

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202291195** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2022.08.31**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.11.23**

(51) Int. Cl. **B29B 11/14** (2006.01)  
**C08J 7/18** (2006.01)  
**B29L 9/00** (2006.01)  
**B29C 59/14** (2006.01)  
**B29K 23/00** (2006.01)  
**B29K 67/00** (2006.01)  
**B29K 105/00** (2006.01)  
**B32B 7/06** (2019.01)  
**B65D 83/00** (2006.01)  
**B67D 1/08** (2006.01)  
**B29C 49/00** (2006.01)  
**B29C 49/10** (2006.01)  
**B29C 49/22** (2006.01)  
**B29C 49/02** (2006.01)  
**B29K 105/26** (2006.01)  
**B29L 31/00** (2006.01)  
**C08J 7/04** (2020.01)

(54) **ПАКЕТ В КОНТЕЙНЕРЕ СО СЛОЕМ ПОКРЫТИЯ**

(31) **2024296**

(32) **2019.11.22**

(33) **NL**

(86) **PCT/NL2020/050736**

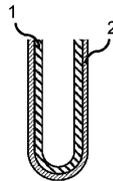
(87) **WO 2021/101385 2021.05.27**

(71) Заявитель:  
**ХАЙНЕКЕН САППЛАЙ ЧЕЙН Б.В.  
(NL)**

(72) Изобретатель:  
**Бакс Барт Йан (NL), Хейбергер Регис  
(FR), Шелтйенс Гилл, Борек-Донтен  
Джоанна (BE)**

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

(57) Пакет в контейнере со слоем покрытия. Настоящее изобретение относится к области контейнеров для пищевых продуктов и напитков. Предложен способ нанесения слоя (10, 14, 2, 4) покрытия на заготовку (1, 2, 7) для пакета в контейнере с использованием плазменного осаждения. Кроме того, предложена заготовка (1, 2, 7) для пакета в контейнере, содержащая внутреннюю заготовку (8) и наружную заготовку (9) с обращенными друг к другу поверхностями, при этом по меньшей мере одна из обращенных друг к другу поверхностей содержит слой (10, 14, 2, 4) покрытия, нанесенный с использованием плазменного осаждения.



**A1**

**202291195**

**202291195**

**A1**

## ПАКЕТ В КОНТЕЙНЕРЕ СО СЛОЕМ ПОКРЫТИЯ

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области контейнеров для пищевых продуктов и напитков, а также к способам изготовления этих контейнеров и заготовкам, используемым в этих способах. В частности, в настоящем изобретении предложены эти способы, а также контейнеры и/или заготовки для таких контейнеров с нанесенным на них слоем покрытия.

В пищевой промышленности и производстве напитков используется широкий спектр контейнеров, позволяющих сохранить свежесть содержимого этих контейнеров.

Такие контейнеры для напитков могут быть изготовлены из различных материалов. Полимерные материалы, такие как пластмассы, в частности термопластичные материалы, благодаря их небольшой массе и значительной прочности часто используют для упаковки пищевых продуктов и напитков. Для изготовления контейнеров для пищевых продуктов и напитков подходят следующие полимерные материалы: сложные полиэфиры, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полимолочная кислота (polylactic acid, PLA), полиэтилен-2,5-фурандикарбоксилат (polyethylene 2,5-furandicarboxylate, PEF) и другие широко доступные материалы, такие как полипропилен (ПП) и полиэтилен (ПЭ).

Контейнеры из термопластичных полимеров могут быть изготовлены способом выдувного формования. В ходе осуществления этого процесса изготавливают заготовку для контейнера, например, способом литья под давлением. Затем изготавливают контейнер путем вторичного нагрева заготовки с использованием инфракрасного излучения и вытягивания

вторично нагретой заготовки до ее окончательной формы, как правило, на этапе выдувного формования (также называемого выдувным формованием с вытягиванием). Транспортировать пустые контейнеры неэффективно. Поэтому заготовки для контейнеров часто изготавливают в одном месте и транспортируют в другое место, где им путем выдувного формования придают окончательные размеры и заполняют их.

В контексте сокращения количества отходов и уменьшения воздействия на окружающую среду желательно, чтобы контейнеры можно было перерабатывать. Полимеры, такие как ПЭТФ, ПП и ПЭ, уже в значительной степени перерабатываются и создана надлежащая инфраструктура для переработки таких материалов, что позволяет надежно утилизировать эти материалы. Для поддержания высокого качества переработанного материала желательно использовать чистые материалы, *т. е.* пластмассы, которые не содержат большое количество других материалов.

Конструкция "пакет в контейнере" представляет собой специальный тип контейнеров для напитков. Контейнер этого типа содержит внутренний слой, *т. е.* внутренний контейнер или пакет, в котором содержится текучая среда, и наружный слой, *т. е.* наружный контейнер, который обеспечивает структурную целостность пакета в контейнере. Для опорожнения внутреннего контейнера между внешним контейнером и внутренним контейнером может быть обеспечено повышенное (по сравнению с атмосферным давлением) давление газа. Оно обеспечивает выливание текучей среды из пакета, при этом газ не попадает в пакет, что позволяет поддерживать свежесть содержимого контейнера. Конструкцию «пакет в контейнере» используют, например, в системах для бочкового пива. Конструкция «пакет в контейнере» может быть произведена путем изготовления заготовки, имеющей внутренний слой, *т. е.* внутреннюю

заготовку, и наружный слой, т. е. наружную заготовку, и полного выдувного формования этой двойной заготовки с получением пакета в контейнере. В ходе выдувного формования внутренний слой заготовки вытягивается и становится внутренним слоем контейнера, а наружный слой заготовки вытягивается и становится наружным слоем контейнера.

В контексте возможности вторичной переработки желательно, чтобы внутренний и наружный контейнеры пакета в контейнере были изготовлены из одного и того же материала.

Для правильного функционирования систем «пакет в контейнере» важно, чтобы внутренний контейнер или пакет отслаивался от наружного контейнера во время использования. Этого можно достичь, используя разные материалы для внутреннего и наружного контейнеров, которые по существу не слипаются друг с другом. Однако использование разных материалов для внутренней и наружной заготовок или внутреннего и наружного контейнеров является недостатком в контексте переработки контейнера. Кроме того, полное выдувное формование заготовок, содержащих различные материалы, для получения пакета в контейнере может оказаться затруднительным, в частности, из-за того, что разные материалы, как правило, имеют различное поведение при вторичном нагреве в инфракрасном диапазоне.

В данной области техники на внутреннюю заготовку наносят антиадгезионные агенты, способствующие отслаиванию. Как правило, наносят такие антиадгезионные агенты, как силикон и политетрафторэтилен (ПТФЭ), например, путем напыления на наружную поверхность внутренней заготовки. Недостатком использования таких антиадгезионных агентов является то, что они, как правило, растекаются по поверхности, что приводит к неравномерному распределению антиадгезионного агента по

поверхности внутренней заготовки, а это также может привести к тому, что некоторые участки поверхности вообще не будут покрыты антиадгезионным агентом. Кроме того, применение антиадгезионных агентов может привести к загрязнению окружающей среды, например, используемых машин, и может помешать осуществлению последующих этапов обработки, таких как сварка и т. п.

Другой подход к оптимизации отслаивания заключается в увеличении шероховатости одной из заготовок путем включения в заготовку металлических частиц, как описано в WO2014077681. Этот подход можно использовать в качестве альтернативы нанесению антиадгезионных агентов. Однако в зависимости от ситуации может оказаться предпочтительным дополнительно нанести антиадгезионный агент снаружи внутренней заготовки перед выдувным формованием, что будет дополнительно способствовать более легкому и управляемому отделению внутреннего контейнера от наружного контейнера.

В EP2148770 описана конструкция «пакет в контейнере», состоящая из внутренней заготовки и наружной заготовки, изготовленных из одного и того же материала, при этом внутренний и наружный слои контейнера разделены. Нанесение антиадгезионного агента в некоторых случаях является предпочтительным.

Задачей настоящего изобретения является создание контейнеров, имеющих по меньшей мере одну обработанную поверхность, при этом обработку осуществляют для придания контейнеру различных функциональных свойств. Еще одной задачей настоящего изобретения является создание контейнеров или заготовок контейнеров с покрытием, причем такое покрытие может быть использовано для придания контейнеру различных функциональных свойств без добавления в контейнер большого

количества дополнительного материала, что обеспечит достаточную пригодность контейнера для повторного использования.

Еще одной задачей является оптимизация отслаивания внутреннего контейнера от наружного контейнера пакета в контейнере при отсутствии одного или более недостатков способов из предшествующего уровня техники.

## СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложен способ нанесения слоя покрытия на заготовку для получения пакета в контейнере с использованием плазменного осаждения.

Кроме того, предложен способ изготовления пакета в контейнере.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения предложена заготовка для пакета в контейнере, содержащая внутренний слой, т. е. внутреннюю заготовку, и наружный слой, т. е. наружную заготовку, с обращенными друг к другу поверхностями, при этом по меньшей мере одну из обращенных друг к другу поверхностей покрывают слоем покрытия.

Кроме того, предложен пакет в контейнере, содержащий внутренний слой, т. е. внутренний контейнер, и наружный слой, т. е. наружный контейнер, получаемый способом полного выдувного формования заготовки для пакета в контейнере, как описано в настоящем документе. Внутренний слой заготовки образует внутренний слой контейнера при выдувном формовании. Наружный слой заготовки образует наружный слой контейнера при выдувном формовании.

Слой покрытия наносят на заготовку для пакета в контейнере с использованием низкоэнергетического атмосферного плазменного разряда, получая в результате слой покрытия, который предпочтительно перекрестно сшит и/или ковалентно привит к поверхности заготовки. Неожиданно было установлено, что слой покрытия остается неповрежденным во время выдувного формования, т. е. вытягивания заготовки с образованием контейнера. С использованием описанного в настоящем документе способа можно получить очень тонкие слои покрытия.

Еще одним аспектом настоящего изобретения является использование плазменного осаждения при производстве пакета в контейнере.

Более конкретно, в настоящем изобретении предложено усовершенствование конструкций «пакет в контейнере» или их заготовок в отношении одного или более из следующих аспектов:

- усовершенствование в контексте антиадгезионных свойств, т. е. отслаивания внутреннего слоя от наружного слоя, благодаря чему улучшается отслаивание внутреннего слоя от наружного слоя до, во время или после этапа формирования контейнера (такого как этап выдувного формования с вытягиванием) и достигается максимальная управляемость этим отслаиванием;

- усовершенствование в контексте впитывания влаги, которое обеспечивает, *например*, увеличение срока хранения пакетов в контейнерах или заготовок для них;

- усовершенствование в контексте передачи тепла в заготовку. Обеспечивает усовершенствование процесса образования пакета в контейнере из заготовки;

- усовершенствование в контексте окрашиваемости. Позволяет равномерно окрасить весь контейнер или определенное место на контейнере;

- усовершенствование в контексте пригодности для печати. Позволяет осуществлять печать непосредственно на контейнере с использованием хорошо известных способов печати;

- усовершенствование в контексте газопроницаемости. В частности, в отношении нежелательной потери углекислого газа, который является важным компонентом для многих напитков, таких как пиво, и в отношении нежелательного поступления кислорода ( $O_2$ ), *например*, из окружающего воздуха, что может привести к нежелательному разложению содержащейся в напитке текучей среды;

- усовершенствование в контексте свойств пропускания света (видимого или ультрафиолетового (УФ) света). Позволяет избежать протекания таких нежелательных реакций содержимого пакетов в контейнерах, как порча напитка под воздействием света.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг. 1 представлено схематическое изображение заготовки для контейнера, подлежащей использованию в пакете в контейнере, согласно настоящему изобретению.

На фиг. 2 представлено схематическое изображение контейнера, получаемого путем выдувного формования заготовки.

На фиг. 3 представлено схематическое изображение заготовки для пакета в контейнере, содержащей внутреннюю заготовку и наружную заготовку, согласно одному аспекту настоящего изобретения.

На фиг. 4 представлено схематическое изображение пакета в контейнере согласно одному аспекту настоящего изобретения.

На фиг. 5 показан пример анализа с применением времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (time-of-

flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS) заготовки из ПЭТФ, при этом на верхнюю половину анализируемой области этой заготовки нанесен слой покрытия согласно настоящему изобретению. Обнаруженные ионы соответствуют слою покрытия.

На фиг. 6 показан пример TOF-SIMS-анализа заготовки из ПЭТФ, при этом на верхнюю половину анализируемой области этой заготовки нанесен слой покрытия согласно настоящему изобретению. Обнаруженные ионы соответствуют ПЭТФ.

На фиг. 7 показан пример TOF-SIMS-анализа контейнера, который был изготовлен путем выдувного формования заготовки с нанесенным на нее слоем покрытия согласно настоящему изобретению. Обнаруженные ионы соответствуют слою покрытия.

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно настоящему изобретению предложен способ нанесения слоя покрытия на заготовку для пакета в контейнере, при этом заготовка содержит внутренний слой, т. е. внутреннюю заготовку, и наружный слой, т. е. наружную заготовку, с обращенными друг к другу поверхностями, который включает следующие этапы:

- а) обеспечение низкоэнергетической холодной плазмы;
- б) обеспечение воздействия указанной плазмы на предшественников покрытия и заготовку, и, таким образом, химической активации предшественников, заготовки или и того, и другого;
- с) осаждение слоя покрытия на внутреннюю и/или наружную заготовку путем обеспечения реакции активированных предшественников друг с другом и/или с активированной заготовкой;

при этом слой покрытия наносят по меньшей мере на часть по меньшей мере одной из обращенных друг к другу поверхностей.

Кроме того, предложен способ изготовления пакета в контейнере, который включает способ нанесения слоя покрытия, описанный в настоящем документе, с последующим этапом вытягивания.

Низкоэнергетическая плазма в контексте настоящего документа представляет собой плазму, плотность мощности которой достаточно высока для активации предшественников и/или заготовки, благодаря чему возможно протекание химической реакции, но достаточно низка для того, чтобы не допустить разрушение предшественников, заготовки и/или контейнера. Плотность мощности может находиться в диапазоне 0,2-8 Вт/дм<sup>3</sup>, более предпочтительно от 0,5 Вт/дм<sup>3</sup> до 7 Вт/дм<sup>3</sup>, еще более предпочтительно от 0,8 Вт/дм<sup>3</sup> до 6 Вт/дм<sup>3</sup>, еще более предпочтительно от 1 Вт/дм<sup>3</sup> до 5 Вт/дм<sup>3</sup>, еще более предпочтительно от 1,5 Вт/дм<sup>3</sup> до 4 Вт/дм<sup>3</sup>, еще более предпочтительно от 2 Вт/дм<sup>3</sup> до 3 Вт/дм<sup>3</sup>, например, может быть равна 2 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,1 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,2 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,3 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,4 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,5 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,6 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,7 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,8 Вт/дм<sup>3</sup>, 2,9 Вт/дм<sup>3</sup>, 3 Вт/дм<sup>3</sup> или какому-либо значению между ними, наиболее предпочтительно в диапазоне от 2,4 Вт/дм<sup>3</sup> до 2,6 Вт/дм<sup>3</sup>.

В контексте настоящего документа холодная плазма представляет собой плазму, температура которой достаточно низка для того, чтобы не допустить расплавления или иного повреждения предшественника и/или заготовки, которые подвергаются воздействию указанной холодной плазмы. Температура плазмы может быть равна 150 °С или ниже, предпочтительно 130 °С или ниже, более предпочтительно 100 °С или ниже, еще более предпочтительно 70 °С или ниже, еще более

предпочтительно 60 °С или ниже, еще более предпочтительно 55 °С или ниже, еще более предпочтительно 50 °С или ниже, еще более предпочтительно 45 °С или ниже. Температура плазмы может быть настолько низкой, как комнатная температура, т. е. температура пространства, окружающего плазму. В зависимости от местоположения, в котором осуществляют процесс нанесения покрытия, комнатная температура может находиться в диапазоне 10-40 °С, предпочтительно 15-30 °С, например, 20-25 °С. Температура плазмы, как правило, не ниже комнатной температуры. При осаждении термочувствительных покрытий важно поддерживать оптимальную температуру плазмы. Оптимальная температура может быть выбрана на основании типа предшественника или смеси предшественников и/или давления. Следовательно, в одном варианте осуществления температуру плазмы выбирают с учетом типа предшественника, смеси предшественников и/или давления плазмы.

Плазма согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой атмосферную плазму, давление которой близко к атмосферному давлению. Такая плазма создается и высвобождается, как правило, при давлении от 400 гПа до 1600 гПа, предпочтительно при давлении от 450 гПа до 1400 гПа, еще более предпочтительно при давлении от 500 гПа до 1300 гПа, еще более предпочтительно от 600 гПа до 1250 гПа, еще более предпочтительно от 700 гПа до 1200 гПа, еще более предпочтительно от 800 гПа до 1150 гПа, еще более предпочтительно от 900 гПа до 1100 гПа, наиболее предпочтительно при давлении, приблизительно равном атмосферному давлению, которое, как правило, составляет приблизительно 1013 гПа. Давление плазмы может сильно влиять на качество осаждаемого слоя. Некоторые предшественники плазмы чувствительны к слишком низкому и/или слишком

высокому давлению плазмы по сравнению с атмосферным давлением, в то время как другие предшественники обеспечивают лучшее покрытие при более низком или более высоком давлении плазмы. Однако низкоэнергетическая холодная плазма, как правило, может применяться при пониженном давлении ниже 400 гПа до вакуума или при повышенном давлении свыше 1600 гПа, причем в обоих указанных случаях требуется герметичный сосуд для поддержания указанных низких или высоких давлений. При использовании плазмы с давлениями в предпочтительных на данное время диапазонах, приблизительно соответствующими давлению окружающей среды, снижаются затраты и уменьшаются сложности, связанные с поддержанием перепадов давления и градиентов давления.

Плазма с описанными выше характеристиками может упоминаться как мягкая плазма. С помощью мягкой плазмы может быть обеспечено достаточное количество энергии для активации предшественников, заготовки или того и другого. Благодаря этому возможно протекание таких реакций, как реакции полимеризации, между активированными предшественниками, а также между активированными предшественниками и активированной заготовкой. В то же время указанные условия являются достаточно мягкими для того, чтобы не допустить разрушения предшественников и/или потери ими химических свойств. Таким образом, при создании слоя покрытия можно использовать широкий спектр предшественников. Даже такие чувствительные предшественники, как антитела, могут быть активированы с помощью мягкой, т. е. низкоэнергетической, холодной плазмы.

Плазма может быть получена с использованием диэлектрического барьерного разряда (ДБР-плазма), предпочтительно в атмосферных условиях.

В контексте настоящего документа слой покрытия представляет собой слой материала, композиция которого отличается от композиции материала подложки, на которую он нанесен, т. е. заготовки для контейнера.

Плазма химически активирует по меньшей мере один из предшественников и/или внутреннюю и/или наружную заготовку для пакета в контейнере. Указанная активация предшественников и/или заготовки может происходить за счет раскрытия двойных молекулярных связей, удаления радикалов и/или образования ионов. Это обеспечивает возможность протекания реакций, необходимых для образования слоя покрытия, и/или улучшает их. Эти реакции могут включать:

- реакции между предшественниками, такие как реакции полимеризации и реакции перекрестного сшивания, и/или
- реакции между предшественниками и заготовкой пакета в контейнере, такие как реакции ковалентного связывания.

Благодаря этому возможно протекание таких реакций, как реакции полимеризации, между активированными предшественниками, а также между активированными предшественниками и активированной заготовкой или контейнером.

Слой покрытия предпочтительно ковалентно связывается с поверхностью. Слой покрытия предпочтительно содержит перекрестные связи и слой покрытия содержит ковалентные связи с заготовкой или контейнером. Считается, что такие перекрестные связи и ковалентные связи обеспечивают или по меньшей мере улучшают структурную целостность покрытия. Если покрытие наносят на заготовку, размер которой впоследствии увеличивается, например, при выдувном формовании и вытягиванием, перекрестные связи и ковалентные связи между

слоем покрытия и заготовкой предотвращают повреждение слоя покрытия, даже при вытягивании заготовки.

При использовании описанного в настоящем документе способа слой покрытия остается неповрежденным, когда заготовку вытягивают, например, во время выдувного формования, включая выдувное формование с вытягиванием. Не желая быть связанными какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения полагают, что перекрестные связи между молекулами и ковалентные связи между слоем покрытия и заготовкой предотвращают повреждение слоя покрытия, даже при вытягивании заготовки.

Предпочтительно заготовка содержит термопластичный материал, позволяющий формировать заготовку при повышенных температурах. В вариантах осуществления термопластичный материал содержит один или более материалов, выбранных из группы, состоящей из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полиэтилен-2,5-фурандикарбоксилата (polyethylene 2,5-furandicarboxylate, PEF), полиэтиленнафталата (polyethylene naphthalate, PEN) и полимолочной кислоты (polylactic acid, PLA).

Подходящие предшественники могут содержать по меньшей мере один фрагмент, выбранный из группы, включающей в себя алкан, алкен, алкин, производные бензола, галоидированный алкан, фторалкан, хлоралкан, бромалкан, йодоалкан, спирт, кетон, альдегид, ацилгалогенид, карбонат, карбоксилат, карбоновую кислоту, сложный эфир, метокси, гидропероксид, пероксид, эфир, полуацеталь, полукеталь, ацеталь, кеталь, ортоэфир, гетероцикл, сложный эфир ортоугольной кислоты, амид, амины, имин, имид, азид, азосоединение, цианаты, нитрат, нитрил, нитрит, нитросоединение, нитрозосоединение, оксим, производное пиридина, тиол, тиоэфир, дисульфид, сульфоксид,

сульфон, сульфоновую кислоту, сульфоновую кислоту, сложный эфир сульфокислоты, тиоцианат, тиокетон, тиал, сложный тиоэфир, фосфин, фосфоновую кислоту, фосфат, сложный фосфодиефир, бороновую кислоту, сложный бороновый эфир, бороновую кислоту, сложный бороновый эфир, силан и их комбинации. Предпочтительно по меньшей мере один фрагмент выбирают из группы, включающей в себя алкан, алкен, алкин, спирт, силан и их комбинации.

В предпочтительном варианте осуществления предшественники выбирают из группы, состоящей из ацетилена, тетраэтилортосиликата (tetraethyl orthosilicate, TEOS), цис-бутен-1,4-диола, антители, полипептидов, предшественников для защиты от света в УФ и видимой области, и их комбинаций. Эти вещества позволяют значительно снизить скорость поглощения влаги, но также могут придать дополнительные функциональные свойства заготовке или пакету в контейнере.

Альтернативно или дополнительно предшественники могут быть выбраны из группы, состоящей из фторакрилатных мономеров, фторалкилакрилатных мономеров, фторметакрилатных мономеров, фторалкилметакрилатных мономеров, фторсилановых мономеров, их комбинаций и производных, а также циклосилоксанов. Предпочтительно слой покрытия получают из первого предшественника, содержащего фторакрилатные мономеры, фторалкилакрилатные мономеры, фторметакрилатные мономеры, фторалкилметакрилатные мономеры, фторсилановые мономеры, их комбинацию или производные, и второго предшественника, содержащего циклосилоксаны.

Слой покрытия, полученный из вышеупомянутых предшественников, может обеспечить коэффициент поглощения влаги заготовкой ниже 0,050 % масс. в неделю по отношению к

массе заготовки. В результате срок хранения заготовки значительно увеличивается, например, до четырех недель или более. Эта функциональная возможность может быть достигнута с помощью тонкого слоя покрытия, благодаря которому не возникает впечатление, что заготовка испорчена или загрязнена.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения предшественники включают один из перечисленных выше подходящих предшественников. Однако в других вариантах осуществления предшественники включают два или более из перечисленных выше подходящих предшественников. В предпочтительном варианте осуществления предложен способ, согласно которому слой покрытия создают с использованием по меньшей мере двух предшественников, при этом по меньшей мере один из указанных предшественников пригоден для выполнения функции светового барьера, в частности, барьера от ультрафиолетового (УФ) и видимого света. В случае применения комбинации из по меньшей мере двух предшественников слой покрытия может выполнять более одной функции, например, снижать поглощение влаги, а также защищать от УФ/видимого света. В дополнение или в качестве альтернативы совместное применение двух или более предшественников может обеспечить улучшение функциональных возможностей, например, достижение еще более значительного снижения коэффициента поглощения влаги, например, может привести к снижению коэффициента поглощения влаги до 0,030 % масс. в неделю или менее по отношению к массе заготовки.

Слой покрытия может выполнять функцию барьера от газов. Предпочтительно слой покрытия действует как барьер от кислорода ( $O_2$ ) и/или углекислого газа ( $CO_2$ ). Миграция газов, таких как  $O_2$ , внутрь пакета в контейнере может привести к порче содержимого пакета в контейнере. Миграция наружу таких газов,

как CO<sub>2</sub>, также может привести к ухудшению качества содержимого, например, в случае газированных напитков.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения слой покрытия придает заготовке для пакета в контейнере одну или более функциональных возможностей. Поскольку слой покрытия остается неповрежденным при вытягивании заготовки в пакет в контейнере, функциональные возможности, обеспечиваемые слоем покрытия, может иметь как заготовка до вытягивания, так и пакет в контейнере после выполнения этапа вытягивания. Такие функциональные возможности могут быть связаны с одним или более из следующих свойств:

- свойствами поверхностного натяжения, которые могут обуславливать, *например*, гидрофобность, пониженное поглощение влаги, улучшенные антиадгезионные свойства, улучшенные свойства, связанные со скольжением, улучшенное высвобождение вязких жидкостей и/или повышенная пригодность поверхности для печатания;

- барьерными свойствами, от, *например*, проникновения газов, таких как O<sub>2</sub> и/или CO<sub>2</sub>, а также от других нежелательных химических веществ;

- оптическими свойствами, *например*, добавлением цвета или флуоресценции и/или обеспечением барьера от ультрафиолетового или видимого света;

- свойствами, связанными с повторным нагревом;

- прочностью заготовки, *например*, повышенной стойкостью к растрескиванию под напряжением.

Функциональные возможности слоя покрытия по меньшей мере частично определяются типом предшественников, используемых для изготовления слоя покрытия. В таблице 1 обобщены типы предшественников и/или конкретные

предшественники, которые могут быть использованы для придания определенных функциональных свойств, согласно наблюдениям в ходе экспериментов, проведенных авторами настоящего изобретения.

Таблица 1.

Функциональные возможности	Типы предшественников	Испытанные предшественники
а. пониженное поглощение влаги	Фторуглероды, силоксаны, жирные кислоты, углеводороды	перфтордекановая кислота (perfluorodecanoic acid, PFDA), гексаметилдисилоксан (hexamethyldisiloxane, HMDSO), тетраэтилортосиликат (tetraethyl orthosilicate, TEOS), винилтриэтоксисилан (vinyltriethoxysilane, VEOS), тетравинилтетраметилциклотетрасилоксан (tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane, V4D4), нонановая кислота, нонен, додекан
б. улучшенное отслаивание внутренней и внешней заготовок	Фторуглероды, силоксаны, растворы полимеров	PFDA, этиленвиниловый спирт (ethylene vinyl alcohol, EVOH)

с. улучшенные свойства, связанные с повторным нагревом	Наночастицы металла, наночастицы углерода, проводящие полимеры	Au, углеродные нанотрубки (carbon nanotube, CNT), полианилин, политиофен
d. улучшенные свойства, связанные со скольжением	Фторуглероды, силоксаны, гликоли, углеводороды, жирные кислоты	PFDA, HMDSO, поли(этиленгликоль) метилэфиракрилат (poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate, PEGMEA), ди(этиленгликоль) этилэфиракрилат (di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate, DEGEA)
е. добавление цвета и/или других оптических свойств	Акриловые краски, растворы УФ-индикаторов	акриловые краски ( <i>например, имеющиеся в продаже STS™</i> ), родамин, тартразин, флуоресцеин, уранин ( <i>например, имеющиеся в продаже УФ-индикаторы Radiant™</i> )
f. улучшенные барьерные свойства по отношению к CO <sub>2</sub>	Силоксаны, растворы полимеров	HMDSO, VEOS, EVOH
g. улучшенные барьерные свойства по	Силоксаны, растворы полимеров	HMDSO, VEOS, V4D4, EVOH

отношению к O <sub>2</sub>		
h. улучшенные светозащитные свойства	Поглотители УФ-излучения, сопряженные ароматические молекулы, светостабилизаторы на основе пространственно затрудненных аминов, неорганические оксиды	TiO <sub>2</sub> , светостабилизаторы Tinuvin®
i. ограниченная миграция нежелательных химических веществ, образующихся в материале заготовки, в содержимое контейнера	Силоксаны	HMDSO
j. улучшенные внутренние антиадгезионные свойства	Фторуглероды, гликоли	PFDA, PEGMEA, CAS 116-143, CAS 116-15-4, DEGEA
k. повышенная пригодность для прямой печати на объекте	Акрилаты, метакрилаты, гидроксильные группы, эпоксидные	AA, метилметакрилат (methyl methacrylate, MMA), гидроксиэтилметакрилат

	группы	т (hydroxyethyl methacrylate, HEMA), HEAA, глицидилметакрилат (Glycidyl methacrylate, GLYMA)
I. повышенная стойкость к растрескиванию под напряжением	Растворы полимеров, силоксаны	EVON, HMDSO, винилметоксисилоксан (vinylmethoxysiloxane, VMOS), PFDA, нонен

Различные функциональные свойства, которые могут быть приданы с помощью слоя покрытия, более подробно обсуждаются ниже.

а. Пониженное поглощение влаги

Одной из функций слоя покрытия может быть уменьшение скорости поглощения влаги заготовкой с покрытием перед увеличением размера заготовки до величины полноразмерного пакета в контейнере, *например*, способом выдувного формования с вытягиванием.

Когда на поверхность заготовки нанесено покрытие, благодаря наличию слоя покрытия, нанесенного путем плазменного осаждения, заготовка может обладать лучшей способностью к выдувному формованию с вытягиванием по сравнению с используемыми в настоящее время способами. В производственном процессе чрезвычайно важна воспроизводимость. Улучшенная способность к выдувному формованию с вытягиванием обеспечивает лучшую воспроизводимость производства пластмассовых контейнеров из заготовок.

Как указано выше, благодаря наличию слоя покрытия может снизиться скорость поглощения влаги и, таким образом, увеличиться срок хранения заготовки. Увеличение времени хранения является предпочтительным по нескольким причинам. Производство пакетов в контейнерах из заготовок, при котором заготовки изготавливают в отдельном процессе, может быть затруднено по многим причинам, *таким как*: поломка одного или более станков, национальные праздники, в связи с которыми предприятие должно закрыться на одну или более недель, забастовки сотрудников и т. д. Кроме того, может потребоваться транспортировать заготовки на большие расстояния с долгим пребыванием в пути, *например*, при отправке за границу. В этих случаях заготовки, срок годности которых истекает, к моменту изготовления из них пакетов в контейнерах могут быть уже непригодными для использования. Таким образом, как эффективность, связанная с временными рамками, так и экономическая эффективность всего производственного процесса могут быть снижены. Во многих случаях, при использовании надлежащей системы управления этих проблем можно избежать. Однако в некоторых случаях, *например*, из-за непредвиденных обстоятельств, неэффективного управления или человеческих ошибок заготовки будут неизбежно просрочены. В этих случаях было бы предпочтительным увеличить срок хранения заготовок. Увеличение срока хранения заготовок может позволить производить заготовки в местах, отличных от мест производства пластмассовых пакетов в контейнерах. Это может быть, в частности, предпочтительным, если по какой-либо причине производство заготовок расположено в стране, значительно удаленной от страны, в которой производятся пакеты в контейнерах. Кроме того, увеличение срока хранения заготовок расширяет возможности в отношении производства заготовок и

производства пакетов в контейнерах различными производителями. Это может быть финансово выгодным и/или предпочтительным для совершенствования технологии. Разделение производителей может привести к более существенному и/или более быстрому дальнейшему совершенствованию производственного процесса. Поскольку заготовки, как правило, значительно меньше готовых изделий «пакет в контейнере», транспортировать заготовки проще и дешевле, чем пакеты в контейнере. Следовательно, как правило, экономически выгодно производить заготовки на специализированном предприятии и транспортировать эти заготовки на второе предприятие, на котором изготавливаются пакеты в контейнере, которые, возможно, там же заполняют и подготавливают к использованию.

Скорость поглощения влаги может быть значительно снижена уже тогда, когда обработана только часть поверхности заготовки. Например, если обрабатывать только наружную поверхность собранной заготовки, состоящей из внутренней и наружной заготовок, скорость поглощения может быть уменьшена приблизительно вдвое, а если заготовки герметизировать относительно окружающей среды, скорость поглощения влаги можно уменьшить в 10 и более раз.

В предпочтительном варианте осуществления заготовка имеет коэффициент поглощения влаги ниже 0,070 % масс. в неделю по отношению к массе указанной заготовки, предпочтительно ниже 0,050 % масс. в неделю по отношению к массе заготовки, еще более предпочтительно ниже 0,040 % масс. в неделю по отношению к массе заготовки, наиболее предпочтительно ниже 0,030 % масс. в неделю по отношению к массе заготовки. Существующие в настоящее время способы снижения скорости поглощения влаги позволяют получить

заготовку с коэффициентом поглощения влаги выше 0,070 % масс. в неделю по отношению к массе указанной заготовки. Авторы настоящего изобретения установили, что для увеличения срока хранения заготовки коэффициент поглощения влаги должен составлять менее 0,070 % масс. в неделю по отношению к массе указанной заготовки. При коэффициенте поглощения влаги ниже 0,050 % масс. в неделю по отношению к массе указанной заготовки срок хранения заготовки увеличивается еще больше. Авторы настоящего изобретения заметили, что при снижении коэффициента поглощения влаги до уровня ниже 0,070 % масс. в неделю по отношению к массе указанной заготовки срок годности заготовки увеличился по меньшей мере на четыре недели. Дальнейшее снижение коэффициента поглощения влаги привело к еще большему минимальному увеличению срока хранения. Авторы настоящего изобретения заметили, что снижение коэффициента поглощения влаги до уровня ниже 0,030 % масс. в неделю по отношению к массе заготовки приводит к увеличению срока хранения более чем на двенадцать недель.

В одном варианте осуществления предшественники содержат фторуглероды, силоксаны, жирные кислоты и/или углеводороды или любую их комбинацию, предпочтительно PFDA, HMDSO, TEOS, VEOS, V4D4, нонановую кислоту, нонен, додекан или любую их комбинацию. Для таких предшественников было экспериментально установлено снижение скорости поглощения влаги.

b. Улучшенное отслаивание внутреннего и наружного слоев

Оно, в частности, важно при загрузке для осуществления выдувного формования с вытягиванием, *например*, при изготовлении пакета в контейнере.

В одном варианте осуществления предшественники содержат фторуглероды, силоксаны, растворы полимеров или любую их комбинацию, предпочтительно PFDA, EVOH или любую их комбинацию. Было экспериментально установлено, что такие предшественники лучше отслаиваются.

с. Улучшенные свойства, связанные с повторным нагревом

Они, в частности, важны для повышения пригодности для обработки при выдувном формовании с вытягиванием.

В одном варианте осуществления предшественники содержат наночастицы металлов, наночастицы углерода, проводящие полимеры или любую их комбинацию, предпочтительно Au, углеродные нанотрубки, полианилин, политиофен или любую их комбинацию. Для таких предшественников было экспериментально установлено, что они лучше поглощают тепло.

d. Улучшенные свойства, связанные со скольжением

Они, в частности, важны для улучшения процессов транспортировки заготовок и/или пакетов в контейнерах, *например*, в линии наполнения.

В одном варианте осуществления предшественники содержат фторуглероды, силоксаны, гликоли, углеводороды, жирные кислоты или любую их комбинацию, предпочтительно PFDA, HMDSO, PEGMEA, DEGEA или любую их комбинацию. Для таких предшественников было экспериментально установлено улучшение свойств, связанных со скольжением между пакетами в контейнерах.

e. Добавление цвета и/или других оптических свойств

Это, в частности, важно для возможности отслеживания, защиты от подделок и других необходимых функций.

В одном варианте осуществления предшественники содержат одну или более акриловых красок, растворы УФ-индикаторов или любую их комбинацию, предпочтительно краски STS, излучающие УФ-индикаторы или любую их комбинацию. Для таких предшественников было экспериментально установлено равномерное окрашивание заготовки или контейнера.

f. Улучшенные барьерные свойства по отношению к CO<sub>2</sub>

В одном варианте осуществления предшественники содержат силоксаны, растворы полимеров или любую их комбинацию, предпочтительно HMDSO, VEOS, EVON или любую их комбинацию. Было экспериментально установлено, что такие предшественники имеют лучшие барьерные свойства по отношению к CO<sub>2</sub>.

g. Улучшенные барьерные свойства по отношению к O<sub>2</sub>

В одном варианте осуществления предшественники содержат силоксаны, раствор полимера или любую их комбинацию, предпочтительно HMDSO, VEOS, V4D4, EVON или любую их комбинацию. Было экспериментально установлено, что такие предшественники имеют лучшие барьерные свойства по отношению к O<sub>2</sub>.

h. Улучшенные светозащитные свойства

Они, в частности, важны для обеспечения защиты от видимого света и/или УФ-излучения.

В одном варианте осуществления предшественники содержат поглотители УФ-излучения, сопряженные ароматические молекулы, светостабилизаторы на основе пространственно затрудненных аминов, неорганические оксиды или любую их комбинацию, предпочтительно TiO<sub>2</sub>, линейку Tinuvin® или любую их комбинацию. Было экспериментально установлено, что такие предшественники имеют лучшие светозащитные свойства.

i. Ограниченная миграция нежелательных химических веществ, образующихся в материале заготовки, в содержимое контейнера

Нежелательные химические вещества могут мигрировать из материала контейнера в жидкость, находящуюся в контейнере, например, ацетальдегид, образующийся в ПЭТФ-материалах, который может изменять запах и вкус жидкого содержимого контейнера. В этом отношении настоящее изобретение также обеспечивает функциональные возможности по удалению примесей.

В одном варианте осуществления предшественники содержат силоксаны или любую их комбинацию, предпочтительно HMDSO или любую их комбинацию. Для таких предшественников было экспериментально установлено, что они характеризуются ограниченной миграцией нежелательных химических веществ.

j. Улучшенные внутренние антиадгезионные свойства

Они, в частности, важны для легкого отделения вязких продуктов, таких как майонез, кетчуп, сиропы и т. д., причем покрытие наносят по меньшей мере на внутреннюю поверхность внутренней заготовки и/или внутреннего контейнера.

В одном варианте осуществления предшественники содержат фторуглероды, гликоли или любую их комбинацию, предпочтительно PFDA, PEGMEA, CAS 116-143, CAS 116-15-4, DEGEA или любую их комбинацию. Было экспериментально установлено, что такие предшественники имеют уменьшенную липкость внутри упаковки.

k. Повышенная пригодность для прямой печати на объекте

В одном варианте осуществления предшественники содержат акрилаты, метакрилаты, гидроксильные группы, эпоксидные группы или любую их комбинацию, предпочтительно

AA, MMA, НЕМА, НЕАА, GLYMA или любую их комбинацию. Для таких предшественников была экспериментально установлена повышенная пригодность для прямой печати.

I. Повышенная стойкость к растрескиванию под напряжением

В одном варианте осуществления предшественники содержат растворы полимеров, силоксаны или любую их комбинацию, предпочтительно EVOH, HMDSO, VMOS, PFDA, нонен или любую их комбинацию. Для таких предшественников экспериментально установлена повышенная стойкость к растрескиванию под напряжением.

Вышеуказанные функциональные возможности могут быть предпочтительными для всей заготовки или контейнера, но также могут быть предпочтительными или необходимыми только для части заготовки или контейнера. Кроме того, может потребоваться, чтобы разные части контейнера имели разные функциональные возможности или различные комбинации функциональных возможностей. Следовательно, в вариантах осуществления настоящего изобретения разные покрытия могут быть нанесены на разные части заготовки и/или контейнера. Различные покрытия могут быть нанесены на разные части внутренней и/или наружной заготовки и/или на разные части внутреннего и/или наружного контейнера. В других вариантах осуществления плазменное покрытие может быть нанесено на всю поверхность внутренней и/или наружной заготовки или по меньшей мере на один ее участок. Однако согласно настоящему изобретению осаждение слоя покрытия только на часть заготовки обычно не является предпочтительным.

Различные предшественники могут быть нанесены с использованием способа послойного осаждения, при котором на каждом последующем этапе осаждения один предшественник

наносят в виде слоя на всю поверхность заготовки или по меньшей мере на один ее участок. Еще одна возможность включает осаждение одного или более слоев, содержащих смесь различных предшественников, при этом осаждение осуществляют путем одновременного введения в плазму различных предшественников. Для специалиста в данной области техники будет очевидно, что любая комбинация возможностей по осаждению, упомянутых в настоящем документе, может быть применена для получения покрытия по меньшей мере с двумя различными предшественниками.

Функциональные возможности слоя покрытия могут значительно зависеть от условий, *например* от температуры и давления, при которых наносится слой покрытия. Для получения требуемых функциональных возможностей важно обеспечить оптимальные условия, которые могут быть разными для каждого используемого предшественника, но всегда должны находиться в предпочтительных диапазонах, указанных в настоящем документе.

Кроме того, предложена заготовка для пакета в контейнере, содержащая внутреннюю заготовку и наружную заготовку с обращенными друг к другу поверхностями, при этом по меньшей мере одна из обращенных друг к другу поверхностей покрыта слоем покрытия, нанесенным с использованием описанного в настоящем документе способа. Предпочтительно по меньшей мере одна из обращенных друг к другу поверхностей содержит слой покрытия, полученный с использованием описанного в настоящем документе способа.

Предпочтительно слой покрытия по меньшей мере на одной из обращенных друг к другу поверхностей заготовки для пакета в контейнере, нанесенный и/или получаемый с использованием

способа, описанного в настоящем документе, является перекрестно сшитым.

Дополнительно или альтернативно слой покрытия, который наносят и/или который может быть получен использованием способа, описанного в настоящем документе, ковалентно прививают по меньшей мере на одну из обращенных друг к другу поверхностей заготовки для пакета в контейнере.

Кроме того, предложен пакет в контейнере, содержащий внутренний контейнер и наружный контейнер с обращенными друг к другу поверхностями, при этом по меньшей мере одна из обращенных друг к другу поверхностей покрыта слоем покрытия, получаемым путем полного вытягивания заготовки для пакета в контейнере, как описано в настоящем документе.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения пакет в контейнере может быть получен путем полного выдувного формования заготовки для пакета в контейнере.

Использование плазменного осаждения для нанесения слоя покрытия, *например*, для снижения впитывания влаги, позволяет управлять процессом осаждения покрытия с точностью на наноразмерном уровне. Контроль толщины важен, поскольку осаждение слишком толстого слоя может привести к тому, что покрытие будет слишком заметным. Заметность покрытия может создать впечатление дефектной или загрязненной заготовки и, поэтому, нежелательна. Следует отметить, что в контексте настоящего документа покрытие может обеспечивать видимые эффекты, такие как окраска или блестящий внешний вид. Однако преимуществом настоящего изобретения является то, что такие эффекты не являются результатом нанесения покрытия.

Слой покрытия, нанесенный на внутреннюю и/или наружную заготовку, может иметь толщину от 5 до 600 нм, предпочтительно от 5 до 500 нм, более предпочтительно от 10 до 500 нм, еще

более предпочтительно от 10 до 300 нм, еще более предпочтительно от 10 до 200 нм, еще более предпочтительно от 10 до 80 нм, например 10 нм, 20 нм, 30 нм, 40 нм, 50 нм, 60 нм, 70 нм, 80 нм, или какое-либо значение толщины между указанными значениями, наиболее предпочтительно приблизительно 20 нм. Толщиной плазменного покрытия можно легко управлять, регулируя время пребывания заготовки или контейнера в плазме и/или предшественниках.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения пакет в контейнере может быть получен путем полного вытягивания заготовки для пакета в контейнере, при этом соотношение вытягивания составляет 2-20. Предпочтительно соотношение вытягивания по отношению к объему составляет от 5 до 20, более предпочтительно от 10 до 15, еще более предпочтительно от 12 до 15, например 12, 13, 14, 15, или равно какому-либо значению между указанными значениями, наиболее предпочтительно приблизительно 13,5. Предпочтительно указанная заготовка увеличивается в длину с соотношением вытягивания от 2 до 20, предпочтительно от 3 до 15, более предпочтительно от 4 до 12, еще более предпочтительно от 5 до 10, и/или указанная заготовка увеличивается в диаметре с соотношением вытягивания от 2 до 20, предпочтительно от 3 до 15, более предпочтительно от 4 до 12, еще более предпочтительно от 5 до 10. На этапе увеличения размера заготовки длина, диаметр и/или объем увеличиваются в соответствии с указанными выше диапазонами. Толщина слоя покрытия уменьшается с увеличением соотношения вытягивания. Считается, что толщина покрытия на заготовке уменьшается обратно пропорционально увеличению поверхности. Поскольку форма заготовки может изменяться при увеличении размера, теоретическая обратная пропорциональная зависимость

уменьшения толщины от соотношения объемного вытягивания для степени  $2/3$  не обязательно выполняется. Предпочтительно в ходе полного вытягивания термопластичные заготовки вытягивают в длину, а также по диаметру.

После вытягивания слой покрытия внутри и/или снаружи пакета в контейнере может иметь толщину 100 нм или меньше. Предпочтительно слой покрытия имеет толщину 80 нм или меньше, более предпочтительно 50 нм или меньше, например 20 нм или меньше. Толщина слоя покрытия после вытягивания может составлять всего 5 нм, но предпочтительно она является большей. В одном варианте осуществления толщина слоя покрытия на пакете в контейнере составляет 30 нм или менее, более предпочтительно 25 нм или менее, еще более предпочтительно 20 нм или менее, еще более предпочтительно 15 нм или менее, еще более предпочтительно 10 нм или менее, например 10 нм, 9 нм, 8 нм, 7 нм, 6 нм, 5 нм, 4 нм, 3 нм, 2 нм, 1 нм, или равна какому-либо значению между указанными значениями, наиболее предпочтительно приблизительно 6 нм. Предпочтительно покрытие на пакете в контейнере имеет толщину по меньшей мере 2 нм.

Из-за малой толщины слоя покрытия материал покрытия составляет лишь небольшую долю (например, менее 1 % масс.) от общего количества материала заготовок и контейнеров согласно настоящему изобретению. Благодаря этому заготовки и контейнеры с покрытием могут быть надлежащим образом переработаны без негативного влияния на качество переработанного материала.

Слой покрытия может быть нанесен на одну или более из следующих поверхностей: на внутреннюю сторону внутренней заготовки, на наружную сторону внутренней заготовки, на внутреннюю сторону наружной заготовки и на наружную сторону

наружной заготовки. Предпочтительно слой покрытия наносят по меньшей мере на наружную сторону внутренней заготовки, внутреннюю сторону наружной заготовки или на ту и другую. В принципе, слой покрытия можно наносить на часть этих поверхностей или по всей площади этих поверхностей. Предпочтительно слой покрытия наносят по всей площади поверхностей. Таким образом, свойства поверхности, такие как свойства отслаивания, а также, например, свойства пригодности для печати, внутренней и/или наружной поверхности заготовки или контейнера, на которые наносят слой покрытия, главным образом определяются свойствами слоя покрытия.

Предпочтительно слой покрытия остается неповрежденным. Неповрежденный слой покрытия определяется как слой покрытия, покрывающий всю поверхность, на которую он был нанесен. Таким образом, слой покрытия не имеет областей, на которых на материале поверхности отсутствует нанесенный ранее слой покрытия. Таким образом, свойства поверхности, такие как свойства отслаивания заготовки или контейнера, на которые наносят слой покрытия, определяются свойствами слоя покрытия. Предпочтительно слой покрытия остается неповрежденным во время вытягивания заготовки, в результате чего слой покрытия на пакете в контейнере остается неповрежденным.

Для определения наличия неповрежденного слоя покрытия, имеющего толщину согласно настоящему изобретению могут быть применены поверхностные способы, такие как времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов (time of flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS), как показано на фиг. 5-7.

Согласно настоящему изобретению слой покрытия наносят по меньшей мере на часть поверхности. В зависимости от варианта применения некоторые части поверхности могут намеренно оставлять без покрытия. Например, в случае, когда

необходимо улучшить свойства отслаивания, не нужно наносить покрытие на горловину заготовки, подлежащей использованию для изготовления пакета в контейнере, поскольку эта горловина обычно не деформируется в ходе выдувного формования.

Альтернативные способы определения характеристик слоя покрытия могут включать оптические измерения. Поскольку для образования слоя покрытия могут быть использованы самые разные предшественники, в слой покрытия также могут быть включены оптически активные компоненты, такие как пигменты или красители. Эти оптически активные компоненты могут быть обнаружены с использованием способов оптического обнаружения. Например, если в слой покрытия включены флуоресцентные материалы, наличие неповрежденного слоя покрытия можно продемонстрировать с помощью измерений характеристик флуоресцентности. В предпочтительном варианте осуществления в плазму добавляют красящее вещество, такое как пигмент или краситель, предпочтительно в виде газа или жидкости, либо в виде порошка, растворенного в жидкости, или же в виде коллоидных смесей в виде аэрозоля. Окрашивание упрощает проверку качества путем визуального осмотра, но также может использоваться для создания других визуальных эффектов. Например, если в слой покрытия включены флуоресцентные материалы, наличие неповрежденного слоя покрытия можно продемонстрировать с помощью измерений характеристик флуоресцентности. Кроме того, если требуется впоследствии обеспечить прямую печать на контейнере, подача красящего вещества в плазму позволяет достичь более равномерного фонового цвета более простым и быстрым способом по сравнению с процессом окрашивания поверх покрытия.

Слой покрытия предпочтительно представляет собой однородный слой покрытия. Такой однородный слой плотно

прилегает к поверхности, даже если поверхность имеет большую кривизну, *например*, возле проема, возле горловины, либо возле дна заготовки или контейнера.

Внутренняя заготовка и наружная заготовка для пакета в контейнере согласно настоящему изобретению могут быть выполнены из одного материала и/или разных материалов. Слой покрытия, наносимый снаружи внутренней заготовки и/или внутри наружной заготовки, может предотвращать контакт между материалом внутренней заготовки и материалом наружной заготовки. В этом случае один и тот же материал внутренней заготовки и наружной заготовки не будет соприкасаться. Вместо этого, когда слой покрытия присутствует по меньшей мере на одной из обращенных друг к другу поверхностей, свойства отслаивания зависят от взаимодействия между слоем покрытия и другой из обращенных друг к другу поверхностей или от взаимодействия между двумя слоями покрытия. Таким образом, слой покрытия может позволить оптимизировать отслаивание внутреннего и наружного слоев пакета в контейнере в ходе выдувного формования и/или после него.

Заготовка для пакета в контейнере, описанная в настоящем документе, может быть образована путем соединения двух или более наложенных одна на другую заготовок, *т. е.* внутренней заготовки и наружной заготовки, с использованием способов, известных в данной области техники. Не предполагающие ограничения примеры таких способов включают сварку трением внутренней и наружной заготовок, как описано, например, в EP 2885241. Для обеспечения соединения заготовок могут использоваться области, такие как горловина, в которых намеренно обеспечен контакт между внутренней и наружной заготовками. Следует отметить, что для заготовки для пакета в контейнере, в которой материал внутренней заготовки и такой же

материал наружной заготовки не контактируют друг с другом, как описано выше, не исключается намеренное обеспечение контакта между внутренней и наружной заготовками в определенных областях, таких как область горловины заготовки для пакета в контейнере, для достижения требуемой структурной целостности.

На фиг. 1 представлено схематическое изображение поперечного сечения заготовки (внутренней или наружной) для контейнера, подлежащей использованию в «пакете в контейнере» согласно настоящему изобретению. На фиг. 1 показана заготовка для контейнера (1), содержащая слой (2) покрытия. Как показано на фиг. 1, слой покрытия находится снаружи заготовки. В качестве альтернативы или в дополнение слой покрытия может находиться внутри заготовки.

На фиг. 2 представлено схематическое изображение поперечного сечения контейнера (внутреннего или наружного), получаемого путем выдувного формования заготовки (1), на котором показан контейнер (3), содержащий слой (4) покрытия. Как показано на фиг. 2, слой покрытия находится снаружи контейнера. В качестве альтернативы или в дополнение слой покрытия может находиться внутри контейнера.

В вариантах осуществления описанный в настоящем документе слой покрытия может иметь низкую поверхностную энергию. Покрытие с низкой поверхностной энергией может обеспечивать различные функциональные возможности, включая, помимо прочего, снижение поглощения влаги и улучшение отслаивания внутреннего и наружного слоев. Слой покрытия с низкой поверхностной энергией также можно назвать слоем гидрофобного покрытия. Заготовки часто производят в одном месте, а выдувное формование с образованием контейнеров осуществляют в другом месте, например, в том же месте, где заполняют контейнеры, полученные путем выдувного

формования. Благодаря этому резко снижается объем транспортировки по сравнению с транспортировкой контейнеров, полученных путем выдувного формования. Однако заготовки могут иметь ограниченный срок хранения и по истечении определенного периода свойства, обеспечивающие возможность выдувного формования заготовки, могут ухудшаться. Было установлено, что заготовки со слоем покрытия с низкой поверхностной энергией имеют более продолжительный срок хранения. Это также относится к пакету в контейнере с гидрофобным покрытием. Низкая поверхностная энергия и/или гидрофобность могут быть выражены с помощью угла контакта с водой.

В предпочтительном варианте осуществления слой покрытия является гидрофобным. Предпочтительный угол контакта может составлять  $90^\circ$  или более, предпочтительно  $100^\circ$  или более, более предпочтительно  $120^\circ$  или более, например  $150^\circ$  или более. Когда угол контакта с водой составляет  $150^\circ$  или более, слой покрытия можно назвать супергидрофобным. В предпочтительном варианте осуществления слой покрытия является супергидрофобным.

Неожиданно было установлено, что нанесение гидрофобных покрытий согласно настоящему изобретению не привело к изменению цвета изделия. Такие изменения цвета обычно наблюдаются в других, известных из уровня техники способах увеличения срока хранения, таких как использование нейтрализатора или нанесение водостойкого слоя на внутреннюю и/или наружную поверхность заготовки.

Во время использования пакета в контейнере повышенное давление газа (по сравнению с атмосферным давлением), как правило, обеспечивают между наружным контейнером и внутренним контейнером, в результате чего текучая среда выливается из пакета, при этом газ не проникает внутрь пакета,

что позволяет поддерживать свежесть содержимого контейнера. Для правильного функционирования во время использования важно, чтобы внутренний контейнер или пакет отслаивался от наружного контейнера.

В одном варианте осуществления внутренний контейнер отслаивается от наружного контейнера после полного выдувного формования заготовки для пакета в контейнере управляемым образом.

На фиг. 3 представлено схематическое изображение поперечного сечения заготовки для «пакета в контейнере» согласно одному аспекту настоящего изобретения. На фиг. 3 показана заготовка для «пакета в контейнере» (7), содержащая внутреннюю заготовку (8) и наружную заготовку (9), при этом внутренняя заготовка покрыта слоем (10) покрытия. Благодаря этому внутренняя заготовка и наружная заготовка не соприкасаются. Как показано на фиг. 3, слой покрытия находится снаружи внутренней заготовки. В качестве альтернативы или в дополнение слой покрытия может находиться на внутренней стороне наружной заготовки. Когда заготовку собирают из отдельно изготовленных внутренней и наружной заготовок, между внутренней и наружной заготовками может присутствовать зазор, *например*, между слоем покрытия и наружной заготовкой.

На фиг. 4 представлено схематическое изображение поперечного сечения пакета в контейнере после выдувного формования заготовки (7), на котором показан внутренний контейнер (12), наружный контейнер (13) и слой (14) покрытия. В этом примере контакт между внутренним контейнером и наружным контейнером отсутствует. Как показано на фиг. 4, слой покрытия находится снаружи внутреннего контейнера. В качестве альтернативы или в дополнение слой покрытия может находиться на внутренней стороне наружного контейнера. Кроме того,

возможно, что после выполнения выдувного формования слой покрытия снаружи внутреннего контейнера будет находиться в контакте с внутренней частью наружного контейнера.

Аналогичным образом, слой покрытия на внутренней стороне наружного контейнера может находиться в контакте с наружной стороной внутреннего контейнера.

Еще одним аспектом настоящего изобретения является использование плазменного осаждения для изготовления пакета в контейнере, который содержит внутренний контейнер с наружной поверхностью и наружный контейнер с внутренней поверхностью, обращенной к наружной поверхности внутреннего контейнера, при этом по меньшей мере одна из указанных обращенных друг к другу поверхностей покрыта слоем покрытия.

Далее настоящее изобретение описано с использованием нижеследующих не предполагающих ограничения примеров, которые дополнительно иллюстрируют настоящее изобретение и не предназначены для ограничения объема изобретения, а также не должны интерпретироваться как ограничивающие объем изобретения.

## ПРИМЕРЫ

### Пример 1: целостность покрытия

Для проверки однородности покрытия и целостности покрытия после выдувания заготовки и ее вытягивания в полноразмерный контейнер были получены две одностенные заготовки. Заготовки были изготовлены путем литья под давлением комбинации частиц ПЭТФ и серебряного красителя, в результате чего заготовки имели темно-сероватый цвет. Этот цвет позволяет лучше определить эффекты покрытия.

Заготовка 1 не подвергалась обработке и использовалась в качестве эталона. Заготовка 2 была обработана путем нанесения плазменного покрытия согласно настоящему изобретению. В процессе нанесения покрытия на заготовку в плазму посредством аэрозоля был добавлен зеленый пигмент.

Затем заготовки надували через проем заготовки путем выдувания с вытягиванием до полноразмерной бутылки с соотношением, приблизительно равным 11.

Эталонная бутылка, полученная из заготовки 1 («бутылка 1»), имела небольшие дефекты в верхней части в так называемой области «ламелло» вокруг проема, которая представляет собой усиленное кольцо или ряд колец, проходящих по периферии контейнера и образованных в результате усиленной кристаллизации в заготовке, а также вблизи дна вокруг точки введения заготовки. Оба дефекта типичны для процесса выдувания с вытягиванием. Бутылка 1 имела светло-сероватый цвет с небольшими флуктуациями интенсивности вблизи указанных двух дефектов.

Бутылка, полученная из заготовки 2 («бутылка 2»), имела непрерывную и равномерную светло-зеленую окраску по всей поверхности бутылки (за исключением таких же флуктуаций интенсивности вблизи указанных дефектов). Однородный светло-зеленый цвет бутылки 2 свидетельствует о том, что покрытие осталось неповрежденным после выдувания заготовки с объемным соотношением до 11. Цветной пигмент хорошо распределен по всей бутылке, а покрытие очень хорошо прилипло ко всей поверхности заготовки и бутылки.

Пример 2: поверхностная энергия

Покрытие на заготовке и получаемом в результате контейнере может служить для достижения множества целей. Оно может, например, выполнять функцию влагозащитного барьера, который позволяет избежать разрушения заготовки во время хранения. Кроме того, оно может выполнять функцию влагозащитного барьера для контейнера. Другие эффекты включают придание цвета (путем добавления пигмента, например, путем его добавления в плазму, как показано в предыдущем примере).

Кроме того, согласно настоящему изобретению может быть нанесено антиадгезионное покрытие, обеспечивающее легкое отслаивание внутреннего контейнера от наружного контейнера в контейнере с двойными стенками (например, в пакете в контейнере).

Отслаивание значительно облегчается при уменьшении поверхностной энергии. В частности, отделением легче управлять при предварительно заданном уровне давления. Однако в ходе плазменной обработки без нанесения покрытия, как правило, увеличивается поверхностная энергия. Однако авторы настоящего изобретения установили, что поверхностная энергия уменьшается при введении по меньшей мере одного предшественника в плазму в виде газа или жидкости в виде аэрозоля.

Для проверки снижения поверхностной энергии были приготовлены две заготовки, каждая из которых содержала ПЭТФ с серебряным красителем для обеспечения легкой фоновой окраски, с использованием описанного ниже теста на проникновение.

Заготовку 1 оставили необработанной, тогда как на заготовку 2 было нанесено покрытие согласно настоящему изобретению.

Поверхностную энергию заготовок определяли с использованием набора тестовых ручек с разными типами чернил, причем чернила каждого типа были хорошо откалиброваны в отношении поверхностной энергии. Если поверхностная энергия подложки равна или превышает поверхностную энергию чернил, чернила распространяются по поверхности, в результате чего окрашивание является непрерывным и равномерным. Если поверхностная энергия подложки ниже поверхностной энергии чернил, чернила будут собираться в неоднородные капли.

Обе заготовки испытывали с помощью трех тестовых ручек с поверхностной энергией, соответственно, 34 мН/м, 38 мН/м и 44 мН/м. Было установлено, что необработанная заготовка 1 имеет поверхностную энергию от 38 до 44 мН/м, что согласуется с общим предположением в отношении того, что ПЭТФ имеет поверхностную энергию от 40 до 50 мН/м, из-за чего затрудняется его покраска и для отслаивания требуется большее усилие. Обработанная заготовка со слоем покрытия имела поверхностную энергию менее 34 мН/м, благодаря чему улучшилось отслоение, *например*, при производстве пакета в контейнере.

Обработанная заготовка имела поверхностную энергию менее 34 мН/м, благодаря чему улучшилось отслоение при использовании, *например*, в контейнере с двойными стенками (таким как пакет в контейнере).

Этот пример показывает, что поверхностную энергию можно уменьшить, используя плазму с предшественниками. Однако авторы изобретения также заметили, что определенные типы предшественников могут обеспечивать увеличение поверхностной энергии поверхности с покрытием. Такая более высокая поверхностная энергия может быть предпочтительной для обеспечения других функциональных возможностей, в частности, для повышения пригодности для прямой печати (благодаря чему

могут быть получены четкие, высококачественные печатные изображения).

## Формула изобретения

1. Способ нанесения слоя покрытия на заготовку для пакета в контейнере, при этом заготовка содержит внутреннюю заготовку и наружную заготовку с обращенными друг к другу поверхностями, который включает следующие этапы:

а) обеспечение низкоэнергетической холодной плазмы;

б) обеспечение воздействия указанной плазмы на предшественников покрытия и заготовку, и, таким образом, химической активации предшественников, заготовки или и того, и другого;

с) осаждение слоя покрытия на заготовку путем обеспечения реакции активированных предшественников друг с другом и/или с активированной заготовкой;

при этом слой покрытия наносят по меньшей мере на часть по меньшей мере одной из обращенных друг к другу поверхностей.

2. Способ по п. 1, согласно которому слой покрытия ковалентно прививают по меньшей мере на одну из обращенных друг к другу поверхностей.

3. Способ по п. 1 или 2, согласно которому слой покрытия является перекрестно сшитым, так что этот слой остается неповрежденным при вытягивании заготовки.

4. Способ по любому из пп. 1-3, согласно которому заготовка содержит термопластичный материал.

5. Способ по п. 4, согласно которому термопластичный материал включает один или более материалов, выбранных из

группы, состоящей из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полимолочной кислоты (polylactic acid, PLA), полиэтилен-2,5-фурандикарбоксилата (polyethylene 2,5-furandicarboxylate, PEF), полиэтиленнафталата (polyethylene naphthalate, PEN), полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ).

6. Способ по любому из пп. 1-5, согласно которому слой покрытия придает заготовке гидрофобные свойства.

7. Способ по п. 6, согласно которому указанные гидрофобные свойства придают с помощью слоя покрытия, полученного из первого предшественника, содержащего фторакрилатные мономеры, фторалкилакрилатные мономеры, фторметакрилатные мономеры, фторалкилметакрилатные мономеры, фторсилановые мономеры, их комбинацию или производные, и второго предшественника, содержащего циклосилоксаны.

8. Способ по любому из пп. 1-7, согласно которому плазма представляет собой атмосферную плазму.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, согласно которому слой покрытия наносят на всю поверхность указанной по меньшей мере одной из обращенных друг к другу поверхностей.

10. Способ изготовления пакета в контейнере, который включает способ по любому из пп. 1-9 с последующим этапом вытягивания.

11. Заготовка для пакета в контейнере, содержащая внутреннюю заготовку и наружную заготовку с обращенными друг к другу поверхностями, при этом по меньшей мере одна из обращенных друг к другу поверхностей по меньшей мере частично покрыта слоем покрытия, нанесенным с использованием способа по любому из пп. 1-9.

12. Заготовка для пакета в контейнере по п. 11, в которой внутренняя заготовка и наружная заготовка изготовлены из одного и того же материала.

13. Заготовка для пакета в контейнере по п. 12, в которой материал внутренней заготовки и такой же материал наружной заготовки не контактируют друг с другом.

14. Заготовка для пакета в контейнере по любому из пп. 11-13, в которой слой покрытия имеет угол контакта с водой  $90^\circ$  или более, предпочтительно  $120^\circ$  или более, более предпочтительно  $150^\circ$  или более.

15. Пакет в контейнере, содержащий внутренний контейнер и наружный контейнер с обращенными друг к другу поверхностями, в котором по меньшей мере одна из обращенных друг к другу поверхностей по меньшей мере частично покрыта слоем покрытия, получаемого путем полного вытягивания заготовки для пакета в контейнере по любому из пп. 11-14.

16. Пакет в контейнере по п. 15, получаемый путем полного выдувного формования заготовки для пакета в контейнере.

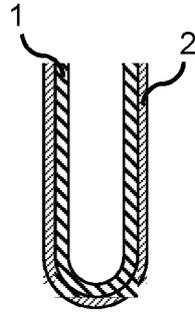
17. Пакет в контейнере по п. 15 или 16, в котором соотношение вытягивания составляет 5-20.

18. Пакет в контейнере по любому из пп. 15-17, в котором слой покрытия остается неповрежденным.

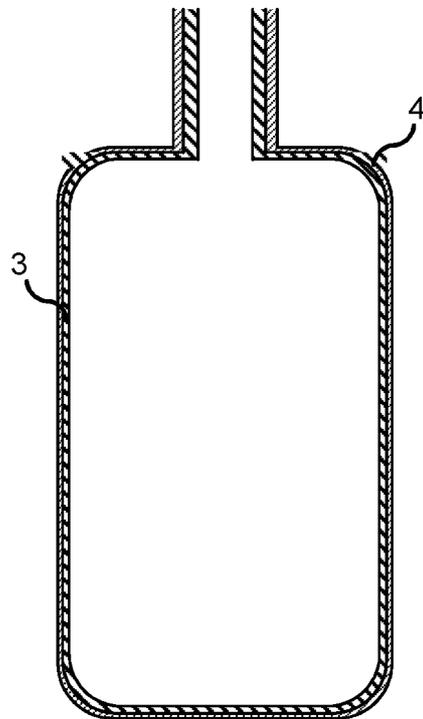
19. Пакет в контейнере по любому из пп. 15-18, в котором внутренний контейнер отслаивается от наружного контейнера после полного выдувного формования заготовки для пакета в контейнере.

20. Применение плазменного осаждения с использованием низкоэнергетической, холодной плазмы для изготовления пакета в контейнере, содержащего внутренний контейнер и наружный контейнер с обращенными друг к другу поверхностями, причем по меньшей мере одна из обращенных друг к другу поверхностей по меньшей мере частично покрыта слоем покрытия.

1/5



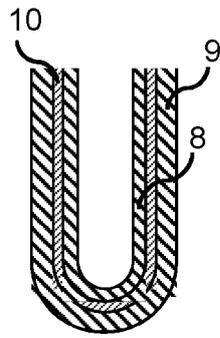
Фиг. 1



Фиг. 2

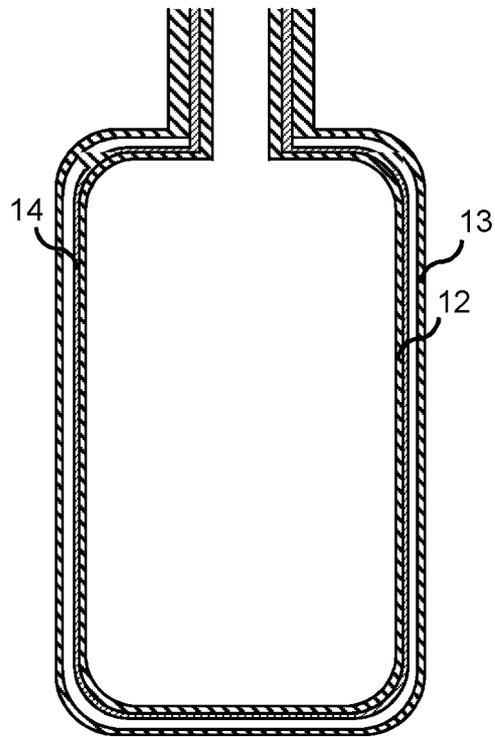
2/5

7

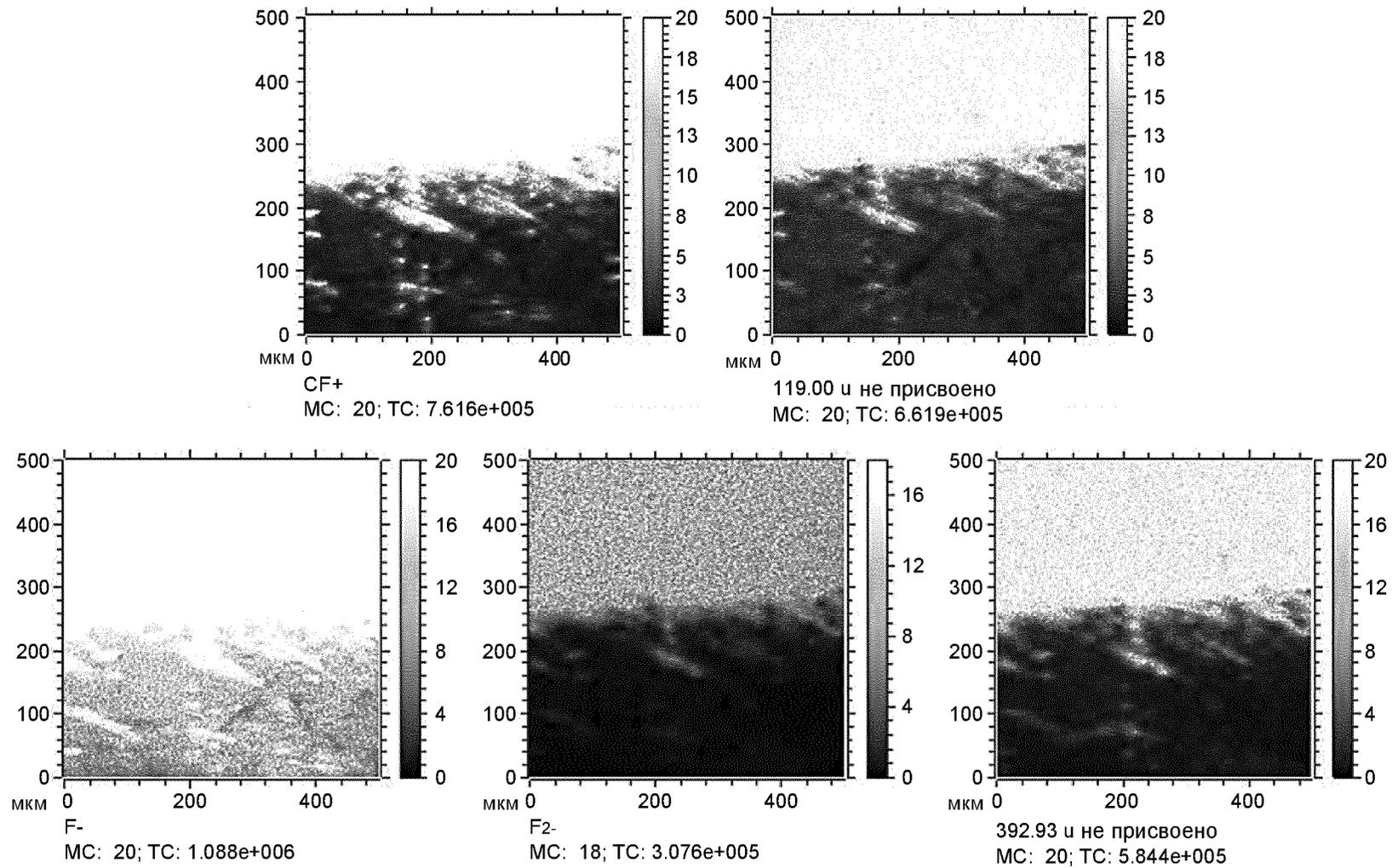


ФИГ. 3

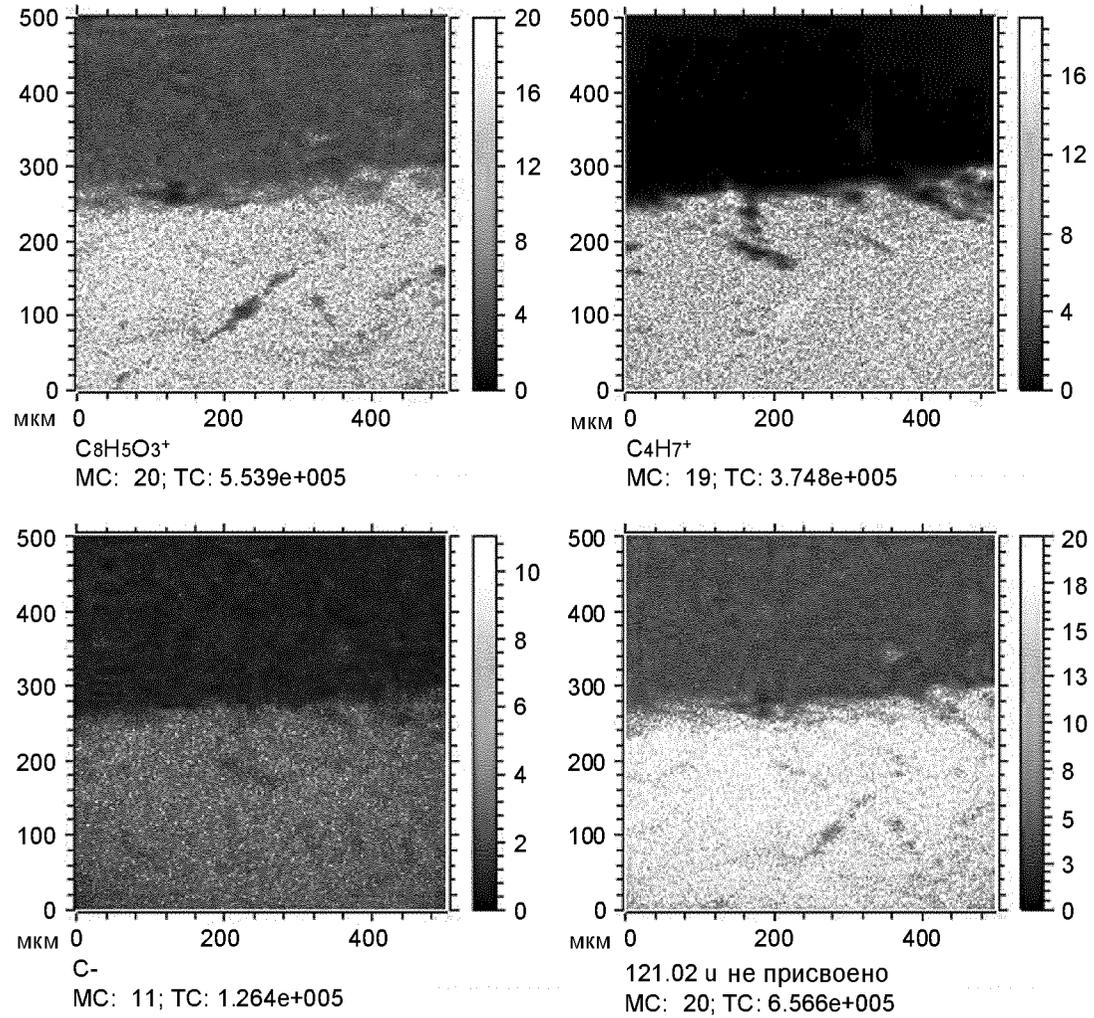
11



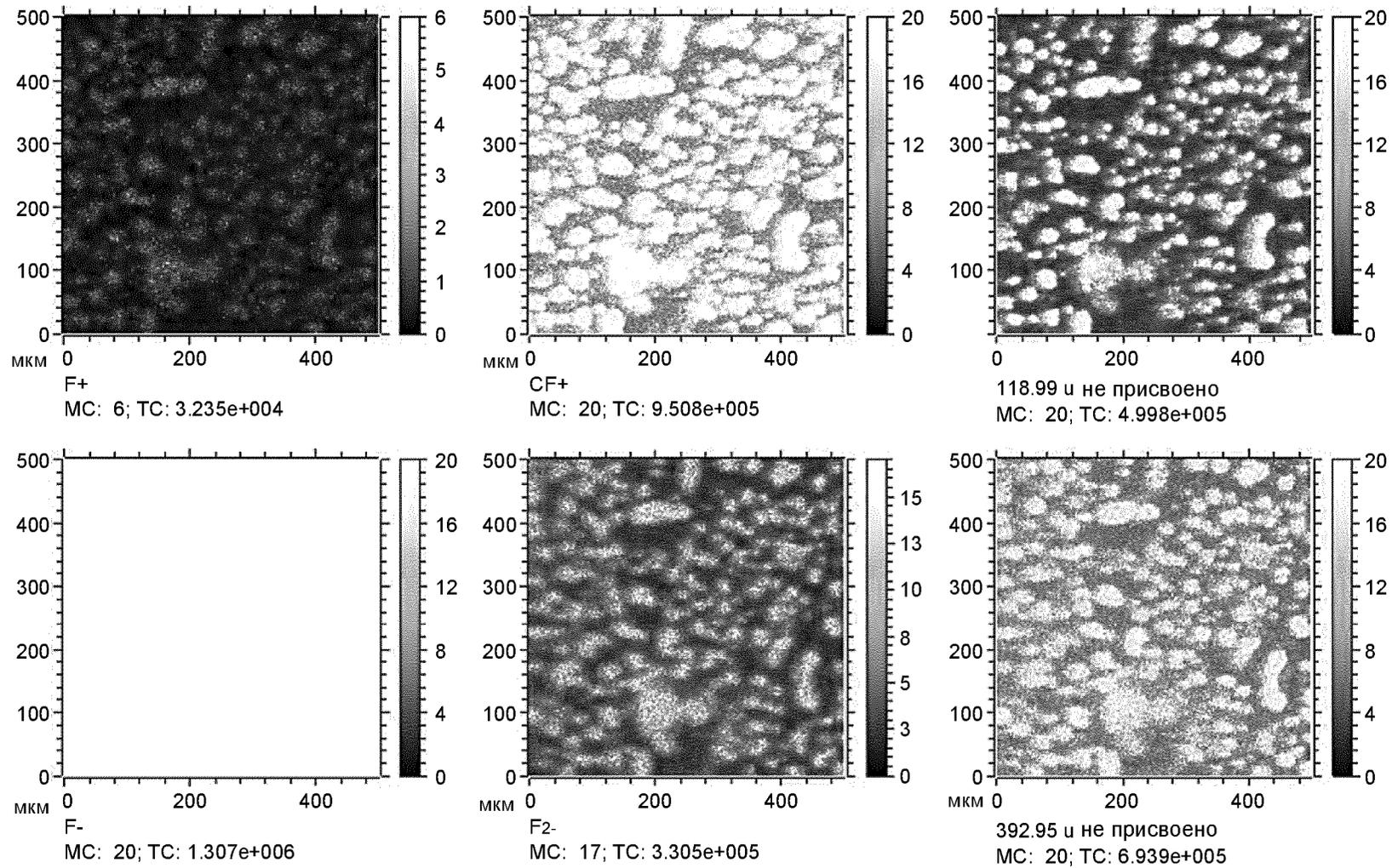
ФИГ. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7