

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044158**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.27

(21) Номер заявки
202192986

(22) Дата подачи заявки
2020.04.30

(51) Int. Cl. **B32B 27/08** (2006.01)
B29C 48/00 (2019.01)
B29C 48/21 (2019.01)
B29C 55/12 (2006.01)
B32B 1/08 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B65D 37/00 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

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

(31) **10 2019 111 524.8**

(32) **2019.05.03**

(33) **DE**

(43) **2022.02.04**

(86) **PCT/EP2020/062164**

(87) **WO 2020/225138 2020.11.12**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КУНЕ АНЛАГЕНБАУ ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Шиффманн Юрген Михаэль (DE)

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

(56) **US-A1-2017321024**
US-A1-2010003433
US-A1-2010151219
AU-B2-2001252149

(57) Предложены способ получения соэкструдированной и двухосно-вытянутой композитной пленки с использованием новой комбинации этапов вытягивания и релаксации, а также соответствующая композитная пленка с незначительной усадкой или без усадки.

B1

044158

044158

B1

Область техники

Настоящая заявка относится к соэкструдированным и двухосно-вытянутым многослойным пленкам, которые могут применяться, например, в качестве упаковочных материалов, в частности, для пищевых продуктов, к способу их получения и их применению, предпочтительно для упаковки продукта питания, пищевкусовых продуктов или жидких или твердых, в частности, порошкообразных товаров. Однако настоящая заявка не относится к ламинированным многослойным пленкам и к соответствующим способам получения.

Уровень техники и постановка задачи

Из уровня техники известны, с одной стороны, ламинированные многослойные пленки, являющиеся отличными упаковочными материалами. Так, на рынке упаковки широко представлены ламинаты из по меньшей мере двух или трех или более слоев, произведенных независимо друг от друга. В основном различают так называемые "дуплексные" ламинатные пленки и так называемые "триплексные" ламинатные пленки. Дуплексные ламинатные пленки представляют собой пленки, экструдированные в процессе литья или выдувания, в том числе также барьерные пленки с 5, 7 или 9 слоями, которые в отдельном процессе ламинируются (склеиваются) с также отдельно произведенной двухосно-вытянутой пленкой из полиэтилентерефталата (PET), полиамида (PA) или полипропилена (PP). До сих пор совокупность желаемых и/или требуемых свойств могла быть достигнута только с этими пленками, произведенными и ламинированными на отдельных последовательных технологических этапах. Так, два из требуемых свойств (герметизируемость и барьер от кислорода или вкусовых веществ) достигаются за счет присутствия экструдированной одно- или многослойной пленки, а другие свойства, такие как пригодность для печати, термостойкость или жаропрочность, а также механическая прочность, достигаются за счет присутствия отдельной двухосно-вытянутой пленки. Кроме того, обычным является, в частности, создание или повышение кислородонепроницаемости путем нанесения металлического слоя, выполняемого 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 металлизации		
ВОРА/металлизация/РЕ	за счет металлизации		
ВОРЕТ/металлизация/РЕ	за счет металлизации		
ВОРЕТ/РЕ-НВ-EVОН-НВ-РЕ	за счет барьерного слоя в виде EVОН		
ВОРЕТ /РЕ-НВ-РА-EVОН-РА-НВ-РЕ	за счет барьерного слоя в виде EVОН		
дуплексная пленка	термостойкость/ температура плавления наружного слоя	пригодность для печати	усадка при 90°C
ВОРР/мет./РЕ	164°C	32 дин/см	1-2%
ВОРЕТ/мет./РЕ	250°C	43 дин/см	0-1%
ВОРЕТ/5-слойная барьерная пленка (РЕ/НВ/EVОН/НВ/РЕ)	250°C	43 дин/см	0-1%
ВОРЕТ/7-слойная барьерная пленка РЕ/НВ/РА/EVОН/РА/НВ/РЕ)	250°C	43 дин/см	1-2%

Аналогично обстоит дело с триплексной ламинатной пленкой, при этом совокупность желаемых и/или требуемых свойств достигается с помощью трех полученных отдельно пленок, которые позднее ламинируются друг с другом (склеиваются).

Таким образом, здесь двухосно-вытянутую пленку из РЕТ, РА или РР ламинируют с отдельной алюминиевой фольгой, и этот композит, в свою очередь, ламинируют с экструдированной литой или выдувной пленкой.

В данном случае экструдированная литая или выдувная пленка берет на себя задачу обеспечения герметичности, алюминиевая пленка выполняет функцию барьера, а двухосно-вытянутая пленка обеспечивает оптимальную пригодность для печати, термостойкость и механическую прочность. Однако недостатком ламинированных пленок является то, что их производство по своей природе является сложным,

ресурсоемким и дорогим, и композитная пленка в целом часто бывает очень толстой, поскольку сначала надо отдельно получить несколько пленок, которые затем требуется склеить за несколько последовательных технологических этапов с помощью клея горячего отверждения или жидкого клея, чтобы в конечном итоге получить ламинированную многослойную пленку.

Примеры триплексных пленок, широко распространенных на рынке

тип пленки		кислородонепроницаемость	
BOPP/Al/PE		за счет алюминиевой фольги	
BOPA/Al/PE		за счет алюминиевой фольги	
BOPET/Al/PE		за счет алюминиевой фольги	
триплексная пленка	термостойкость/ температура плавления наружного слоя	пригодность для печати	усадка при 90°C
BOPP/Al/PE	164°C	32 дин/см	0%
BOPA/Al/PE	220°C	43 дин/см	0%
BOPET/Al/PE	250°C	43 дин/см	0%

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

С другой стороны, из уровня техники известны многослойные пленки, которые получают посредством соэкструзии и двухосной вытяжки. Используемые для этого технологические процессы позволяют изготавливать многослойную пленку всего за один технологический этап посредством соэкструзии, при этом последующее склеивание/ламинирование отдельных слоев пленки и связанные с этим недостатки отсутствуют. В любом случае для достижения желаемой совокупности свойств (герметизируемость, термостойкость, барьерные свойства, механическая прочность, пригодность для печати) исходная соэкструдированная многослойная пленка вытягивается по двум осям. Если не считать герметизируемости, большинство требуемых свойств, таких как механическая прочность, термостойкость, пригодность для печати и барьерные свойства (в основном кислородо- или газонепроницаемость) достигаются за счет использования таких исходных материалов, как PET, PA, сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH), поливиниловый спирт (PVOH) или полимолочная кислота (PLA).

Таким образом, такие материалы, как EVOH, PVOH, PVDC и PA, являются предпочтительными для достижения кислородо- или газонепроницаемости, а такие материалы, как PET или PLA обеспечивают значительно лучшую барьерную защиту по сравнению с исходными материалами на основе полиолефинов, такими как PE или PP, особенно после вытягивания, а в идеале даже после двухосного вытягивания.

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

В частности, PA и PET, помимо их превосходной термостойкости, пригодности для печати и хороших барьерных свойств от газов и кислорода, вносят также решающий вклад в достижение желаемой механической прочности, особенно после двухосного вытягивания.

Так, из уровня техники известно множество относящихся к данной тематике композитов, например, из документов DE10 227580 A1, DE10 254172 A1, DE10/2006 046483 A1, DE10/2006 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 имеют, как правило, сравнительно высокую усадку, чаще всего выше 20% и уж во всяком случае больше 5%, как в направлении хода машины (MD), так и в поперечном направлении (TD), что выгодно или даже желательно для многих приложений, как, например, термоусадочные оболочки/покрывные пленки.

Примеры соэкструдированных пленок, широко распространенных на рынке

	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	термоусадочная оболочка для мяса или сыра	1, 2, 4, 5, 6, 7, 8	25-50%
b	покрывные пленки для лотков с мясом или сыром	3, 4, 5, 6, 7, 8	5-20%
соэкструдированная двухосно-вытянутая пленка (без радиационной сшивки и покрытия)	термостойкость/ температура плавления внешнего слоя	пригодность для печати	усадка при 90°C
усадочная пленка EVA/PVDC/EVA	93°C	32 дин/см	40-50%
усадочная пленка PE/EVOH/PE	118°C	32 дин/см	30-40%
покрывная пленка PP/EVOH/PP	164°C	32 дин/см	5-15%
покрывная пленка PET/PE/EVOH/PE	250°C	43 дин/см	10-20%
покрывная пленка PET/PE/PA/EVOH/PA	250°C	43 дин/см	5-15%

Однако на сегодняшний день не имеется многослойных барьерных пленок, которые были произведены посредством соэкструзии и двухосного вытягивания и которые имеют относительно небольшую усадку (менее 5%, предпочтительно менее 3%) или вообще не имеют усадки, как в направлении хода машины (MD), так и в поперечном направлении (TD), а также обладают достаточными барьерными свойствами, герметизируемостью, термостойкостью, механической прочностью и пригодностью для печати.

Цель изобретения

Таким образом, задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы разработать способ получения соэкструдированной и двухосно-вытянутой композитной пленки, предпочтительно соэкструдированной двухосно-вытянутой многослойной барьерной пленки, и предложить получаемую этим способом многослойную пленку, предпочтительно многослойную барьерную пленку, обладающую по меньшей мере одним из следующих свойств, а предпочтительно всеми следующими свойствами: достаточная кислородо- и/или паронепроницаемость, герметизируемость, термостойкость, пригодность для печати и механическая прочность, даже без дальнейшего процесса ламинирования. Получаемая в результате многослойная барьерная пленка должна, кроме того, иметь сравнительно небольшую усадку (менее 5%, предпочтительно менее 3%) как в направлении хода машины (MD), так и в поперечном направлении (TD), или вообще не иметь усадки.

Раскрытие изобретения

Уровень техники и практическое использование показали, что для достижения наилучших возможностей печати и получения максимально возможной термостойкости свою эффективность доказали такие материалы, как PET и PA во внешнем слое. Однако такие материалы, как PLA или EVOH, намного лучше подходят с точки зрения пригодности для печати, термостойкости и способности к дополнительной обработке, чем исходные материалы на основе полиолефинов, такие как PE или PP.

исходный материал		термостойкость/ температура плавления по DSG (ISO 11357)												
гомо-РЕТ		250°C												
РА6		220°C												
PLA		210°C												
EVOH (32 моль%)		183°C												
HDPE		131°C												
гомо-PP		164°C												
Исходный материал	EV A 28 %	EV A 18 %	EV A 12 %	LLD PE	mLLD PE	стат. со-PP	со-PP	EV OH	PLA	PA6.6 6	PA6	со-РЕТ	гомо-РЕТ	
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	
исходный материал	пригодность для печати или полярность/ поверхностное натяжение (дин/см)													
PE	30-32													
PP	30-32													
PET	43													
PA	43													

Для получения достаточных барьерных свойств от кислорода или газов хорошо показали себя такие исходные материалы как PET, PA, EVOH, PVOH и PVDC.

исходный материал	кислородонепроницаемость	
	65% отн. влажность	80% отн. влажность
	$\frac{см^3}{м^2 \cdot д \cdot бар}$	$\frac{см^3}{м^2 \cdot д \cdot бар}$
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
PVC	240	240
HDPE	2500	2500
PP	3000	3000
PE-LD	10000	10000
EVA	18000	18000

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

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

Поэтому эти исходные материалы, если они должны обеспечивать барьерные свойства, всегда используются в одном из центральных или внутренних слоев пленки.

Чтобы получить наилучшую герметизируемость, всегда следует использовать, как известно из

практики, исходные материалы на основе полиолефина, как, например, PE или PP, или аналогичные, которые имеют максимально низкую температуру герметизации или температуру плавления.

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

Примечательно, что исходные материалы, которые идеально пригодны для достижения таких свойств, как термостойкость, пригодность для печати и кислородонепроницаемость, обеспечивают также существенно более высокую прочность, в частности, после двухосного вытягивания, чем способны, хотя бы приблизительно, полиолефины, даже несмотря на двухосное вытягивание.

Следовательно, в оптимальной слоистой структуре кислородонепроницаемый слой должен состоять из EVOH, PVOH или PA и находиться в одном из центральных или промежуточных слоев, а герметизирующий слой, состоящий из термосвариваемого полиолефина, должен находиться во внутреннем слое.

Внешний слой должен быть образован из одного из идеальных для этой цели термостойких материалов, пригодных для печати, таких, например, как PET или PA.

При более внимательном рассмотрении материалов, предпочтительных для достижения таких свойств, как термостойкость, пригодность для печати, кислородонепроницаемость и прочность, можно заметить, что все эти материалы имеют несколько общих черт: все они имеют плотность более 1,0 г/см³, все являются полярными материалами и почти все имеют температуру плавления выше 170°C.

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

исходный материал	плотность (г/см ³)
PET	1,33-1,4
PA	1,12-1,14
PLA	0,124-0,125
EVOH	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 в равной степени идеально подходят для печати, как PA или PET, или являются термостойкими, как PET или PA. Кроме того, не все они имеют такую же высокую кислородонепроницаемость, как EVOH, PVOH или PA, не все повышают прочность в такой же степени, как PA или PET. Тем не менее, все они имеют значительно лучшие свойства, чем любое сырье на основе полиолефина, по каждому из индивидуальных свойств, в частности, после двухосного вытягивания, когда они действуют вместе в композитной пленке.

Из-за разных оптимальных характеристик исходных материалов с плотностью выше 1,0 г/см³ с точки зрения их термостойкости, пригодности для печати и кислородонепроницаемости, и следующего из этого идеального или предпочтительного разделения на по меньшей мере два отдельных слоя, это разделение обеспечивает следующий, очень положительный эффект, а именно заметное повышение прочности и жесткости пленки.

Этот эффект выражен тем заметнее, чем дальше эти два слоя, содержащие исходный материал с плотностью более 1,0 г/см³, отстоят друг от друга в общей многослойной системе.

Поэтому важно выбрать слоистую структуру, которая, с одной стороны, содержит по меньшей мере два независимых слоя с плотностью более 1,0 г/см³, причем один из этих слоев является внешним слоем, а другой образует промежуточный слой. С другой стороны, композитная пленка должна содержать термосвариваемый слой, который образует внутренний слой и состоит из материала, предпочтительно полиолефина, имеющего плотность менее 0,95 г/см³ и температуру плавления ниже 120°C.

Хотя такая слоистая структура является отличным решением для достижения совокупности всех 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.

Этого нельзя достичь только за счет исходного материала, по крайней мере, если полученная пленка подвергалась двухосному вытягиванию. Для решения этой задачи требуется подходящий способ получения и/или подходящая обработка.

Именно после вытягивания, в частности, после двухосного вытягивания, полимеры или полимерные пленки иногда демонстрируют значительную усадку. Она выражена в разной степени в зависимости от полимера и существенно зависит от того, воздействовало ли на пленку и в какой мере тепло или температура.

Так, в принципе, чем выше действующая температура и тем больше продолжительность воздействия, тем значительнее усадка пленки.

Из уровня техники известны способы или обработки, которые используются с одноосными, а также особенно с двухосно-вытянутыми пленками для уменьшения усадки вытянутых пленок.

Так, особенно в случае одноосно-вытянутых пленок, но также и в случае двухосно-вытянутых пленок, известны постобработки (т.е. обработки, осуществляемые после процесса вытягивания), при которых пленки проводят через термостатируемые валки (так называемые отпускные валки) с как можно большим обхватом. В результате в пленку вводится тепло или температура, то есть она термофиксируется, и, таким образом, остаточная усадка уменьшается.

В области вытягивания плоских пленок, в так называемом процесс Tenter Frame (процесс растягивания и ориентирования пленки в раме), известны также постобработки (отпуск), называемые также термофиксацией (термостабилизацией), при которых пленка после вытягивания проводится горизонтально через установленную ниже по потоку нагревательную печь горизонтально и при этом обрабатывается горячим воздухом, благодаря чему усадка уменьшается.

Кроме того, известны также дополнительные термообработки рукавных пленок после их вытягивания процессе по так называемой технологии Triple Bubble или Multibubble. При этом пленки в форме рукава проводятся через печь и обрабатываются термически, в большинстве случаев, как и в процессе Tenter Frame, горячим воздухом. Альтернативно в процессе Triple Bubble пленка обрабатывается также инфракрасным излучением или же горячим водяным паром, чтобы уменьшить усадку, вызванную вытягиванием.

Таким образом, известны различные технологии, применяющиеся после двухосного вытягивания, которые снижают усадку благодаря внесению тепла. Помимо уровня используемой температуры, важным фактором здесь является также время или продолжительность теплового воздействия.

Однако лишь одна только обработка пленки теплом/температурой, чтобы не только уменьшить усадку пленки, но и полностью устранить ее, целесообразна и достаточна только для немногих типов пленок.

Так, пленки, полученные в процессе Tenter Frame, такие как BoPET, BoPA или BoPP (Bo=biaxial oriented=двухосно-ориентированная=двухосно-вытянутая), стабилизируются с помощью термообработки при очень высоких температурах (термофиксация), чтобы они имели очень низкую усадку или вовсе не имели усадки.

Похоже обстоит дело с некоторыми типами пленок, которые вытягивают по двум осям в процессе Double Bubble, а затем термофиксируют с помощью отпускных валков или с использованием горизонтальной печи с горячим воздухом. Здесь также часто обрабатываются или фиксируются пленки BoPP или BoPA исключительно за счет температуры, после чего они демонстрируют очень низкую усадку или отсутствие усадки.

Это в основном связано с тем, что эти типы пленок представляют собой чистые пленки, независимо от процесса вытягивания, в которых используется только один тип/сорт исходного материала: BoPET (исключительно PET), BoPA (исключительно PA), BoPP (исключительно PP).

При этом для стабилизации может быть выбрана высокая температура термофиксации, соответствующая исходному материалу, вплоть до температуры, лежащей чуть ниже точки размягчения или точки плавления, таким образом, усадка может быть значительно уменьшена или даже устранена посредством одной только термообработки.

Однако для пленок, состоящих из разных исходных материалов, то есть из разных типов исходных материалов, в частности, материалов с очень разными температурами размягчения или плавления, это до сих пор считалось невозможным.

Так, на практике не известны соэкструдированные и двухосно-вытянутые пленки, которые содержат комбинацию различных исходных материалов с очень разными температурами размягчения или плавления и, кроме того, несмотря на вытягивание, не имеют никакой или имеют только очень незначительную усадку.

Исключение составляют отдельные многослойные пленки, изготовленные по технологии Tenter Frame или по технологии Double Bubble. При этом речь идет в основном о следующей слоистой структуре (изнутри наружу; HV=промотор адгезии):

PP-HV-EVOH-HV-PP

Так как при этом почти исключительно используются гомо-PP (гомополимерный PP; температура плавления: 155°C-165°C) в сочетании с EVONH, притом с марками EVONH с высоким содержанием этилена, которые имеют более низкую температуру плавления по сравнению с марками EVONH с низким содержанием этилена (температура плавления: 170°C-180°C), эти композиты действительно могут быть стабилизированы при подобных температурах почти исключительно путем термической обработки, и усадка может быть уменьшена или устранена.

Однако эти многослойные пленки на основе PP, преимущественная часть которых состоит из PP, не обладают желаемой термостойкостью и, конечно, не обладают требуемой пригодностью для печати.

Поскольку даже самые термостойкие марки гомо-PP плавятся при температуре всегда 170°C, и, кроме того, PP также является одним из самых неполярных исходных материалов, который без дополнительной обработки совершенно не подходит для печати, при выборе идеального материала для наружного слоя о PP речь даже не идет.

Кроме того, эти известные на рынке, базирующиеся на PP многослойные пленки, из-за используемых типов PP и в принципе более плохой герметизирующей способности по сравнению с такими предпочтительно используемыми исходными материалами, как PE, имеют очень плохую или посредственную герметизируемость, т.е. относительно высокую температуру герметизации. Поэтому эти пленки обычно позднее ламинируются с пленками на основе PE.

Таким образом, в настоящее время считается, что многослойную соэкструдированную и затем двухосно-вытянутую пленку, которая содержит герметизирующий слой с более низкой температурой плавления, которая позднее не ламинируется, и, кроме того, содержит термостойкий и пригодный для печати (полярный) внешний слой, а также находящийся в центральных слоях кислородонепроницаемый слой и не имеет или имеет минимальную усадку, получить невозможно.

Это объясняется тем, что, такие многослойные композиты, которым для устранения усадки или уменьшения усадки до уровня ниже 5% или, лучше, ниже 3%, необходима обработка при соответствующей температуре, не могут или не могут стабильно производиться без дополнительных мер в процессе.

Так, еще до того, как будет достигнута температура, необходимая для устранения усадки, отдельные слои в многослойном композите размягчаются или даже плавятся, что неизбежно приводит к прерыванию или, по крайней мере, значительному ухудшению процесса изготовления пленки.

Когда или при какой температуре возникнут нарушения или даже перебои в процессе, зависит в основном от того, имеются и какая часть слоев всей композитной пленки состоит из материалов не на основе полиолефинов, т.е. термостойких материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления выше 170°C.

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

Но даже при высокой массовой доле материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$, составляющей 40% и более, если композитная пленка содержит герметизирующий слой из исходных материалов на основе полиолефина с плотностью $<0,95 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления ниже 120°C, еще до достижения остаточной усадки менее 5%, как в MD, так и в TD, всегда возникают нарушения или перебои в процессе, так как температуры, необходимые для термофиксации пленок, должны составлять по меньшей мере 120°C-150°C, и здесь даже материалов с плотностью $> 1,00 \text{ г/см}^3$ и температурой плавления выше 170°C уже недостаточно для обеспечения стабильности производственного процесса.

Таким образом, чтобы не нарушать процесс производства пленки, при последующей термообработке можно выбирать только такие температуры, которые не исключают полностью усадку.

Чтобы, тем не менее, уменьшить усадку до минимума или даже совсем исключить, согласно изобретению требуется дополнительный технологический этап. В дополнение к термообработке двухосно-вытянутой пленки для устранения усадки, в процесс, в частности, в процесс Triple-Bubble или Multibubble вводится дополнительный технологический этап, а именно так называемая релаксация. При этом пленке после вытягивания дается возможность контролируемой возвратной усадки; это называется релаксацией и происходит при воздействии температуры или тепла.

При этом релаксация может проводиться в обоих направлениях, т.е. как в направлении производства, или в направлении хода машины (MD), так и в направлении, поперечном направлению производства (TD).

Релаксация может проводиться в обоих направлениях (MD и TD) одинаковым или разным образом (выраженностью) в том или другом направлении.

Кроме того, возможна релаксация только в одном направлении, то есть только в MD или в TD. Выбор направления релаксации всегда может производиться независимо один от другого. Количественно релаксация в рамках настоящего изобретения выражается через так называемый коэффициент релаксации, какой будет более подробно определен ниже.

Но одна лишь релаксация пленки не уменьшает усадку в достаточной степени, и во всяком случае усадку нельзя устранить полностью.

Это объясняется тем, что пленки (усадочные пленки/покрывные пленки) при релаксации обрабатываются, соответственно фиксируются только при температурах максимум до 60°C-80°C, так как этих

относительно низких температур уже достаточно для достижения контролируемых возвратных усадок пленок и уменьшения остающейся усадки до значений 10-20%, как в MD, так и в TD, а в лучшем случае до >5-10% в одном из двух направлений.

Более низкие значения усадки в настоящее время недостижимы, поскольку ни релаксация, достигаемая при этих условиях (температурах), ни воздействующая температура не достаточны для уменьшения усадки до уровня ниже 5%, как в MD, так и в TD.

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

Так, максимально возможная релаксация, которая оказывает дополнительный положительный эффект на остаточную усадку, т.е. еще больше снижает остаточную усадку, может быть достигнута только при соответствующих высоких температурах обработки пленки (термофиксации).

Однако здесь возникает та же проблема, какая описана выше, а именно, что при обработке пленок, в частности пленок, которые содержат комбинации исходных материалов с очень разными температурами плавления, температуры, необходимые для устранения усадки, приводят к размягчению или даже плавлению отдельных слоев и, таким образом, неизбежно к прерыванию или, по крайней мере, к значительному ухудшению процесса получения пленки.

Равным образом, при обработке пленки путем комбинации термообработки и релаксации снова диапазон температур, при котором производственный процесс ухудшается или прерывается, зависит от того, насколько высока массовая доля материалов с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$ в слоистой структуре пленки.

Неожиданно оказалось, что доля при соответствующей релаксации можно использовать значительно меньшую долю материалов с плотностью $> 1,00 \text{ г/см}^3$, чем только при термообработке без релаксации.

Таким образом, при соответствующей релаксации можно проводить обработку при заметно более высокой температуре, в любом случае выше 60°C , предпочтительно выше 70°C , в частности, выше 80°C , и вплоть до температуры 180°C , предпочтительно до 150°C , в частности, до 120°C , при одновременном уменьшении массовой доли материалов (термопластичной смолы) с плотностью $>1,00 \text{ г/см}^3$, в любом случае меньше 40%, предпочтительно меньше 30%, в частности, меньше 20%, и даже вплоть до массовой доли менее 10%, от полной массы слоистой 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 всей массы слоистой структуры пленки.

Поэтому в способе согласно изобретению температуру композитной пленки во время релаксации предпочтительно устанавливать в одном из следующих диапазонов: 60°C - 180°C , предпочтительно 60°C - 150°C , особенно предпочтительно 60°C - 120°C , в высшей степени 80°C - 100°C .

Для способа согласно изобретению важно, чтобы сумма коэффициента релаксации в направлении хода машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляла по меньшей мере 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 коэффициент релаксации в направлении хода машины и коэффициент релаксации в поперечном направлении должны быть по меньшей мере больше, чем 0,00.

Следовательно, коэффициент релаксации, наряду с используемой температурой стабилизации (температура композитной пленки по время релаксации) являются решающими факторами для уменьшения или устранения усадки, возникающей в пленке при вытягивании.

Таким образом, в рамках настоящего изобретения оказалось целесообразным контролируемо уменьшать или снимать растяжение, или удлинение пленки, вводимое в пленку при вытягивании.

При рассмотрении суммарного результата технологических этапов, включая вытягивание и последующую релаксацию можно видеть, что после обоих технологических этапов в пленке возникает остаточное растяжение, или остаточное удлинение. При этом можно рассчитать коэффициент остаточного растяжения, которые ниже определяется подробно и который основан на отношении длины участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации к длине этого же участка перед вытягиванием и перед релаксацией.

Так как коэффициент остаточного растяжения в равной степени является результатом обоих процессов (вытягивания и релаксации), в идеале на него также можно влиять или изменять одинаково посредством обоих этих процессов.

При более близком рассмотрении этой зависимости выявляется, что уменьшение вытягивания при прочих равных условиях дает такой же эффект, как последующая релаксация пленки, т.е., при меньшем вытягивании можно даже с меньшей релаксацией достичь очень низкой усадки, а при большем вытягивании требуется, в свою очередь, более значительная релаксация, чтобы сохранить усадку низкой, но, что удивительно, влияние коэффициента релаксации существенно выше, чем влияние кратности вытяжки.

Тем не менее, решающее значение имеет не просто релаксация, но, скорее, сумма или произведение этих двух технологических этапов.

Таким образом, коэффициент остаточного растяжения и, конечно же, тепло, вносимое при релаксации, по существу определяют, осталась ли усадка в пленке и какая.

Поскольку на остаточную усадку значительное влияние оказывает не только процесс релаксации и

используемая при этом температура, но также процесс вытягивания, а процесс вытягивания также подразумевает термообработку, влияние этого также следует учитывать.

Действительно, здесь также можно видеть влияние, т.е. при низких температурах вытягивания без одновременного изменения других параметров процесса остаточная усадка выше, чем при более высоких температурах вытягивания.

Однако по сравнению с релаксацией процесс вытягивания является значительно более чувствительным, т.е. температуры, необходимые для достижения стабильного процесса, часто находятся в узком температурном окне всего $\pm (2-3)^\circ\text{C}$. Поэтому диапазон изменения температуры здесь меньше или ограничен.

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

Таким образом, температура композитной пленки во время вытягивания является фактором влияния, но не имеет такого же решающего значения, как температура при релаксации или кратность вытяжки, а также коэффициент релаксации или коэффициент остаточного растяжения.

При более близком рассмотрении технологических этапов и их влияния выявляется еще один важный фактор, а именно время или период, в течение которого пленка находится на отдельных технологических этапах и подвергается воздействию царящих там условий.

Правда, оказалось, что влиянием фактора времени на процесс вытяжки можно пренебречь по сравнению с влиянием температуры и кратности вытяжки.

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

Отсюда следует, что комбинация времени (продолжительности) и коэффициента релаксации менее существенно, чем влияние времени (продолжительности) в сочетании с температурой, т.е. точнее, периода, в течение которого пленка испытывает действие температуры во время релаксации.

Чем больше продолжительность термообработки, тем большее ее влияние и, тем самым, снижение остаточной усадки.

Однако оказалось также, что продолжительность термообработки нельзя увеличивать бесконечно, напротив, после определенного периода воздействия температуры дальнейшего усиления эффекта, то есть уменьшения усадки, достичь больше невозможно, и наступает своего рода насыщение.

Однако гораздо более важной является минимальная продолжительность времени, в течение которого пленка подвергается воздействию температуры, при этом для распознавания желаемого воздействия требуется продолжительность или время пребывания под действием температуры не менее 2 с.

Таким образом, в этом отношении способ согласно изобретению может быть ограничен тем, что композитная пленка во время релаксации имеет температуру в вышеуказанном температурном диапазоне в течение заданного периода (так называемое "время пребывания под действием температуры"). Так, продолжительность релаксации или время пребывания на этапе релаксации под действием температуры должно предпочтительно составлять по меньшей мере 2 с, в частности, более 5 с. При этом длительность релаксации или время пребывания на этапе релаксации под действием температуры могут ограничиваться значениями не более 30 с, предпочтительно не более 20 с, в частности, не более 10 с.

Так же, как температура или релаксация сами по себе не могут привести к соответствующей низкой усадке, одним только временем пребывания под действием температуры этого также не достичь. Эти факторы воздействия и достигаемый ими эффект взаимозависимы и влияют друг на друга.

Так, остающаяся остаточная усадка пленки мала в случае высокотемпературной термообработки и одновременно высокой релаксации, несмотря на короткое время пребывания под действием температуры.

Кроме того, остающаяся остаточная усадка пленки мала также в случае высокотемпературной термообработки и длительном времени пребывания под действием температуры, несмотря на низкую релаксацию.

Равным образом, остающаяся остаточная усадка пленки также мала при длительном времени пребывания под действием температуры и высокой релаксации, несмотря на умеренную термообработку.

Таким образом, лишь комбинация этих факторов воздействия позволяет достичь желаемой низкой остаточной усадки пленки.

Пленки согласно изобретению								
Пленка 1: PET(15%)/HV/PE/HV/PA(20%)/EVOH(5%)/PA(20%)/HV/PE; содержания указаны в массовых процентах от полной массы композитной пленки; доля материала с плотностью >1,0 г/см ³ >50%; температура стабилизации=температура композитной пленки во время релаксации								
кратность вытяжки (TDxMD)	коэффициент релаксации (TDxMD) (%)	уровень релаксации	коэф-т остаточной релаксации (TDxMD)	температура стабилизации (°C)	уровень т-ры стабилизации	время пребывания на релаксации (сек)	длина от времени пребывания	усадка после вытягивания и релаксация (TDxMD) (%)
3,4×2,6	5×1	↓	3,23×2,57	120	→	5	→	19×17
3,4×2,6	40×20	↑	2,04×2,08	120	→	5	→	0×0,5
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	60	↓	5	→	17×14
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	180	↑	5	→	процесс нестабилен
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	120	→	2	↓	9×8
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	120	→	9	↑	0,5×0,5
3,4×2,6	5×1	↓	3,23×2,57	60	↓	2	↓	46×42
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	120	→	5	→	2×1
3,4×2,6	40×20	↑	2,04×2,08	180	↑	9	↑	0×0
Пленка 2: PET(10%)/HV/PE/HV/PA(10%)/EVOH(5%)/PA(10%)/HV/PE; содержания указаны в массовых процентах от полной массы композитной пленки; доля материала с плотностью >1,0 г/см ³ <40%; температура стабилизации=температура композитной пленки во время релаксации								
кратность вытяжки (TDxMD)	коэффициент релаксации (TDxMD) (%)	уровень релаксации	коэф-т остаточной релаксации (TDxMD)	температура стабилизации* (°C)	уровень т-ры стабилизации	время пребывания на релаксации (сек)	длина от времени пребывания	усадка после вытягивания и релаксация (TDxMD) (%)
3,4×2,6	5×1	↓	3,23×2,57	100	→	5	→	17×18
3,4×2,6	40×20	↑	2,04×2,08	100	→	5	→	0,5×0,5
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	60	↓	5	→	15×14
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	150	↑	5	→	процесс нестабилен
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	100	→	2	↓	8×8
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	100	→	9	↑	0,5×1
3,4×2,6	5×1	↓	3,23×2,57	60	↓	2	↓	43×41
3,4×2,6	20×5	→	2,72×2,47	100	→	5	→	1,5×2
3,4×2,6	40×20	↑	2,04×2,08	150	↑	9	↑	0×0
Пленка 3: PA(10%)/HV/PP/HV/EVOH(5%)/HV/PE; содержания указаны в массовых процентах от полной массы композитной пленки; доля материала с плотностью >1,0 г/см ³ <20%; температура стабилизации=температура композитной пленки во время релаксации								
кратность вытяжки (TDxMD)	коэффициент релаксации (TDxMD) (%)	уровень релаксации	коэф-т остаточной релаксации (TDxMD)	температура стабилизации* (°C)	уровень т-ры стабилизации	время пребывания на релаксации (сек)	длина от времени пребывания	усадка после вытягивания и релаксация (TDxMD) (%)
3,5×2,8	5×1	↓	3,33×2,77	90	→	5	→	21×24
3,5×2,8	40×20	↑	2,1×2,24	90	→	5	→	0,5×1
3,5×2,8	20×5	→	2,8×2,66	60	↓	5	→	19×22
3,5×2,8	20×5	→	2,8×2,66	120	↑	5	→	процесс нестабилен
3,5×2,8	20×5	→	2,8×2,66	90	→	2	↓	9×11
3,5×2,8	20×5	→	2,8×2,66	90	→	9	↑	1×1,5
3,5×2,8	5×1	↓	3,33×2,77	60	↓	2	↓	45×47
3,5×2,8	20×5	→	2,8×2,66	90	→	5	→	2×2,5
3,5×2,8	40×20	↑	2,1×2,24	120	↑	9	↑	0×0
Пленка 4: PET(5%)/HV/PE/HV/EVOH(5%)/HV/PE; содержания указаны в массовых процентах от полной массы композитной пленки; доля материала с плотностью >1,0 г/см ³ ≤10%; температура стабилизации=температура композитной пленки во время релаксации								
кратность вытяжки (TDxMD)	коэффициент релаксации (TDxMD) (%)	уровень релаксации	коэф-т остаточной релаксации (TDxMD)	температура стабилизации* (°C)	уровень т-ры стабилизации	время пребывания на релаксации (сек)	длина от времени пребывания	усадка после вытягивания и релаксация (TDxMD) (%)

3,5×3,0	5×1	↓	3,33×2,97	75	→	5	→	37×34
3,5×3,0	40×20	↑	2,1×2,4	75	→	5	→	1×1,5
3,5×3,0	20×5	→	2,8×2,85	60	↓	5	→	24×27
3,5×3,0	20×5	→	2,8×2,85	90	↑	5	→	процесс нестабилен
3,5×3,0	20×5	→	2,8×2,85	75	→	2	↓	12×14
3,5×3,0	20×5	→	2,8×2,85	75	→	9	↑	2×2,5
3,5×3,0	5×1	↓	3,33×2,97	60	↓	2	↓	54×51
3,5×3,0	20×5	→	2,8×2,85	75	→	5	→	3×4
3,5×3,0	40×20	↑	2,1×2,4	90	↑	9	↑	0×0

Пленка 5: PP/HV/EVON(5%)/HV/PE; содержания указаны в массовых процентах от полной массы композитной пленки; доля материала с плотностью $>1,0 \text{ г/см}^3 \leq 5\%$; температура стабилизации=температура композитной пленки во время релаксации

кратность вытяжки (TDxMD)	коэффициент релаксации (TDxMD) (%)	уровень релаксации	коэф-т остаточной релаксации (TDxMD)	температура стабилизации * (°C)	уровень т-ры стабилизации	время пребывания на релаксации (сек)	длина от времени пребывания	усадка после вытягивания и релаксации (TDxMD) (%)
5,0×5,0	5×1	↓	4,75×4,95	70	→	5	→	процесс нестабилен
5,0×5,0	40×20	↑	3,0×4,0	70	→	5	→	9×11
5,0×5,0	20×5	→	4,0×4,75	60	↓	5	→	31×34
5,0×5,0	20×5	→	4,0×4,75	80	↑	5	→	процесс нестабилен
5,0×5,0	20×5	→	4,0×4,75	70	→	2	↓	28×29
5,0×5,0	20×5	→	4,0×4,75	70	→	9	↑	процесс нестабилен
5,0×5,0	5×1	↓	4,75×4,95	60	↓	2	↓	37×39
5,0×5,0	20×5	→	4,0×4,75	70	→	5	→	23×24
5,0×5,0	40×20	↑	3,0×4,0	80	↑	9	↑	процесс нестабилен

Таким образом, для решения поставленной задачи, в дополнение к идеально подходящей для использования слоистой структуре с предпочтительно содержащимися в ней исходными материалами в комбинации с температурами, присутствующими на отдельных технологических этапах, факторами процесса, в частности, такими как кратность вытяжки, коэффициент релаксации и коэффициент остаточного растяжения, а также время пребывания, решающее значение имеет по меньшей мере продолжительность термофиксации (релаксации). Благодаря предлагаемой изобретением комбинации вышеуказанных или определенных в зависимых пунктах формулы признаков и параметров впервые была достигнута цель получения, в частности, стабильного получения композитной пленки указанного во введении типа путем соэкструзии и без ламинирования, которая, наряду с искомыми свойствами, как, например, термостойкость, пригодность для печати и кислородонепроницаемость, не имеет усадки или имеет усадку менее 5%, предпочтительно менее 3%, как в MD, так и в TD.

Особенно предпочтительно, если термопластичная смола, которая содержится в слое (с), или из которой состоит слой (с), имеет температуру плавления ниже 120°C. Из-за повышенной разницы с температурой плавления внешнего слоя гарантируется, что композитная пленка может быть загерметизирована раньше, т.е. при более низкой температуре. Кроме того, достигается более высокая частота цикла при дальнейшей обработке композитной пленки.

Кроме того, особенно предпочтительно, если термопластичная смола, которая содержится в слое (а) или из которой состоит слой (а), имеет температуру плавления выше 170°C. Благодаря повышенной температуре плавления внешнего слоя при дальнейшей обработке можно работать при более высоких температурах и, таким образом, можно при дальнейшей обработке композитной пленки достичь более высокой частоты цикла.

Далее, согласно изобретению, слой (а), то есть внешний слой, или термопластичная смола слоя (а) предпочтительно может иметь заданную полярность, которая представима поверхностным натяжением, указанным в единицах дин/см. Это значение предпочтительно может составлять >40 дин/см, в частности >42 дин/см, чтобы обеспечить наилучшую пригодность для печати.

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

До настоящего времени из уровня техники не были известны оригинальные композитные пленки, в которых EVON использовался бы в качестве компонента слоя во внешнем слое (а), или в которых слой (а) состоял из EVON. Из уровня техники известно использование EVON в качестве материала с превосходной кислородонепроницаемостью. Однако использование для этой цели требует нахождения EVON во внутренних слоях, так как при проникновении влаги EVON быстро теряет свои хорошие свойства кислородного барьера. Поэтому EVON как компонент или материал слоя всегда использовался окруженным с обеих сторон защитными слоями, например, полиолефина или полиамида, которые иногда имеют высокую паронепроницаемость. Однако использование EVON в оригинальных композитных пленках для других целей и другим способом или в другой конфигурации, например, в качестве наружного или герметизирующего слоя (внутренний слой; поверхность, обращенная к упаковываемому товару), до сих пор не было известно.

Напротив, изобретение дает возможность осознанно использовать EVONH в слое (a), то есть во внешнем слое, представляющем наружную поверхность композитной пленки. При этом внешний слой (a) может содержать EVONH или состоять из него. Однако при использовании EVONH во внешнем слое (a) роль EVONH как барьера от кислорода не имеет значения. Вернее, согласно изобретению, использование EVONH во внешнем слое приводит к существенному повышению пригодности пленки для повторного использования по сравнению с композитными пленками, которые содержат внешний слой с PA или PET. Это связано с тем, что EVONH имеет более низкую температуру плавления по сравнению с материалами PA и PET, предусматривавшимися раньше для внешнего слоя, так что разница в температурах плавления внешнего слоя и герметизирующего слоя (внутреннего слоя) уменьшается. Тем самым, температура плавления, необходимая для вторичной переработки, может быть в целом снижена, что улучшает возможность вторичного использования композитной пленки.

Кроме того, авторы изобретения установили, что благодаря EVONH во внешнем слое можно дополнительно улучшить механические свойства пленки, например, жесткость и пригодность для печати, как у PET или PA, по сравнению с полиолефинами, например, PE или PP. Так, более высокая по сравнению с этими полиолефинами температура плавления EVONH и связанная с этим более высокая термостойкость внутреннего слоя (герметизирующий слой) ведет к лучшим в целом технологическим характеристикам композитной пленки (частота цикла).

В контексте настоящей заявки раскрываются также следующие объекты. Вышеуказанная цель достигается посредством объектов, определенных в соответствии со следующими пунктами.

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

этап соэкструзии по меньшей мере трех слоев (a), (b) и (c), из которых слой (a) образует поверхность композитной пленки, обращенную наружу;

слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому товару или контактирующую с ним, и

слой (b) находится 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 композитной пленки и

этап релаксации вытянутой композитной пленки; причем вытягивание проводится по двум осям;

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

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

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

причем композитная пленка в процессе вытягивания имеет температуру 70°C-130°C;

причем коэффициент релаксации в направлении хода машины (MD) имеет значение больше 0,00;

причем коэффициент релаксации в поперечном направлении (TD) имеет значение больше 0,00;

причем сумма коэффициента релаксации в направлении хода машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 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%);

причем композитная пленка в процессе релаксации имеет температуру 60°C-180°C, предпочтительно 60°C-150°C, особенно предпочтительно 60°C-120°C, особенно предпочтительно 80°C-100°C;

причем время пребывания на этапе релаксации, предпочтительно на этапе релаксации под воздействием температуры, предпочтительно составляет по меньшей мере 2 с, в частности, более 5 с, или длительность релаксации предпочтительно составляет по меньшей мере 2 с, в частности, более 5 с;

причем время пребывания на этапе релаксации, предпочтительно релаксации под воздействием температуры, предпочтительно составляет не более 30 с, предпочтительно не более 20 с, в частности, не более 10 с, или длительность релаксации предпочтительно составляет не более 30 с, предпочтительно не более 20 с, в частности, не более 10 с;

причем коэффициент остаточного растяжения в направлении хода машины (MD) составляет не более 5,0;

причем коэффициент остаточного растяжения в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее; и

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

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

2. Способ получения многослойной композитной пленки, предпочтительно способ в соответствии с п.1, причем способ включает по меньшей мере следующие этапы:

этап соэкструзии по меньшей мере четырех слоев (a), (b), (d) и (c), из которых слой (a) образует по-

верхность композитной пленки, обращенную наружу;

слой (с) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому товару или контактирующую с ним;

слой (b) находится между слоем (а) и слоем (с); и

слой (d) находится 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, 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 композитной пленки и

этап релаксации вытянутой композитной пленки, причем вытягивание проводится по двум осям;

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

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

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

причем композитная пленка на этапе вытягивания имеет температуру 70°C-130°C;

причем коэффициент релаксации в направлении хода машины (MD) имеет значение больше 0,00;

причем коэффициент релаксации в поперечном направлении (TD) имеет значение больше 0,00;

причем сумма коэффициента релаксации в направлении хода машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 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%);

причем композитная пленка на этапе релаксации имеет температуру 60°C-180°C, предпочтительно 60°C-150°C, особенно предпочтительно 60°C-120°C, особенно предпочтительно 80°C-100°C;

причем время пребывания на этапе релаксации, предпочтительно на этапе релаксации под воздействием температуры, предпочтительно составляет по меньшей мере 2 с, в частности более 5 с, или длительность релаксации предпочтительно составляет по меньшей мере 2 с, в частности более 5 с;

причем время пребывания на этапе релаксации, предпочтительно релаксации под воздействием температуры, предпочтительно составляет не более 30 с, предпочтительно не более 20 с, в частности не более 10 с, или длительность релаксации предпочтительно составляет не более 30 с, предпочтительно не более 20 с, в частности не более 10 с;

причем коэффициент остаточного растяжения в направлении хода машины (MD) составляет не более 5,0;

причем коэффициент остаточного растяжения в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (а) содержит термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее;

причем слой (d) или каждый из множества слоев (d1, d2, ...) содержит 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 каждый из множества слоев (b1, b2, ...) содержит термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее; и

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

3. Способ в соответствии с предыдущим п.1 или 2, отличающийся тем, что термопластичная смола слоя (а) и термопластичная смола слоя (b) являются различными; или

термопластичная смола слоя (а) отличается от термопластичной смолы слоя (b) или всех термопластичных смол слоев (b1, b2, ...); или

термопластичная смола слоя (а) и термопластичная смола слоя (b) являются идентичными; или

термопластичная смола слоя (а) является идентичной по меньшей мере одной из термопластичных смол слоев (b1, b2, ...).

4. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-3, отличающийся тем, что термопластичная смола слоя (а) имеет температуру плавления выше 170°C; и/или

термопластичная смола слоя (а) имеет поверхностное натяжение >40 дин/см, в частности >42 дин/см.

5. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-4, отличающийся тем, что термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой герметизации, которая ниже температуры герметизации термопластичной смолы слоя (а); и/или

термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой плавления ниже 120°C.

6. Способ в соответствии с одним из предшествующих пунктов 1-5, отличающийся тем, что термопластичная смола слоя (b) или термопластичные смолы слоев (b1, b2, ...), по отдельности или в сумме, имеют кислородопроницаемость менее 100 см³/м²·д·бар; и/или

слой (b) или слои (b1, b2, ...) по отдельности или в сумме имеют кислородопроницаемость менее

100 см³/м²·д·бар.

7. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-6, отличающийся тем, что вытягивание проводится одновременно или в несколько последовательных ступеней.

8. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-7, отличающийся тем, что композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 (=5%), предпочтительно менее 0,03 (=3%), в направлении хода 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 хода машины (MD) и усадки в поперечном направлении (TD) (= полная усадка) предпочтительно составляет менее 0,05 (=5%).

9. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-8, отличающийся тем, что толщина слоя (a) не превышает 20%, предпочтительно 10%, толщины всей композитной пленки; и/или

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

10. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-9, отличающийся тем, что массовая доля слоя (a) не превышает 10% полной массы композитной пленки 10%; и/или

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

11. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-10, отличающийся тем, что сумма массовых долей слоев (a) и (b) или слоев (a) и (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

12. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-11, отличающийся тем, что термопластичная смола слоя (a) содержит сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET) или полимолочную кислоту или полилактид (PLA), полиамид (PA), сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) или любую их смесь или состоит из указанных веществ.

13. Способ в соответствии с одним из предшествующих п.1-12, отличающийся тем, что термопластичная смола слоя (c) содержит полиолефин (PO), предпочтительно полиэтилен (PE) и/или полипропилен (PP), сополимер этилена с винилацетатом (EVA), иономер (IO), сополимер этилена с метилметакрилатом (EMMA), сополимер этилена с метакриловой кислотой (EMA), или любую их смесь или состоит из указанных веществ.

14. Многослойная композитная пленка, полученная способом в соответствии с одним из предшествующих п.1-13; причем композитная пленка предпочтительно является плоской или рукавной.

15. Многослойная соэкструдированная, двухосно-вытянутая и релаксированная композитная пленка, предпочтительно полученная способом в соответствии с одним из предшествующих п.1-13, содержащая по меньшей мере три слоя (a), (b) и (c), из которых слой (a) образует поверхность композитной пленки, обращенную наружу;

слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому товару или контактирующую с ним, и

слой (b) находится 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;

причем коэффициент остаточного растяжения в направлении хода машины (MD) составляет не более 5,0;

причем коэффициент остаточного растяжения в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее;

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

16. Многослойная соэкструдированная двухосно-вытянутая и релаксированная композитная пленка, предпочтительно композитная пленка в соответствии с предыдущим пунктом 15, содержащая по меньшей мере четыре слоя (a), (b), (d) и (c), из которых слой (a) образует поверхность композитной пленки, обращенную наружу;

слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому товару или контактирующую с ним;

слой (b) находится между слоем (a) и слоем (c); и

слой (d) находится 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;

причем коэффициент остаточного растяжения в направлении хода машины (MD) составляет не более 5,0;

причем коэффициент остаточного растяжения в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0; причем слой (а) содержит термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее; причем слой (d) или каждый из множества слоев (d1, d2, ...) содержит 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 каждый из множества слоев (b1, b2, ...) содержит 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.

17. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пп.14-16, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (а) и термопластичная смола слоя (b) являются различными; или термопластичная смола слоя (а) отличается от термопластичной смолы слоя (b) или всех термопластичных смол слоев (b1, b2, ...); или

термопластичная смола слоя (а) и термопластичная смола слоя (b) являются идентичными; или

термопластичная смола слоя (а) является идентичной по меньшей мере одной из термопластичных смол слоев (b1, b2, ...).

18. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих п.14-17, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (а) имеет температуру плавления выше 170°C.

19. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих п.14-18, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой герметизации ниже, чем температура герметизации термопластичной смолы слоя (а); и/или

термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой плавления ниже 120°C.

20. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пунктов 14-19, отличающаяся тем, что

термопластичная смола слоя (b) или термопластичные смолы слоев (b1, b2, ...), по отдельности или в сумме, имеет кислородопроницаемость менее 100 см³/м²·д·бар; и/или

слой (b) или слои (b1, b2, ...), по отдельности или в сумме, имеют кислородопроницаемость менее 100 см³/м²·д·бар.

21. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пп.14-20, отличающаяся тем, что композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 (= 5%), предпочтительно менее 0,03 (= 3%), в направлении хода 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

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

22. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пп.14-21, отличающаяся 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.

23. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пп.14-22, отличающаяся тем, что

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

24. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пунктов 14-23, отличающаяся тем, что сумма массовых долей слоев (а) и (b) или слоев (а) и (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

25. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих п.14-24, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (а) содержит сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET) или полимолочную кислоту или полилактид (PLA), полиамид (PA), сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH), или любую их смесь или состоит из указанных веществ.

26. Композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пп.14-25, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (с) содержит полиолефин (PO), предпочтительно полиэтилен (PE) и/или полипропилен (PP), сополимер этилена с винилацетатом (EVA), иономер (IO), сополимер этилена с метилметакрилатом (EMMA), сополимер этилена с метакриловой кислотой (EMA), или любую их смесь или состоит из указанных веществ.

27. Применение многослойной композитной пленки в соответствии с одним из предшествующих пп.14-26 или полученной из нее оболочки для упаковки предмета, предпочтительно для упаковки продукта питания, пищевкусового продукта или жидкого или твердого, в частности, порошкообразного товара.

28. Способ в соответствии с одним из предшествующих пп.1-13, композитная пленка в соответствии с одним из предшествующих пп.14-26 или применение в соответствии с п.27, отличающиеся тем, что

массовая доля компонента слоя с температурой плавления выше 170°C, предпочтительно термопластичной смолы слоя (а) с температурой плавления выше 170°C, 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.

Дополненное описание (определение и т.д.).

Описанный здесь способ получения многослойной композитной пленки в соответствии с изобретением может быть охарактеризован тем, что он не имеет стадии ламинирования, то есть склеивания слоев или слоистых композитов.

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

Определение длин (по отношению к направлению хода машины или поперечному направлению):

L0:= длина заданного участка композитной пленки перед вытягиванием;

L1:= длина этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией;

L2:= длина этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией;

L3:= длина этого же участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации.

Определение кратности вытяжки: кратность вытяжки V =длина L1 заданного участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией, деленная на длину L0 этого же участка композитной пленки перед вытягиванием ($V=L1/L0$).

Определение коэффициента релаксации: коэффициент релаксации RL =абсолютное значение разности (длина L3 заданного участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации минус длина L2 этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией), деленное на длину L2 этого же участка композитной пленки после вытягивания и перед релаксацией ($RL=(L3-L2)/L2$).

Определение коэффициента остаточного растяжения: коэффициент остаточного растяжения RV =длина L3 заданного участка композитной пленки после вытягивания и после релаксации, деленная на длину L0 этого же участка композитной пленки перед вытягиванием и перед релаксацией ($RV=L3/L0$).

Композитная пленка согласно изобретению предпочтительно является многослойной композитной пленкой с барьерной функцией, или многослойной барьерной пленкой, при этом барьерные свойства относятся к пониженной кислородопроницаемости, или пониженной паропроницаемости, или к обоим.

Усадка (или термоусадка): измеряется в воде при 90°C, предпочтительно в течение 1 с после погружения, но не позднее 10 с после погружения.

Согласно изобретению, образец для определения усадки (или термоусадки) погружают в воду при 90°C на определенное, в частности, указанное выше время и после извлечения сразу же охлаждают водой до комнатной температуры. Измеряют длину предварительно размеченного участка после этой обработки и соотносят с длиной этого же участка образца, измеренной перед обработкой. Полученное отношение длин ("усаженной" к "неусаженной"), указанное в процентах, определяется как усадка. В зависимости от направления измерения длины получают усадку в продольном (MD) и поперечном (TD) направлениях. Полная усадка рассчитывается как сумма усадок в продольном и в поперечном направлениях. Многократные измерения, например, трех- или пятикратные измерения длины и вычисление на их основе соответствующих средних значений, предпочтительно повышают точность определения. Согласно изобретению, усадку и общую усадку можно определить, в частности, в соответствии со стандартом ASTM 2732.

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

Способ согласно изобретению и композитная пленка согласно изобретению могут с успехом применяться, соответственно производиться, в известном специалистам в данной области процессе так называемого двойного раздува (Double-Bubble), в частности, в процессе тройного раздува (Triple-Bubble), для чего авторы заявки предлагают подходящие установки. При этом многослойная композитная пленка может, например, соэкструдироваться из соответствующих полимерных расплавов с помощью предлагаемой Заявителем выдувной головки, настроенной для производства композитных пленок с тремя или более слоями, предпочтительно с термическим разделением отдельных слоев, охлаждаться с помощью водяного охлаждения, предлагаемого Заявителем, повторно нагреваться, вытягиваться по двум осям в машинном направлении (MD) и в поперечном направлении (TD) с помощью включенного пузырька сжатого воздуха и, наконец, релаксировать на следующем этапе в заданном температурном режиме (= термофиксация). Композитная пленка согласно изобретению может быть пленкой, имеющей барьер от диффузии газов, в частности, диффузии кислорода, и/или от диффузии водяного пара. Такой способ получения известен специалистам из учебника Savic, Z., Savic, I., "Sausage Casings", 1. Auflage, 2002, VICTUS Lebensmittelindustriebedarf Vertriebsgesellschaft mbH, Wien, Osterreich, глава 7, включая подраздел 4.2, с. 267-270.

Другой возможностью получения пленки согласно изобретению является вытягивание соэкструдированной плоской пленки с использованием известного специалистам способа Tenter-Frame.

Композитную пленку по настоящему изобретению можно с успехом производить на устройстве или установке этого же Заявителя для получения пищевых рукавных пленок для упаковки пищевых продук-

тов, как, например, усадочные пленки или термоусадочные оболочки, дутьевым способом, если при этом использовать устройство быстрого охлаждения тонких термопластичных рукавов после их экструзии, описанное в патенте DE 19916428 B4 от этого же заявителя. В этой связи также можно принять во внимание соответствующую усовершенствованную разработку согласно описанию патента DE 10048178 B4.

При этом рукавная пленка, образованная в выдувной головке из полимерного расплава, подвергается интенсивному охлаждению, при котором аморфная структура термопласта из полимерного расплава сохраняется. Рукавная пленка, выдавливаемая вертикально из полимерного расплава в выдувной головке, сначала перемещается в охлаждающее устройство, не касаясь стенок, как подробно описано в публикациях DE 19916428 B4 и DE 10048178 B4. Что касается деталей процедур, конструкции и режима работы этого охлаждающего устройства, называемого также калибровочным устройством, во избежание повторения следует обратиться к содержанию документов DE 19916 428 B4 и DE 10048178 B4.

Затем рукавная пленка проводится в охлаждающем устройстве через опоры, на которые пленка опирается вследствие разницы давлений между внутренней частью рукавной пленки и охлаждающей средой, при этом сохраняется жидкая пленка между пленкой и опорами, так что прилипание рукавной пленки исключается. Поскольку при этом диаметр опор влияет на диаметр рукавной пленки, это охлаждающее устройство называется этим же заявителем калибровочным устройством.

Согласно изобретению, полиамид (РА) может представлять собой соединение, выбранное из группы, состоящей из РА из ϵ -капролактама (поли(ϵ -капролактама), РА6), РА из гексаметилендиамина и адипиновой кислоты (полигексаметиленадипинамид, РА6.6), РА из ϵ -капролактама и гексаметилендиамина/адипиновой кислоты (РА6.66), РА из гексаметилендиамина и додекандикарбоновой кислоты (полигексаметилендодеканамид, РА6.12), РА из 11-аминоундекановой кислоты (полиундеканамид, РАН), РА из 12-лауринлактама (поли(ω -лауринлактама), РА12) или смесь этих РА, или смесь этих РА с аморфными РА или с другими полимерами. Общее написание РАх.у эквивалентно написанию РАх/у или РАху.

В контексте настоящей заявки полиолефин (РО) может представлять собой соединение, выбранное из группы, состоящей из РР, РЕ, LDPE, LLDPE, полиолефиновых пластомеров (РОР), сополимеров этилена с винилацетатом (ЕVА), сополимеров этилена с метилметакрилатом (ЕММА), сополимеров этилена с метакриловой кислотой (ЕМА), сополимеров этилена с акриловой кислотой (ЕАА), сополимеров циклоолефинов/циклоалкенов с 1-алкенами, или циклоолефиновых сополимеров (СОС), иономеров (10) или их смесь. Кроме того, в контексте настоящего изобретения РО охватывает также смеси вышеназванных РО с иономерами и/или промоторами адгезии.

В рамках настоящего изобретения в качестве компонента слоя для слоя (а) можно использовать сложный полиэфир. Сложные полиэфиры представляют собой полимеры со сложноэфирными группами в их основной цепи, они могут быть, в частности, алифатическими или ароматическими полиэфирами. Полиэфиры могут быть получены поликонденсацией соответствующих дикарбоновых кислот с диолами. Для синтеза полиэфира можно использовать любую дикарбоновую кислоту, подходящую для образования сложного полиэфира, в частности, терефталевую кислоту и изофталевую кислоту, а также димеры ненасыщенных алифатических кислот. В качестве других компонентов для синтеза полиэфиров можно использовать диолы, например, полиалкиленгликоли, такие как этиленгликоль, пропиленгликоль, тетраметиленгликоль, неопентилгликоль, гексаметиленгликоль, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль и политетраметиленоксилгликоль; а также 1,4-циклогександиметанол и 2-алкил-1,3-пропандиол.

Особенно предпочтительным в качестве сложного полиэфира является РЕТ (полиэтилентерефталат). РЕТ можно получить поликонденсацией терефталевой кислоты (1,4-бензолдикарбоновая кислота) и этиленгликоля (1,2-дигидроксиэтан).

Другим предпочтительным полиэфиром являются полилактиды или полимолочные кислоты (PLA), которые могут содержаться как компоненты слоя в слоях, для которых полиэфир предусматривается как компонент слоя. Эти полимеры являются биосовместимыми/биоразлагаемыми и, помимо низкого влагопоглощения имеют высокие температуры, или точки, плавления и хорошую прочность при растяжении.

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

В композитной пленке согласно изобретению в качестве промежуточных слоев можно предусмотреть промоторы адгезии (HV), которые представляют собой клеящие слои, обеспечивающие хорошую адгезию между отдельными слоями. При этом HV могут иметь в основе материал, выбранный из группы, состоящей из РЕ, РР, EVA, ЕМА, ЕММА, ЕАА и иономера, или их смесь. Согласно изобретению, особенно подходящими в качестве промоторов адгезии (HV) являются EVA, ЕМА или ЕММА, с чистотой >99%, предпочтительно >99,9%.

Согласно следующему, предпочтительному, варианту осуществления слои, которые содержат HV как компонент 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 промоторов адгезии.

В контексте настоящего изобретения точка плавления полимера определяется методом динамической дифференциальной калориметрии, или дифференциального термоанализа, согласно DIN

51007:2019-04 или DIN EN ISO 11357-1:2017-02. Как альтернатива, из уровня техники известен также метод ASTM D3418.

В контексте настоящего изобретения точка размягчения полимера определяется по способу определения температуры размягчения по Вика (VST=Vicat softening temperature) согласно стандарту DIN EN ISO 306:2014-03.

В контексте настоящего изобретения пригодность для печати измеряется в соответствии со стандартом 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 включает этот материал. При этом обозначение "компонент слоя" в контексте настоящего изобретения может охватывать, в частности, случай, когда слой состоит полностью или исключительно из этого материала.

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

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

Примеры предлагаемых изобретением соэкструдированных и двухосно-вытянутых многослойных пленок с барьерной функцией, содержащих по меньшей мере три слоя (a), (b) и (c).

3-слойные структуры

(a)	(b)	(c)
PA	EVOH	PO

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

4-слойные структуры

(a)	(d)	(b)	(c)
PET	PO	EVOH	PO
PA	PO	EVOH	PO
(a)	(d)	(b)	(c)
PET	PO	PVDC	PO
PA	PO	PVDC	PO
(a)	(d)	(b)	(c)
PET	PO	PA	PO
PA	PO	PA	PO

5-слойные структуры

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

7-слойные структуры

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

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

9-слойные структуры

(a)	(d1)	(d2)	(d3)	(b1)	(b2)	(b3)	(d4)	(c)
PET	HV	PO	HV	PA	EVOH	PA	HV	PO
PA	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 соэкструзии по меньшей мере трех слоев (a), (b) и (c), из которых

слой (a) образует поверхность композитной пленки, обращенную наружу;

слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому товару или контактирующую с ним, и

слой (b) находится между слоем (a) и слоем (c);

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

этап вытягивания соэкструдированной композитной пленки и

этап релаксации вытянутой композитной пленки;

причем вытягивание проводится по двум осям;

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

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

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

причем композитная пленка в процессе вытягивания имеет температуру 70-130°C;

причем коэффициент релаксации в направлении хода машины (MD) имеет значение больше 0,00;

причем коэффициент релаксации в поперечном направлении (TD) имеет значение больше 0,00;

причем сумма коэффициента релаксации в направлении хода машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 0,05;

причем композитная пленка в процессе релаксации имеет температуру 60-180°C;

причем время пребывания на этапе релаксации составляет по меньшей мере 2 с и не более чем 30 с;

причем коэффициент остаточного растяжения в направлении хода машины (MD) составляет не более 5,0;

причем коэффициент остаточного растяжения в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (a) содержит термопластичную смолу с плотностью более 1,00 г/см³ или состоит из нее;

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

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

при этом композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 в направлении хода машины (MD); и

при этом композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 в поперечном направлении (TD).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что этап соэкструзии включает следующий этап:

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

слои (a), (b) и (c) определены как указано в п.1; и

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

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

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

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

термопластичная смола слоя (a) и термопластичная смола слоя (b) являются различными; или

термопластичная смола слоя (a) отличается от термопластичной смолы слоя (b) или всех термопластичных смол слоев (b1, b2, ...); или

термопластичная смола слоя (a) и термопластичная смола слоя (b) являются идентичными; или

термопластичная смола слоя (a) является идентичной по меньшей мере одной из термопластичных

смола слоев (b1, b2, ...).

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что термопластичная смола слоя (a) имеет температуру плавления выше 170°C; и/или термопластичная смола слоя (c) является полиолефином с температурой герметизации ниже, чем температура герметизации термопластичной смолы слоя (a); и/или термопластичная смола слоя (c) является полиолефином с температурой плавления ниже 120°C; и/или

термопластичная смола слоя (b) имеет кислородопроницаемость менее 100 см³/м²·д·бар, или термопластичная смола слоев (b1, b2, ...), по отдельности или в сумме, имеет кислородопроницаемость менее 100 см³/м²·д·бар; и/или

слой (b) имеет кислородопроницаемость менее 100 см³/м²·д·бар или слои (b1, b2, ...), по отдельности или в сумме, имеют кислородопроницаемость менее 100 см³/м²·д·бар; и/или

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

после вытягивания и релаксации сумма усадки композитной пленки в направлении хода машины (MD) и усадки в поперечном направлении (TD) (то есть полная усадка) предпочтительно составляет менее 0,05.

5. Способ по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что толщина слоя (a) не превышает 20%, предпочтительно 10%, 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% 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 слоев (a) и (b) или слоев (a) и (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

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

термопластичная смола слоя (a) содержит сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET) или полимолочную кислоту или полилактид (PLA), полиамид (PA), сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH), или любую их смесь, или состоит из указанных веществ; и/или

термопластичная смола слоя (c) содержит полиолефин (PO), предпочтительно полиэтилен (PE) и/или полипропилен (PP), сополимер этилена с винилацетатом (EVA), иономер (IO), сополимер этилена с метилметакрилатом (EMMA), сополимер этилена с метакриловой кислотой (EMA) или любую их смесь, или состоит из указанных веществ.

7. Способ по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что слой (b) состоит из двух, трех или четырех слоев.

8. Способ по одному из пп.1-7, отличающийся тем, что

сумма коэффициента релаксации в направлении хода машины (MD) и коэффициента релаксации в поперечном направлении (TD) составляет по меньшей мере 0,1, предпочтительно по меньшей мере 0,2, в частности по меньшей мере 0,4; и/или

время пребывания на этапе релаксации, предпочтительно на этапе релаксации под воздействием температуры, составляет более 5 с, или длительность релаксации составляет более 5 с;

время пребывания на этапе релаксации, предпочтительно релаксации под воздействием температуры, составляет не более 20 с, в частности не более 10 с, или длительность релаксации составляет не более 20 с, в частности не более 10 с.

9. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что массовая доля компонентов слоя с температурой плавления выше 170°C, предпочтительно термопластичной смолы слоя (a) с температурой плавления выше 170°C, 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.

10. Многослойная соэкструдированная, двухосно-вытянутая и релаксированная композитная пленка, полученная способом по одному из пп.1-9, содержащая по меньшей мере три слоя (a), (b) и (c), из которых

слой (a) образует поверхность композитной пленки, обращенную наружу;

слой (c) образует поверхность композитной пленки, обращенную к упаковываемому товару или контактирующую с ним, и

слой (b) находится между слоем (a) и слоем (c);

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

причем коэффициент остаточного растяжения композитной пленки в направлении хода машины (MD) составляет не более 5,0;

причем коэффициент остаточного растяжения композитной пленки в поперечном направлении (TD) составляет не более 5,0;

причем слой (а) содержит термопластичную смолу с плотностью более $1,00 \text{ г/см}^3$ или состоит из нее; причем слой (b) или каждый из множества слоев (b1, b2, ...) содержит 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; при этом композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 в направлении хода машины (MD); и

при этом композитная пленка после вытягивания и релаксации имеет усадку менее 0,05 в поперечном направлении (TD).

11. Композитная пленка по п.10, содержащая по меньшей мере четыре слоя (а), (b), (d) и (с), из которых

слои (а), (b) и (с) определены, как указано в п.10;

слой (d) находится между слоем (а) и слоем (с), предпочтительно между слоем (а) и слоем (b);

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

при этом слой (d) или каждый из множества слоев (d1, d2, ...) содержит 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.

12. Композитная пленка по п.10 или 11, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (а) и термопластичная смола слоя (b) являются различными; или термопластичная смола слоя (а) отличается от термопластичной смолы слоя (b) или всех термопластичных смол слоев (b1, b2, ...); или

термопластичная смола слоя (а) и термопластичная смола слоя (b) являются идентичными; или термопластичная смола слоя (а) является идентичной по меньшей мере одной из термопластичных смол слоев (b1, b2, ...).

13. Композитная пленка по одному из пп.10-12, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (а) имеет температуру плавления выше 170°C ; и/или термопластичная смола слоя (с) является полиолефином с температурой герметизации ниже, чем температура герметизации 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 термопластичная смола слоев (b1, b2, ...), по отдельности или в сумме, имеет 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, ...), по отдельности или в сумме, имеют кислородопроницаемость менее $100 \text{ см}^3/\text{м}^2 \cdot \text{д} \cdot \text{бар}$.

14. Композитная пленка по одному из пп.10-13, отличающаяся тем, что предпочтительно после вытягивания и релаксации сумма усадки композитной пленки в направлении хода машины (MD) и усадки в поперечном направлении (TD) (то есть полная усадка) составляет менее 0,05.

15. Композитная пленка по одному из пп.10-14, отличающаяся 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 слоев (а) и (b) или слоя (а) и слоев (b1, b2, ...) не превышает 10% от полной массы композитной пленки.

16. Композитная пленка по одному из пп.10-15, отличающаяся тем, что термопластичная смола слоя (а) содержит сложный полиэфир, предпочтительно полиэтилентерефталат (PET) или полимолочную кислоту или полилактид (PLA), полиамид (PA), сополимер этилена с виниловым спиртом (EVOH) или любую их смесь или состоит из указанных веществ; и/или

термопластичная смола слоя (с) содержит полиолефин (PO), предпочтительно полиэтилен (PE) и/или полипропилен (PP), сополимер этилена с винилацетатом (EVA), иономер (IO), сополимер этилена с метилметакрилатом (EMMA), сополимер этилена с метакриловой кислотой (EMA), или любую их смесь или состоит из указанных веществ.

17. Композитная пленка по одному из пп.10-16, отличающаяся тем, что слой (b) состоит из двух, трех или четырех слоев.

18. Композитная пленка по одному из пп.10-17, отличающаяся тем, что массовая доля компонентов слоя с температурой плавления выше 170°C , предпочтительно термопластичной смолы слоя (а) с температурой плавления выше 170°C , составляет от 1% до <40%, предпочтительно от 1% до <30%, предпочти-

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

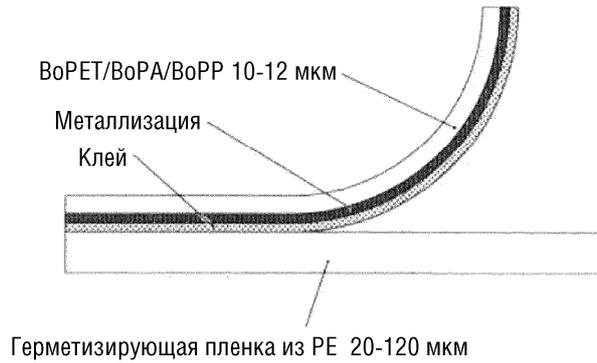
19. Применение композитной пленки по одному из пп.10-18 в качестве упаковочной пленки для изделия.

20. Применение оболочки, полученной из композитной пленки по одному из пп.10-18, в качестве упаковки для изделия.

21. Применение по п.19 или 20, где изделие выбрано из продукта питания, пищевкусового продукта или жидкого или твердого, в частности порошкообразного товара.

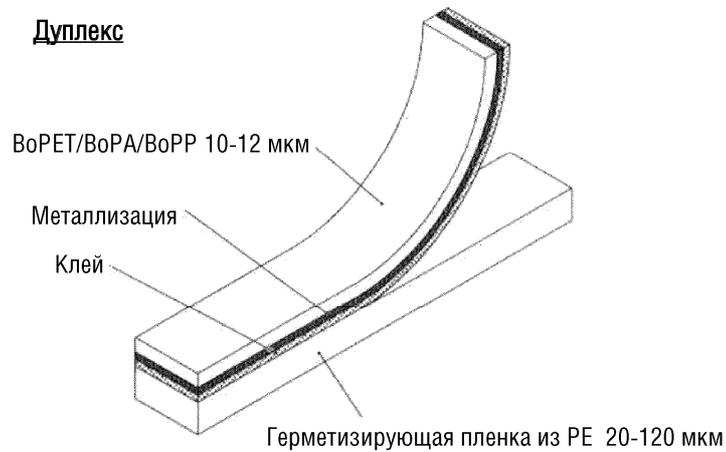
22. Применение по одному из пп.19-21, отличающееся тем, что массовая доля компонента слоя с температурой плавления выше 170°C, предпочтительно термопластичной смолы слоя (а) с температурой плавления выше 170°C, составляет от 1% до <40%, предпочтительно от 1% до <30%, предпочтительно от 1% до <20%, в частности от 5% до <20% от полной массы композитной пленки.

Дуплекс



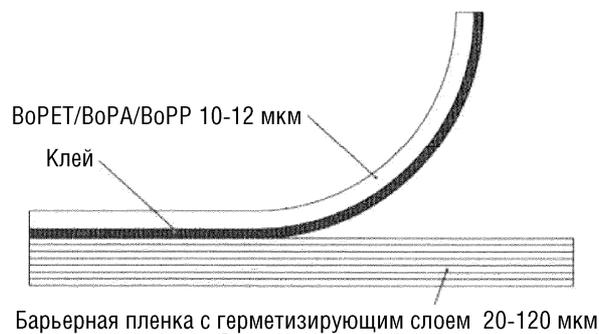
Фиг. 1

Дуплекс

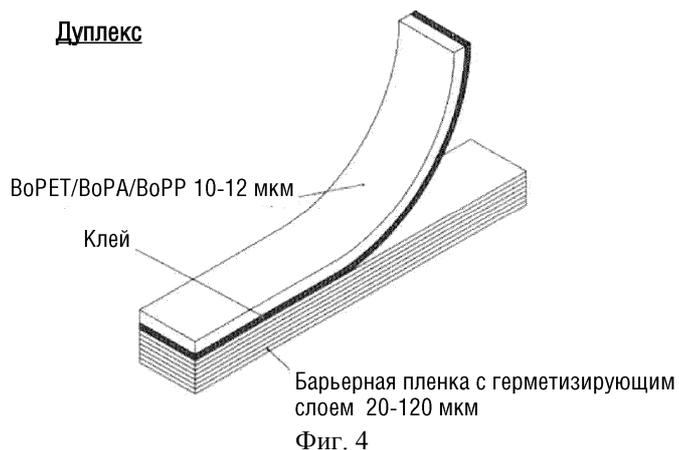


Фиг. 2

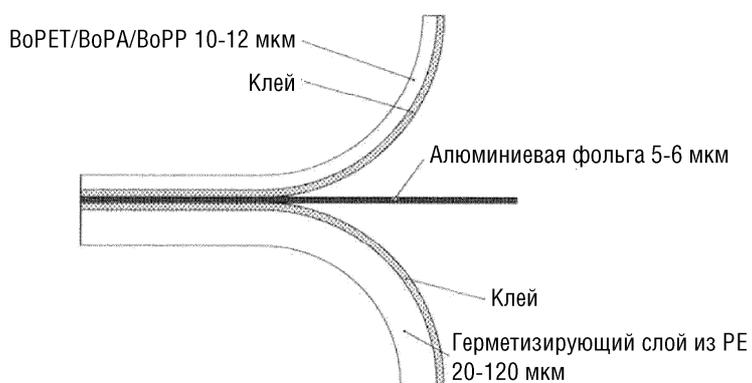
Дуплекс



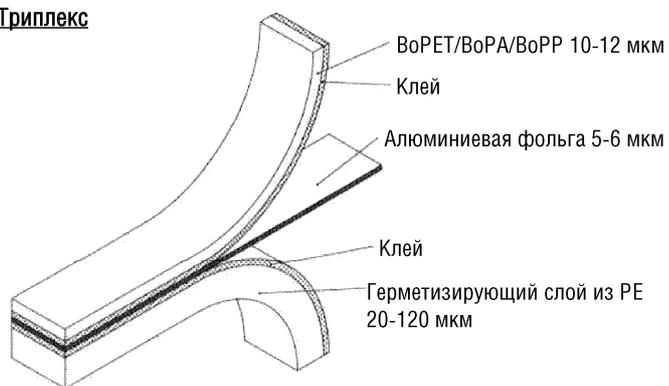
Фиг. 3

Дуплекс

Фиг. 4

Триплекс

Фиг. 5

Триплекс

Фиг. 6

