

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202292739** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.12.20

(22) Дата подачи заявки
2021.04.28

(51) Int. Cl. *B32B 27/08* (2006.01)
B29C 48/08 (2019.01)
B29C 55/12 (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
B32B 37/00 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ КОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКИ,
МНОГОСЛОЙНАЯ КОМПОЗИТНАЯ ПЛЕНКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

(31) 10 2020 111 879.1

(32) 2020.04.30

(33) DE

(86) PCT/EP2021/061052

(87) WO 2021/219683 2021.11.04

(71) Заявитель:
КУНЕ АНЛАГЕНБАУ ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Шиффманн Юрген Михаэль (DE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу получения соэкструдированной и/или ламинированной и двухосно-вытянутой композитной пленке и к полученной этим способом многослойной пленке с улучшенными технологическими свойствами и/или улучшенной возможностью переработки для вторичного использования. С этой целью изобретение предлагает новое сочетание плотности различных компонентов слоев композитной пленки и определенных технологических параметров, таких как кратность вытяжки, коэффициент релаксации, температура релаксации и остаточная кратность вытяжки.

A1

202292739

202292739

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-575720ЕА/025

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ КОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКИ, МНОГОСЛОЙНАЯ КОМПОЗИТНАЯ ПЛЕНКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Область техники

Настоящая заявка относится к соэкструдированной и двухосно-вытянутой многослойной пленке, которая может применяться, например, в качестве упаковочных материалов, в частности, для продуктов питания, а также к способу ее получения и ее применению, предпочтительно для упаковки пищевых продуктов, деликатесов или жидких или твердых, в частности, порошкообразных, товаров. Кроме того, настоящая заявка относится также к ламинированным многослойным пленкам и к соответствующим способам получения.

Уровень техники и постановка задачи

С одной стороны, из уровня техники известны ламинированные многослойные пленки, которые являются превосходными упаковочными материалами. Так, на рынке упаковки широко распространены ламинаты, состоящие из по меньшей мере двух или трех или даже более слоев, изготовленных независимо друг от друга. В основном различают так называемые дуплексные ламинированные пленки и так называемые триплексные ламинированные пленки. Дуплексные ламинированные пленки представляют собой пленки, экструдированные способом литья из раствора или раздува, в том числе барьерные пленки с 5, 7 или 9 слоями, которые в отдельном процессе ламинируются (склеиваются) вместе с двухосно-вытянутой пленкой из полиэтилентерефталата (РЕТ), полиамида (РА) или полипропилена (РР), также произведенной отдельно. До сих пор совокупность желаемых и/или требуемых свойств могла быть достигнута только с этими пленками, которые изготавливаются и ламинируются на отдельных последовательных технологических этапах. Так, два из требуемых свойств (герметичность и непроницаемость для кислорода или ароматических веществ) достигаются благодаря экструдированной одно- или многослойной пленки, а другие свойства, такие как пригодность для печати, термо- или жаростойкость и механическая прочность, достигаются благодаря отдельной двухосно-вытянутой пленке. Кроме того, непроницаемость, в частности, для кислорода, обычно достигается или повышается также за счет нанесения металлического слоя (металлизации), осуществляемого на дополнительном технологическом этапе.

Примеры дуплексных пленок, широко распространенных на рынке:

тип пленки	кислородонепроницаемость
ВОРР/РЕ	нет/ низкая
ВОРА/РЕ	нет/ низкая
ВОРЕТ/РЕ	нет/ низкая
ВОРР/металлизация/РЕ	за счет металлизация

BOPA/металлизация/PE		за счет металлизация	
BOPET/металлизация/PE		за счет металлизация	
BOPET/PE-HV-EVON-HV-PE		за счет барьерного слоя, например EVON	
BOPET/PE-HV-PA-EVON-PA-HV-PE		за счет барьерного слоя, например EVON	
дуплексная пленка	термостойкость/ t- ра плавления наружного слоя	пригодность для печати	усадка при 90°C
BOPP/мет./PE	164°C	32 дин/см ($32 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	1-2%
BOPET/мет./PE	250°C	43 дин/см ($43 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	0-1%
BOPET/5-слойная барьерная пленка (PE/HV/EVON/HV/PE)	250°C	43 дин/см ($43 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	0-1%
BOPET/7-слойная барьерная пленка (PE/HV/PA/EVON/PA/HV/PE)	250°C	43 дин/см ($43 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	1-2%

Аналогично обстоит дело с триплексными ламинированными пленками, причем здесь совокупность желаемых и/или требуемых свойства достигается с тремя получаемыми отдельно пленками, которые позднее ламинируются (склеиваются) друг с другом.

При этом двухосно-вытянутая пленка из PET, PA или PP ламинируется с отдельной алюминиевой фольгой, и этот композит, в свою очередь, ламинируется с экструдированной отлитой из раствора или выдувной пленкой.

Здесь экструдированная литая или выдувная пленка берет на себя задачу герметичности, алюминиевая фольга задачу барьера, а двухосно-вытянутая пленка задачу оптимальной пригодности для печати, термостойкости и механической прочности. Недостатком ламинированных пленок, однако, является то, что их производство, естественно, является сложным, ресурсоемким и дорогостоящим, а композитная пленка в целом часто бывает очень толстой, так как сначала нужно изготовить по отдельности большое число пленок, а затем их приходится склеивать на нескольких последовательных технологических этапах с использованием термокля или жидкого клея, чтобы в конечном итоге получить ламинированную многослойную пленку.

Примеры триплексных пленок, широко распространенных на рынке:

тип пленки	кислородонепроницаемость
BOPP/Alu/PE	за счет алюминиевой фольги
BOPA/Alu/PE	за счет алюминиевой фольги
BOPET/Alu/PE	за счет алюминиевой фольги

триплексная пленка	термостойкость/ т-ра плавления наружного слоя	пригодность для печати	усадка при 90°C
BOPP/Alu/PE	164°C	32 дин/см ($32 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	0%
BOPA/Alu/PE	220°C	43 дин/см ($43 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	0%
BOPET/Alu/PE	250°C	43 дин/см ($43 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	0%

Известные дуплексные и триплексные пленки показаны на фигурах 1-6.

С другой стороны, из уровня техники известны многослойные пленки, полученные соэкструзией и двухосным вытягиванием. Используемые для этого производственные процессы позволяют получать многослойную пленку всего за одну технологическую операцию путем соэкструзии, при этом полностью отпадает последующее склеивание/ламинирование отдельных слоев пленки и связанные с этим недостатки. Самое большее, соэкструдированную необработанную многослойную пленку растягивают по двум осям для придания желаемой совокупности свойств (термосвариваемость, термостойкость, барьерные свойства, механическая прочность, пригодность для печати). Помимо герметичности, большинство требуемых свойств, таких как механическая прочность, термостойкость, пригодность для печати и барьерные свойства (в основном непроницаемость для кислорода или газов), достигаются за счет применения таких сырьевых материалов как PET, PA, сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH), поливиниловый спирт (PVOH) или полимолочная кислота (PLA).

Так, для достижения непроницаемости для кислорода или газов предпочтительно используются такие материалы как EVOH, PVOH, PVDC и PA, кроме того, такие материалы как PET или PLA, также обеспечивают значительно лучшую барьерную защиту, чем исходные материалы на основе полиолефина, такие как PE или PP, особенно после вытягивания, в идеале даже после двухосного вытягивания.

Кроме того, PET и PA используются, в частности, в наружном слое пленок для достижения особенно хорошей термостойкости и отличной пригодности для печати, в частности после двухосного вытягивания.

PA и PET, в дополнение к их превосходной термостойкости, пригодности для печати и хорошим барьерным свойствам по отношению к газу и кислороду, вносят также решающий вклад в поддержание желаемой механической прочности, и здесь, в частности, после двухосного вытягивания.

В этом отношении из уровня техники известно много композитов, например, из документов: DE 10/227580 A1, DE 10/254172 A1, DE 10/2006 046483 A1, DE 10/2006 036844 A1, EP 0476836 B2, EP 1190847 B1, EP 1084035 B1 и EP 1985444 A1.

Однако общим для известных из уровня техники вариантов осуществления и способов является то, что все эти соэкструдированные многослойные барьерные пленки, как правило, имеют относительно большую усадку, чаще всего более 20%, в любом

случае всегда более 5%, как в направлении машины (MD), так и в поперечном направлении (TD), что выгодно или даже желательно для многих применений, таких как термоусадочные пакеты/платинки.

Примеры широко распространенных на рынке соэкструдированных пленок:

	тип пленки	применение
1	EVA/PVDC/EVA	a
2	PE/EVOH/PE	a
3	PP/EVOH/PP	b
4	PA/EVOH/PA/PE	a, b
5	PE/PA/EVOH/PA/PE	a, b
6	PA/PE/PA/EVOH/PA/PE	a, b
7	PET/PE/PA/EVOH/PA/PE	a, b
8	PET/PP/PA/EVOH/PA/PE	a, b

	Применение		тип пленки	усадка MD+TD
a	термоусадочные пакеты для мяса или сыра		1, 2, 4, 5, 6, 7, 8	25-50%
b	платинки для лотков с мясом или сыром		3, 4, 5, 6, 7, 8	5-20%
	соэкструдированная двухосно-вытянутая пленка (без радиационной сшивки и покрытия)	термостойкость/ т-ра плавления наружного слоя	пригодность для печати	усадка при 90°C
	термоусадочная пленка EVA/PVDC/EVA	93°C	32 дин/см ($32 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	40-50%
	термоусадочная пленка PE/EVOH/PE	118°C	32 дин/см ($32 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	30-40%
	платинка PP/EVOH/PP	164°C	32 дин/см ($32 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	5-15%
	платинка PET/PE/EVOH/PE	250°C	43 дин/см ($43 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	10-20%
	платинка PET/PE/PA/EVOH/PA	250°C	43 дин/см ($43 \cdot 10^{-3}$ Н/м)	5-15%

Однако до сих пор не существует многослойных барьерных пленок, которые были бы получены путем соэкструзии или ламинирования и двухосного вытягивания и которые имели бы относительно небольшую усадку (менее 5%, предпочтительно менее 3%) или вообще не имели усадки, как в машинном направлении (MD), так и в поперечном направлении (TD), а также обладали бы достаточными барьерными свойствами, герметичностью, термостойкостью, механической прочностью и пригодностью для печати.

Кроме того, технологичность и/или возможность переработки для вторичного использования у многих обычных композитных пленок оставляет желать лучшего.

Цель изобретения

Таким образом, целью настоящего изобретения является разработать способ получения соэкструдированной и/или ламинированной и двухосно-вытянутой композитной пленки, предпочтительно соэкструдированной и/или ламинированной и двухосно-вытянутой многослойной барьерной пленки, и предоставить полученную этим способом многослойную пленку, предпочтительно многослойную барьерную пленку, имеющую улучшенные технологические свойства и/или улучшенную возможность переработки для вторичного использования. Кроме того, композитная пленка согласно изобретению предпочтительно должна обладать по меньшей мере одним из следующих свойств, а лучше всеми следующими свойствами: достаточная непроницаемость для кислорода и/или водяного пара, герметизируемость, термостойкость, пригодность для печати и механическая прочность, даже без дополнительного процесса ламинирования. Особенно предпочтительно, если композитная пленка согласно изобретению имеет также относительно малую усадку (менее 5%, предпочтительно менее 3%) или вообще не имеет усадки, как в направлении машины (MD), так и в поперечном направлении (TD).

Раскрытие изобретения

Указанная цель достигается посредством указанных ниже и определенных в формуле изобретения объектов. Согласно изобретению, предлагается соэкструдированная и/или ламинированная и двухосно-вытянутая композитная пленка, наружный слой (a) которой состоит из EVOH или содержит его. Кроме того, предлагаются соответствующий способ получения и применение композитной пленки. Что касается соэкструдированной и двухосно-вытянутой композитной пленки согласно изобретению, то предпочтительно предусмотрено, что она не является ламинированной. Соответственно, в предлагаемом изобретением способе получения многослойной композитной пленки может предусматриваться, что этот способ не включает этапа ламинирования.

Согласно изобретению, предлагается способ получения многослойной композитной пленки, причем этот способ включает по меньшей мере следующие этапы:

этап соэкструзии и/или ламинирования по меньшей мере трех слоев (a), (b) и (c), из которых

- слой (a) образует внешнюю поверхность композитной пленки,
 - слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому продукту или соприкасающемуся с ним, и
 - слой (b) расположен между слоем (a) и слоем (c);
- причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, b3, b4, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

этап вытягивания соэкструдированной или ламинированной композитной пленки и этап релаксации вытянутой композитной пленки;

причем вытягивание проводится по двум осям;

причем кратность вытяжки в направлении машины, или продольном направлении, (MD) составляет по меньшей мере 2,0;

причем кратность вытяжки в поперечном, или трансверсальном, направлении (TD)

составляет по меньшей мере 2,0;

причем сумма кратности вытяжки в направлении машины (MD) и кратности вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 5,0;

причем композитная пленка во время вытягивания имеет температуру от 70°C до 130°C;

причем коэффициент релаксации в направлении машины (MD) составляет более 0,00;

причем коэффициент релаксации в поперечном направлении (TD) составляет более 0,00;

причем сумма коэффициента релаксации в направлении машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет не менее 0,05 (= 5%), предпочтительно не менее 0,1 (= 10%), предпочтительно не менее 0,2 (=20%), в частности, не менее 0,4 (= 40%);

причем композитная пленка во время релаксации имеет температуру от 60°C до 180°C, предпочтительно от 60°C до 150°C, особенно предпочтительно от 60°C до 120°C, особенно предпочтительно 80-100°C;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд, или продолжительность релаксации предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд, или продолжительность релаксации предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд;

причем остаточная кратность вытяжки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью по меньшей мере 1,12 г/см³ или состоит из него;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее; и

причем слой (c) содержит термопластичную смолу с плотностью менее 0,95 г/см³ или состоит из нее.

До сих пор из предшествующего уровня техники не была известна композитная пленка, в которой EVOH использовался бы в качестве компонента наружного слоя (a) или в которой слой (a) состоял бы из EVOH. Так, из уровня техники известно использование EVOH в качестве материала с превосходным барьером для кислорода. Однако использование для этой цели требует, чтобы EVOH был внутренним слоем, так как при

попадании влаги EVON быстро теряет свою хорошую кислородонепроницаемость. Поэтому EVON всегда использовался только в качестве компонента или материала слоя, окруженного с обеих сторон защитными слоями, такими, например, как полиолефин или полиамид, которые имеют высокий барьер для водяного пара. Однако использование EVON в обычных композитных пленках для другой цели и другим способом или в другом расположении, например, в качестве наружного или герметизирующего слоя (внутренний слой; поверхность, обращенная к упаковываемому товару) на сегодняшний день не известно.

Напротив, в соответствии с изобретением предусматривается преднамеренно использовать EVON в слое (а), то есть в наружном слое, представляющем собой внешнюю поверхность композитной пленки. При этом наружный слой (а) содержит EVON или даже состоит из него. Однако когда EVON присутствует в наружном слое (а), свойство EVON как кислородного барьера не играет роли. Более того, неожиданно было установлено, что использование EVON в наружном слое существенно повышает возможность переработки пленки для вторичного использования, например, по сравнению с обычными композитными пленками, которые содержат наружные слои с РА или РЕТ. Это объясняется тем, что EVON имеет более низкую температуру плавления, чем РА и РЕТ, предусматривавшиеся до сих пор в качестве материалов наружного слоя, так что разница между температурами плавления наружного слоя и герметизирующего слоя (внутреннего слоя) уменьшается. При этом температура плавления, необходимая для вторичной переработки, в целом может быть снижена, в результате чего улучшается возможность вторичного использования композитной пленки.

Кроме того, авторы изобретения установили, что присутствие EVON в наружном слое позволяет дополнительно улучшить механические свойства пленки, такие, например, как жесткость и пригодность для печати, по сравнению с полиолефинами, например, РЕ или РР. Так, более высокая температура плавления EVON по сравнению с этими полиолефинами приводит в целом к улучшению возможности дальнейшей переработки композитной пленки.

В композитной пленке согласно изобретению EVON, использующийся в слое (а), имеет плотность $1,12 \text{ г/см}^3$ или больше, предпочтительно $1,13 \text{ г/см}^3$ или больше, в частности, от $1,13$ до $1,22 \text{ г/см}^3$. EVON, использующийся в соответствии с изобретением, имеет содержание этиленовых мономерных звеньев не более 48 моль%, предпочтительно от 24 до 44 моль%. В результате температура плавления EVON составляет 160°C или выше, предпочтительно 180°C или выше, в частности, 190°C или выше. Согласно изобретению, EVON имеет более высокую температуру плавления, чем смола слоя (с).

Современный уровень техники и практическое использование показали, что такие материалы, как РЕТ и РА в наружном слое доказали свою эффективность в достижении наилучшей пригодности для печати и сохранении максимально возможной термостойкости. Однако такие материалы, как PLA или EVON, также намного лучше подходят с точки зрения пригодности для печати, термостойкости и дальнейшей

обработки, чем сырье на основе полиолефинов, таких как РЕ или РР.

сырье				термостойкость/ температура плавления по DSG (ISO 11357)									
гомо-PET				250°C									
PA6				220°C									
PLA				210°C									
EVOH (32 моль%)				183°C									
HDPE				131°C									
гомо-PP				164°C									
Сырье	EV A 28 %	EV A 18 %	EV A 12 %	LLD PE	mLL DPE	стат. со- PP	CoP P	EV OH	PL	PA6. 66	PA 6	со- PET	гомо PET
VST(°C) DIN EN ISO 306	40 - 50	60 - 70	70 - 85	100 - 120	100 - 120	100 - 120	120 - 140	155 - 175	160 - 180	180 - 200	190 - 210	210 - 230	240 - 260
сырье	пригодность для печати или полярность/ поверхностное натяжение (дин/см) (= 10 ⁻³ Н/м)												
PE	30-32												
PP	30-32												
PET	43												
PA	43												

Для достижения достаточного барьера от кислорода или газа хорошо зарекомендовали себя такие исходные материалы как PET, PA, EVOH, PVOH и PVDC.

сырье	кислородонепроницаемость	
	отн.вл. 65%	отн.вл. 80%
	см ³ /(м ² ·д·бар)	см ³ /(м ² ·д·бар)
EVOH (PE 32 моль%)	0,5	1,2
EVOH (PE 44 моль%)	1	2,3
PVDC (экструзионная смола)	4	4
PVDC (дисперсионная смола)	10	10
PAN	8	10
PET	50	50

PA6	35	50
ПВХ	240	240
PE-HD	2500	2500
PP	3000	3000
PE-LD	10000	10000
EVA	18000	18000

Источник: кислородопроницаемость при 20°C, измеренная для разных барьерных пластиков (по Kyoichiro; Joachim Nentwig, Kunststoff-Folien, 3. Auflage, 2006, Carl Hanser Verlag; таблица 26)

Но, как известно специалистам, барьерные свойства большинства этих сырьевых материалов являются достаточными только в том случае, если они должным образом защищены от влаги.

По этой причине указанные исходные материалы, если они предназначены для обеспечения барьера, всегда используются в одном из средних или внутренних слоев пленки.

Как известно из практики, для достижения наилучшей герметичности, всегда следует использовать исходные материалы на основе полиолефинов, таких как РЕ или РР, или подобные им, которые имеют максимально низкую температуру термосваривания или температуру плавления.

сырье	температура плавления термосваривающихся материалов (ASTM D3418)
EVA 12%	93°C
EVA 18%	84°C
POP	95°C
mLLDPE	118°C
RaCoPP	132°C

Поразительно то, что сырье, идеально подходящее для достижения таких свойств как термостойкость, пригодность для печати, а также кислородный барьер, обеспечивает также значительно более высокую прочность, особенно после двусосного вытягивания, к которой полиолефины могут только приближаться, несмотря на двухосное вытягивание.

Таким образом, в оптимальной многослойной структуре кислородонепроницаемый слой должен состоять из EVOH, PVOH или PA и располагаться в одном из средних или промежуточных слоев, а герметизирующий слой, состоящий из термосвариваемого полиолефина, во внутреннем слое.

Поэтому наружный слой может также содержать некоторые количества термостойких и пригодных к печати материалов, таких, например, как PET или PA.

Если более внимательно посмотреть на материалы, выгодные по таким свойствам, как термостойкость, пригодность для печати, кислородонепроницаемость и прочность, то

видно, что все материалы имеют много общего: так, все они имеют плотность более 1,0 г/см³, все они являются полярными материалами, и почти все они имеют температуру плавления выше 160°C, в частности, выше 170°C.

При дальнейшем анализе исходных материалов, которые предпочтительно используются в качестве герметизирующего слоя, также видно, что все они имеют плотность менее 0,95 г/см³ и температуру плавления <120°C.

сырье	плотность (г/см³)
PET	1,33-1,4
PA	1,12-1,14
PLA	0,124-0,125
EVON	1,12-1,22
PE	0,89-0,96
PP	0,895-0,915

Не все из этих исходных материалов с плотностью более 1,0 г/см³ идеально подходят для печати в той же степени, что PA или PET, или являются такими же термостойкими, как PET или PA. Кроме того, не все они обладают такими же высокими барьерными свойствами по отношению к кислороду, как EVON, PVON или PA, и не все они усиливают прочность в той же степени, что PA или PET. Но все они демонстрируют значительно лучшие свойства, что касается каждого из отдельных свойств, особенно при их совместном действии в композитной пленке, в частности, после двухосного вытягивания, чем любой сырьевой материал на основе полиолефинов.

Благодаря разным оптимальным характеристикам сырьевых материалов с плотностью более 1,0 г/см³ с точки зрения их термостойкости, пригодности для печати и кислородонепроницаемости, а также следующему из этого идеальному или предпочтительному разделению как минимум на два отдельных слоя, такое разделение приводит к еще одному очень положительному эффекту, а именно иногда к значительному повышению прочности и жесткости пленки.

Этот эффект выражен тем сильнее, чем дальше друг от друга отстоят два слоя, содержащие сырьевые материалы с плотностью более 1,0 г/см³, в многослойной композитной структуре в целом.

Таким образом, можно выбрать слоистую структуру, которая, с одной стороны, включает по меньшей мере два независимых слоя с плотностью более 1,0 г/см³, причем один из этих слоев представляет собой наружный слой, а другой промежуточный слой. С другой стороны, композитная пленка должна содержать термосвариваемый слой, который является самым внутренним слоем и состоит из материала, предпочтительно полиолефина, с плотностью менее 0,95 г/см³ и температурой плавления ниже 120°C.

Хотя такая слоистая структура позволяет эффективно достичь многих желаемых свойств (в частности, достаточной непроницаемости для кислорода и/или водяного пара, герметизируемости, термостойкости, пригодности для печати и механической прочности),

особенно после двухосного вытягивания, но достижение желаемой низкой усадки, в частности, после двухосного вытягивания, этим еще не обеспечивается.

Эта цель не может быть достигнута только с помощью сырья, по крайней мере, если полученная пленка подвергалась двухосному вытягиванию. Для достижения этой цели требуется подходящий технологический процесс и/или подходящая обработка.

Сразу после вытягивания, в частности, после двухосного вытягивания, полимеры или полимерные пленки иногда имеют значительную усадку. В зависимости от полимера она может быть выражена в разной степени и существенно зависит от того, прикладывается ли к пленке тепло или нагрев, и если да, то в какой степени.

Другими словами, в принципе справедливо, что чем выше температура и больше продолжительность воздействия, тем больше усадка пленки.

Из уровня техники известны процессы или обработки, которые используются в случае одноосно-, но также, в частности, в случае двухосно-вытянутых пленок для уменьшения усадки вытянутых пленок.

Так, в частности, в случае одноосно-вытянутых пленок, но также и для двухосно-вытянутых пленок, известна постобработка, т.е. обработка после процесса вытягивания, при которой пленки проводят по нагретым валикам (так называемые закалочные валики) с максимально возможной обмоткой. В результате этого в пленку вводится тепло или температура, т.е. она термически фиксируется, тем самым снижается остаточная усадка.

Кроме того, в области вытягивания плоских пленок, так называемого процесса Tenter Frame, известна также постобработка (закалка), называемая также термофиксацией (термостабилизацией), при котором пленка после вытягивания проводится горизонтально через расположенную ниже по потоку нагревательную печь и при этом обрабатывается горячим воздухом, в результате чего усадка уменьшается.

В предлагаемом изобретении способе предпочтительно используются следующие условия вытягивания в комбинации:

- температура вытяжки в диапазоне от 70°C до 130°C,
- кратность вытяжки в направлении машины, или продольном направлении (MD): по меньшей мере 2,0,
- кратность вытяжки в поперечном, или трансверсальном, направлении (TD): по меньшей мере 2,0, и
- сумма кратности вытяжки в направлении машины (MD) и кратности вытяжки в поперечном направлении (TD): по меньшей мере 5,0.

Кроме того, термическая постобработка после вытягивания известна также из так называемой технологии тройного раздува или многократного раздува для рукавных пленок. Здесь пленка в форме рукава проводится через печь и обрабатывается теплом, в большинстве случаев горячим воздухом, как в процессе Tenter Frame. Альтернативно в процессе тройного раздува используется также обработка пленки инфракрасным излучением или горячим водяным паром, чтобы уменьшить усадку, вызванную вытягиванием.

Так, известны различные технологии после двухосного вытягивания, позволяющие уменьшить усадку за счет внесения тепла. При этом помимо уровня введенной температуры важным фактором является также время, или продолжительность воздействия тепла.

Однако обработка пленки только теплом/температурой, чтобы не только уменьшить усадку пленки, но даже полностью устранить ее, эффективна и достаточна лишь для небольшого числа типов пленки.

Так, пленки, изготовленные в процессе Tenter Frame, такие как BoPET, BoPA или BoPP (Bo=biaxial oriented=двухосно-ориентированная), стабилизируются с помощью очень интенсивной термообработки (термофиксация) таким образом, что они имеют очень малую усадку или вообще не имеют усадки.

Аналогичной является ситуация с некоторыми типами пленки, которые были вытянуты по двум осям в процессе двойного раздува, а затем термофиксированы с помощью закалочных валиков или горизонтальной печи с горячим воздухом. Здесь также, в частности, пленки BoPP или BoPA часто обрабатываются или фиксируются только с помощью нагревания, после чего они демонстрируют отсутствие усадки или очень низкую усадку.

Это связано в основном с тем, что эти типы пленок независимо от процесса вытяжки представляют собой чисты по составу пленки, в которых используется только один тип/сорт сырья: BoPET (только PET), BoPA (только PA), BoPP (только PP).

В этом случае для стабилизации может быть выбрана соответствующая сырьевому материалу высокая температура термофиксации, чуть ниже точки размягчения или точки плавления, и, таким образом, усадка может быть значительно уменьшена или даже устранена исключительно за счет термообработки.

Однако до сих пор это считалось невозможным для типов пленок, состоящих из разных сырьевых материалов, т.е. разных сортов сырьевых материалов, в частности, сырьевых материалов с очень разными температурами размягчения или плавления.

Так, на практике неизвестны соэкструдированные и двухосно-вытянутые пленки, которые содержат комбинацию разных сырьевых материалов с сильно различающимися температурами размягчения или плавления и которые, кроме того, несмотря на вытягивание, имеют очень небольшую усадку или вообще не имеют усадки.

Исключением здесь являются отдельные многослойные пленки, изготовленные способом Tenter Frame или способом двойного раздува. При этом речь идет в основном о следующей слоистой структуре (изнутри наружу; HV=промотор адгезии):

PP-HV-EVON-HV-PP

Так как при этом используется почти исключительно НомоPP (гомополимерный PP; температура плавления: 155-165°C) в сочетании с EVON, причем с сортами EVON с высоким содержанием этилена, имеющими более низкую температуру плавления по сравнению с EVON с низким содержанием этилена (температура плавления: 170-180°C), эти композиты могут быть стабилизированы при аналогичных температурах почти

исключительно путем термообработки, а усадка снижена или исключена.

Правда, эти многослойные пленки на основе РР, подавляющая часть которых состоит из РР, не обладают требуемой термостойкостью и, уж тем более, требуемой пригодностью для печати.

Так как даже самые термостойкие типы НомоРР всегда плавятся при температуре ниже 170°C и, кроме того, РР является самым неполярным сырьевым материалом, который без дополнительной постобработки совершенно не годится для печати, о выборе РР в качестве идеального сырья для наружного слоя не может быть и речи.

Кроме того, как известно на рынке, эти многослойные пленки на основе РР, вследствие используемых типов полипропилена и в принципе более плохих герметизирующих свойств, имеют очень плохую или посредственную термосвариваемость по сравнению с предпочтительно используемым сырьем, например РЕ, т.е. имеют относительно высокую температуру термосваривания. По этой причине эти пленки обычно позднее ламинируют пленками на основе РЕ.

Таким образом, многослойная, соэкструдированная и затем двухосно-вытянутая пленка, которая имеет герметизирующий слой с низкой температурой плавления, который не подвергался позднему ламинированию, также содержит термостойкий и пригодный для печати (полярный) наружный слой, а также расположенный в средних слоях кислородонепроницаемый слой, и которая не имеет усадки или имеет минимальную усадку, в настоящее время не производится.

Это связано с тем, что такие многослойные композиты не могут изготавливаться стабильно или вообще не могут быть изготовлены при температуре, необходимой для устранения или снижения усадки ниже 5%, а еще лучше ниже 3%, без дополнительных технологических мер.

Так, еще до достижения температуры, требуемой для устранения усадки, происходит размягчение или даже расплавление отдельных слоев многослойного композита, что неизбежно приводит к прерыванию или, по крайней мере, значительному ухудшению процесса производства пленки.

Когда или при какой температуре возникают нарушения или даже прерывания процесса, в значительной степени зависит от того, изготовлены ли и сколько слоев всего пленочного композита из материалов, не основанных на полиолефинах, т.е. из термостойких материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления выше 160°C, предпочтительно выше 170°C.

Если массовая доля материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ составляет более 40% от полной массы многослойной структуры пленки, то композитная пленка допускает также обработку (термофиксацию) при температурах 80-100°C, а при массовой доле 50% и более даже при более высоких температурах.

Но даже при высокой, 40% и более, массовой доле материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$, если композитная пленка содержит герметизирующий слой из сырья на основе полиолефина с плотностью $>0,95 \text{ г/см}^3$, еще до достижения остаточной усадки ниже 5%,

как в направлении MD, так и TD, всегда возникают нарушения или прерывания технологического процесса, так как температуры, необходимые для термофиксации пленок, должны быть не ниже 120-150°C, и даже материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления выше 160°C, предпочтительно выше 170°C, больше недостаточно для обеспечения стабильности производственного процесса.

Таким образом, чтобы не оказывать негативного влияния на процесс производства пленки, для термической постобработки можно выбирать только температуры, которые не устраняют усадку полностью.

Чтобы, тем не менее, свести усадку к минимуму или даже полностью устранить, согласно изобретению требуется дополнительный технологический этап. Помимо обработки двухосно-вытянутой пленки теплом для устранения усадки, в процессе тройного или многократного раздува широко распространен дополнительный технологический этап, а именно так называемая релаксация. В этом случае пленке после вытягивания позволяют снова контролируемо сжиматься, что называется релаксацией и что происходит под действием температуры или тепла.

Релаксация может проходить в обоих направлениях, т.е. как в направлении изготовления, т.е. в машинном направлении (MD), так и в направлении, перпендикулярном изготовлению (TD).

Релаксация может происходить одинаково в обоих направлениях (MD и TD) или же в разной степени (выраженности) в том или другом направлении.

Кроме того, возможна также релаксация только в одном направлении, т.е. только в MD или TD. Направление релаксации всегда можно выбирать независимо друг от друга. В контексте настоящего изобретения количественный уровень релаксации выражается так называемым коэффициентом релаксации, который подробнее определяется ниже.

Под "релаксацией" понимается контролируемая или регулируемая возвратная усадка пленки в MD и/или TD. Контролируемая возвратная усадка в направлении MD достигается за счет разных скоростей вытягивания, т.е. вытягивание пленки в процессе релаксации протекает при меньшем числе оборотов, чем вытягивание пленки в предшествующем процессе. В направлении TD контролируемая возвратная усадка осуществляется за счет уменьшения ширины пленки между двумя вытягиваниями пленки. Пример процесса релаксации экструдированной и вытянутой одно- или многослойной пленки известен специалистам из работы Savic, Z., Savic, I, "Sausage Casings", VICTUS Lebensmittelindustriebedarf Vertriebsgesellschaft mbH., Wien, 1. Auflage, 2002, глава 7, подраздел 4.2, 267-270, в частности, фиг. 7-13a и 7-13b.

Однако одна только релаксация пленки сама по себе недостаточно уменьшает усадку, и ни при каких обстоятельствах усадка не может быть устранена полностью.

Это объясняется тем, что пленки (термоусадочные пленки/платинки) при релаксации обычно обрабатываются или фиксируются только при температурах максимум 60-80°C, так как этих относительно низких температур уже достаточно для достижения контролируемой обратной усадки пленки и снижения остаточной усадки до

значений 10-20%, как в MD, так и в TD, в лучшем случае до значений в интервале от >5% до 10% в одном из двух направлений.

Более низкие значения усадки до сих пор были недостижимы, так как ни релаксация, достигаемая при этих условиях (температурах), ни воздействующая температура недостаточны для снижения усадки до уровня ниже 5% как в MD, так и в TD.

Уровень релаксации, который может быть достигнут, существенно зависит от уровня температуры, при которой обрабатывается или фиксируется пленка.

Так, максимально возможная релаксация, которая оказывает дополнительное положительное влияние на остаточную усадку, т.е. еще больше снижает остаточную усадку, может быть достигнута только при соответствующих высоких температурах при обработке пленки (термофиксации).

Однако здесь снова возникает та же проблема, что и описанная выше, а именно, что при обработке пленки, в частности пленки, содержащей комбинации сырьевых материалов с сильно различающимися температурами плавления, при температурах, необходимых для устранения усадки, происходит размягчение или даже расплавление отдельных слоев, что неизбежно прерывает или, по крайней мере, значительно ухудшает процесс изготовления пленки.

Далее, при обработке пленки путем сочетания нагревания и релаксации диапазон температур, в котором возникают нарушения или прерывания производственного процесса, зависит от того, насколько высока массовая доля материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ в многослойной структуре пленки.

Однако неожиданно оказалось, что доля содержащихся материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ при соответствующей релаксации может быть значительно ниже, чем в случае одной только термообработки без релаксации.

Так, при соответствующей релаксации обработку можно проводить при значительно более высокой температуре, в любом случае выше 60°C , предпочтительно выше 70°C , в частности, выше 80°C и до температуры 180°C , предпочтительно до 150°C , в частности, до 120°C , при одновременном уменьшении количества материалов (термопластичная смола с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$) до массовой доли в любом случае ниже 40%, предпочтительно ниже 30%, в частности, ниже 20%, и даже вплоть до массовой доли ниже 10% от полной массы многослойной структуры пленки. При этом массовая доля термопластичной смолы с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ составляет по меньшей мере 1%, предпочтительно по меньшей мере 5% от полной массы многослойной структуры пленки.

Таким образом, в способе согласно изобретению температуру композитной пленки во время релаксации предпочтительно можно устанавливать в следующих диапазонах: $60-180^\circ\text{C}$, предпочтительно $60-150^\circ\text{C}$, особенно предпочтительно $60-120^\circ\text{C}$, в высшей степени предпочтительно $80-100^\circ\text{C}$.

В способе согласно изобретению время пребывания (продолжительность пребывания) в процессе релаксации, предпочтительно релаксации под нагревом, предпочтительно составляет 2-30 секунд, предпочтительно 2-20 секунд, предпочтительно

5-30 секунд, предпочтительно 5-20 секунд, предпочтительно 2-10 секунд или предпочтительно 5-10 секунд.

Для достижения низкой усадки важно, чтобы сумма коэффициента релаксации в направлении машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляла не менее 0,05 (=5%), предпочтительно по меньшей мере 0,1 (=10%), предпочтительно по меньшей мере 0,2 (=20%), в частности, по меньшей мере 0,4 (=40%). При этом и коэффициент релаксации в направлении машины, и коэффициент релаксации в поперечном направлении превышает 0,00.

Таким образом, наряду с вводимым теплом для фиксации (температура композитной пленки во время релаксации) решающими факторами для уменьшения или устранения усадки, возникающей при вытягивании пленки, являются коэффициенты релаксации.

Таким образом, в контексте настоящего изобретения для достижения низкой усадки оказалось целесообразным контролируемо уменьшать или ослаблять растяжение или удлинение пленки, вводимое при вытягивании пленки.

Если рассматривать технологические этапы в сумме, включая вытягивание и последующую релаксацию, то после обоих этапов в пленке имеется остаточное растяжение, или остаточное удлинение. При этом можно определить остаточную кратность вытяжки, которая подробно описывается ниже и которая базируется на отношении длины участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации к длине этого же участка перед вытягиванием и перед релаксацией.

Поскольку остаточная кратность вытяжки в равной степени является результатом обоих процессов (вытягивание и релаксация), в идеале на нее также могут влиять или изменять оба процесса в равной степени.

При более внимательном рассмотрении этой зависимости видно, что даже уменьшение вытягивания при прочих равных условиях дает эффект, аналогичный эффекту более поздней релаксации пленки, т.е., при меньшем вытягивании также можно достичь очень низкой усадки при меньшей релаксации, а при большем вытягивании, в свою очередь, требуется высокая релаксация, чтобы сохранить усадку низкой. Однако неожиданно оказалось, что в принципе влияние коэффициента релаксации существенно выше, чем кратности вытяжки.

Тем не менее, решающим фактором обоих технологических этапов является не только релаксация, но суммарное или комбинаторное влияние обоих этих этапов.

Таким образом, остаточная кратность вытяжки и, конечно, температура, вводимая при релаксации, в основном определяют, останется ли и какая усадка в пленке.

Поскольку на остаточную усадку существенное влияние оказывает не только процесс релаксации и вносимая в него температура, но и процесс вытягивания, а в процессе вытягивания также реализуется термообработка, необходимо также учитывать и влияние этого.

Действительно, здесь тоже можно увидеть влияние, т.е. при низких температурах

вытягивания без одновременного изменения других параметров процесса наблюдается более высокая остаточная усадка, чем при более высоких температурах вытягивания.

Однако в отличие от релаксации процесс вытягивания является значительно более чувствительным, т.е., температуры, необходимые для достижения стабильного процесса, часто находятся в узком диапазоне всего $\pm(2-3)^{\circ}\text{C}$. Следовательно, диапазон, в котором могут изменяться температуры, здесь меньше или ограничен.

Кроме того, насколько известно авторам заявки, влияние температуры композитной пленки во время вытягивания довольно мало.

Таким образом, температура при вытягивании композитной пленки является фактором влияния, но не имеет такого решающего значения, как температура при релаксации или кратность вытяжки, а также коэффициент релаксации или остаточная кратность вытяжки.

При более точном анализе технологических этапов и их влияния обнаруживается еще один важный фактор, а именно время, или продолжительность, в течение которой пленка находится на отдельных этапах процесса и при царящих там условиях.

Правда, оказалось, что влиянием фактора времени в процессе вытягивания можно пренебречь по сравнению с влиянием температуры и кратности вытяжки.

Напротив, оказывается, что в процессе релаксации время (продолжительность) релаксации может иметь по меньшей мере такое же значение, что и коэффициент релаксации и установившаяся температура.

При этом оказывается, что комбинация времени (продолжительности) и коэффициента релаксации менее существенна, чем время (продолжительность) в сочетании с температурой, т.е. точнее, период, в течение которого пленка подвергается воздействию температуры релаксации.

Чем больше продолжительность термообработки, тем больше это влияние и, тем самым, тем сильнее уменьшается остаточная усадка.

Однако оказалось также, что этот эффект не может усиливаться до бесконечности, напротив, через определенный период времени воздействия температуры дальнейшее его увеличение, т.е. уменьшение усадки, не может быть реализовано, и наступает своего рода насыщение.

Однако гораздо важнее, как долго пленка находится под воздействием температуры, поэтому для распознавания желаемого воздействия требуется продолжительность или время пребывания под температурой не менее 2 секунд.

Так, способ изобретению может быть в этом отношении ограничен тем, что композитная пленка во время релаксации имеет температуру в одном из вышеуказанных температурных диапазонов в течение определенного выше периода времени (так называемое "время пребывания под температурой"). Таким образом, продолжительность релаксации или время пребывания в процессе релаксации под температурой предпочтительно должно составлять по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд. При этом продолжительность релаксации или время пребывания в процессе

релаксации под температурой может быть ограничено максимум 30 секундами, предпочтительно максимум 20 секундами, в частности, максимум 10 секундами.

Точно так же, как температура или релаксация сами по себе не могут обеспечить соответствующую низкую усадку, так и время пребывания под температурой само по себе не может этого обеспечить. Эти факторы влияния и достигаемый ими эффект взаимозависимы и влияют друг на друга.

Остаточная усадка пленки (усадка после вытягивания и релаксации) является малой при высокотемпературной обработке и при одновременно высокой релаксации, несмотря на короткое время пребывания под температурой.

Однако остаточная усадка пленки является также низкой при обработке при высокой температуре и более длительном времени пребывания под температурой, несмотря на низкую релаксацию.

Равным образом, остаточная усадка пленки является низкой при длительном времени пребывания под температурой и при высокой релаксации, несмотря на умеренную термообработку.

Таким образом, только комбинация этих факторов влияния позволяет достичь желаемой низкой остаточной усадки пленки.

Для достижения низкой усадки многослойных структур согласно изобретению помимо идеально подходящих слоистых структур с предпочтительно содержащимися в них сырьевыми материалами в комбинации с установленными на отдельных технологических этапах температурах, технологическими параметрами, здесь, в частности, кратностью вытяжки, коэффициентом релаксации и остаточной кратностью вытяжки, а также временем пребывания, решающее значение имеет по меньшей мере продолжительность термофиксации (релаксации). Благодаря комбинации указанных в настоящем описании или определенных в формуле изобретения признаков и параметров впервые достигается цель получения, в частности, стабильного производства стандартной композитной пленки путем ламинирования или путем соэкструзии, предпочтительно соэкструзии без ламинирования, которая, помимо улучшенной технологичности и/или пригодности для вторичной переработки, обладает также и другими полезными свойствами, такими как термостойкость, пригодность для печати, кислородонепроницаемость и которая не имеет усадки или имеет усадку менее 5%, предпочтительно менее 3% в направлении как MD, так и TD.

Особенно предпочтительно, чтобы термопластичная смола, содержащаяся в слое (с) или из которой состоит слой (с), имела температуру плавления ниже 120°C. Благодаря повышенной разнице с температурой плавления наружного слоя композитную пленку можно запечатывать раньше, т.е., уже при более низкой температуре. Кроме того, можно достичь более высокой продолжительности цикла при дальнейшей обработке композитной пленки.

Далее, особенно предпочтительно, если термопластичная смола, которая содержится в слое (а) или из которой состоит слой (а), имеет температуру плавления выше

160°C, предпочтительно выше 170°C. Благодаря более высокой температуре наружного слоя при дальнейшей обработке можно использовать более высокие температуры, и, таким образом, при дальнейшей обработке композитной пленки можно достичь более высокой продолжительности цикла.

Далее, согласно изобретению слой (а), то есть наружный слой, предпочтительно может иметь заданную полярность, которая представлена через поверхностное натяжение, выраженное в единицах дин/см ($= 10^{-3}$ Н/м). Это значение предпочтительно может составлять >40 дин/см ($>40 \cdot 10^{-3}$ Н/м), в частности, >42 дин/см ($>42 \cdot 10^{-3}$ Н/м), чтобы обеспечить максимально возможную пригодность для печати.

Кроме того, согласно изобретению в одном предпочтительном варианте осуществления можно предусмотреть, чтобы наружный слой (а) состоял из EVON или содержал его.

До настоящего времени из уровня техники не были известны стандартные композитные пленки, у которых EVON использовался бы как компонент наружного слоя (а), или у которых слой (а) состоял из EVON. Так, из уровня техники известно использование EVON как материала с отличными барьерными свойствами от кислорода. Однако использование для этой цели требует, чтобы EVON был внутренним слоем, поскольку EVON быстро теряет свои хорошие кислородонепроницаемые свойства при попадании влаги. Поэтому EVON как компонент или материал слоя всегда использовался, будучи с обеих сторон окруженным защитными слоями, как, например, полиолефин или полиамид, которые иногда имеют высокую непроницаемость для водяного пара. Однако использование EVON в стандартных композитных пленках для другой цели и другим способом или в другом расположении, например, в качестве наружного или герметизирующего слоя (внутренний слой; поверхность, обращенная к упаковываемому товару), до настоящего времени не было известно.

Напротив, в соответствии с изобретением предусмотрена возможность намеренного использования EVON в слое (а), т.е. в наружном слое, который образует внешнюю поверхность композитной пленки. Наружный слой (а) может содержать EVON или состоять из него. Однако, когда EVON присутствует в наружном слое (а), свойство EVON как барьера для кислорода значения не имеет. Зато в соответствии с изобретением важно, что использование EVON в наружном слое значительно повышает пригодность пленки к вторичной переработке по сравнению с композитными пленками, которые имеют наружные слои с РА или РЕТ. Это связано с тем, что EVON имеет более низкую температуру плавления по сравнению с материалами РА и РЕТ, использовавшимися ранее для наружного слоя, так что разница в температурах плавления наружного слоя и герметизирующего слоя (внутреннего слоя) уменьшается. При этом температура, требуемая при вторичной переработке для плавления, в целом может быть снижена, в результате чего улучшается возможность переработки композитной пленки для вторичного использования.

Кроме того, авторы заявки обнаружили, что благодаря присутствию EVON в

наружном слое можно улучшить механические свойства пленки, такие как жесткость и пригодность для печати, как у PET или PA, по сравнению с полиолефинами, такими, например, как PE или PP. Более высокая температура плавления EVON, чем у этих полиолефинов, и связанная с этим более высокая термостойкость внутреннего слоя (герметизирующего слоя) приводят в целом к лучшей возможности дальнейшей обработки композитной пленки (количество циклов).

Далее, способ согласно изобретению может быть реализован как способ получения многослойной композитной пленки, включающий по меньшей мере следующие этапы:

этап соэкструзии и/или ламинирования по меньшей мере четырех слоев (a), (b), (d) и (c), из которых

- слой (a) образует внешнюю поверхность композитной пленки,
- слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним,
- слой (b) расположен между слоем (a) и слоем (c);
- слой (d) расположен между слоем (a) и слоем (c), предпочтительно между слоем (a) и слоем (b);

причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, b3, b4, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем слой (d) состоит из единственного слоя или множества слоев (d1, d2, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

этап вытягивания соэкструдированной или ламинированной композитной пленки и этап релаксации вытянутой композитной пленки;

причем вытягивание проводится по двум осям;

причем кратность вытяжки в направлении машины, или в продольном направлении, (MD) составляет по меньшей мере 2,0;

причем кратность вытяжки в поперечном, или трансверсальном, направлении (TD) составляет по меньшей мере 2,0;

причем сумма кратности вытяжки в направлении машины (MD) и кратности вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 5,0;

причем композитная пленка во время вытягивания имеет температуру от 70°C до 130°C;

причем коэффициент релаксации в направлении машины (MD) составляет более 0,00;

причем коэффициент релаксации в поперечном направлении (TD) составляет более 0,00;

причем сумма коэффициента релаксации в направлении машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет не менее 0,05 (=5%), предпочтительно не менее 0,1 (=10%), предпочтительно не менее 0,2 (=20%), в частности, не менее 0,4 (=40%);

причем композитная пленка во время релаксации имеет температуру от 60°C до

180°C, предпочтительно от 60°C до 150°C, особенно предпочтительно от 60°C до 120°C, особенно предпочтительно 80-100°C;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд, или продолжительность релаксации предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд, или продолжительность релаксации предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд;

причем остаточная кратность вытяжки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью по меньшей мере 1,12 г/см³ или состоит из него;

причем слой (d) или множество слоев (d1, d2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу, предпочтительно полиолефин, с плотностью менее 1,00 г/см³, предпочтительно менее 0,98 г/см³, или состоит из нее;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее; и

причем слой (c) содержит термопластичную смолу с плотностью менее 0,95 г/см³ или состоит из нее.

Дальнейшие выгодные варианты осуществления способа по изобретению являются предметом зависимых пунктов формулы изобретения.

Описанный выше способ согласно изобретению и его предпочтительные варианты осуществления могут быть также охарактеризованы тем, что

- слой (b) не содержит EVOH; или
- ни один из слоев (b1, b2, ...) не содержит EVOH; или
- слой (b) содержит EVOH или состоит из него; или
- по меньшей мере один из слоев (b1, b2, ...) содержит EVOH или состоит из него;

или

- ни один из слоев композитной пленки, кроме слоя (a), не содержит EVOH.

Описанный выше способ согласно изобретению и его предпочтительные варианты осуществления могут быть также охарактеризованы тем, что

- EVOH слоя (a) имеет температуру плавления по меньшей мере 160°C, предпочтительно по меньшей мере 170°C; и/или

- термопластичная смола слоя (c) является полиолефином с температурой термосваривания ниже температуры термосваривания термопластичной смолы слоя (a);

и/или

- термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой плавления ниже 120°C; и/или

- термопластичная смола слоя (b) имеет кислородопроницаемость менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$, или кислородопроницаемость каждой из термопластичных смол слоев (b1, b2, ...) или в сумме составляет менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- слой (b) имеет кислородопроницаемость менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$, или слои (b1, b2, ...) имеют, каждый или в сумме, кислородопроницаемость менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- вытягивание проводится одновременно или в несколько последовательных ступеней; и/или

- композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 (=5%), предпочтительно менее 0,03 (=3%), в направлении машины (MD); и/или

- композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 (=5%), предпочтительно менее 0,03 (=3%), в поперечном направлении (TD); и/или

- после вытягивания и релаксации сумма усадки композитной пленки в направлении машины (MD) и усадки в поперечном направлении (TD) (= полная усадка) предпочтительно составляет менее 0,05 (=5%).

Выражение "и/или" означает, что способ согласно изобретению может характеризоваться одним, всеми или любым выбором или комбинацией вышеуказанных признаков. Это определение справедливо также по аналогии для использования выражения "и/или" в последующих частях описания и в формуле изобретения.

Описанный выше способ согласно изобретению и его предпочтительные варианты осуществления могут быть также охарактеризованы тем, что

- толщина слоя (a) не превышает 20%, предпочтительно 10% от толщины всей композитной пленки; и/или

- толщина слоя (b) или суммарная толщина слоев (b1, b2, ...) не превышает 20%, предпочтительно 10% толщины всей композитной пленки; и/или

- массовая доля слоя (a) не превышает 10% от полной массы композитной пленки; и/или

- массовая доля слоя (b) или сумма массовых долей слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки; и/или

- сумма массовых долей слоя (a) и слоя (b) или слоя (a) и слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

Описанный выше способ согласно изобретению и его предпочтительные варианты осуществления могут быть также охарактеризованы тем, что

- слой (a) не содержит по меньшей мере одного из следующих типов полимеров: сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET), или полимолочная кислота или полилактид (PLA), или полиамид (PA); и/или

- термопластичная смола слоя (с) содержит или состоит из полиолефина (PO),

предпочтительно полиэтилена (PE) и/или полипропилена (PP), сополимера этилена с винилацетатом (EVA), иономера (IO), сополимера этилена с метилметакрилатом (EMMA), сополимера этилена с метакриловой кислотой (ЕМА) или любой их смеси.

Описанный выше способ согласно изобретению и его предпочтительные варианты осуществления могут быть также охарактеризованы тем, что массовая доля компонентов слоя с плотностью $>1,0 \text{ г/см}^3$, предпочтительно EVOH слоя (а) с плотностью $\geq 1,12 \text{ г/см}^3$, составляет от 1% до $<40\%$, предпочтительно от 1% до $<30\%$, предпочтительно от 1% до $<20\%$, в частности, от 5% до $<20\%$ от полной массы композитной пленки.

Далее, стоящая перед изобретением задача решена посредством многослойной, соэкструдированной и/или ламинированной, двухосно-вытянутой и релаксированной композитной пленки, полученной способом согласно изобретению, какой описан выше и определен в формуле изобретения. При этом композитная пленка согласно изобретению имеет по меньшей мере два слоя (а) и (с), из которых

- слой (а) образует внешнюю поверхность композитной пленки, и
- слой (с) образует поверхность композитной пленки, обращенную к

упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним,

причем слой (а) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) или состоит из него;

причем слой (с) содержит термопластичную смолу или состоит из нее.

Преимущества, обсужденные выше в связи со способом согласно изобретению, справедливы по аналогии в отношении композитной пленки согласно изобретению и ее вариантов.

Далее, согласно изобретению, задача решена с помощью многослойной, соэкструдированной и/или ламинированной, двухосно-вытянутой и релаксированной композитной пленки, которая предпочтительно была получена или может быть получена способом согласно изобретению и которая имеет по меньшей мере три слоя (а), (b) и (с), из которых

- слой (а) образует внешнюю поверхность композитной пленки;
- слой (с) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним,
- слой (b) расположен между слоем (а) и слоем (с);

причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, b3, b4, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (а) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью по меньшей мере $1,12 \text{ г/см}^3$ или состоит из него;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый,

термопластичную смолу с плотностью более $1,00 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее; и

причем слой (с) содержит термопластичную смолу с плотностью менее $0,95 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее.

Согласно изобретению, задача также решена посредством многослойной, соэкструдированной и/или ламинированной, двухосно-вытянутой и релаксированной композитной пленки, которая предпочтительно была получена или может быть получена способом согласно изобретению и которая имеет по меньшей мере четыре слоя (а), (b), (d) и (с), из которых

- слой (а) образует внешнюю поверхность композитной пленки;
- слой (с) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним,
- слой (b) расположен между слоем (а) и слоем (с);
- слой (d) расположен между слоем (а) и слоем (с), предпочтительно между слоем (а) и слоем (b);

причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем слой (d) состоит из единственного слоя или множества слоев (d1, d2, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (а) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью по меньшей мере $1,12 \text{ г/см}^3$ или состоит из него;

причем слой (d) или множество слоев (d1, d2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу, предпочтительно полиолефин, с плотностью менее $1,00 \text{ г/см}^3$, предпочтительно менее $0,98 \text{ г/см}^3$, или состоит из нее;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу с плотностью более $1,00 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее; и

причем слой (с) содержит термопластичную смолу с плотностью менее $0,95 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее.

Предпочтительные варианты осуществления композитной пленки согласно изобретению являются предметом зависимых пунктов.

Так, композитную пленку согласно изобретению можно охарактеризовать тем, что

- термопластичная смола слоя (b) имеет кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$, или термопластичные смолы слоев (b1, b2, ...) имеют, каждая или в сумме, кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- слой (b) имеет кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$, или слои (b1, b2, ...) имеют, каждый или в сумме, кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- толщина слоя (b) или суммарная толщина слоев (b1, b2, ...) не превышает 20%, предпочтительно 10% от толщины всей композитной пленки; и/или

- массовая доля слоя (b) или сумма массовых долей слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки; и/или

- сумма массовых долей слоя (a) и слоя (b) или слоя (a) и слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

Далее, композитную пленку согласно изобретению можно охарактеризовать тем, что

- EVONH слоя (a) имеет температуру плавления по меньшей мере 160°C, предпочтительно по меньшей мере 170°C; и/или

- термопластичная смола слоя (c) представляет собой полиолефин, температура термосваривания которого ниже температуры термосваривания EVONH слоя (a); и/или

- термопластичная смола слоя (c) представляет собой полиолефин с температурой плавления ниже 120°C.

Далее, композитную пленку согласно изобретению можно охарактеризовать тем, что

- после вытягивания и релаксации композитной пленки сумма усадки в направлении машины (MD) и усадки в поперечном направлении (TD) (= полная усадка) составляет менее 0,05 (=5%);

- толщина слоя (a) не превышает 20%, предпочтительно 10% от толщины всей композитной пленки;

- слой (a) не содержит по меньшей мере одного из следующих типов полимеров: сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET) или полимолочная кислота или полилактид (PLA), или полиамид (PA); и/или

- термопластичная смола слоя (c) содержит или состоит из полиолефина (PO), предпочтительно полиэтилена (PE) и/или полипропилена (PP), сополимера этилена с винилацетатом (EVA), иономера (IO), сополимера этилена с метилметакрилатом (EMMA), сополимера этилена с метакриловой кислотой (EMA) или любой их смеси.

- массовая доля компонентов слоя с плотностью $>1,0 \text{ г/см}^3$, предпочтительно EVONH слоя (a) с плотностью $\geq 1,12 \text{ г/см}^3$, составляет от 1% до $<40\%$, предпочтительно от 1% до $<30\%$, предпочтительно от 1% до $<20\%$, в частности, от 5% до $<20\%$ от полной массы композитной пленки.

В соответствии с изобретением цель также достигается путем применения композитной пленки согласно изобретению, какая определена в формуле изобретения или описана выше, или изготовленной из нее оболочки для упаковки объекта, предпочтительно для упаковки пищевых продуктов, деликатесов или жидких или твердых, в частности порошкообразных товаров.

В предпочтительном варианте осуществления применение согласно изобретению характеризуется тем, что массовая доля компонентов слоя с плотностью $>1,0 \text{ г/см}^3$, предпочтительно EVONH слоя (a) с плотностью $\geq 1,12 \text{ г/см}^3$, составляет от 1% до $<40\%$,

предпочтительно от 1% до <30%, предпочтительно от 1% до <20%, в частности, от 5% до <20%, от полной массы композитной пленки.

Преимущества, обсужденные выше в связи со способом согласно изобретению, справедливы по аналогии в отношении применения композитной пленки согласно изобретению и его вариантов.

Дополнительное описание

Предлагаемый изобретением и описанный здесь способ получения многослойной композитной пленки можно охарактеризовать тем, что он не включает этапа ламинирования, т.е., склеивания слоев или слоистых систем.

Соответственно, описанная здесь многослойная композитная пленка по изобретению может быть неламинированной композитной пленкой.

Определения длины (каждое в отношении машинного направления или поперечного направления):

L_0 := длина заданного участка композитной пленки перед вытягиванием;

L_1 := длина этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией;

L_2 := длина этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией;

L_3 := длина этого же участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации.

Определение кратности вытяжки: кратность вытяжки V =длина L_1 заданного участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией, деленная на длину L_0 этого же участка композитной пленки перед вытягиванием ($V=L_1/L_0$).

Определение коэффициента релаксации: коэффициент релаксации RL =абсолютное значение разности длины L_3 заданного участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации и длины L_2 этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией, деленное на длину L_2 этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией ($RL=|(L_3-L_2)|/L_2$).

Определение остаточной кратности вытяжки: остаточная кратность вытяжки RV =длина L_3 заданного участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации, деленная на длину L_0 этого же участка композитной пленки перед вытягиванием и перед релаксацией ($RV=L_3/L_0$).

Композитная пленка согласно изобретению предпочтительно является многослойной композитной пленкой с барьерной функцией, или многослойной барьерной пленкой, причем барьерное свойство относится к пониженной кислородопроницаемости или пониженной паропроницаемости или к тому и другому.

Усадка (или усадка при нагревании): измеряется в воде при 90°C, предпочтительно в пределах 1 секунды после погружения, но не позднее 10 секунд после погружения.

Согласно изобретению, образец для определения усадки (или усадки при нагревании) погружают на определенное время, в частности, указанное выше время, в

воду при 90°C и после извлечения сразу же охлаждают водой до комнатной температуры. Измеряется длина заранее отмеченного участка после этой обработки и соотносится с длиной этого же участка образца, измеренной перед обработкой. Полученное отношение длин ("усаженная" к "неусаженной"), указанное в процентах, задает усадку. В зависимости от направления измерения длины получают усадку в продольном направлении (MD) и в поперечном направлении (TD). Общая усадка рассчитывается путем сложения усадки в продольном и поперечном направлениях. Многократные определения, например трехкратные или пятикратные определения измерений длины и формирование из них соответствующих средних значений выгодно повышают точность определения. Согласно изобретению, усадку и общую усадку можно определить, в частности, в соответствии со стандартом ASTM 2732.

Измерение кислородопроницаемости в рамках изобретения проводится при 23°C и относительной влажности воздуха 75% (ASTMD 1434).

Способ согласно изобретению предпочтительно может быть реализован, а композитная пленка согласно изобретению может быть изготовлена по так называемой технологии двойного раздува и, в частности, тройного раздува, для которого авторы заявки предлагают подходящие установки, известные специалистам в данной области. При этом многослойная композитная пленка может соэкструдироваться из соответствующих расплавов смолы, например, с помощью экструзионной головки от Заявителя, предназначенной для производства композитных пленок с тремя или более слоями, предпочтительно с термическим разделением отдельных слоев, охлаждаться путем водяного охлаждения от Заявителя, снова нагреваться, вытягиваться по двум осям (в направлении машины (MD) и в поперечном направлении (TD)) с помощью закрытого пузыря сжатого воздуха, и, наконец, релаксировать (термофиксироваться) на следующем этапе в заданном температурном режиме. Композитная пленка согласно изобретению может представлять собой композитную пленку, образующую барьер для диффузии газа, в частности, диффузии кислорода и/или водяного пара. Такой способ получения известен специалистам также из учебника "Sausage Casings", VICTUS Lebensmittelindustrialbedarf Vertriebsgesellschaft mbH, Вена, Австрия, 1 издание, 2002, глава 7, в частности, подраздел 4.2, 267-270.

Еще одна возможность получения пленки согласно изобретению состоит в том, чтобы растянуть соэкструдированную плоскую пленку с использованием известной специалистам технологии Tenter Frame.

Композитная пленка по настоящему изобретению может быть с успехом получена на устройстве или установке от настоящего Заявителя для производства рукавных пленок для упаковок пищевых продуктов, например, термоусадочных пленок или термоусадочных пакетов, способом струйно-выдувного формования, если при этом дополнительно использовать устройство, раскрытое в описании патента DE 19916428 B4 от этого же Заявителя для быстрого охлаждения тонких термопластичных рукавов после их экструзии. В этой связи можно также сослаться на соответствующую

усовершенствованную разработку согласно патенту DE 10048178 B4.

Рукавная пленка, полученная из расплава полимера, в экструзионной головке подвергается интенсивному охлаждению, при котором сохраняется аморфная структура термопластов из полимерного расплава. Трубчатая пленка, вертикально экструдированная из полимерного расплава через головку экструдера, сначала проходит в охлаждающее устройство для охлаждения, не касаясь стенок, как подробно описано в публикациях DE 19916428 B4 и DE 10048178 B4. Во избежание повторения в отношении деталей процедур, конструкции и функционирования этого охлаждающего устройства, называемого также калибровочным устройством, делается полная ссылка на содержание публикаций DE 19916428 B4 и DE 10048178 B4.

Затем рукавная пленка проходит через опоры в охлаждающем устройстве, на которые пленка опирается вследствие перепада давления между внутренней частью рукавной пленки и хладагентом, при этом между пленкой и опорами сохраняется жидкая пленка, поэтому прилипание рукавной пленки исключено. На диаметр рукавной пленки влияет диаметр опор, поэтому указанное охлаждающее устройство этого же Заявителя называется также калибровочным устройством.

Согласно изобретению, полиамид (РА) может быть веществом, выбранным из группы, состоящей из РА из ϵ -капролактама, или поли(ϵ -капролактама) (РА6), РА из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты или полигексаметиленадипамида (РА6.6), РА из ϵ -капролактама и гексаметилендиамина/адипиновой кислоты (РА6.66), РА из гексаметилендиамина и додекановой кислоты, или полигексаметилендодеканамид (РА6.12), РА из 11-аминоундекановой кислоты, или полиундеканамид (РА11), РА из 12-лауринлактама, или поли(ω -лауринлактама) (РА12), или смесью этих РА или смесью этих РА с аморфным РА или с другими полимерами. Общее обозначение РАх.у является синонимом РАх/у или РАху.

В контексте настоящей заявки полиолефин (РО) может быть веществом, выбранным из группы, состоящей из РР, РЕ, LDPE, LLDPE, полиолефинового пластимера (РОР), сополимеров этилена и винилацетата (ЕVА), сополимеров этилена и метилметакрилата (ЕММА), сополимеров этилена и метакриловой кислоты (ЕМА), сополимеров этилена и акриловой кислоты (ЕАА), сополимеров циклоолефинов/циклоалкенов и 1-алкенов, или циклоолефиновых сополимеров (СОС), иономеров (ИО) или их смесью. Кроме того, для целей настоящего изобретения РО включает также смесь вышеуказанного РО с иономерами и/или промоторами адгезии.

В рамках настоящего изобретения сложный полиэфир может использоваться как компонент слоя (а). Сложные полиэфиры представляют собой полимеры со сложноэфирными группами в основной цепи, они могут быть, в частности, алифатическими или ароматическими полиэфирами. Сложные полиэфиры могут быть получены поликонденсацией соответствующих дикарбоновых кислот с диолами. Для синтеза сложного полиэфира можно использовать любую дикарбоновую кислоту, подходящую для образования полиэфира, в частности, терефталевую кислоту и

изофталевую кислоту, а также димеры ненасыщенных алифатических кислот. В качестве другого компонента для синтеза сложного полиэфира можно использовать диолы, например, полиалкиленгликоли, такие как этиленгликоль, пропиленгликоль, тетраметиленгликоль, неопентилгликоль, гексаметиленгликоль, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль и политетраметиленоксидгликоль; 1,4-циклогександиметанол и 2-алкил-1,3-пропандиол.

Особенно предпочтительным полиэфиром является полиэтилентерефталат, сокращенно PET. PET можно получить поликонденсацией терефталевой кислоты (1,4-бензолдикарбоновой кислоты) и этиленгликоля (1,2-дигидроксиэтана).

Другими предпочтительными сложными полиэфирами являются полилактиды или полимолочные кислоты (PLA), которые могут содержаться в качестве компонента слоя в слоях, для которых в качестве компонента слоя предусмотрен полиэфир. Эти полимеры являются биосовместимыми/биоразлагаемыми и, в дополнение к низкому влагопоглощению, имеют высокие точки, или температуры плавления и хорошую прочность на растяжение.

В рамках настоящего изобретения EVON означает как чистый EVON, так и смесь EVON с другими полимерами, иономерами, ЕМА или ЕММА. В частности, EVON охватывает также смесь EVON и РА или смесь EVON и иономера.

Промоторы адгезии (HV) могут предусматриваться в композитной пленке согласно изобретению в качестве промежуточных слоев, они представляют собой клеевые слои, которые обеспечивают хорошую адгезию отдельных слоев друг к другу. При этом HV могут базироваться на основном материале, выбранном из группы, состоящей из РЕ, РР, EVA, ЕМА, ЕММА, ЕАА и иономера, а также их смесей. Согласно изобретению, особенно подходящими промоторами адгезии (HV) являются EVA, ЕМА или ЕММА чистотой выше 99%, предпочтительно >99,9%.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления слои, содержащие HV в качестве компонента слоя, могут также содержать смесь РО и HV, или смесь EVA, ЕМА, ЕММА и/или ЕАА и HV, или смесь иономера и HV, или смесь нескольких HV.

Для целей настоящего изобретения температура плавления полимера определяется методом динамической дифференциальной калориметрии или дифференциального термоанализа согласно стандарту DIN 51007:2019-04 или DIN EN ISO 11357-1:2017-02. Как альтернатива, из уровня техники известен также метод ASTM D3418.

Для целей настоящего изобретения температура размягчения полимера определяется способом определения температуры размягчения по Вика (VST=Vicat softening temperature) согласно DIN EN ISO 306:2014-03.

Для целей настоящего изобретения пригодность для печати определяется в соответствии с DIN 16500-2:2018-09.

В контексте настоящего изобретения обозначение материала как "компонент слоя" означает, что слой композитной пленки согласно изобретению по меньшей мере частично

содержит этот материал. При этом термин "компонент слоя" в контексте настоящего изобретения охватывает, в частности, случай, когда слой состоит полностью, то есть исключительно из этого материала.

В контексте настоящего изобретения "средний" или "промежуточный" слой означает слой композитной пленки, который находится между слоем (а) и слоем (с). Согласно изобретению, слой (а) является слоем, образующим внешнюю поверхность композитной пленки (наружный слой). Согласно изобретению, слой (с) является слоем, который образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому товару или соприкасающуюся с ним (внутренний слой). По определению, слои (а) и (с) композитной пленки согласно изобретению не могут быть "средним" или "промежуточным" слоем.

Композитная пленка согласно изобретению предпочтительно является плоской или рукавной. Предпочтительно, композитная пленка представляет собой пленку или оболочку для пищевых продуктов. Кроме того, композитная пленка предпочтительно подходит для применения в качестве нетермоусадочного упаковочного материала.

Примеры предлагаемых изобретением соэкструдированных и двухосно-вытянутых многослойных пленок с барьерной функцией, содержащих не менее трех слоев (а), (b) и (с):

3-слойная структура

(a)	(b)	(c)
EVON	PA	PO

Примеры предлагаемых изобретением соэкструдированных и двухосно-вытянутых многослойных пленок с барьерной функцией, содержащих по меньшей мере четыре слоя (а), (b), (d) и (с):

4-слойные структуры

(a)	(d)	(b)	(c)
EVON	PO	EVON	PO

(a)	(d)	(b)	(c)
EVON	PO	PVDC	PO

(a)	(d)	(b)	(c)
EVON	PO	PA	PO

5-слойные структуры

(a)	(d1)	(b)	(d2)	(c)
EVON	PO	EVON	HV	PO

(a)	(d1)	(b)	(d2)	(c)
EVON	PO	PVDC	HV	PO

(a)	(d1)	(b)	(d2)	(c)
EVOH	PO	PA	HV	PO

7-слойные структуры

(a)	(d1)	(d2)	(d3)	(b)	(d4)	(c)
EVOH	HV	PO	HV	EVOH	HV	PO

(a)	(d1)	(d2)	(d3)	(b)	(d4)	(c)
EVOH	HV	PO	HV	PVDC	HV	PO

(a)	(d1)	(d2)	(d3)	(b)	(d4)	(c)
EVOH	HV	PO	HV	PA	HV	PO

9-слойные структуры

(a)	(d1)	(d2)	(d3)	(b1)	(b2)	(b3)	(d4)	(c)
EVOH	HV	PO	HV	PA	EVOH	PA	HV	PO

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения многослойной композитной пленки, причем способ включает по меньшей мере следующие этапы:

этап созкструзии и/или ламинирования по меньшей мере трех слоев (a), (b) и (c), из которых

- слой (a) образует внешнюю поверхность композитной пленки,

- слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним, и

- слой (b) расположен между слоем (a) и слоем (c);

причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, b3, b4, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

этап вытягивания созкструзированной или ламинированной композитной пленки и этап релаксации вытянутой композитной пленки;

причем вытягивание проводится по двум осям;

причем кратность вытяжки в направлении машины, или продольном направлении (MD) составляет по меньшей мере 2,0;

причем кратность вытяжки в поперечном, или трансверсальном, направлении (TD) составляет по меньшей мере 2,0;

причем сумма кратности вытяжки в направлении машины (MD) и кратности вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 5,0;

причем композитная пленка во время вытягивания имеет температуру от 70°C до 130°C;

причем коэффициент релаксации в направлении машины (MD) составляет более 0,00;

причем коэффициент релаксации в поперечном направлении (TD) составляет более 0,00;

причем сумма коэффициента релаксации в направлении машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет не менее 0,05 (=5%), предпочтительно не менее 0,1 (=10%), предпочтительно не менее 0,2 (=20%), в частности, не менее 0,4 (=40%);

причем композитная пленка во время релаксации имеет температуру от 60°C до 180°C, предпочтительно от 60°C до 150°C, особенно предпочтительно от 60°C до 120°C, особенно предпочтительно 80-100°C;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд, или продолжительность релаксации предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд, или

продолжительность релаксации предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд;

причем остаточная кратность вытяжки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью по меньшей мере $1,12 \text{ г/см}^3$ или состоит из него;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу с плотностью более $1,00 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее; и

причем слой (c) содержит термопластичную смолу с плотностью менее $0,95 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее.

2. Способ получения многослойной композитной пленки, предпочтительно способ по п. 1, отличающийся тем, что способ включает по меньшей мере следующие этапы:

этап соэкструзии и/или ламинирования по меньшей мере четырех слоев (a), (b), (d) и (c), из которых

- слой (a) образует внешнюю поверхность композитной пленки,
- слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним,
- слой (b) расположен между слоем (a) и слоем (c);
- слой (d) расположен между слоем (a) и слоем (c), предпочтительно между слоем (a) и слоем (b);

причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, b3, b4, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем слой (d) состоит из единственного слоя или множества слоев (d1, d2, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

этап вытягивания соэкструдированной или ламинированной композитной пленки и этап релаксации вытянутой композитной пленки;

причем вытягивание проводится по двум осям;

причем кратность вытяжки в направлении машины, или в продольном направлении (MD) составляет по меньшей мере 2,0;

причем кратность вытяжки в поперечном, или трансверсальном, направлении (TD) составляет по меньшей мере 2,0;

причем сумма кратности вытяжки в направлении машины (MD) и кратности вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 5,0;

причем композитная пленка во время вытягивания имеет температуру от 70°C до 130°C ;

причем коэффициент релаксации в направлении машины (MD) составляет более 0,00;

причем коэффициент релаксации в поперечном направлении (TD) составляет более

0,00;

причем сумма коэффициента релаксации в направлении машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет не менее 0,05 (=5%), предпочтительно не менее 0,1 (=10%), предпочтительно не менее 0,2 (=20%), в частности, не менее 0,4 (=40%);

причем композитная пленка во время релаксации имеет температуру от 60°C до 180°C, предпочтительно от 60°C до 150°C, особенно предпочтительно от 60°C до 120°C, особенно предпочтительно 80-100°C;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд, или продолжительность релаксации предпочтительно составляет по меньшей мере 2 секунды, в частности, более 5 секунд;

причем время пребывания в процессе релаксации, предпочтительно релаксации при повышенной температуре, предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд, или продолжительность релаксации предпочтительно составляет не более 30 секунд, предпочтительно не более 20 секунд, в частности, не более 10 секунд;

причем остаточная кратность вытяжки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVON) с плотностью по меньшей мере 1,12 г/см³ или состоит из него;

причем слой (d) или множество слоев (d1, d2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу, предпочтительно полиолефин, с плотностью менее 1,00 г/см³, предпочтительно менее 0,98 г/см³, или состоит из нее;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее; и

причем слой (c) содержит термопластичную смолу с плотностью менее 0,95 г/см³ или состоит из нее.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что

- слой (b) свободен от EVON; или
- слои (b1, b2, ...) свободны от EVON; или
- слой (b) содержит EVON или состоит из него; или
- по меньшей мере один из слоев (b1, b2, ...) содержит EVON или состоит из него;

или

- слои композитной пленки, кроме слоя (a), свободны от EVON.

4. Способ по одному из п.п. 1-3, отличающийся тем, что

- EVON слоя (a) имеет температуру плавления по меньшей мере 160°C, предпочтительно по меньшей мере 170°C; и/или

- термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой термосваривания ниже температуры термосваривания термопластичной смолы слоя (а); и/или

- термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой плавления ниже 120°C; и/или

- термопластичная смола слоя (b) имеет кислородопроницаемость менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$, или кислородопроницаемость каждой из термопластичных смол слоев (b1, b2, ...) или в сумме составляет менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- слой (b) имеет кислородопроницаемость менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$ или слои (b1, b2, ...) имеют, каждый или в сумме, кислородопроницаемость менее 100 $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- вытягивание проводится одновременно или в несколько последовательных ступеней; и/или

- композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 (=5%), предпочтительно менее 0,03 (=3%), в направлении машины (MD); и/или

- композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 (=5%), предпочтительно менее 0,03 (=3%), в поперечном направлении (TD); и/или

- после вытягивания и релаксации сумма усадки композитной пленки в направлении машины (MD) и усадки в поперечном направлении (TD) (= полная усадка) предпочтительно составляет менее 0,05 (=5%).

5. Способ по одному из п.п. 1-4, отличающийся тем, что

- толщина слоя (а) не превышает 20%, предпочтительно 10% от толщины всей композитной пленки; и/или

- толщина слоя (b) или суммарная толщина слоев (b1, b2, ...) не превышает 20%, предпочтительно 10% толщины всей композитной пленки; и/или

- массовая доля слоя (а) не превышает 10% от полной массы композитной пленки; и/или

- массовая доля слоя (b) или сумма массовых долей слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки; и/или

- сумма массовых долей слоя (а) и слоя (b) или слоя (а) и слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

6. Способ по одному из п.п. 1-5, отличающийся тем, что

- слой (а) свободен от полимеров по меньшей мере одного из следующих типов: сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET), или полимолочная кислота или полилактид (PLA), или полиамид (PA); и/или

- термопластичная смола слоя (с) содержит или состоит из полиолефина (PO), предпочтительно полиэтилена (PE) и/или полипропилена (PP), сополимера этилена с винилацетатом (EVA), иономера (IO), сополимера этилена с метилметакрилатом (EMMA), сополимера этилена с метакриловой кислотой (ЕМА) или любой их смеси.

7. Способ по одному из п.п. 1-6, отличающийся тем, что массовая доля

компонентов слоя с плотностью $>1,0 \text{ г/см}^3$, предпочтительно EVOH слоя (а) с плотностью $\geq 1,12 \text{ г/см}^3$, составляет от 1% до $<40\%$, предпочтительно от 1% до $<30\%$, предпочтительно от 1% до $<20\%$, в частности, от 5% до $<20\%$ от полной массы композитной пленки.

8. Многослойная соэкструдированная и/или ламинированная, двухосно-вытянутая и релаксированная композитная пленка, полученная способом по одному из п.п. 1-7, содержащая по меньшей мере два слоя (а) и (с), из которых

- слой (а) образует внешнюю поверхность композитной пленки, и
- слой (с) образует поверхность композитной пленки, обращенную к

упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним,

причем слой (а) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) или состоит из него;

причем слой (с) содержит термопластичную смолу или состоит из нее.

9. Многослойная соэкструдированная и/или ламинированная, двухосно-вытянутая и релаксированная композитная пленка, предпочтительно композитная пленка по п. 8, предпочтительно полученная способом по одному из п.п. 1-7, содержащая по меньшей мере три слоя (а), (b) и (с), из которых

- слой (а) образует внешнюю поверхность композитной пленки;
- слой (с) образует поверхность композитной пленки, обращенную к
- слой (b) расположен между слоем (а) и слоем (с);

причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, b3, b4, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (а) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью не менее $1,12 \text{ г/см}^3$ или состоит из него;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу с плотностью более $1,00 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее; и

причем слой (с) содержит термопластичную смолу с плотностью менее $0,95 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее.

10. Многослойная соэкструдированная и/или ламинированная, двухосно-вытянутая и релаксированная композитная пленка, предпочтительно композитная пленка по п. 8 или 9, предпочтительно полученная способом по одному из п.п. 1-7, содержащая по меньшей мере четыре слоя (а), (b), (d) и (с), из которых

- слой (а) образует внешнюю поверхность композитной пленки;
- слой (с) образует поверхность композитной пленки, обращенную к

упаковываемому продукту или соприкасающуюся с ним,

- слой (b) расположен между слоем (a) и слоем (c);
- слой (d) расположен между слоем (a) и слоем (c), предпочтительно между слоем (a) и слоем (b);

причем слой (b) состоит из единственного слоя или множества слоев (b1, b2, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем слой (d) состоит из единственного слоя или множества слоев (d1, d2, ...), предпочтительно из двух, трех или четырех слоев;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в направлении машины (MD) составляет не более 5,0;

причем остаточная кратность вытяжки композитной пленки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью по меньшей мере $1,12 \text{ г/см}^3$ или состоит из него;

причем слой (d) или множество слоев (d1, d2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу, предпочтительно полиолефин, с плотностью менее $1,00 \text{ г/см}^3$, предпочтительно менее $0,98 \text{ г/см}^3$, или состоит из нее;

причем слой (b) или множество слоев (b1, b2, ...) содержит, каждый, термопластичную смолу с плотностью более $1,00 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее; и

причем слой (c) содержит термопластичную смолу с плотностью менее $0,95 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее.

11. Композитная пленка по одному из п.п. 8-10, отличающаяся тем, что

- слой (b) свободен от EVOH; или
- слои (b1, b2, ...) свободны от EVOH; или
- слой (b) содержит EVOH или состоит из него; или
- по меньшей мере один из слоев (b1, b2, ...) содержит EVOH или состоит из него;

или

- слои композитной пленки, кроме слоя (a), свободны от EVOH.

12. Композитная пленка по одному из п.п. 8-11, отличающаяся тем, что

- термопластичная смола слоя (b) имеет кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$, или термопластичные смолы слоев (b1, b2, ...) имеют, каждая или в сумме, кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- слой (b) имеет кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$, или слои (b1, b2, ...) имеют, каждый или в сумме, кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар})$; и/или

- толщина слоя (b) или суммарная толщина слоев (b1, b2, ...) не превышает 20%, предпочтительно 10% от толщины всей композитной пленки; и/или

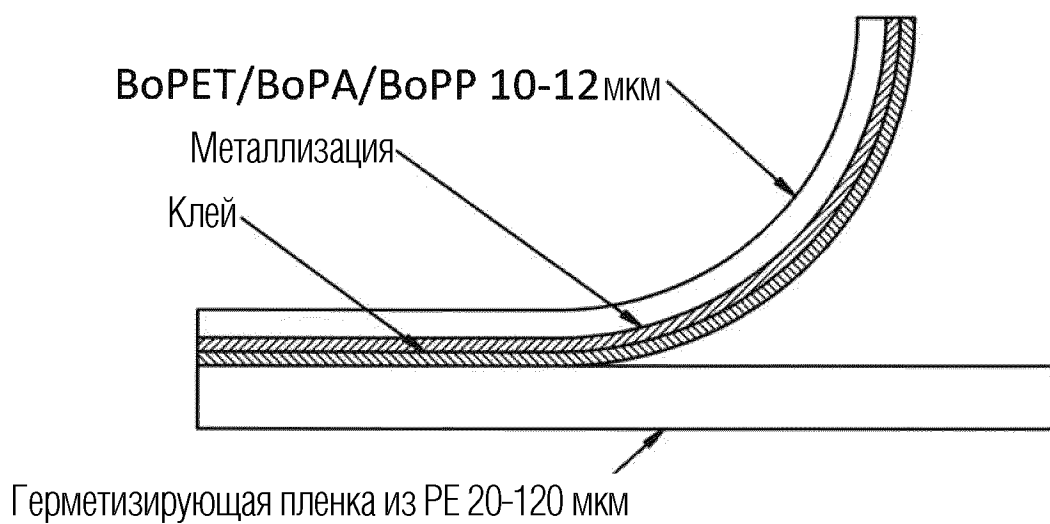
- массовая доля слоя (b) или сумма массовых долей слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки; и/или

- сумма массовых долей слоя (a) и слоя (b) или слоя (a) и слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

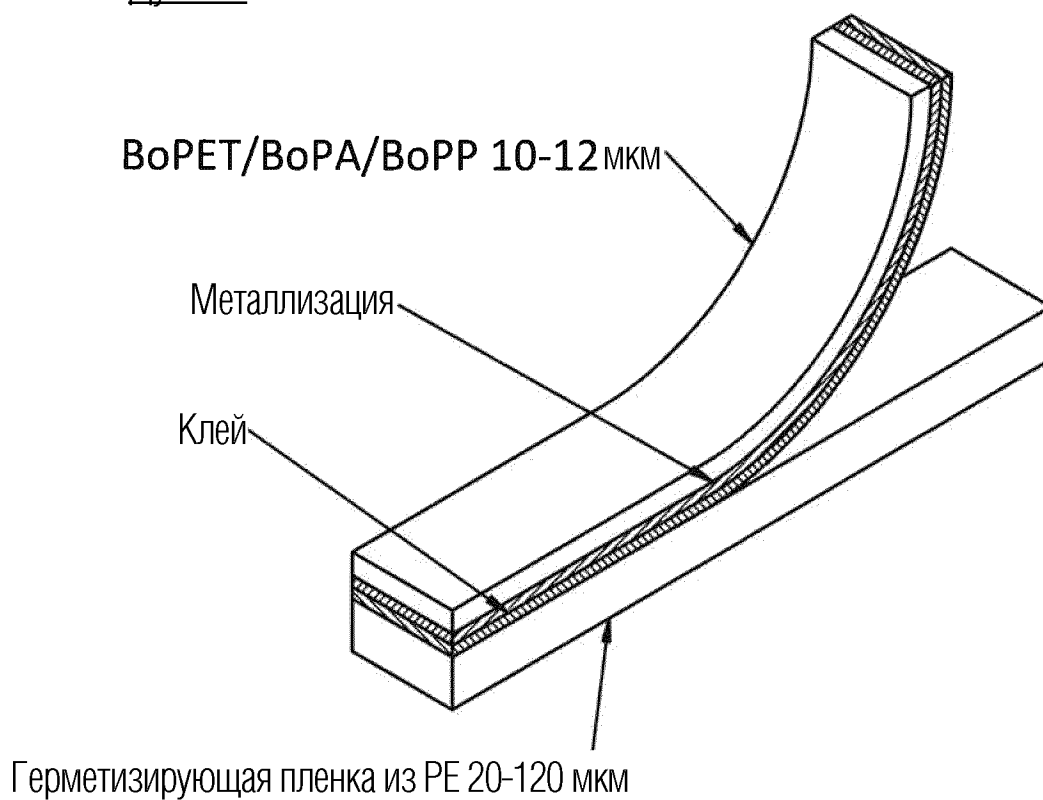
13. Композитная пленка по одному из п.п. 8-12, отличающаяся тем, что
- EVOH слоя (а) имеет температуру плавления по меньшей мере 160°C, предпочтительно по меньшей мере 170°C; и/или
 - термопластичная смола слоя (с) представляет собой полиолефин, температура термосваривания которого ниже температуры термосваривания EVOH слоя (а); и/или
 - термопластичная смола слоя (с) представляет собой полиолефин с температурой плавления ниже 120°C.
14. Композитная пленка по одному из п.п. 8-13, отличающаяся тем, что после вытягивания и релаксации композитной пленки сумма усадки в направлении машины (MD) и усадки в поперечном направлении (TD) (= полная усадка) составляет менее 0,05 (=5%).
15. Композитная пленка по одному из п.п. 8-14, отличающаяся тем, что толщина слоя (а) не превышает 20%, предпочтительно 10% толщины всей композитной пленки.
16. Композитная пленка по одному из п.п. 8-15, отличающаяся тем, что
- слой (а) свободен от по меньшей мере одного из следующих типов полимеров: сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET), или полимолочная кислота или полилактид (PLA), или полиамид (РА); и/или
 - термопластичная смола слоя (с) содержит или состоит из полиолефина (РО), предпочтительно полиэтилена (РЕ) и/или полипропилена (PP), сополимера этилена с винилацетатом (EVA), иономера (IO), сополимера этилена с метилметакрилатом (ЕММА), сополимера этилена с метакриловой кислотой (ЕМА) или любой их смеси.
17. Композитная пленка по одному из п.п. 8-16, отличающаяся тем, что массовая доля компонентов слоя с плотностью $>1,0 \text{ г/см}^3$, предпочтительно EVOH слоя (а) с плотностью $\geq 1,12 \text{ г/см}^3$, составляет от 1% до $<40\%$, предпочтительно от 1% до $<30\%$, предпочтительно от 1% до $<20\%$, в частности, от 5% до $<20\%$ от полной массы композитной пленки.
18. Применение многослойной композитной пленки по одному из п.п. 8-15 или полученной из нее оболочки для упаковки предмета, предпочтительно для упаковки продукта питания, деликатеса или жидкого или твердого, в частности, порошкообразного товара.
19. Применение по п. 17, отличающееся тем, что массовая доля компонентов слоя с плотностью $>1,0 \text{ г/см}^3$, предпочтительно EVOH слоя (а) с плотностью $\geq 1,12 \text{ г/см}^3$, составляет от 1% до $<40\%$, предпочтительно от 1% до $<30\%$, предпочтительно от 1% до $<20\%$, в частности, от 5% до $<20\%$, от полной массы композитной пленки.
20. Применение сополимера этилена с виниловым спиртом (EVOH) с плотностью по меньшей мере $1,12 \text{ г/см}^3$ в слое многослойной композитной пленки, причем указанный слой образует внешнюю поверхность многослойной композитной пленки.

По доверенности

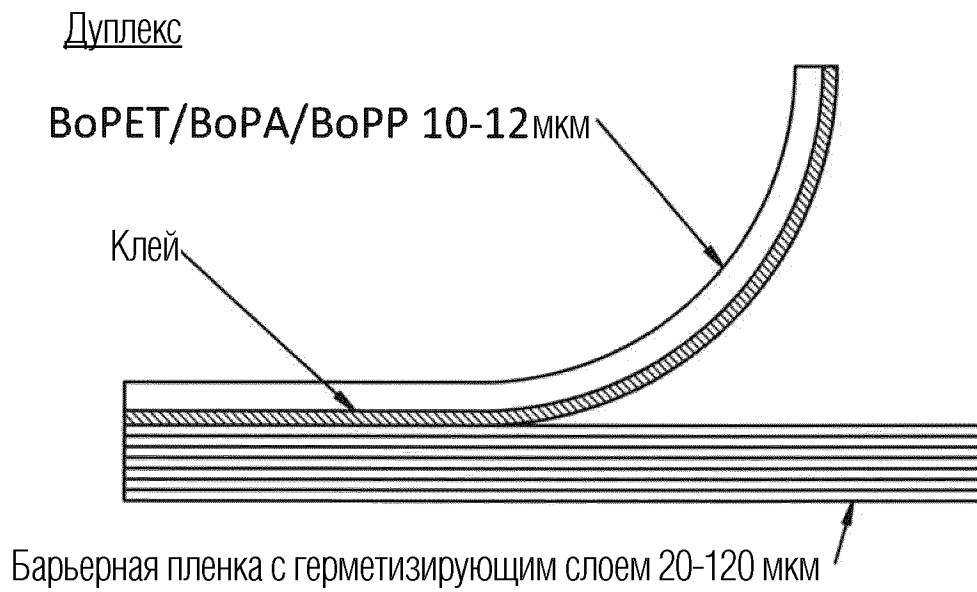
ФИГ. 1

Дуплекс

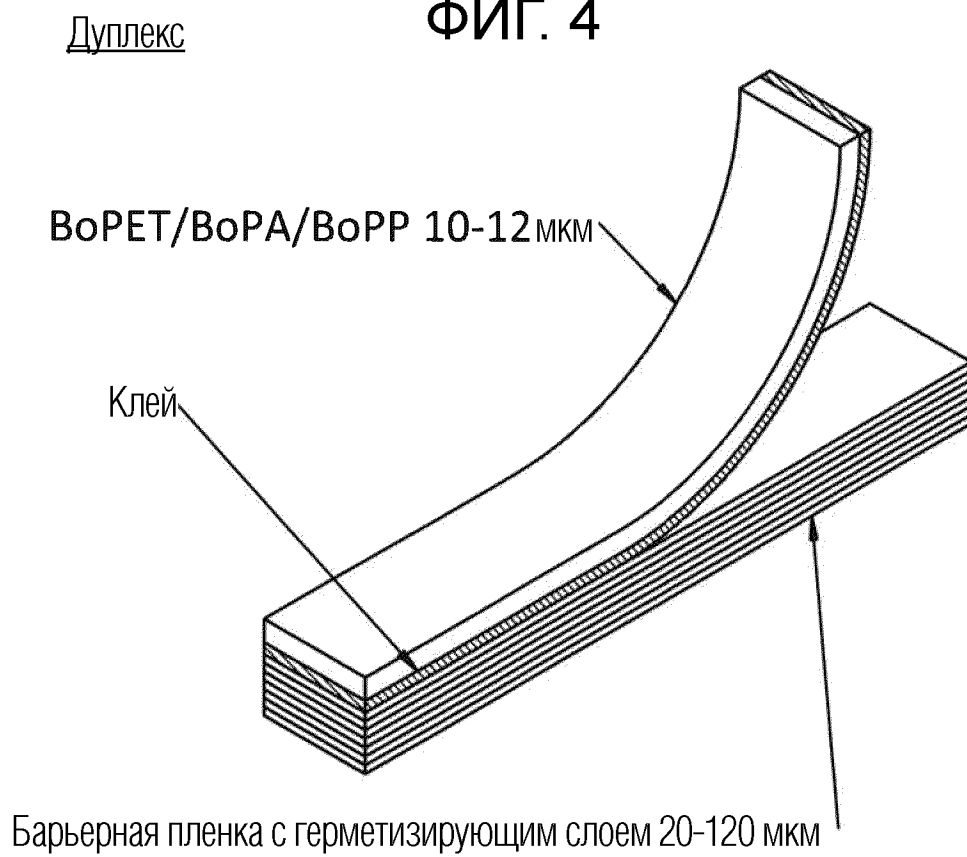
ФИГ. 2

Дуплекс

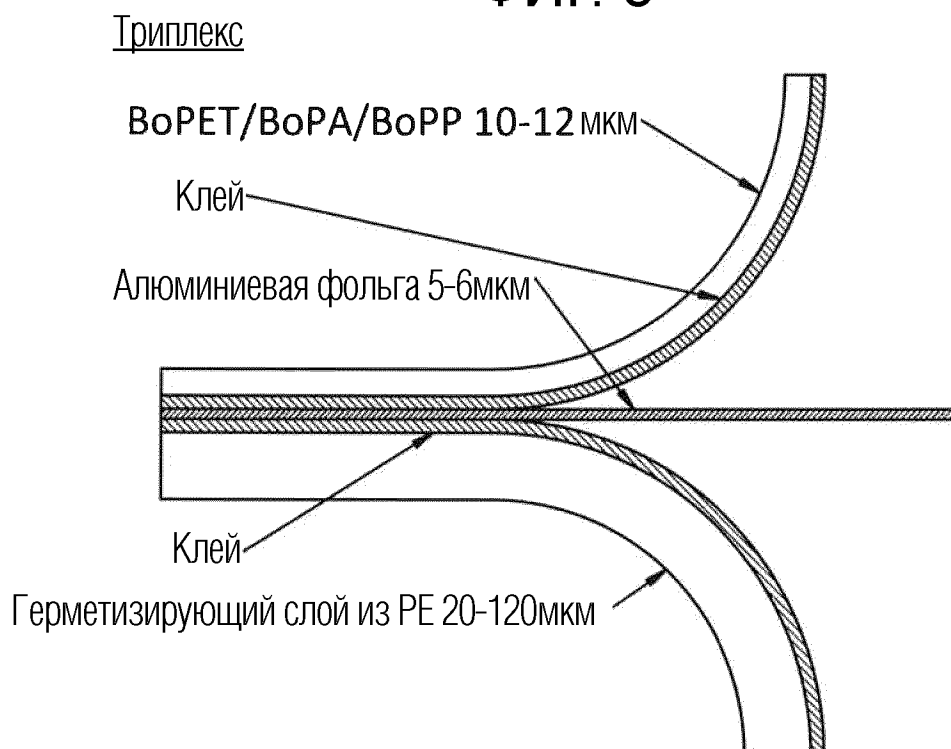
ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5



ФИГ. 6

