ до около 0,945 г/см³ и полиэтилен очень низкой и сверхнизкой плотности (ПЭОНП и ПЭСНП) с

плотностью менее около 0,915 г/см³; и гомогенные полимеры, такие как металлоцен-катализируемые гомогенные полимеры EXACTTM и EXCEEDTM производства компании Еххон, моноцентровые полимеры AFFINITYTM производства компании Dow, QUEO производства компании Borealis, гомогенные сополимеры этилена и альфа-олефина TAFMERTM производства компании Mitsui. Все эти материалы обычно включают сополимеры этилена с одним или несколькими сомономерами, выбранными из (C₄-C₁₀)-альфа-олефинов, таких как бутен-1, гексен-1, октен-1 и т.д., в которых молекулы сополимеров, представляют собой длинные цепочки с относительно небольшим числом боковых цепей или сшитых структур.

Эти полимеры могут выгодно смешиваться в различных соотношениях с целью приспособления герметизирующим свойствам пленок в зависимости от их применения при упаковывании, как это хорошо известно специалистам в данной области техники.

Особо предпочтительными являются смеси, содержащие ПЭОНП, например AFFINITY PL 1281G1 и AFFINITY PL 1845G или QUEO 1007.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления герметизирующий слой (а) состоит из смеси двух ПЭОНП.

Обычно предпочтительные для термосвариваемого слоя (а) полимеры имеют температуру начала сваривания ниже 110°C, более предпочтительно ниже 105°C, еще более предпочтительно ниже 100°C.

Термосвариваемые пленки согласно настоящему изобретению могут иметь типичную толщину от 2 до 30 мкм, предпочтительно от 3 до 25 мкм, более предпочтительно от 4 до 20 мкм.

Пленки согласно настоящему изобретению дополнительно содержат слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а).

Слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных полиэфиров или сополиэфиров, в данном случае сложных (со)полиэфиров предпочтительно в количестве более 50%, 70%, 80%, 90%, 95% по весу слоя необязательно в смеси с меньшим количеством алифатических сложных полиэфиров. Слой (b) более предпочтительно состоит преимущественно из одного или нескольких алифатических сложных (со)полиэфиров.

Упомянутые ароматические сложные (со)полиэфиры предпочтительно имеют температуру плавления выше 225°C, выше 230°C, выше 235°C.

Было обнаружено, что ароматический сложный полиэфир в сочетании со способом изготовления важен для достижения сочетания свободной усадки, максимального усадочного напряжения и остаточного усадочного напряжения согласно первой цели настоящего изобретения.

Весовое содержание сложных (со)полиэфиров во всей пленке составляет от 3% до 60%, предпочтительно от 5% до 50%, предпочтительно от 10% до 40%, более предпочтительно от 15% до 40%, от 20% до 40%.

Весовое содержание ароматических сложных (со)полиэфиров во всей пленке составляет по меньшей мере 3%, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 12%, по меньшей мере 15%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%.

Слой (b) предпочтительно является единственным слоем многослойной пленки согласно настоящему изобретению, содержащим ароматические сложные (со)полиэфиры.

Слой (b) может являться внутренним слоем или самым наружным слоем пленки согласно первой цели настоящего изобретения. Слой (b) предпочтительно является вторым наружным слоем многослойной пленки согласно настоящему изобретению.

Слой (b) предпочтительно является вторым наружным слоем многослойной пленки согласно настоящему изобретению и единственным слоем, содержащим ароматические сложные (со)полиэфиры.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления ароматический сложный (со)полиэфир(-ы) присутствует только в наружном слое (b). В таком случае содержание ароматического сложного (со)полиэфира(-ов) в наружном слое (b) составляет по меньшей мере 3%, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 12%, по меньшей мере 15%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25% по весу всей пленки. Оно предпочтительно составляет от 3% до 60%, от 5% до 50%, от 10% до 40%, от 12% до 40%, от 15% до 40%, от 20% до 40%, от 25% до 40%.

Слой (b) может иметь типичную толщину от 1,5 до 35 мкм, предпочтительно от 3 до 30 мкм, более предпочтительно от 4 до 25 мкм.

В предпочтительном варианте осуществления первой задачи настоящего изобретения слой (b) является самым наружным слоем пленки.

Используемый в изобретении термин "ароматический сложный (со)полиэфир" относится к гомополимерам или сополимерам с эфирной связью между мономерными звеньями, которые могут формироваться, например, путем реакций конденсационной полимеризации с участием одной или нескольких дикарбоновых кислот и одного или нескольких гликолей. Дикарбоновой кислотой может являться ароматическая или алкилзамещенная ароматическая кислота, например, различные изомеры фталевой кислоты (т.е. ортофталевая кислота), такие как изофталевая кислота (т.е. метафталевая кислота) и терефталевая кислота (т.е. парафталевая кислота), а также нафталевая кислота. Конкретные примеры алкилзамещенных ароматических кислот, также называемых в изобретении ароматическими сложными полиэфирами, включают различные изомеры диметилфталевой кислоты, такие как диметилизофталевая кислота, диметилортофталевая кислота, диметилтерефталевая кислота, различные изомеры диэтилфталевой кислоты, такие как диэтилизофталевая кислота, диэтилортофталевая кислота, различные изомеры диметилнафталевой кислоты, такие как 2,6-диметилнафталевая кислота и 2,5-диметилнафталевая кислота, и различные изомеры диэтилнафталевой кислоты. В качестве альтернативы дикарбоновой кислотой может являться 2,5-фурандикарбоновая кислота (FDCA). Гликоли могут иметь неразветвленную или неразветвленную цепь. Конкретные примеры включают этиленгликоль, пропиленгликоль, триметиленгликоль, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль и т.п. Гликоли включают модифицированные гликоли, такие как 1,4-циклогександиметанол.

Применимые ароматические сложные полиэфиры включают поли(этилен 2,6-нафталат), поли(бутилентерефталат), поли(этилентерефталат) и сложные сополиэфиры, получаемые путем введения в реакцию одной или нескольких дикарбоновых кислот с одним или несколькими двухатомными спиртами, такими как ПЭТГ, который является аморфным сложным сополиэфиром терефталевой кислоты с этиленгликолем и 1,4-циклогександиметанолом, и их смеси.

В случае смесей сложных (со)полиэфиров ароматический сложный (со)полиэфир с точкой плавления выше 225°C, 230°C, 235°C присутствует в большем количестве, а именно, свыше 50%, предпочтительно свыше 70%, более предпочтительно свыше 80%, 90% по весу.

Предпочтительными ароматическими сложными (со)полиэфирами являются

полиэтилентерефталаты (ПЭТ) с точкой плавления выше 225°C, выше 230°C, выше 235°C.

Особо предпочтительными сложными полиэфирами являются ПЭТ производства компании Artenius или Ramapet производства компании Indorama или сложные полиэфиры Eastman.

Ароматический сложный (со)полиэфир в слое (b) пленок согласно настоящему изобретению может содержать любой из перечисленных сложных полиэфиров по отдельности или в смеси.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления слой (b) ароматического сложного (со)полиэфира состоит из одного ароматического сложного полиэфира, предпочтительно из ПЭТ Ramapet N180 и Ramapet N1 производства компании Indorama.

В пленке согласно первой цели настоящего изобретения может присутствовать несколько слоев (b) ароматического сложного (со)полиэфира.

Пленки согласно настоящему изобретению имеют общее содержание полиамидов, если они присутствуют, и ароматических сложных (со)полиэфиров предпочтительно от 30% до 80%, более предпочтительно от 40% до 70%, еще более предпочтительно от 45% до 65% по весу полиамида(-ов) и ароматического сложного (со)полиэфира(-ов).

Пленки согласно настоящему изобретению содержат по меньшей мере внутренний кислородонепроницаемый слой (c), содержащий поливинилиденхлорид.

ПВДХ предпочтительно содержит термостабилизатор (т.е. поглотитель HCl, например, эпоксицированное соевое масло) и вспомогательное смазывающее средство, которое, например, содержит один или несколько акрилатов.

Поливинилиденхлорид (ПВДХ) включает сополимеры винилиденхлорид и по меньшей мере один моноэтилен-ненасыщенный мономер, сополимеризуемый с

винилиденхлоридом. Моноэтилен-ненасыщенный мономер может использоваться в количестве 2-40%, предпочтительно 4-35% по весу получаемого ПВДХ. Примеры моноэтилен-ненасыщенного мономера могут включать винилхлорид, винилацетат, винилпропионат, алкилакрилаты, алкилметакрилаты, акриловую кислоту, метакриловую кислоту и акрилонитрил. Соплимером винилиденхлорида также может являться

терполимер. Особо предпочтительным является использование сополимера с винилхлоридом или (C₁-C₈)-алкил(мет)акрилатом, таким как метилакрилат, этилакрилат или метилметакрилат, в качестве сомономеров. Также возможно использование смеси

различных ПВДХ, таких как, например, смесь сополимера винилиденхлорида и винилхлорида с сополимером винилиденхлорида и метилакрилата. В случае "дышащих"

пищевых продуктов, таких как некоторые сыры, также возможно и особо выгодно использование смесей ПВДХ и поликапролактона (таких как описаны в примерах 1-7 из патента EP 2064056 B1). ПВДХ может содержать применимые добавки, известные из техники, т.е. стабилизаторы, антиоксиданты, пластификаторы, поглотители соляной

кислоты и т.д., которые могут добавляться по технологическим причинам и/или для регулирования газонепроницаемых свойств полимера. Особо предпочтительным ПВДХ является IXAN PV910 производства компании Solvin и SARAN 806 производства

компании Dow.

Барьерный слой предпочтительно содержит по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 80%, 90%, 95% ПВДХ.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления барьерный слой (c) состоит из ПВДХ. Термином "состоит из" обозначается содержание более 98% по весу.

Барьерный слой обычно имеет толщину от 0,1 до 30 мкм, предпочтительно от 0,2 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, еще более предпочтительно от 1

до 8 мкм.

После выбора ПВДХ для газонепроницаемого слоя устанавливают его толщину для обеспечения желаемой скорости пропускания кислорода (СПК). Более высокobarьерные пленки имеют СПК (при 23°C и относительно влажности 0% согласно ASTM D-3985)

- 5 менее $100 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{атм}$, предпочтительно менее $80 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{атм}$, и особо применимы для упаковывания мяса, включая свежее сырое мясо и переработанное мясо. Для упаковывания, например, большинства сыров в низкobarьерные пленки предпочтительна более высокая СПК обычно от около 100 до около $500 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{атм}$,
10 наиболее предпочтительно от около 150 до около $450 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{атм}$.

- Способ изготовления согласно настоящему изобретению, в котором помещают слой из ПВДХ внутрь подложки, а слой(-и) из высокоплавкого ароматического сложного (со)полиэфира(-ов) в покрытие, и предпочтительно используют толстый массив промежуточных слоев между слоями из ПВДХ и ароматического сложного (со)
15 полиэфира, особо выгоден в случае средне-низкobarьерных пленок, содержащих тонкий слой(-и) из ПВДХ, который даже еще больше подвержен тепловому разрушению.

Пленки согласно настоящему изобретению могут дополнительно содержать один или несколько устойчивых к неправильному обращению слоев (d).

- Слой (d) находится в положении внутреннего слоя. Слой (d) предпочтительно
20 находится между герметизирующим слоем (a) и барьерным слоем (c).

Устойчивый к неправильному обращению слой (d) обычно имеет толщину от 1 до 30 мкм, предпочтительно от 2 до 25 мкм, более предпочтительно от 3 до 20 мкм, еще более предпочтительно от 5 до 15 мкм.

- Для обеспечения устойчивости к неправильному обращению полимеры, содержащиеся
25 в слое (d), могут быть выбраны из группы, состоящей из полиамидов, сложных (со)полиэфиров и стирольных полимеров. Могут использоваться смеси полимеров таких классов.

- Применимые для слоя (d) гомополимеры полиамида включают нейлон 6 (поликапролактam), нейлон 11 (полиундеканолактам), нейлон 12 (полилауриллактam)
30 и т.п. Другие применимые гомополимеры полиамида также включают нейлон 4,2 (политетраметилэтилендиамид), нейлон 4,6 (политетраметиленадипамид), нейлон 6,6 (полигексаметиленадипамид), нейлон 6,9 (полигексаметиленазеламид), нейлон 6,10 (полигексаметиленсебацинамид), нейлон 6,12 (полигексаметилендодекандиамид), нейлон 7,7 (полигептаметиленпимеламид), нейлон 8,8 (полиоктаметиленсуберамид), нейлон
35 9,9 (полинонаметиленазеламид), нейлон 10,9 (полидекаметиленазеламид), нейлон 12,12 (полидодекаметилендодекандиамид) и т.п.

- Применимые для слоя (d) сополимеры полиамид включают сополимер нейлона 6,6/6 (сополимер полигексаметиленадипамида и капролактама), сополимер нейлона 6/6,6 (сополимер поликапролактама и гексаметиленадипамида), сополимер нейлона 6,2/6,2
40 (сополимер полигексаметиленэтилендиамида и гексаметиленэтилендиамида), сополимер нейлона 6,6/6,9/6 (сополимер полигексаметиленадипамида, гексаметиленазеламида и капролактама), а также другие нейлоны, которые конкретно не указаны.

- Дополнительные полиамиды включают нейлон 4,1, нейлон 6,1, сополимер нейлона 6,6/61, сополимер нейлона 6,6/6T, MXD6 (поли-m-ксилиленадипамид), сополимер нейлона
45 6T/6I, сополимер нейлона 6/MXDT/I, нейлон MXDI, поли-p-ксилиленадипамид, полигексаметилен терефталамид, полидодекаметилентерефталамид и т.п.

Особо предпочтительными полиамидами являются ULTRAMID C33 L 01 производства компании BASF, Terpalex, полиамиды серии Ube 503X производства компании Ube, и

Grilon и Grivory производства компании EMS.

Если по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d) пленки согласно настоящему изобретению содержит полиамид(-ы), упомянутый слой содержит предпочтительно по меньшей мере 70%, 80% 90% упомянутого полиамида

5 (-ов) по весу слоя(-ев), наиболее предпочтительно состоит из полиамида(-ов).

Применимыми сложными (со)полиэфирами для слоя (d) являются ароматические сложные (со)полиэфиры, упомянутые применительно к слою (b). Применимыми сложными (со)полиэфирами для слоя (d) также могут являться алифатические сложные (со)полиэфиры, получаемые из линейной или алифатической дикарбоновой кислоты, т.е. щавелевой кислоты, малоновой кислоты, янтарной кислоты, глутаровой кислоты, адипиновой кислоты, пимелиновой кислоты, пробковой кислоты, азелаиновой кислоты, себаиновой кислоты и т.п.; гликоли могут иметь неразветвленные или разветвленные цепи. Конкретные примеры включают этиленгликоль, пропиленгликоль, триметиленгликоль, 1,4-бутандиол, неопентилгликоль и т.п. Гликоли включают

15 модифицированные гликоли, такие как 1,4 циклогександиметанол.

Если по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d) содержит сложный (со)полиэфир(-ы), его содержание предпочтительно составляет от 5% до 40%, предпочтительно от 10% до 30%, еще более предпочтительно от 15% до 25% по весу всей пленки.

20 В одном из вариантов осуществления по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d) содержит стирольные полимеры.

Используемый в изобретении термин "стирольный полимер" относится по меньшей мере к одному полимеру, выбранному из группы, состоящей из полистирола, стирол-этилен-бутилен-стирольного сополимера, стирол-бутадиен-стирольного сополимера, стирол-изопрен-стирольного сополимера, стирол-этилен-бутадиен-стирольного сополимера и стирол-(этилен-пропилен)-стирольного сополимера. Используемая

25 черточка ("-") в формуле полимеров подразумевает как блок-сополимеры, так и статистические сополимеры. Более точно, термин "стирольный полимер" относится

как к сополимерам, у которых (i) все поименованные мономеры образуют блок, или (ii) любое подмножество поименованных мономеров образует блок, а остальные мономеров расположены случайно, или (iii) все поименованные мономеров расположены случайно.

Используемый в изобретении термин "полистирол" относится к применимым для изготовления пленки гомополимерам и сополимерам стирола и их аналогам и

35 гомологам, включая альфа-метилстирол и замещенные в кольце стиролы, такие как, например, метилированные в кольце стиролы. Термин "полистирол" используется для обозначения отдельных полимеров или смесей различных полистиролов, указанных выше.

Особо предпочтительными полимерами являются Styrolux 684D производства компании BASF, Polystyrol 143E производства компании BASF и KR53 производства компании Chevron Phillips Chemicals, которые могут использоваться по отдельности или в смеси.

Если по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d) содержит полистирол(-ы), его содержание предпочтительно составляет от 5% до 30%, предпочтительно от 10% до 25% по весу всей пленки.

45

Если используется несколько слоев (d), их химическая природа может быть независимо выбрана из группы, состоящей из полиамидов, сложных (со)полиэфиров и стирольных полимеров, и может быть одинаковой или различаться.

В одном из вариантов осуществления используются два устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d'').

В одном из предпочтительных вариантов осуществления слои (d') и (d''), соответственно, помещаются между герметизирующим слоем (a) и внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и между внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и самым наружным слоем (b).

В одном из более предпочтительных вариантов осуществления слои (d') и (d'') имеют одинаковую химическую природу.

Если оба слоя (d') и (d'') содержат сложный (со)полиэфир(-ы), его суммарное содержание в слоях (d') и (d'') всей пленки предпочтительно составляет от 5% до 40%.

Если оба слоя (d') и (d'') содержат полистирол(-ы), его суммарное содержание в слоях (d') и (d'') всей пленки предпочтительно составляет от 5% до 20%.

По меньшей мере слой (d') или слой (d'') предпочтительно содержит по меньшей мере один полиамид.

Оба слоя (d') и (d'') еще более предпочтительно содержат один или несколько полиамидов. В таком случае слои (d') и (d'') предпочтительно состоят из смеси алифатического полиамида и ароматического полиамида, еще более предпочтительно каждый из слоев (d') и (d'') состоит из смеси РА6/66 (поликапролактама/гексаметилендиамина/адипиновой кислоты) и РА 6I/6Т (полигексаметилендиамина/изофталевой кислоты/терефталевой кислоты). Содержание алифатического полиамида предпочтительно составляет от 70% до 97%, более предпочтительно от 85% до 95%, а содержание ароматического полиамида составляет от 3% до 30%, более предпочтительно от 5% до 15%.

Суммарное содержание полиамида(-ов) в слоях (d') и (d'') всей пленки составляет от 10% до 55%, предпочтительно от 15% до 50%, более предпочтительно от 20% до 50%, еще более предпочтительно от 20% до 45%.

Содержание алифатических полиамидов в такой смеси предпочтительно составляет по меньшей мере 70%, 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90%.

Упомянутые слои (d') и (d'') предпочтительно состоят из упомянутой смеси.

Слои (d') и (d'') находятся, соответственно, между наружным термосвариваемым слоем (a) и внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и между внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и наружным слоем (b).

За счет этого высокого содержания полиамида(-ов) дополнительно повышается устойчивость термоусадочных пленок к неправильному обращению. Было обнаружено, что при применении описанного в изобретении способа с этой конфигурацией слоев можно использовать очень большие количества полиамида(-ов) без ущерба для устойчивости процесса. Полученные при этом пленки также очень легко ориентировать.

Пленки согласно настоящему изобретению могут дополнительно содержать один или несколько дополнительных слоев, содержащих полимер на акрилатной основе, этилен-винилацетат (ЭВА) или полиолефины.

Дополнительным слоем(-ями) может являться внутренний слой(-и) и/или самый наружный слой пленки. Слой(-ями) (e) предпочтительно являются внутренние слои.

Один или несколько дополнительных слоев предпочтительно находятся между по меньшей мере одним внутренним барьерным слоем из ПВДХ (c) и предпочтительно наружным слоем (b) из ароматического сложного (со)полиэфира.

Используемый в изобретении термин "полимер на акрилатной основе" относится к гомополимерам, сополимерам, включая, например биполимеры, терполимеры и т.д., содержащим акрилатный фрагмент по меньшей мере в одном из повторяющихся звеньев,

образующих основную цепь полимера. Полимеры на акрилатной основе также в целом известны как полиалкилакрилаты. Акрилатные полимеры или полиалкилакрилаты могут быть получены любым способом, известным специалистам в данной области техники. Соответствующие примеры этих полимеров для применения в настоящем изобретении включают сополимеры этилена и метакрилата (ЕМА), сополимеры этилена и 5 бутилакрилата (ЭБА), сополимеры этилена и метакриловой кислоты (ЭМАК), сополимеры этилена и метилметакрилата (ЭММА), необязательно модифицированные карбоксильными или предпочтительно ангидридным функциональными группами, иономеры и т.п., такие как LOTRYL 18 MA 002 (ЕМА) производства компании Arkema, 10 Elvaloy AC 3117 (ЕВА) производства компании Du Pont, Nucrel 1202HC (ЭМАК) производства компании Du Pont, Surlyn 1061 (иономер) производства компании Du Pont.

Используемым в изобретении термином "ЭВА" обозначаются сополимеры этилена и винилацетата. ЭВА является сополимером, который образуется из мономеров этилена и винилацетата, при этом звенья этилена содержатся в нем в большем количестве, а 15 звенья винилацетата в меньшем количестве, и который необязательно модифицирован карбоксильными или предпочтительно ангидридным функциональными группами. Типичное количество винилацетата может составлять от около 5 до около 20%. Примерами являются Escorene FL0014 производства компании Exxon, ELVAX 3165 производства компании Du Pont и EVA 1003 VN4 производства компании Total.

"Полиолефином", применимым в составе дополнительного слоя, являются 20 гомополимеры этилена и сополимеры этилена, более предпочтительно сополимеры этилена и альфа-олефина, в особенности, с плотностью от около 0,895 до около 0,925 г/см³, более предпочтительно от около 0,900 до около 0,920 г/см³ и их смеси.

Особо предпочтительными полиэтиленами являются Affinity или Attane производства 25 компании Dow, Exceed производства компании Exxon и Exact производства компании Dex.

Особо предпочтительными полиолефинами являются гомополимеры или сополимеры "полипропилена" (ПП). Гомополимерами РР являются полипропилены, имеющие 30 плотность более 0,890 г/см³, предпочтительно более 0,895 г/см³ и/или индекс текучести расплава (MFI) от 0,5 до 15 г/10 мин (при 230°C и весе 2,16 кг), предпочтительно от 1,0 до 10 г/10 мин, более предпочтительно от 2,5 до 7,0 г/10 мин.

Сополимеры ПП являются статистическими сополимерами пропилена и этилена или 35 бутена с содержанием этилена или бутена не более 15%, предпочтительно не более 10% и плотностью более 0,890 г/см³, предпочтительно более 0,895 г/см³ и/или индексом текучести расплава (MFI) от 0,5 до 15 г/10 мин (при 230°C и весе 2,16 кг), предпочтительно от 1,0 до 10 г/10 мин, более предпочтительно от 2,5 до 7,0 г/10 мин; статистическими терполимерами пропилена, этилена и бутен, у которых общее 40 содержание сомономеров этилена и бутена составляет не более 18%, предпочтительно не более 14% и/или соотношение бутена и этилена превышает 2, предпочтительно превышает 4, и которые имеют плотность более 0,890 г/см³, предпочтительно более 0,895 г/см³ и/или индекс текучести расплава (MFI) от 0,5 до 15 г/10 мин (при 230°C и весе 2,16 кг), предпочтительно от 1,0 до 10 г/10 мин, более предпочтительно от 2,5 до 7,0 г/10 мин.

Особо предпочтительными полипропиленами являются ELTEX PKS 607 производства 45 компании Solvay, ELTEX PKS359 или PKS350 производства компании Ineos и Moplen HP515M производства компании LyondellBasell.

Толщина слоя (е) может составлять от 1 до 30 мкм, более предпочтительно от 1 до

20 мкм, еще более предпочтительно от 1 до 10 мкм.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления пленок согласно настоящему изобретению эти дополнительные слои (е) необязательно с одним или несколькими слоями (d) и/или (f), если они присутствуют, действуют как изолирующие слои во время нанесения покрытия на подложки, защищая тем самым терморазлагаемый слой из ПВДХ от чрезмерного нагрева со стороны слоя (b) из высокоплавкого ароматического сложного (со)полиэфира.

Для улучшения сцепления слоев могут быть предусмотрены дополнительные связующие слои (f).

Кроме того, связующие слои (f) также действуют как изолирующие слои.

Связующие слои (f) могут находиться между соответствующими слоями в том случае, когда не обеспечивается достаточное сцепление между соседними слоями. Адгезивный полимер может содержать один или несколько полиолефинов, один или несколько модифицированных полиолефинов или смесь перечисленного. Их конкретные примеры могут включать без ограничения сополимеры этилена и винилацетата, сополимеры этилена и (мет)акрилата, сополимеры этилена и альфа-олефина, любой из которых модифицирован карбоксильными или предпочтительно ангидридными функциональными группами, эластомеры и смеси этих полимеров.

Особо предпочтительными полимерами являются ADMER NF 538E производства компании Mitsui Chemical, Plexar PX3227X09 или Plexar PX3227 производства компании LyondellBasell, OREVAC 18211 производства компании Arkema и BYNEL 3101 или Bynel 39E660 или Bynel CXA21E6787 производства компании DuPont.

Связующий слой (f) может содержать по меньшей мере один стирольный полимер, выбранный из группы, состоящей из стирол-этилен-бутилен-стирольного сополимера, стирол-бутадиен-стирольного сополимера, стирол-изопрен-стирольного сополимера, стирол-этилен-бутадиен-стирольного сополимера и стирол-(этилен-пропилен)-стирольного сополимера.

В одном из вариантов осуществления внутренний связующий слой содержит стирольный полимер в количестве по меньшей мере 5% по весу слоя; или от 5% до 100% по весу или от 8% до 100% по весу или от 10% до 100% по весу или от 10% до 90% по весу или от 10% до 80% по весу или от 10% до 60% по весу или от 10% до 40% по весу или от 10% до 30% по весу или от 10% до 25% по весу или от 10% до 20% по весу или от 10% до 15% по весу слоя.

В одном из вариантов осуществления стирольный полимер содержит по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, состоящей из стирол-этилен-бутилен-стирольного сополимера, стирол-бутадиен-стирольного сополимера, стирол-изопрен-стирольного сополимера, стирол-этилен-бутадиен-стирольного сополимера, стирол-(этилен-пропилен)-стирольного сополимера.

В одном из вариантов осуществления связующий слой (f) содержит смесь стирольного полимера и полимер на акрилатной основе. Содержание стирольного полимера может составлять от 5% до 95% по весу смеси, а содержание полимера на акрилатной основе составляет от 5% до 95% по весу смеси, при этом суммарное содержание стирольного полимера и полимера на акрилатной основе составляет по меньшей мере 70% по весу смеси. Содержание стирольного полимера может составлять от 5% до 40% по весу смеси, а содержание полимера на акрилатной основе может составлять от 60% до 95% по весу смеси. В одном из вариантов осуществления содержание стирольного полимера может составлять от 10% до 20% по весу смеси, а содержание полимера на акрилатной основе может составлять от 80% до 90% по весу смеси.

В одном из вариантов осуществления связующий слой (f) содержит смесь стирольного полимера, циклического полимера и сополимера модифицированного олефина. В одном из вариантов осуществления содержание стирольного полимера составляет от 5% до 90% по весу смеси, содержание циклического полимера составляет от 5% до 90% по весу смеси, а содержание сополимера модифицированного олефина составляет от 5% до 90% по весу смеси, при этом суммарное содержание стирольного полимера, циклического полимера и сополимера модифицированного олефина составляет по меньшей мере 70% по весу смеси. Содержание стирольного полимера может составлять от 5% до 40% по весу смеси, содержание циклического полимера может составлять от 20% до 90% по весу смеси, а содержание сополимера модифицированного олефина может составлять от 5% до 40% по весу смеси. Содержание стирольного полимера может составлять от 10% до 20% по весу смеси, содержание циклического полимера может составлять от 30% до 80% по весу смеси, а содержание сополимера модифицированного олефина может составлять от 10% до 20% по весу смеси.

В одном из вариантов осуществления связующий слой (f) содержит смесь стирольного полимера, полимера на акрилатной основе, циклического полимера и модифицированного полиолефина. Содержание стирольного полимера может составлять от 5% до 85% по весу смеси, содержание полимера на акрилатной основе может составлять от 5% до 85% по весу смеси, содержание циклического полимера может составлять от 5% до 85% по весу смеси, а содержание модифицированного полиолефина может составлять от 5% до 85% по весу смеси, при этом суммарное содержание стирольного полимера, полимера на акрилатной основе, циклического полимера и модифицированного полиолефина составляет по меньшей мере 70% по весу смеси. Содержание стирольного полимера может составлять от 10% до 40% по весу смеси, содержание полимера на акрилатной основе может составлять от 10% до 40% по весу смеси, содержание циклического полимера может составлять от 10% до 40% по весу смеси, а содержание модифицированного полиолефина может составлять от 10% до 40% по весу смеси. Содержание стирольного полимера может составлять от 10% до 20% по весу смеси, содержание полимера на акрилатной основе может составлять от 10% до 80% по весу смеси, содержание циклического полимера может составлять от 5% до 20% по весу смеси, а содержание модифицированного полиолефина может составлять от 10% до 80% по весу смеси.

Если связующий слой (f) содержит модифицированный полиолефин, модифицированный полиолефин может содержать по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, состоящей из привитой ангидридной функциональной группы, сополимеризованной ангидридной функциональной группы и смеси полиолефина и другого полимера, имеющего ангидридную функциональную группу.

Если связующий слой (f) содержит полимер на акрилатной основе, полимер на акрилатной основе может содержать по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, состоящей из сополимера этилена и метилакрилата, сополимера этилена и этилакрилата, сополимера этилена и бутилакрилата и сополимера этилена и винилацетата.

Если связующий слой (f) содержит циклический полимер, циклический полимер может содержать по меньшей мере один компонент, выбранный из группы, состоящей из сополимера этилена и норборнена, сополимера этилена и тетрациклододецена и циклического полиолефина.

Связующий слой (f) может содержать смесь полимеров, содержащую:

- от 50% до 85% по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена

и альфа-олефина;

- от 50% до 15% по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена и винилацетата с содержанием винилацетата от 6% до 15% по весу,

предпочтительно:

5 - от 60% до 80% по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена и альфа-олефина;

- от 40% до 20% по весу по меньшей мере сополимера этилена и винилацетата с содержанием винилацетата 6% до 15%,

еще более предпочтительно:

10 - от 65% до 75% по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена и альфа-олефина;

- от 35% до 25% по весу по меньшей мере сополимера этилена и винилацетата с содержанием винилацетата от 6% до 15%.

15 В одном из предпочтительных вариантов осуществления внутренний слой состоит из упомянутых сополимеров в упомянутых количествах.

Модифицированный сополимер этилена и альфа-олефина обычно включает сополимеры этилена и одного или нескольких сомономеров, выбранных из (C₄-C₁₀)-альфа-олефинов, таких как бутен-1, гексен-1, октен-1 и т.д., у которых молекулы сополимеров содержат длинные цепи с относительно небольшим числом боковых цепей
20 или сшитых структур.

Модифицированные сополимеры этилена и альфа-олефина, которые могут использоваться в смеси согласно первой цели изобретения, выбраны из модифицированных гетерогенных и гомогенных полимеров, таких как модифицированный линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) с плотностью
25 обычно от около 0,900 г/см³ до около 0,930 г/см³, модифицированный линейный полиэтилен средней плотности (ЛПЭСП) с плотностью обычно от около 0,930 г/см³ до около 0,945 г/см³ и модифицированный полиэтилен очень низкой плотности и сверхнизкой плотности (ПЭОНП и ПЭСНП) с плотностью менее около 0,915 г/см³,
30 обычно от 0,868 до 0,915 г/см³.

Термин "модифицированный сополимер этилена и альфа-олефина" относится к сополимеру этилена и альфа-олефина с указанной ниже ангидридной функциональной группой, которая привита к нему и/или сополимеризована и/или смешана с ним.

35 Такие модифицированные полимеры предпочтительно имеют ангидридную функциональную группу, привитую к ним или полимеризованную, а не просто смешанную с ними.

Используемый в изобретении термин "модифицированный" относится к химическому производному, например, имеющему ангидридную функциональную группу в любой
40 форме, такой как ангидрид малеиновой кислоты, кротоновой кислоты, цитраконовой кислоты, итаконовой кислоты, фумаровой кислоты и т.д., которая привита к полимеру, сополимеризована с полимером или смешана с одним или несколькими полимерами, а также включает производные таких функциональных групп, такие как кислоты, сложные эфиры и соли металлов, получаемые из них. Особо предпочтительным и
45 являются малеиновые ангидриды.

В предпочтительном варианте плотность модифицированного сополимера этилена и альфа-олефина составляет от 0,905 г/см³ до 0,927 г/см³, еще более предпочтительно от 0,910 г/см³ до 0,920 г/см³.

Индекс текучести расплава модифицированного сополимера этилена и альфа-олефина при 190°C, 2,16 кг (ASTM D1238) обычно составляет от 2 до 10 г/10 мин, предпочтительно по меньшей мере 3 г/10 мин, еще более предпочтительно по меньшей мере 4 г/10 мин.

Особо предпочтительными являются Admer® NF 538E (модифицированный ангидридом полиэтилен очень низкой плотности с плотностью 0,91 г/см³, индексом текучести расплава 4,1 г/10 мин при 190°C, 2,16 кг) и Admer® NF518E (модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен низкой плотности с плотностью 0,91 г/см³, индексом текучести расплава 3,1 г/10 мин при 190°C, 2,16 кг), предлагаемые на рынке компанией Mitsui.

Другими предлагаемыми на рынке полимерами, которые могут использоваться, являются, например, Bynel 4125 производства компании DuPont (индекс текучести расплава 2,5 г/10 мин при 190°C, 2,16 кг, плотность 0,926 г/см³), Plexar PX3243 производства компании LyondellBasell (индекс текучести расплава 4,5 г/10 мин при 190°C, 2,16 кг, плотность 0,927 г/см³), Amplify TY 1354 производства компании Dow (индекс текучести расплава 3,0 г/10 мин при 190°C, 2,16 кг, плотность 0,92 г/см³).

Сополимер этилена и винилацетата (ЭВА) является сополимером, который представлен общей формулой $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$.

Звенья этилена присутствуют в модифицированном сополимере ЭВА в большем количестве, а звенья винилацетата в меньшем количестве. Типичное количество винилацетата может составлять от около 5% до около 20%. В случае смеси согласно первой цели настоящего изобретения содержание винилацетата должно составлять от 6% до 15%, предпочтительно от 8% до 13% по весу.

Индекс текучести расплава таких полимеров обычно составляет от 2,0 до 5,5 г/10 мин, предпочтительно 2,5-4,5 г/10 мин (при 190°C, 2,16 кг согласно ASTM D1238).

Температура плавления таких полимеров предпочтительно находится в пределах от 87°C до 100°C.

Термин "модифицированный сополимер этилена и винилацетата" относится к сополимеру этилена и винилацетата с указанной ниже ангидридной функциональной группой, которая привита к нему и/или сополимеризована и/или смешана с ним.

Такие модифицированные полимеры предпочтительно имеют ангидридную функциональную группу, привитую к ним или полимеризованную, а не просто смешанную с ними.

Используемый в изобретении термин "модифицированный" относится к химическому производному, например, имеющему ангидридную функциональную группу в любой форме, такой как ангидрид малеиновой кислоты, кротоновой кислоты, цитраконовой кислоты, итаконовой кислоты, фумаровой кислоты и т.д., которая привита к полимеру, сополимеризована с полимером или смешана с одним или несколькими полимерами, а также включает производные таких функциональных групп, такие как кислоты, сложные эфиры и соли металлов, получаемые из них. Особо предпочтительным и являются малеиновые ангидриды.

Примерами предлагаемых на рынке модифицированных сополимеров ЭВА являются Bynel 3101 производства компании DuPont, Bynel 30E671 производства компании Du Pont, Orevac 9314 производства компании Arkema.

Смесь, которая используется во внутреннем связующем слое, предпочтительно содержит от 65% до 75% по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена и альфа-олефина, имеющего плотность от 0,910 до 0,920 г/см³, и от 35% до 25%

по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена и винилацетата с содержанием винилацетата от 6% до 15%, более предпочтительно от 8% до 13% по весу.

В одном из вариантов осуществления связующий слой (f) непосредственно сцеплен с наружным слоем пленки.

5 В другом варианте осуществления связующий слой (f) непосредственно сцеплен с каждой стороной барьерного слоя (с). Состав обоих связующих слоев (f) может являться одинаковым или различаться в зависимости от химической природы дополнительных слоев, примыкающих к упомянутым двум связующим слоям. В предпочтительном варианте связующие слои (f), примыкающие к ПВДХ, имеют одинаковый состав.

10 В другом варианте осуществления связующий слой (f) непосредственно сцеплен с одной стороной устойчивой к неправильному обращению слоя (d) или (d').

Толщина одного или нескольких дополнительных слоев (d) и/или (e) и/или (f), помещающихся между внутренним слоем (с) из ПВДХ и слоем (b) из сложного полиэфира, составляет по меньшей мере 20%, предпочтительно по меньшей мере 25%,
15 более предпочтительно по меньшей мере 30% общей толщины пленки.

Полимерные компоненты во всех слоях пленки могут содержать соответствующие количества добавок, нормально включаемых в такие составы. Некоторые из этих добавок предпочтительно добавляют в наружные слои или в один из наружных слоев, а некоторые другие предпочтительно добавляют во внутренние слои. Эти добавки
20 включают добавки, понижающие трение и антиадгезивы, такие как тальк, воски, двуокись кремния и т.п., антиоксиданты, стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, пигменты и красители, ингибиторы сшивания, усилители сшивания, поглотители УФ излучения, поглотители запахов, поглотители кислорода, антистатики, средства или составы, предотвращающие запотевание, и тому подобные добавки, известные
25 специалистам в области упаковочных пленок.

Далее приведены не исчерпывающие примеры последовательностей слоев пленок согласно настоящему изобретению:

a/f/c/f/b, a/f/d/f/c/f/b, a/f/c/f/d/f/b, a/f/d'/c/d"/f/b, a/e/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/f/c/f/d"/f/b, a/f/d'/f/c/f/d"/f/b, a/e/f/c/f/b, a/f/c/f/e/b, a/f/b/f/c/f/e, a/f/b/f/e/f/c/f/e, a/f/b/f/e/f/c/f/d, a/f/c/f/b/f/e, a/f/c/f/e/f/b,
30 a/f/b/f/e/f/c/f/d, a/f/d'/c/d"/f/e/b, a/e/f/d'/c/d"/f/e/b, ...

при этом:

- a,b,c,d, d',d", e и f имеют ранее описанное значение, и

- одинаковыми буквами, несколько раз указанными в последовательности, могут обозначаться слои, имеющие одинаковую или различающуюся химическую природу.

35 Предпочтительными являются следующие последовательности слоев пленки согласно настоящему изобретению: a/f/c/f/b, a/f/d/f/c/f/b, a/f/c/f/d/f/b, a/f/d'/c/d"/f/b, a/e/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/f/c/f/d"/f/b, a/f/d'/f/c/f/d"/f/b, a/e/f/c/f/b, a/f/c/f/e/b, a/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/c/d"/f/e/b, a/e/f/d'/c/d"/f/e/b.

Наиболее предпочтительными являются следующие последовательности слоев пленки согласно настоящему изобретению:

40 a/e/f/c/f/e/f/b, a/f/d'/c/d"/f/b, a/f/d'/f/c/f/d"/f/b, a/f/d'/f/c/f/d"/f/b, a/f/d'/c/d"/f/e/b, a/e/f/d'/c/d"/f/e/b.

Пленки согласно настоящему изобретению являются термоусадочными, т.е. они имеют свободную усадку как в LD, так и TD по меньшей мере 10% при 85°C (согласно ASTM D2732), предпочтительно по меньшей мере 15%, еще более предпочтительно по меньшей мере 20% при 85°C общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45%, предпочтительно по меньшей мере 55%, еще более предпочтительно по меньшей мере 60%.

Пленки согласно настоящему изобретению имеют максимальное усадочное напряжение по меньшей мере 20 кг/см^2 как в LD, так и TD, предпочтительно по меньшей мере 25 кг/см^2 как в LD, так и TD, более предпочтительно по меньшей мере 25 кг/см^2 в LD или TD и более 30 кг/см^2 в другом из двух направлений, измеренное, как описано в разделе "Примеры" описания настоящего изобретения.

Пленки согласно настоящему изобретению имеют максимальное усадочное напряжение 55 кг/см^2 , предпочтительно 50 кг/см^2 , еще более предпочтительно 45 кг/см^2 по меньшей мере в одном из двух направлений LD и TD.

Пленки согласно настоящему изобретению имеют остаточное усадочное напряжение как в LD, так и TD по меньшей мере 25 кг/см^2 предпочтительно по меньшей мере 27 кг/см^2 , более предпочтительно по меньшей мере 30 кг/см^2 при 5°C , измеренное, как описано в разделе "Примеры" описания настоящего изобретения.

Пленки согласно настоящему изобретению имеют отличную технологичность и способны выдерживать высокие степени ориентации в обоих направлениях.

Кроме того, за счет своей жесткости пленки согласно настоящему изобретению пригодны для печати на них любым известным из техники способом,.

Пленки согласно настоящему изобретению имеют хорошие оптические свойства.

В частности, пленки согласно настоящему изобретению имеют показатели матовости до усадки менее 20%, предпочтительно менее 15%, более предпочтительно менее 12%, измеренные согласно ASTM D1003.

Кроме того, пленки согласно настоящему изобретению имеют показатели глянцежитости до усадки более 110 г. ед., предпочтительно более 120 г. ед., еще более предпочтительно более 130 г. ед., измеренные согласно ASTM D2457.

Особо предпочтительными являются следующие варианты осуществления пленок согласно настоящему изобретению:

i) многослойная соэкструдированная двухосноориентированная барьерная термоусадочная упаковочная пленка, содержащая

один наружный термосвариваемый слой (a);

один наружный слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (a),

при этом слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных (co) полиэфиров с точкой плавления выше 225°C ,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (c), состоящий из поливинилиденхлорида,

отличающаяся тем, что имеет

- А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45% и

- В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 20 кг/см^2 , и

- С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см^2 ,

при этом общая свободная усадка измеряется согласно ASTM D2732, максимальное усадочное напряжение и остаточное усадочное напряжение измеряются способом согласно описанию настоящего изобретения, или

ii) многослойная соэкструдированная двухосноориентированная барьерная термоусадочная упаковочная пленка, содержащая

один наружный термосвариваемый слой (а);
один наружный слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а),

при этом слой (b) является единственным слоем, содержащим ароматические сложные (со)полиэфиры, и

слой (b) содержит один или несколько полиэтилентерефталатов с точкой плавления выше 225°C, и

содержание полиэтилентерефталатов во всей пленке составляет по меньшей мере 15% по весу,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), состоящий из поливинилиденхлорида,

отличающаяся тем, что имеет

- А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45%,

- В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном

направлениях по меньшей мере 20 кг/см², и

- С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см²,

при этом общая свободная усадка измеряется согласно ASTM D2732, максимальное усадочное напряжение и остаточное усадочное напряжение измеряются способом согласно описанию настоящего изобретения, или

iii) многослойная соэкструдированная двухосноориентированная барьерная термоусадочная упаковочная пленка, содержащая

один наружный термосвариваемый слой (а);

один наружный слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а),

при этом слой (b) является единственным слоем, содержащим ароматические сложные (со)полиэфиры, и

слой (b) содержит один или несколько полиэтилентерефталатов с точкой плавления выше 225°C, и

содержание полиэтилентерефталатов во всей пленке составляет по меньшей мере 5% по весу,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), состоящий из поливинилиденхлорида,

по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d''), имеющие одинаковый состав и содержащие по меньшей мере 90% по весу смесь алифатических и ароматических полиамидов;

при этом содержание полиамидов в всей пленке составляет от 20% до 50% по весу; отличающаяся тем, что имеет

- А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45%,

- В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном

направлениях по меньшей мере 20 кг/см², и

- С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см²,

при этом общая свободная усадка измеряется согласно ASTM D2732, максимальное усадочное напряжение и остаточное усадочное напряжение измеряются способом согласно описанию настоящего изобретения, или

iv) многослойная соэкструдированная двухосноориентированная барьерная

термоусадочная упаковочная пленка, содержащая

один наружный термосвариваемый слой (а);

один наружный слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а),

5 при этом слой (b) является единственным слоем, содержащим ароматические сложные (со)полиэфиры, и

слой (b) содержит один или несколько полиэтилентерефталатов с точкой плавления выше 225°C, и

10 содержание полиэтилентерефталатов во всей пленке составляет по меньшей мере 5% по весу,

по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), состоящий из поливинилиденхлорида,

при этом между по меньшей мере одним внутренним слоем (с) из ПВДХ и наружным слоем (b) из сложного полиэфира находится один или несколько дополнительных

15 промежуточных слоев, выбранных из устойчивого к неправильному обращению слоя (d), дополнительного слоя (е) и связующего слоя (f), а общая толщина упомянутого промежуточного слоя(-ев) составляет по меньшей мере 20% общей толщины пленки, отличающаяся тем, что имеет

- А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45%,

20 - В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 20 кг/см², и

- С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см²,

25 при этом общая свободная усадка измеряется согласно ASTM D2732, максимальное усадочное напряжение и остаточное усадочное напряжение измеряются способом согласно описанию настоящего изобретения.

Второй целью настоящего изобретения является создание изделия для упаковывания в форме бесшовного рукава, у которого термосвариваемый слой является самым 30 внутренним слоем, или в форме гибкого контейнера, такого как мешок или пакет из пленки согласно первой цели.

Изделие в форме бесшовного рукава может изготавливаться путем нанесения покрытия методом экструзии через круглую матрицу на описанные ранее слои пленок согласно настоящему изобретению с последующим необязательным облучением и 35 ориентацией захваченных пузырьков, как описано далее.

Из получаемого бесшовного рукава могут непосредственно изготавливаться гибкие упаковочные контейнеры или, в качестве альтернативы, он может преобразовываться в плоскую пленку путем продольной резки до свертывания в рулоны или дальнейшей доработки.

40 Гибкий контейнер может быть получен путем термического самосваривания пленки.

Самосваривание пленки с целью формирования гибкого контейнера согласно настоящему изобретению может осуществляться путем сваривания краев и/или сваривания внахлестку, предпочтительно термического самосваривания термосвариваемого слоя, т.е. путем сваривания краев.

45 Термоусадочные гибкие контейнеры могут представлять собой пакет с торцевым уплотнением (ES), пакет с боковым (или поперечным (TS)) уплотнением или мешок.

В одном из вариантов осуществления гибким контейнером является плоский пакет с торцевым уплотнением, изготовленный из бесшовного рукава, при этом пакет имеет открытый верх, первый и второй загнутые боковые края и торцевое уплотнение,

проходящее через дно пакета.

В одном из вариантов осуществления гибкий контейнером является плоский пакет с боковым уплотнением, изготовленный из бесшовного рукава, при этом пакет имеет открытый верх, загнутый нижний край и первое и второе боковые уплотнения.

В одном из вариантов осуществления гибкий контейнером является плоский V-образный пакет с боковым уплотнением, изготовленный из бесшовного рукава, при этом пакет имеет открытый верх, загнутый нижний край и первое и второе боковые уплотнения. Первое и второе боковые уплотнения могут быть выполнены полностью наклонно относительно открытого верха, обеспечивая тем самым треугольный или почти треугольный пакет, или предпочтительно могут быть выполнены частично прямо (т.е. перпендикулярно открытому верху) и частично наклонно, придавая более трапецевидную форму.

В одном из вариантов осуществления гибким контейнером является плоский мешок, изготовленный путем термосваривания друг с другом двух плоских пленок, при этом мешок имеет открытый верх, первое боковое уплотнение, второе боковое уплотнение и нижнее уплотнение.

Гибкий контейнер необязательно содержит по меньшей мере один инициатор разрыва.

Пленки согласно настоящему изобретению могут поставляться в рулонах для формирования мешков на традиционной горизонтальной машине, такой как, например, Flow Wrapper (HFFS) производства компании ULMA. На упаковочной машине этого типа продукт упаковывается в мешок, обтягивающий продукт и имеющий три уплотнения: два поперечных уплотнения и одно продольное уплотнение.

Мешки также могут формироваться непосредственно перед их заполнением, например, в вертикальных формовочно-фасовочно-укупорочных системах (VFFS). Технология VFFS известна специалистам в данной области техники и описана, например, в патенте US 4589247. Подают продукт через центральную вертикальную загрузочную трубу в сформованную рукавную пленку, нижний конец которой снабжен продольным и поперечным уплотнениями. Затем завершают формирование мешка путем укупоривания верхнего конца рукавного сегмента, и отделяют мешок от рукавной пленки над ним.

К изготовлению емкостей или контейнеров из многослойной пленки согласно настоящему изобретению могут быть приспособлены другие известные из техники способы изготовления пакетов и мешков.

Третьей целью настоящего изобретения является создание упаковки, содержащей изделие для упаковывания согласно второй цели и продукт, упакованный в упомянутое изделие.

При упаковывании загружают продукт в термоусадочный пакет из пленки согласно изобретению, обычно вакуумируют пакет, и укупоривают его открытый конец путем термосваривания или с помощью зажима, например, из металла. Этот процесс преимущественно осуществляется в вакуумной камере, в которой вакуумирование и фиксация зажима или термосваривание происходят автоматически. После извлечения пакета из камеры подвергают его воздействию тепла, чтобы он дал термическую усадку. Это может делаться, например, путем погружения заполненного пакета в водяную баню или его подачи через горячий душ или камеру с горячим воздухом или путем облучения инфракрасными лучами. В результате тепловой обработки образуется плотная оболочка, которая точно соответствует контуру упакованного в нее продукта.

Одним из распространенных способов упаковывания пищевых и непищевых продуктов является использование мешков, изготовленных на формовочно-фасовочно-

укупорочных автоматах, таких как горизонтальный формовочно-фасовочно-укупорочный (HFFS) автомат или вертикальный формовочно-фасовочно-укупорочный (VFFS) автомат.

Горизонтальный или вертикальный FFS автомат обычно имеет формирователь для формирования рукав из плоского полотна пленки, продольную укупорочную машину для укупоривания перекрывающих друг друга продольных краев пленки при формировании рукава, конвейер для подачи продуктов в рукавную пленку один за другим на определенном расстоянии друг от друга или подающую трубу в случае VFFS автомата и поперечную укупорочную машину для укупоривания рукавной пленки в поперечном направлении с целью разделения продуктов на отдельные упаковки.

Поперечная укупорочная машина может одновременно укупоривать дно головного мешка и переднюю сторону следующего мешка и разделять два уплотнения, а также отделять головную упаковку от передней стороны укупоренного рукава.

В качестве альтернативы, в случае технологии HFFS поперечное уплотнение может служить для отделения головной упаковки от следующего участка рукава и укупоривания его передней стороны, в результате чего укупоривается дно следующего головного мешка. За счет этого головной мешок, содержащий упаковываемый продукт, имеет продольное уплотнение и только одно поперечное уплотнение. Затем он может быть вакуумирован до его герметичного укупоривания вторым поперечным уплотнением. В этом случае в качестве упаковочного материала также используется ориентированная термопластичная пленка согласно настоящему изобретению, после чего вакуумированная упаковка дает усадку для достижения желаемого внешнего вида.

Если поперечными уплотнения в технологиях FFS всегда являются швы, соединяющие края материала, продольным уплотнением может являться шов, соединяющий края материала, или шов внахлестку, т.е. шов, в котором самый внутренний термосвариваемый слой пленки соединен с самым наружным слоем той же пленки.

Полимеры, в термопластичном упаковочном материале, в частности, в термосвариваемом слое, выбраны таким образом, чтобы обеспечивать высокую прочность уплотнений. По существу, это гарантирует, что готовый гибкий контейнер будет соответствующим образом защищать упакованный продукт от внешней среды без случайной разгерметизации или протечек.

Самый наружный слой также должен тщательно выбираться с учетом его термостойкости на стадии сваривания. Например, для этого слоя выгодно выбирать полимер с точкой плавления выше, чем температура сваривания.

Барьерный термоусадочный пакет из пленки согласно изобретению имеет широкое применение, предпочтительно для упаковывания пищевых продуктов, в частности, мяса, домашней птицы, сыра, переработанного и копченого мяса, свинины и баранины. Усадочные свойства пленки по существу гарантируют полную усадку пакета вокруг продукта, в результате чего пакет не сминается, обеспечивая тем самым привлекательную упаковку, а также уменьшение потерь влаги из-за просачивания. Пакет обладает надлежащей устойчивостью к неправильному обращению для того, чтобы физически выдерживать процесс заполнения, откачивания воздуха, герметизации, укупоривания, тепловой усадки, упаковывания в ящики, отгрузки, выгрузки и хранения в магазине розничной торговли, и достаточной жесткостью для улучшения также процесса его погрузки.

Четвертой целью настоящего изобретения является создание способа изготовления пленки согласно первой цели настоящего изобретения.

Способ изготовления согласно настоящему изобретению предусматривает

созэкструзию подложки, содержащей термолабильный барьерный слой(-и) (с) на основе ПВДХ в условиях умеренной температуры и затем нанесение на подложку последовательности нагретых до более высоких температур слоев, содержащих слой (b) из высокоплавкого ароматического сложного (со)полиэфира.

- 5 За счет этого заявителю удалось предотвратить термический распад барьерного слоя (с) из ПВДХ даже без использования термоизолированных экструзионных матриц. В новом способе выгодно устранено дорогостоящее прерывание производственных циклов и предотвращается образование токсичных газов при сгорании ПВДХ.

- 10 Если пленка согласно настоящему изобретению содержит несколько внутренних газонепроницаемых слоев (с) из ПВДХ, все они легко размещаются внутри структуры подложки.

За счет этого заявителю удалось предотвратить термический распад барьерного слоя(-ев) (с) из ПВДХ с использованием традиционных, неизолированных экструзионных матриц.

- 15 Соответственно, способ изготовления пленки согласно первой цели настоящего изобретения включает стадии:

- созэкструзии через круглую матрицу рукавной подложки, содержащей по меньшей мере уплотнительный слой (а) изнутри рукава и барьерный слой (с), содержащий ПВДХ;
- закалки рукавной подложки при температуре 5-15°C, предпочтительно 8-10°C после

20 экструзии;

 - нанесения на подложку методом экструзии покрытия, содержащего по меньшей мере слой (b), и получения в результате неориентированной рукавной пленки;
 - закалки неориентированной рукавной пленки при температуре от 5°C до 30°C, предпочтительно от 20°C до 30°C;

25 - нагрева рукавной пленки до температуры выше T_g всех полимеров, образующих слой, и ниже температуры плавления по меньшей мере одного из используемых полимеров;

 - двухосной ориентации рукавной пленки со степенью ориентации от около 2 до около 6, предпочтительно от 3 до 5, еще более предпочтительно от 3,1 до 4,5 как в

30 продольном, так и поперечном направлениях;
 - закалки ориентированной рукавной пленки предпочтительно в холодном воздухе при температуре от 4°C до 30°C, предпочтительно от 5°C до 10°C.

- Было обнаружено, что это сочетание способа и конфигурации слоев является особо выгодным для получения пленок согласно настоящему изобретению, которые содержат
- 35 барьерные полимеры, такие как ПВДХ и его сополимеры, имеющие тенденцию распадаться при высоких температурах.

Способ согласно настоящему изобретению предпочтительно включает стадии:

- созэкструзии через круглую матрицу рукавной подложки, содержащей по меньшей мере уплотнительный слой (а) изнутри рукава, по меньшей мере один барьерный слой
- (с), содержащий ПВДХ, и необязательно устойчивый к неправильному обращению
- 40 слой (d') предпочтительно между уплотнительным слоем (а) и барьерным слоем (с) из ПВДХ;
- закалки рукавной подложки при температуре 5-15°C, предпочтительно 8-10°C после экструзии;
- нанесения на подложку методом экструзии покрытия, содержащего по меньшей мере слой (b) и необязательно устойчивый к неправильному обращению слой (d"), и
- 45 получения в результате неориентированной рукавной пленки;
- закалки неориентированной рукавной пленки при температуре от 5°C до 30°C,

предпочтительно от 20°C до 30°C;

- нагрева рукавной пленки до температуры выше T_g всех полимеров, образующих слои, и ниже температуры плавления по меньшей мере одного из используемых полимеров;

5 - двухосной ориентации рукавной пленки со степенью ориентации от около 2 до около 6, предпочтительно от 3 до 5, еще более предпочтительно от 3,1 до 4,5 как в продольном, так и поперечном направлениях, и

- закалки ориентированной рукавной пленки предпочтительно в холодном воздухе при температуре от 4°C до 30°C, предпочтительно от 5°C до 10°C.

10 Другой способ согласно настоящему изобретению включает стадии:

- соэкструзии через плоскую матрицу плоской подложки, содержащей по меньшей мере уплотнительный слой (a), по меньшей мере один барьерный слой (c), содержащий ПВДХ, и необязательно устойчивый к неправильному обращению слой d');

- закалки подложки при температуре 5-15°C, предпочтительно 8-10°C после экструзии;

15 - нанесения на подложку методом экструзии покрытия, содержащего по меньшей мере слой (b) и необязательно устойчивый к неправильному обращению слой (d''), и получения в результате неориентированной плоской ленты;

- закалки ориентированной ленты при температуре от 5°C до 30°C, предпочтительно от 20 до 30°C;

20 - нагрева ленты до температуры выше T_g всех полимеров, образующих слои, и ниже температуры плавления по меньшей мере одного из используемых полимеров;

- двухосной ориентации ленты на раме последовательно или одновременно, предпочтительно последовательно со степенью ориентации от около 2 до около 6, предпочтительно от 3 до 5, еще более предпочтительно от 3,1 и 4,5 как в продольном,

25 так и поперечном направлениях, и

- закалки ориентированной пленки предпочтительно в холодном воздухе при температуре от 4°C до 30°C, предпочтительно от 5°C до 10°C.

Многослойная подложка может быть изготовлена путем соэкструзии, например, как описано в патенте US 3891008, с использованием плоской или круглой матрицы, которая позволяет формировать ленту или рукав из полимерного расплава.

30 Согласно предпочтительному способу многослойную подложку соэкструдировывают через круглую матрицу с целью получения рукава из расплавленного полимерного материала, который подвергают закалке немедленно после экструзии без его расширения и необязательно сшивают.

35 Соэкструзию подложку обычно осуществляют при температуре не выше 250°C, предпочтительно от 160°C до 240°C, предпочтительно от 170°C до 230°C.

Стадия нанесения покрытия может осуществляться одновременно путем соэкструзии всех остальных слоев с целью их одновременного сцепления поверх друг друга с закаленным рукавом, полученным на первой стадии соэкструзии, или стадия нанесения

40 покрытия может повторяться столько же раз, сколько наносятся слои.

Нанесение покрытия на подложку обычно осуществляется путем нагрева полимеров покрытия до температуры 280°C, обычно от 200°C до 270°C.

Во время нанесения покрытия методом экструзии рукав незначительно раздувают, чтобы он сохранял свою форму и не опадал.

45 Затем осуществляют двухосную ориентацию необязательно сшитой ленты или рукава.

В случае рукава ориентацию предпочтительно осуществляют называемым методом захвата пузырьков. Рукав нагревают до температуры выше T_g всех используемых полимеров и ниже температуры плавления по меньшей мере одного из используемых

полимеров обычно путем его подачи через горячую водяную баню или, в качестве альтернативы, через инфракрасную печь или камеру с горячим воздухом и подвергают расширению при этой температуре за счет внутреннего давления воздуха с целью обеспечения поперечной ориентации и за счет дифференциальной частоты вращения прижимных роликов, которые удерживают получаемые в результате "захваченные пузырьки", с целью обеспечения продольной ориентации.

Температура нагрева рукавной пленки или ленты составляет от 70°C до 98°C в зависимости от нескольких факторов, таких как природа и количество каждого полимера в составе рукавной пленки, толщины рукавной пленки, достигаемых степеней ориентации, как это известно специалистам в данной области техники.

Типичные степени ориентации пленок согласно настоящему изобретению могут составлять от около 2 до 6 как в продольном, так и поперечном направлениях, предпочтительно от 3 до 5 в каждом направлении, еще более предпочтительно от 3,1 до 4,5 в каждом направлении.

После вытягивания пленку быстро охлаждают предпочтительно в холодном воздухе при температуре 4-30°C, предпочтительно 5-10°C преимущественно с сохранением ее размеров после вытягивания, чтобы так и или иначе зафиксировать молекулы пленки в их ориентированном состоянии, и раскатывают с целью дальнейшей обработки.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления пленки согласно первой цели настоящего изобретения изготавливают путем нанесения покрытия методом экструзии с последующей ориентацией захваченных пузырьков.

В качестве альтернативы, пленка согласно настоящему изобретению может быть изготовлена путем нанесения покрытия методом экструзии через плоскую матрицу и вытягивания на раме одновременно или последовательно по двум осям.

В одном из предпочтительных вариантов осуществления пленки согласно первой цели настоящего изобретения изготавливают путем нанесения покрытия методом экструзии через круглую матрицу с последующей ориентацией захваченных пузырьков.

Способ изготовления согласно изобретению включает получение первой подложки путем соэкструзии некоторых из структурных слоев (по меньшей мере уплотнительного слоя (a) и барьерного слоя (c) из ПВДХ) и последующее осаждение на нее методом экструзии покрытия, содержащего по меньшей мере слой (b) из ароматического сложного (со)полиэфира и необязательные остальные слои.

В подложке и/или в покрытии предпочтительно присутствует один или несколько дополнительных слоев, выбранных из устойчивого к неправильному обращению слоя (d), дополнительного слоя (e) и связующего слоя (f), для повышения устойчивости готовых пленок к неправильному обращению, сцепления соседних слоев и улучшения тепловой изоляции барьерного слоя (c) из ПВДХ.

Эти слои соответствующим образом размещены в подложке и/или покрытии, обеспечивая тем самым защитные промежуточные слои между газонепроницаемым слоем (c) и слоем (b) из сложного полиэфира. Общая толщина промежуточного слоя(-ев) составляет по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30% общей толщины пленки.

При желании пленка или ее часть может быть сшита химическим способом или предпочтительно путем облучения с целью улучшения ее механических свойств и ориентируемости. Обычно для обеспечения сшивания облучают подложку или подложку с покрытием соответствующей дозой излучения электронов высокой энергии, предпочтительно с использованием ускорителя электронов, при этом величина дозы определяется стандартными методами дозиметрии. В зависимости от желаемых

характеристик эта доза излучения может составлять от около 20 до около 200 кГр, предпочтительно от около 30 до около 150 кГр.

Могут использоваться другие ускорители, такие как генератор Ван Де Граафа или резонансный трансформатор.

5 Излучение не ограничено электронами из ускорителя, поскольку может использоваться любое ионизирующее излучение.

Пленки согласно первой цели настоящего изобретения предпочтительно не облучают. В частности, это имеет место, когда в структуре пленки присутствует по меньшей мере один устойчивый к неправильному обращению слой (d), описанный в
10 изобретении.

Поскольку в этом случае пленки уже имеют соответствующие механические свойства, чтобы без труда ориентировать их, выдерживать процесс упаковывания и обращения с получаемыми упаковками, их не требуется облучать. Необлученная пленка преимущественно имеет лучшие герметизирующие свойства.

15 В наиболее предпочтительном варианте осуществления оба слоя (d') и (d'') содержат по меньшей мере один полиамид, при этом суммарное содержание полиамидов в слоях (d') и (d'') всей пленки составляет от 10% до 55%, предпочтительно от 15% до 50%, более предпочтительно 20% до 50%, еще более предпочтительно от 20% до 45% по весу.

Это высокое содержание полиамида желательно для придания высокой устойчивости
20 к неправильному обращению этим термоусадочным пленкам, при этом было обнаружено, что за счет применения описанного в изобретении способа и этой конфигурации слоев может включаться большое количество полиамида без ущерба для устойчивости процесса и термоусадочных свойств. Полученные при этом пленки также легко ориентировать.

25 Пленки согласно настоящему изобретению имеют отличную технологичность и способны выдерживать высокие степени ориентации.

Пленки согласно настоящему изобретению удобны для печатания на них.

Способы печатания на пленках согласно настоящему изобретению включают любой традиционный способ печатания на пластмассах, хорошо известный из техники.

30 Одной из задач настоящего изобретения является также получение пленки любым из описанных в изобретении способов.

Пятой целью настоящего изобретения является применение пленок согласно первой цели настоящего изобретения для упаковывания продуктов, из которых просачивается жидкость, предпочтительно свежего или переработанного мяса, как проиллюстрировано
35 далее в примерах.

Примеры

Настоящее изобретение может быть лучше понято из следующих примеров, которые служат лишь целям иллюстрации и не должны считаться ограничивающими объем настоящего изобретения, который определен прилагаемой формулой изобретения.

40 В следующих примерах использовались полимеры, указанные далее в Таблице 1.

Таблица 1

Товарный знак, изготовитель	Химическая природа	Сокращение	Свойства и параметры
AFFINITY PL 1281G1, DOW	Полиэтилен, разветвленный, моноцентровый сополимер этилена очень низкой плотности и октена	ПЭОНП1	Содержание сомономера 13%, индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 6 г/10 мин, Температура плавления 99°C
AFFINITY PL 1845G, DOW	Полиэтилен, линейный, моноцентровый сополимер этилена очень низкой плотности и октена	ПЭОНП2	Плотность 0,91 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 3,5 г/10 мин
QUEO 1007 Borealis	Полиэтилен, линейный, моноцентровый сополимер этилена очень низкой плотности и октена	ПЭОНП3	Плотность 0,910 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 6,6 г/10 мин
AFFINITY PL 1881G, DOW	Полиэтилен, разветвленный, моноцентровый сополимер этилена очень низкой плотности и октена	ПЭОНП4	Плотность 0,904 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 1 г/10 мин, температура плавления 100°C, температура размягчения по Вика

			88°C
AFFINITY PL 1880G, DOW	Полиэтилен, разветвленный, моноцентровый сополимер этилена очень низкой плотности и октена	ПЭОНП5	Плотность 0,902 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 1,1 г/10 мин, температура плавления 99°C, температура размягчения по Вика 86°C
ADMER NF 538E, Mitsui Chemical	Модифицированный малеиновым ангидридом полиэтилен очень низкой плотности	ПЭОНП-mod	Плотность 0,91 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 4,1 г/10 мин, температура размягчения по Вика 8°C
EXCEED 2018CA, ExxonMobil	Полиэтилен, линейный, моноцентровый сополимер этилена низкой плотности и гексена	ЛПЭНП	Плотность 0,918 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 2 г/10 мин, точки плавления 108°C и 118°C
Plexar PX3227X09, LyondellBasell	Модифицированный малеиновым ангидридом линейный полиэтилен низкой плотности	ЛПЭНП-mod	Плотность 0,913 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 1,70 г/10 мин, температура плавления 124°C
ELVAX 3165, DuPont	Сополимер этилена и винилацетата	ЭВА1	Содержание сомономера 18%; плотность 0,94 г/см ³ , индекс текучести

			расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 0,7 г/10 мин, температура плавления 87°C
ELVAX 3170, DuPont	Сополимер этилена и винилацетата	ЭВА2	Содержание сомономера 18% плотность 0,94 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 2,5 г/10 мин, температура плавления 90°C
1003 VN4, Total Petrochemicals	Сополимер этилена и винилацетата	ЭВА3	Содержание сомономера 13,5%, индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 0,38 г/10 мин, температура плавления 93°C
OREVAC 18211, Arkema	Модифицированный маленновым ангидридом сополимер этилена и винилацетата	ЭВА-mod1	Содержание сомономера 25%, плотность 0,95 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 3,5 г/10 мин, температура плавления 72°C
BYNEL 3101, DuPont	Модифицированный кислотой/акрилатом сополимер этилена и винилацетата	ЭВА-mod2	Содержание сомономера 18,4% плотность 0,943 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 3,2 г/10

			мин, температура плавления 87°C, температура размягчения по Вика 65°C
BYNEL CXA 21E787 DuPont	Модифицированный малеиновым ангидридом сополимер этилена и метилакрилата	ЭМА-md	Плотность 0,930 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 1,6 г/10 мин, температура плавления 92°C, температура размягчения по Вика 57°C
NUCREL 1202 HC DuPont	Сополимер этилена и метакриловой кислоты	ЭМАК	Содержание сомономера 12%, плотность 0,94 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) минимально 1,2, максимально 1,8 г/10 мин, температура плавления 95°C
IXAN PV910, Solvin	Стабилизированный сополимер винилиденхлорида и метилакрилата	ПВДХ-МА	Объемная (кажущаяся) плотность минимально 0,78 г/см ³ , содержание сомономера 8,1%, плотность 1,71 г/см ³ , относительная вязкость минимально 1,44, максимально 1,48, вязкость раствора 1,46

			мПа.сек
5	AFFINITY PL 1880G, DOW	Полиэтилен, гомогенный этилен-альфа-олефин, сополимер этилена и октена	ЭАО1
10			Плотность 0,902 г/см ³ , индекс текучести расплава (при 190°C/ 02,16 кг (Е)) 1,1 г/10 мин, температура плавления 99°C, температура размягчения по Вика 86°C
15	ULTRAMID C 33 L01, BASF	Полиамид - 6/66 со смазкой, поли(капролактам/ гексаметилендиамин/ адипиновая кислота)	ПА6/66
20	Grivory G21 Natural, EMS-Grivory	Аморфный полиамид, поли(гексаметилендиамин/ изофталевая кислота/терефталевая кислота	ПА6I/6T
25			Плотность 1,82 г/см ³ , температура стеклования 125°C, индекс текучести расплава (при 275°C/5 кг) 20 г/10 мин
30	RAMAPET N180, Indorama	Сложный полиэфир, сополимер терефталевой кислоты, изофталевой кислоты и моноэтиленгликоля	ПЭТ1
35			Плотность гранул в твердом состоянии 1,4 г/см ³ , характеристическая вязкость 0,80 дл/г, температура стеклования 78°C, температура плавления 245°C
40	Ramapet N1, Indorama	Сложный полиэфир, сополимер терефталевой кислоты, изофталевой	ПЭТ2
			Плотность гранул в твердом состоянии 1.39 г/см ³ ,

	кислоты и моноэтиленгликоля		характеристическая вязкость 0,80 дл/г, температура стеклования 78°C, температура плавления 247°C
Artenius Global, Artenius	Полиэтилентерефталат	ПЭТЗ	Объемная (кажущаяся) плотность 0,84 г/см ³ , плотность 1,39 г/см ³ , вязкость раствора 0,82 мПа.сек, интервал плавления 240-250°C

В Таблице 2 представлены примеры по изобретению и сравнительные примеры.

Пленка по Сравнительному примеру 2 была изготовлена описанным в патенте ЕР 2030784 способом изготовления пленок, имеющих полиамидный наружный слой, а не наружный слой из ароматического сложного (со)полиэфира согласно настоящему изобретению. В частности, способ по Пример 1 из патента ЕР 2030784 включает нанесение на подложку методом экструзии покрытия, содержащего как ПВДХ, так и наружный полиамидный слой. Кроме того, пленка по Сравнительному примеру 2 содержит промежуточный изолирующий слой между барьерным слоем и наружным слоем, имеющий толщину около 9,7% общей толщины пленки, а именно, в интервале, используемом для соответствующих промежуточных слоев предыдущих сходных пленок, описанных в патенте ЕР 2030784 и заявке WO 2005011978. Как следует из приведенных ниже экспериментальных данных, известные из уровня техники идеи не позволили бы изготовить пленки согласно настоящему изобретению: по существу, ни нанесение покрытия методом экструзии, описанное в патенте ЕР 2030784, в котором фактически соэкструдировывают ПВДХ и слой из высокоплавкого полимера, ни соэкструзия согласно заявке WO 2005011978, не защищают от разрушения термолабильный слой из ПВДХ.

Таблица 2

Примеры	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2
Слой	Общая толщина 60,1 мкм	Общая толщина 90 мкм	Общая толщина 74,9 мкм	Общая толщина 50,1 мкм	Общая толщина 59,9 мкм
Слой 1 (термосвариваемый, а)	80% ПЭОНП1 20% ПЭОНП2 (7,8 мкм)	80% ПЭОНП1 20% ПЭОНП2 (13,8 мкм)	80% ПЭОНП1 20% ПЭОНП2 (11,9 мкм)	80% ПЭОНП1 20% ПЭОНП3 (9,7 мкм)	80% ПЭОНП1 20% ПЭОНП2 (8,1 мкм)
Слой 2	80% ЕАО1 20% ЛПЭНП (8,8 мкм) (дополнительный, е)	70% ЭВА-mod1 30% ПЭОНП- mod (8,7 мкм) (связующий, f)	70% ЭВА-mod1 30% ПЭОНП- mod (8,5 мкм) (связующий, f)	60% ЭАО1 40% ЭМАК (14,9 мкм) (дополнительный, е)	80% ПЭОНП5 20% ЛПЭНП (16,1 мкм) (дополнительный, е)
Слой 3	100% ЭВА2 (3,9 мкм) (связующий, f)	90% ПА6/66 10% ПА6I/6T (17,7 мкм) (устойчивый к неправильному обращению, d')	90% ПА6/66 10% ПА6I/6T (11,9 мкм) (устойчивый к неправильному обращению, d')	100% ЭВА1 (7,5 мкм) (связующий, f)	100% ЭВА2 (5,00 мкм) (дополнительный, е)
Слой 4	100% ПВДХ-МА (5,4 мкм) (барьерный, c)	70% ЭВА-mod1 30% ПЭОНП- mod (5,2 мкм) (связующий, f)	70% ЭВА-mod1 30% ПЭОНП- mod (5,1 мкм) (связующий, f)	100% ПВДХ-МА (4,7 мкм) (барьерный, c)	100% ПВДХ-МА (5,5 мкм) (барьерный, c)
Слой 5	100% ЭВА2 (3,9 мкм) (связующий, f)	100% ПВДХ- МА (4,8 мкм) (барьерный, c)	100% ПВДХ- МА (4,7 мкм) (барьерный, c)	100% ЭВА1 (7,5 мкм) (связующий, f)	100% ЭМА-md (7,1 мкм) (связующий, f)
Слой 6	100% ЕАО1 (7,8 мкм) (дополнительный, +е)	70% ЭВА-mod1 30% ПЭОНП- mod (3,5 мкм) (связующий, f)	70% ЭВА-mod1 30% ПЭОНП- mod (3,4 мкм) (связующий, f)	70% ПЭОНП4 30% ЭВА3 (9,3 мкм) (дополнительный, е)	100% ПЭТ3 (18,1 мкм) (слой (b))
Слой 7	100% ЛПЭНП- mod (4,9 мкм) (связующий, f)	100% ЭВА- mod2 (4,3 мкм) (связующий, f)	100% ЭВА- mod2 (4,3 мкм) (связующий, f)		

Слой 8	100% ПЭТ2 (17,6 мкм) (слой (b))	90% PA6/66 10% PA6I/6T (17,7 мкм) (устойчивый к неправильному обращению, d'')	90% PA6/66 10% PA6I/6T (11,9 мкм) (устойчивый к неправильному обращению, d'')		
Слой 9		100% ЭВА- mod2 (4,8 мкм) (связующий, f)	100% ЭВА- mod2 (4,7 мкм) (связующий, f)		
Слой 10		100% ПЭТ1 (9,5 мкм) (слой (b))	100% ПЭТ1 (8,5 мкм) (слой (b))		

Слои представлены в Таблице 2 в порядке их экструзии от герметизирующего слоя, обозначенного как слой 1, до самого наружного слоя (указанного последним).

Многослойные пленки согласно настоящему изобретению (Примеры 1-3) и пленки по Сравнительным примерам 1 и 2 были получены путем нанесения на подложку методом экструзии через круглую матрицу покрытия, состоящего из:

- слоев с 1 по 6 по Примерам 2 и 3;
- слоев с 1 по 5 по Примеру 1;
- слоев с 1 по 3 по Сравнительным примерам 1 и 2.

Затем полученные таким способом экструдированные многослойные рукавные подложки

- закалили в водяном каскаде при 8°C,
- облучили дозой 64 кГр (только пленку по Сравнительному примеру 1, а пленки по Примерам 1, 2, 3 и Сравнительному примеру 2 не облучали) и
- нанесли методом экструзии слои с 7 по 10 на пленки по Примерам 2 и 3, слои с 6 по 8 на пленку по Примеру 1 и слои с 4 по 6 на пленки по Сравнительным примерам 1 и 2.

Затем быстро закалили в воде при 25°C рукавную пленку с покрытием, полученную по Примерам 1-3 и Сравнительному примеру 2, и закалили в воде при 12°C рукавную пленку, полученную по Сравнительному примеру 1; подвергли рукавные пленки, полученные по всем Примерам и Сравнительному примеру 2 (за исключением пленки, полученной по Сравнительному примеру 1), двухосной ориентации, пропустив их через горячую водяную баню, в которой поддерживалась температура 94°C и температура 90°C в случае пленки по Сравнительному примеру 1, после чего раздули рукавные пленки, чтобы получить поперечную ориентацию, и вытянули с помощью прижимных роликов, чтобы получить продольную ориентацию.

Степени ориентации составляли:

- около 3,4:1 в продольном направлении и 3,4:1 в поперечном направлении у пленки по Примеру 1;
- около 3,7:1 в продольном направлении и 4:1 в поперечном направлении у пленки по Сравнительному примеру 1;
- около 3,4:1 в продольном направлении и 3,3:1 в поперечном направлении у пленки по Сравнительному примеру 2. Наконец, охладили полученные таким способом рукавные пленки в холодном воздухе при 7°C.

При изготовлении пленок согласно настоящему изобретению (по Примерам 1-3) была достигнута отличная устойчивость процесса, в частности, с точки зрения качества рукавной пленки при нанесении покрытия методом экструзии и отсутствия разрывов пузырьков при ориентации, повышенная производительность технологической линии и высокие степень вытяжки даже не сшитых пленок без ущерба для оптических свойств по сравнению с пленками по Сравнительным примерам.

Кроме того, не происходило распада слоя из ПВДХ из-за перегрева во время экструзии или контакта с другими теплыми слоями, присутствующими в структуре.

Напротив, при изготовлении рукавной ленты по Сравнительному примеру 2, в частности, при нанесении покрытия на подложку, наблюдался распад ПВДХ. По существу, пузырьки формировались в расплаве, и получаемая лента имела коричневый цвет. Через 20 минут нанесения покрытия методом экструзии ситуация даже еще ухудшилась из-за образования зазубрин на матрице в результате обширного распада, и изготовление рукавной ленты было прекращено.

Несмотря на неприемлемый внешний вид ленты, имевшей коричневый цвет из-за термического распада ПВДХ и непрозрачной из-за присутствия захваченных пузырьков, она была двухосно ориентирована как описано выше. Полученная пленка (по Сравнительному примеру 2) была непригодна для использования по причине своей непрозрачности из-за присутствия одинаковых, но увеличенных пузырьков, и желтоватого цвета, заметного невооруженным глазом.

Очень плохого внешнего вида и оптических свойств (смотри изображение рукавной пленки на фиг. 2) было достаточно как таковых для отбраковки пленки.

В следующей далее Таблице 3 приведены методы испытаний, использованные для оценки свойств.

Таблица 3

Свойство	Метод испытания
Свободная усадка при 85°C	ASTM D2732
Максимальное и остаточное усадочные напряжения	Собственный метод смотри описание ниже
Испытание на потерю влаги из-за просачивания	Собственный метод смотри описание ниже
Испытание на прокол при 23°C	Собственный метод смотри описание ниже
Прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве при 23°C	ASTM D882
Модуль упругости при 23°C	ASTM D882
Матовость	ASTM D1003
Глянцевитость 60°	ASTM D2457

Свободная усадка является процентом изменения размеров образца пленки 10 см × 10 см под действием выбранного тепла; ее измеряли методом испытаний согласно

стандарту ASTM D 2732 путем погружения образца на 5 секунд в водяную баню, нагретую до 85°C. Результаты этого испытания приведены в Таблице 4.

Измерили максимальное усадочное напряжение (кг/см^2) и остаточное усадочное напряжение в холодном состоянии (при 5°C) (кг/см^2) собственным методом.

Максимальное усадочное напряжение является максимальной величиной напряжения материалов в процессе нагрева/усадки. Разрезали образцы пленок (2,54 см × 14,0 см, из которых 10 см не подвергали испытанию) в продольном (LD) и поперечном (TD) направлениях пленки и зажали между двумя зажимами, один из которых соединен с датчиком нагрузки. Зажимы удерживали образец посередине канала, в который с помощью лопастного колеса нагнетали нагретый или холодный воздух, и с помощью двух термопар измеряли температуру. Термодатчики были размещены максимально близко (на расстоянии менее 3 мм) к образцу и по его центру. Сигналы, поступающие от термодатчиков (которыми являлась температура при испытании) и от датчика нагрузки (которыми являлось усилие) передавались компьютеру, программное обеспечение которого регистрировало эти сигналы. После того, как лопастное колесо начинало нагнетать горячий воздух, регистрировали усилие в граммах, высвобождаемое образцом. Повышали температуру с 23°C до 90°C со скоростью около 3,2°C/сек путем нагнетания нагретого воздуха, а затем снижали с 90°C до 5°C со скоростью 0,9°C/сек путем нагнетания холодного воздуха. Вычисляли максимальное усадочное напряжение путем деления максимальной величины усилия в килограммах (пикового усилия) на ширину образца (в сантиметрах) и среднюю толщину образца (в сантиметрах), которое выражали в кг/см^2 . Вычисляли остаточное усадочное напряжение в холодном состоянии путем деления усилия (в килограммах), создаваемого образцом при 5°C, на ширину образца (в сантиметрах) и среднюю толщину образца (в сантиметрах), которое выражали в кг/см^2 . Измерили по три образца каждой пленки в каждом направлении. Результаты этого испытания приведены в Таблице 4.

Измерили потерю влаги из-за просачивания собственным методом. Выдерживали мясную тушу в течение 24 часов при 2°C, затем удаляли кости, зачищали и разрезали до вакуумного упаковывания.

Упаковали 32 стейка из тонкого края (весом от 1,7 до 3,4 кг каждый, 4 куса от 8 бычьих туш) в каждый из испытываемых пакетов (по Примеру 1 и Сравнительному примеру 1) в автомате Cryovac VS30 со следующими настройками:

- уровень вакуума: 5 мБар
- время укупоривания: 1,5 сек
- время охлаждения: 2 сек
- режим укупоривания: Ultraseal, 350 T
- усадка упаковок при 85°C путем погружения в бак с горячей водой на 3 секунды.

Хранили упаковки в течение 19 дней под вакуумом при температуре $2 \pm 2^\circ\text{C}$. Оценили 32 упаковки по Примеру 1 и 32 упаковки по Сравнительному примеру 1. Вычислили потерю влаги из-за просачивания (в процентах по весу мяса) путем вычитания веса сухой упаковки и сухого мяса из общего веса каждой упаковки, разность между которыми является весом жидкости, выделившейся за время хранения. Средние результаты этого испытания представлены в Таблице 4. Различия в 0,3% в показателях общей потери влаги из-за просачивания между кусками мяса, расфасованными в упаковки по Примеру 1 и по Сравнительному примеру 1, является значимой при уровне достоверности 95% согласно критерию Стьюдента.

Испытание на прокол 23°C: прочность на прокол является силой сопротивления,

возникающей при вдавливании перфоратора в поверхность гибкой пленки. Зафиксировали образец пленки в держателе, соединенном с камерой сжатия, установленной на динамометре (приборе Instron для испытания на растяжение); после запуска динамометра подвели перфоратор (сферу диаметром 5 мм, припаянную к плунжеру) к образцу пленки с постоянной скоростью (30 см/мин), и графически регистрировали усилие, необходимое для прокалывания образца. Это испытание отображает устойчивость упаковочных пленок к неправильному обращению. Результаты этого испытания приведены в Таблице 5.

Прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве (ASTM D 882).

Прочность на разрыв отображает максимальную растягивающую нагрузку на единицу площади исходного поперечного сечения образца для испытания, требуемую для его разрыва и выраженную в кг/см².

Относительное удлинение при разрыве отображает увеличение длины образца, измеренное в момент разрыва, выраженное в процентах исходной длины. Осуществляли измерения с помощью прибора Instron для испытания на растяжение, оснащенного датчиком нагрузки типа СМ (1-50 кг), в камере искусственного климата при 23°C на образцах, ранее хранившихся при 23°C и относительной влажности 50% в течение как минимум 24 часов. Одновременно регистрировали результаты измерений прочности на разрыв и удлинения, при этом полученные результаты являются средними величинами. Результаты этого испытания приведены в Таблице 5.

Модуль упругости при 23°C был оценен согласно стандарту ASTM D 882. Результаты этого испытания приведены в Таблице 5.

Матовость была оценена согласно стандарту ASTM D1003. Результаты этого испытания приведены в Таблице 5.

Глянцевитость 60° была оценена согласно стандарту ASTM D2457. Были получены средние результаты измерений, выполненных в продольном и поперечном направлениях. Результаты этого испытания приведены в Таблице 5.

Как показано на фиг.2, на которой представлено увеличенное изображение образца (А), взятого из рукавной ленты по Сравнительному примеру 2, и образца (В), взятого из рукавной ленты по Примеру 3, из-за одновременного присутствия в покрытии слоя из ПВДХ и слоя из ПЭТ согласно способу изготовления по патенту EP 2030784 была получена поврежденная и коричневатая лента. На изображении видно присутствие нескольких пузырьков.

Как показано в Таблице 4, пленки согласно настоящему изобретению имеют высокие показатели свободной усадки и максимального усадочного напряжения. Кроме того, эти пленки имеют высокие показатели остаточного усадочного напряжения в холодных условиях, что гарантирует отличный внешний вид упаковок при хранении и уменьшение потерь влаги из-за просачивания мясом.

Помимо этого, эти пленки имеют отличные механические и оптические свойства, что продемонстрировано данным из Таблицы 5.

Наконец, пленки согласно настоящему изобретению позволяют получать упаковки с отличным внешним видом и уменьшать потерь влаги из-за просачивания мясом, сохраняя при этом отличную технологичность при экструзии и уровень преобразования и гарантируя высокую устойчивость к неправильному обращению.

Таблица 4

		Пример 1		Пример 2		Пример 3		Сравнительный пример 1	
5		LD	TD	LD	TD	LD	TD	LD	TD
	Свободная усадка (%) при 85°C	40	46	24	35	25	35	40	46
10	Общая свободная усадка (%) при 85°C	86		59		60		86	
15	Максимальное усадочное напряжение (кг/см ²)	33	43	27	36	26	38	31	22
20	Остаточное усадочное напряжение при 5°C (кг/см ²)	31	40	29	38	29	38	9	6
25	Общая потеря влаги из-за просачивания (%)	0,79						1,08	

Таблица 5

		Пример 1		Пример 2		Пример 3		Сравнительный пример 1	
30		LD	TD	LD	TD	LD	TD	LD	TD
	Прочность на разрыв (кг/см ²)	1050	1100	1160	1210	1100	1320	800	800
35	Удлинение (%)	150	130	130	130	190	120	120	140
	Модуль упругости (кг/см ²)	10800	13300	8450	8230	8120	8070	2600	2600
40	Прочность на прокол 23°C (г)	10350		24000		17700		9050	
	Матовость (%)			12		9		7	
45	Глянцевитость 60° (г.ед.)			134		148		110	

Хотя настоящее изобретение описано со ссылкой на предпочтительные варианты осуществления, подразумевается, что существуют модификации и разновидности

изобретения, не выходящие за пределы существа и объема изобретения, что без труда поймут специалисты в данной области техники. Соответственно, такие модификации входят в объем приведенной далее формулы изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Многослойная соэкструдированная двухосноориентированная барьерная термоусадочная упаковочная пленка, содержащая по меньшей мере один наружный термосвариваемый слой (а),
 один слой (b), непосредственно не примыкающий к термосвариваемому слою (а),
 при этом упомянутый слой (b) содержит один или несколько ароматических сложных (со)полиэфиров, имеющих температуру плавления выше 225°C, выше 230°C или выше 235°C,
 по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с), содержащий поливинилиденхлорид,
 при этом упомянутая пленка отличается тем, что имеет
 - А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 45%,
 - В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 20 кг/см² и
 - С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см²,
 при этом общая свободная усадка измеряется согласно ASTM D2732, максимальное усадочное напряжение и остаточное усадочное напряжение измеряются способом согласно описанию настоящего изобретения.
2. Пленка по п. 1 или 2, в которой слой (b) является вторым наружным слоем.
3. Пленка по п. 1 или 2, в которой слой (b) является единственным слоем, содержащим ароматические сложные (со)полиэфиры.
4. Пленка по п. 1 или 2, в которой весовое содержание ароматического сложного (со)полиэфира(-ов) во всей пленке составляет по меньшей мере 3%, по меньшей мере 5%, по меньшей мере 10%, по меньшей мере 12%, по меньшей мере 15%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%.
5. Пленка по п. 1 или 2, в которой весовое содержание ароматического сложного (со)полиэфира(-ов) во всей пленке составляет от 3% до 60%, от 5% до 50%, от 10% до 40%, от 15% до 40%, от 20% до 40%.
6. Пленка по п. 1 или 2, в которой ароматическими сложными (со)полиэфирами являются полиэтилентерефталаты (ПЭТ) с температурой плавления выше 225°C, выше 230°C, выше 235°C.
7. Пленка по п. 1 или 2, в которой по меньшей мере один внутренний газонепроницаемый слой (с) содержит по меньшей мере 70%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95% поливинилиденхлорида, предпочтительно состоит из поливинилиденхлорида.
8. Пленка по п. 1 или 2, в которой полимер термосвариваемого слоя (а) выбран из сополимеров этилена и винилацетата (ЭВА), гомогенных или гетерогенных, линейных сополимеров этилена и альфа-олефина, сополимеров полипропилена (ПП), сополимеров этилена и пропилена (СЭП), иономеров и их смесей.
9. Пленка по п. 1 или 2, дополнительно содержащая по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d).
10. Пленка по п. 9, содержащая по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d''), при этом слои (d') и (d'') предпочтительно

имеют одинаковый состав.

11. Пленка по п. 10, в которой слои (d') и (d'') находятся соответственно между наружным термосвариваемым слоем (a) и внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и между внутренним газонепроницаемым слоем (c) из ПВДХ и наружным слоем (b).

12. Пленка по п. 9 или 10, в которой по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d) или по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d'') содержат полимер, выбранный из группы, состоящей из полиамидов, сложных полиэфигов и стирольных полимеров.

13. Пленка по п. 9 или 10, в которой по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d) или по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d'') содержат полиамид(ы) предпочтительно в количестве по меньшей мере 70%, 80%, 90% по весу упомянутого слоя(-ев), наиболее предпочтительно состоят из полиамида(-ов).

14. Пленка по п. 9 или 10, в которой по меньшей мере один внутренний устойчивый к неправильному обращению слой (d) или по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d'') содержат смесь алифатических и ароматических полиамидов, предпочтительно состоят из упомянутой смеси.

15. Пленка по п. 14, в которой содержание алифатического полиамида(-ов) в упомянутой смеси составляет от 70% до 97%, а содержание ароматического полиамида (-ов) составляет от 3% до 30%.

16. Пленка по п. 12, в которой общее весовое содержание полиамида(-ов) во всей пленке составляет от 10% до 55%, предпочтительно от 15% до 50%, более предпочтительно 20% до 50%, еще более предпочтительно от 20% до 45%.

17. Пленка по п. 12, в которой суммарное весовое содержание полиамида(-ов) и сложного полиэфира(-ов) во всей пленке составляет от 30% до 80%, предпочтительно от 40% до 70%, более предпочтительно от 45% до 65%.

18. Пленка по п. 1 или 2, дополнительно содержащая один или несколько дополнительных слоев (e), содержащих полимер на основе акрилата, этилен-винилацетат (ЭВА) и/или полиолефины.

19. Пленка по п. 1 или 2, дополнительно содержащая один или несколько дополнительных связующих слоев (f), при этом связующий слой(-и) предпочтительно содержит:

- по меньшей мере один полимер на основе стирола или

- смесь полимеров, содержащую от 50% до 85% по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена и альфа-олефина и от 50% до 15% по весу по меньшей мере модифицированного сополимера этилена и винилацетата с весовым содержанием винилацетата от 6% до 15%.

20. Пленка по п. 1 или 2, содержащая

по меньшей мере два внутренних устойчивых к неправильному обращению слоя (d') и (d''),

по меньшей мере один внутренний дополнительный слой (e) и,

необязательно, по меньшей мере один внутренний дополнительный связующий слой (f).

21. Пленка по п. 20, в которой между по меньшей мере одним внутренним газонепроницаемым слоем (c) и слоем (b) из ароматического сложного (со)полиэфира находится один или несколько дополнительных промежуточных слоев, выбранных из устойчивого к неправильному обращению слоя (d), дополнительного слоя (e) и

связующего слоя (f), при этом общая толщина упомянутого промежуточного слоя(-ев) составляет по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30% общей толщины пленки.

22. Пленка по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что имеет

- А) общую свободную усадку при 85°C по меньшей мере 55%, более предпочтительно по меньшей мере 60%,

- В) максимальное усадочное напряжение как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 25 кг/см², более предпочтительно по меньшей мере 25 кг/см² в одном из двух направлений и более 30 кг/см² в другом из двух направлений, и

- С) остаточное усадочное напряжение при 5°C как в продольном, так и поперечном направлениях по меньшей мере 27 кг/см², более предпочтительно по меньшей мере 30 кг/см².

23. Пленка по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что имеет матовость менее 20%, предпочтительно менее 15%, более предпочтительно менее 12%, измеренную согласно ASTM D1003, и/или гляцевитость более 110 г. ед., предпочтительно более 120 г. ед., еще более предпочтительно более 130 г. ед., измеренную согласно ASTM D2457.

24. Изделие для упаковывания в форме бесшовного рукава, в котором термосвариваемый слой а) является самым внутренним слоем рукава, или в форме гибкого контейнера, содержащее пленку по пп. 1-23.

25. Упаковка, содержащая изделие по п. 24 и продукт, упакованный в упомянутое изделие.

26. Способ изготовления пленки по пп. 1-23, который включает стадии:

- соэкструзии через круглую матрицу рукавной подложки, содержащей по меньшей мере уплотнительный слой (а) изнутри рукава и по меньшей мере один барьерный слой (с), содержащий ПВДХ,

- закалки рукавной подложки при температуре 5-15°C, предпочтительно 8-10°C после экструзии,

- нанесения на подложку методом экструзии покрытия, содержащего по меньшей мере слой (b) из ароматического сложного (со)полиэфира(-ов), и получения в результате неориентированной рукавной пленки,

- закалки неориентированной рукавной пленки при температуре от 5°C до 30°C, предпочтительно от 20°C до 30°C,

- нагрева рукавной пленки до температуры выше T_g всех полимеров, образующих слой, и ниже температуры плавления по меньшей мере одного из используемых полимеров,

- двухосной ориентации рукавной пленки со степенью ориентации от около 2 до около 6, предпочтительно от 3 до 5, еще более предпочтительно от 3,1 до 4,5 как в продольном, так и поперечном направлениях, и

- закалки ориентированной рукавной пленки предпочтительно в холодном воздухе при температуре от 4°C до 30°C, предпочтительно от 5°C до 10°C.

27. Способ по п. 26, в котором:

- подложка дополнительно содержит устойчивый к неправильному обращению слой (d') и/или

- покрытие дополнительно содержит устойчивый к неправильному обращению слой (d'').

28. Способ по п. 26 или 27, в котором в подложке и/или в покрытии присутствует один или несколько дополнительных слоев, выбранных из устойчивого к неправильному

обращению слоя (d), дополнительного слоя (e) и связующего слоя (f), в результате чего получают пленку, содержащую множество таких слоев между газонепроницаемым слоем (c) и слоем (b) из ароматического сложного (со)полиэфира, при этом общая толщина упомянутого промежуточного слоя(-ев) составляет по меньшей мере 10%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30% общей толщины пленки.

29. Способ по п. 26 или 27, в котором:

- осуществляют соэкструзию подложки при температуре не выше 250°C, предпочтительно от 160°C до 240°C, предпочтительно от 170°C до 230°C и/или
- наносят покрытие на подложку при температуре до 280°C, обычно от 200°C до 270°C и/или

- температура нагрева рукава или ленты составляет от 70°C до 98°C и/или
- степень ориентации составляет от около 2 до около 6 в каждом направлении, предпочтительно от 3 до 5 в каждом направлении, еще более предпочтительно от 3,1 до 4,5 в каждом направлении и/или

- охлаждают пленку при температуре от 4°C до 30°C, предпочтительно от 5°C до 10°C.

30. Способ изготовления пленки по пп. 1-23, который включает стадии:

- соэкструзии через плоскую матрицу плоской подложки, содержащей по меньшей мере уплотнительный слой (a), по меньшей мере один барьерный слой (c), содержащий ПВДХ,

- закалки плоской подложки при температуре 5-15°C, предпочтительно 8-10°C после экструзии,

- нанесения на плоскую подложку методом экструзии покрытия, содержащего по меньшей мере слой (b) из ароматического сложного (со)полиэфира(-ов), и получения в результате неориентированной плоской ленты;

- закалки ориентированной ленты при температуре от 5°C до 30°C, предпочтительно от 20 до 30°C,

- нагрева ленты до температуры выше T_g всех полимеров, образующих слои, и ниже температуры плавления по меньшей мере одного из используемых полимеров,

- двухосной ориентации ленты на раме последовательно или одновременно, предпочтительно последовательно со степенью ориентации от около 2 до около 6, предпочтительно от 3 до 5, еще более предпочтительно от 3,1 и 4,5 как в продольном, так и поперечном направлениях, и

- закалки ориентированной пленки предпочтительно в холодном воздухе при температуре от 4°C до 30°C, предпочтительно от 5°C до 10°C.

31. Способ по п. 30, в котором:

- подложка дополнительно содержит устойчивый к неправильному обращению слой (d') и/или

- покрытие дополнительно содержит устойчивый к неправильному обращению слой (d'').

32. Способ по п. 30 или 31, в котором в подложке и/или в покрытии присутствует один или несколько дополнительных слоев, выбранных из устойчивого к неправильному обращению слоя (d), дополнительного слоя (e) и связующего слоя (f), в результате чего получают пленку, содержащую множество таких слоев между газонепроницаемым слоем (c) и слоем (b) из ароматического сложного (со)полиэфира, при этом общая толщина упомянутого промежуточного слоя(-ев) составляет по меньшей мере 10%, по меньшей мере 20%, по меньшей мере 25%, по меньшей мере 30% общей толщины пленки.

33. Способ по п. 30 или 31, в котором:

- осуществляют соэкструзию подложки при температуре не выше 250°C, предпочтительно от 160°C до 240°C, предпочтительно от 170°C до 230°C и/или
 - наносят покрытие на подложку при температуре до 280°C, обычно от 200°C до 270°C и/или

- 5 - температура нагрева рукава или ленты составляет от 70°C до 98°C и/или
 - степень ориентации составляет от около 2 до около 6 в каждом направлении, предпочтительно от 3 до 5 в каждом направлении, еще более предпочтительно от 3,1 до 4,5 в каждом направлении и/или
 - охлаждают пленку при температуре от 4°C до 30°C, предпочтительно от 5°C до 10°C.

34. Пленка по пп. 1-23, полученная любым из способов по п. 26 или 30.

35. Применение пленки по пп. 1-23 или 34 для упаковывания продуктов, из которых просачивается жидкость, предпочтительно свежего или переработанного мяса.

15

20

25

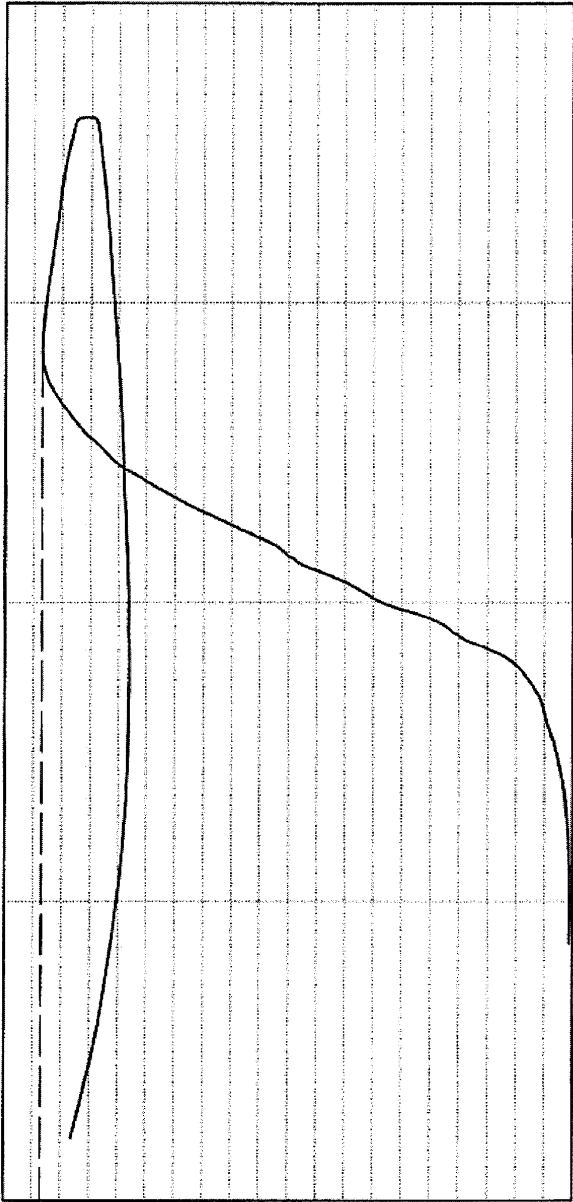
30

35

40

45

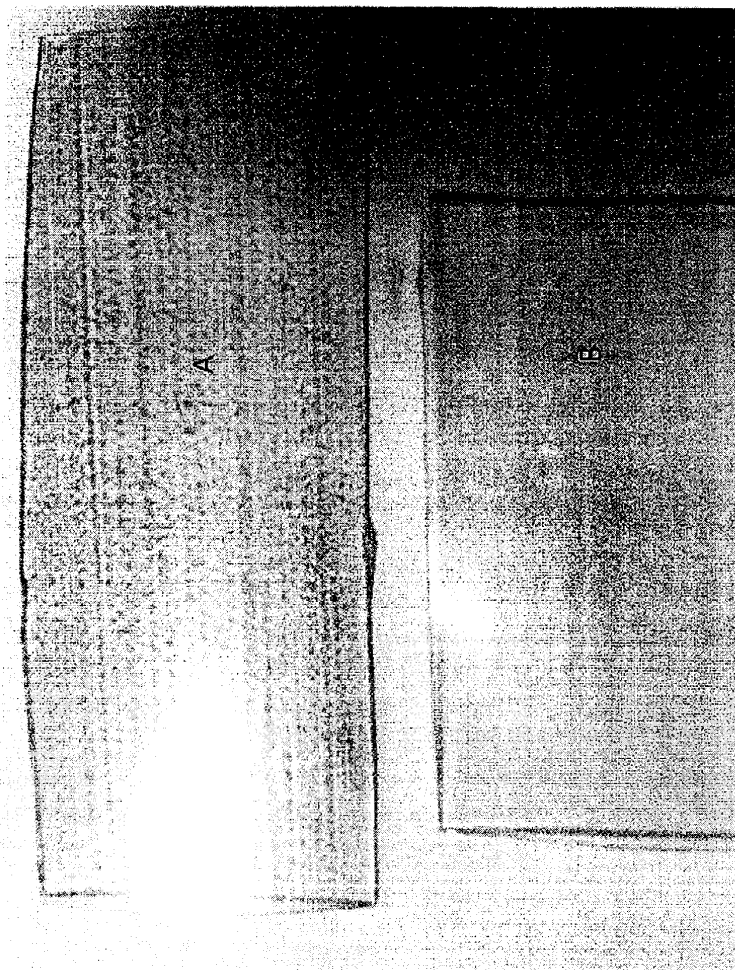
Зависимость усилия (Г) от температуры (°C)



Усилие (Г)

Температура (°C)

Фиг. 1



Фиг. 2