



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75116 (13) C2
(51) МПК (2006)
A22C 13/00
B32B 27/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) П'ЯТИШАРОВА, ТЕРМОЗВАРЮВАНА РУКАВНА ПЛІВКА, ПРИДАТНА ЯК УПАКОВКА Й ОБОЛОНКА ДЛЯ ПАСТОПОДІБНИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ, М'ЯСА І М'ЯСА З КІСТКАМИ, І ПАКЕТ, ВИГОТОВЛЕНИЙ З НЕЇ

1

(21) 2003088063
(22) 01.02.2001
(24) 15.03.2006
(86) РСТ/EP01/01068, 01.02.2001
(46) 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006 р.
(72) Грунд Хартмут, DE, Ланг Хорст, DE, Шауер Хельмут, DE
(73) НАТУРІН ГМБХ УНД КО., DE
(56) WO 97/12758, 10.04.1997
EP 0 530 549 A, 10.03.1993
EP 0 288 972 A, 02.11.1988
EP 0 980 752 A, 23.02.2000
EP 0 974 452 A, 26.01.2000
EP 0 981 963 A, 01.03.2000
GB 2 316 906 A, 11.03.1998
EP 0 658 310 A, 21.06.1995
(57) 1. П'ятишарова, біаксіально витягнута, здатна до усадки, термозварювана рукавна плівка, придатна як упаковка й оболонка для пастоподібних харчових продуктів, м'яса або м'яса з кістками, яка **відрізняється** тим, що вона складається з внутрішнього шару, сформованого принаймні з одного співполіаміду і принаймні з одного аморфного поліаміду і/або принаймні одного гомополіаміду, і/або принаймні одного модифікованого поліолефіну, із шару, сформованого з модифікованого поліолефіну, із середнього шару, сформованого принаймні з одного гомополіаміду і/або принаймні одного співполіаміду, і/або принаймні одного співполімеру етилену з вініловим спиртом, і/або одного модифікованого поліолефіну, із шару, сформованого принаймні з одного співполімеру етилену і вінілового спирту, і з зовнішнього шару, сформованого принаймні з одного поліолефіну і/або принаймні одного модифікованого поліолефіну.
2. Рукавна плівка за п.1, яка **відрізняється** тим, що співполіаміди, які входять до складу внутрішнього шару, одержані з мономерів, вибраних із групи, яка включає капролактam, лауринлактam, ω -аміноундеканову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту, декандикарбонову кислоту, додекандикарбонову кислоту, терефталеву кислоту, ізофталеву кислоту, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.

2

3. Рукавна плівка за п.2, яка **відрізняється** тим, що вміст співполіамідів у внутрішньому шарі становить від 50 до 95мас. %.
4. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-3, яка **відрізняється** тим, що внутрішній шар містить аморфні поліаміди, температура склування яких у сухому стані становить від 50 до 200°C.
5. Рукавна плівка за п.4, яка **відрізняється** тим, що температура склування аморфних поліамідів становить переважно від 90 до 160°C.
6. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-5, яка **відрізняється** тим, що внутрішній шар містить гомополіаміди, одержані з мономерів, вибраних із групи, яка включає капролактam, лауринлактam, ω -аміноундеканову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту, декандикарбонову кислоту, додекандикарбонову кислоту, терефталеву кислоту, ізофталеву кислоту, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.
7. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-6, яка **відрізняється** тим, що внутрішній шар містить модифіковані поліолефіни, які являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α, β -ненасиченими карбоновими кислотами, переважно з акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилених співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α, β -ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші.
8. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-7, яка **відрізняється** тим, що кількість кожного з інших компонентів, які входять до складу внутрішнього шару, якими є аморфний поліамід, гомополіамід і модифікований поліолефін, становить від 1 до 30мас.%, переважно від 5 до 25мас.%, у перерахунку на всю масу внутрішнього шару.

(19) UA (11) 75116 (13) C2

9. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-8, яка **відрізняється** тим, що сумішний із внутрішнім шаром шар сформований з модифікованих поліолефінів або їх суміші.

10. Рукавна плівка за п.9, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни являють собою модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономерні, вибрані з групи α, β -ненасичених дикарбонових кислот, таких як малеїнова кислота, фумарова кислота, ітаконова кислота або їх ангідриди, ефіри, амідні або імідні.

11. Рукавна плівка за п.9, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α, β -ненасиченими карбоновими кислотами, такими як акрилова кислота, метакрилова кислота і/або з їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилених співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α, β -ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші.

12. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-11, яка **відрізняється** тим, що середній шар сформований принаймні з одного гомополіаміду і/або принаймні одного співполіаміду, які одержані з мономерів, вибраних із групи, яка включає капролактам, лауринлактан, ω -аміноундеканову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту, декандикарбонову кислоту, додекандикарбонову кислоту, терефталеву кислоту, ізопталеву кислоту, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.

13. Рукавна плівка за п.12, яка **відрізняється** тим, що до складу середнього шару додатково до гомополіаміду і/або співполіаміду входить також модифікований поліолефін, за який служить співполімер етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α, β -ненасиченою карбоною кислотою, такою як акрилова кислота, метакрилова кислота і/або з їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилених співполімери етилену з вінілацетатом, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α, β -ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші.

14. Рукавна плівка за п.12, яка **відрізняється** тим, що до складу середнього шару додатково до гомополіаміду і/або співполіаміду входить також співполімер етилену і вінілового спирту, при цьому на частку етилену в такому його співполімері з вініловим спиртом припадає від 27 до 48мол.%, переважно від 27 до 38мол.%.

15. Рукавна плівка за будь-яким з пп.12-14, яка **відрізняється** тим, що на частку модифікованого поліолефіну і/або співполімеру етилену і вінілового спирту припадає в кожному випадку від 0 до 50 мас. % у перерахунку на всю масу зовнішнього шару.

16. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-15, яка **відрізняється** тим, що на частку етилену в його співполімері з вініловим спиртом припадає від 27 до 48мол.%, переважно від 34 до 48мол.%.

17. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-16, яка **відрізняється** тим, що до складу шару, розташованого між середнім і зовнішнім шарами, додатково до співполімеру етилену і вінілового спирту входять також гомополіамід і/або співполіамід, і/або модифіковані поліолефіни.

18. Рукавна плівка за п.17, яка **відрізняється** тим, що гомо- і співполіамід одержані з мономерів, вибраних із групи, яка включає капролактан, лауринлактан, ω -аміноундеканову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту, декандикарбонову кислоту, додекандикарбонову кислоту, терефталеву кислоту, ізопталеву кислоту, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.

19. Рукавна плівка за п.17, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α, β -ненасиченими карбоновими кислотами, такими як акрилова кислота, метакрилова кислота і/або з їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилених співполімери етилену з вінілацетатом, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α, β -ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші.

20. Рукавна плівка за п.17, яка **відрізняється** тим, що на частку гомополіаміду і/або співполіаміду, і/або модифікованого поліолефіну припадає від 0 до 40мас.% у перерахунку на всю масу шару.

21. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-20, яка **відрізняється** тим, що поліолефіни, які входять до складу зовнішнього шару, являють собою переважно лінійний поліетилен низької щільності, поліетилен високої щільності, гомополімери поліпропілену, блок-співполімери поліпропілену і статистичні співполімери поліпропілену.

22. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-20, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни, які входять до складу зовнішнього шару, являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α, β -ненасиченими карбоновими кислотами, такими як акрилова кислота, метакрилова кислота і/або з їх солями з металами, і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилених співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α, β -

ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші.

23. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-20, яка **відрізняється** тим, що модифіковані поліолефіни, які входять до складу зовнішнього шару, являють собою модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономерні, вибрані з групи α,β -ненасичених дикарбонових кислот, таких як малеїнова кислота, фумарова кислота, ітаконова кислота, або їх ангідриди, ефіри, амідні або іміди.

24. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-23, яка **відрізняється** тим, що вона являє собою співекструдовану і біаксіально витягнуту рукавну плівку, піддану термофіксації.

25. Рукавна плівка за будь-яким з пп.1-24, яка **відрізняється** тим, що її товщина становить від 30 до 100мкм, переважно від 40 до 80мкм.

26. Пакет, який **відрізняється** тим, що він виготовлений з рукавної плівки за будь-яким з пп.1-25 зварюванням або термозварюванням її внутрішнього шару із самим собою.

27. Пакет за п.26, який **відрізняється** тим, що він придатний як упаковка для пастоподібних харчових продуктів, м'яса або м'яса з кістками.

Даний винахід стосується п'ятишарової біаксіально витягнутої, здатної до усадки, термозварюваної рукавної плівки з більш високою непроникністю для кисню, а також її застосування як упаковки й оболонки для пастоподібних харчових продуктів, м'яса і м'яса з кістками.

[З заявки DE 4339337 C2] уже відома п'ятишарова рукавна плівка на основі поліаміду, яка використовується як упаковка й оболонка для пастоподібних харчових продуктів, насамперед для ковбасних виробів. Така рукавна плівка складається з внутрішнього і зовнішнього шарів, сформованих з одного й того ж поліамідного матеріалу, із середнього поліолефінового шару, а також із двох шарів, сформованих з підсилювача адгезії, яким служить один і той же матеріал, і розташованих відповідно між внутрішнім і середнім шарами і між середнім і зовнішнім шарами. Внутрішній і зовнішній шари сформовані принаймні з одного аліфатичного поліаміду і/або принаймні з одного аліфатичного співполіаміду, а також принаймні з одного частково ароматичного поліаміду і/або принаймні з одного частково ароматичного співполіаміду, при цьому на частку частково ароматичного поліаміду і/або співполіаміду припадає від 5 до 60мас.% у перерахунку на загальну масу полімерної суміші частково ароматичних і аліфатичних поліамідів і співполіамідів. Подібній рукавній плівці, яка виготовляється співекструзією, за рахунок її біаксіального витягування і термофіксації надають здатності до контрольованої усадки. Така рукавна плівка не відповідає повною мірою усім вимогам, що пред'являються до її експлуатаційно-технічних властивостей, які мають важливе значення для її використання як оболонки, відповідно упаковки для м'яса, насамперед м'яса з кістками. Так, зокрема, така плівка має занадто низьку міцність на проколювання, і тому при її використанні як пакувальної плівки для м'яса з кістками існує небезпека її проколювання виступаючими кістками після її натягування в гарячому стані на м'ясо, яке упаковується. Крім цього подібні рукавні плівки при їх використанні як упаковки й оболонки для м'яса або м'яса з кістками і для пастоподібних харчових продуктів повинні також допускати можливість їх простого запечатування термозварюванням. У виготовлених з рукавних плівок подібного типу пакетів міц-

ність їх термозварного шва є вирішальним чинником, який визначає можливість їх використання як пакувального матеріалу. Так, зокрема, запечатаний знизу термозварним швом пакет з полімерної плівки при розфасовці в нього через фасувальну трубу, наприклад, нарізаного великими шматками окосту або м'яса піддається значним навантаженням, які виникають при падінні в пакет шматка, що упаковується, і які залежно від його маси можуть привести до розриву термозварного шва і тим самим до повного розкриття пакета з нижньої сторони. Крім цього термозварний шов піддається винятково високим навантаженням і при наступному вакуумуванні й усадці пакетів. Ще одним фактором, яким визначаються високі вимоги, які пред'являються до міцності плівки на проколювання і до міцності її термозварного шва, є навантаження, яким запечатаний пакет з розфасованим у нього продуктом піддається при транспортуванні і зберіганні.

Виходячи з вищевикладеного, в основу даного винаходу була покладена задача розробити біаксіально витягнуту, здатну до усадки, термозварювану рукавну плівку як упаковку й оболонку для пастоподібних харчових продуктів, м'яса і м'яса з кістками, яка поряд з такими вимогами, які пред'являються до подібної пакувальної плівки, як висока непроникність для водяної пари і кисню, мала б високу міцність на проколювання, з одного боку, і характеризувалася б високою міцністю термозварного шва, з іншого боку.

Задача винаходу полягала також в подальшому підвищенні непроникності пакувальної плівки для кисню.

Вказана задача вирішується відповідно до винаходу за допомогою п'ятишарової, біаксіально витягнутої, здатної до усадки, термозварюваної рукавної плівки, відмітні ознаки якої представлені в п.1 формули винаходу.

До складу внутрішнього шару запропонованої у винаході рукавної плівки входить принаймні один термозварюваний співполіамід. Такі відомі як такі співполіаміди одержують з мономерів, вибраних із групи, яка включає капролактан, лауринлактан, шаміноундеканову кислоту, адипінову кислоту, азелаїнову кислоту, себацінову кислоту, декандикарбонову кислоту, додекандикарбонову кислоту, те-

рефталеву кислоту, ізофталеву кислоту, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін. Товщина внутрішнього шару становить від 5 до 16мкм.

При створенні винаходу несподівано було встановлено, що формування внутрішнього шару рукавної плівки із співполіаміду з додаванням до нього аморфного поліаміду і/або гомополіаміду і/або модифікованого поліолефіну дозволяє значно підвищити міцність термозварного шва в порівнянні з міцністю термозварного шва, характерною для плівки, внутрішній шар якої сформований із чистого співполіаміду, відповідно досягти високих показників міцності термозварного шва вже при більш низькій температурі термозварювання. Відповідно до цього запропонована у винаході плівка має значні експлуатаційно-технічні переваги перед відомими плівками.

Як аморфні поліаміди для формування внутрішнього шару використовують поліаміди, температура склування яких у сухому стані становить від 50 до 200°C. Прикладами таких поліамідів є поліамід 6/6Т, поліамід 6-3-Т і поліамід 6І.

Як гомополіаміди для формування внутрішнього шару використовують поліаміди, які можна одержувати з тих же мономерів, що й описані вище співполіаміди. Такі гомополіаміди можуть являти собою аліфатичні, а також частково ароматичні сполуки.

Модифіковані поліолефіни являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α,β -ненасиченими карбоновими кислотами, переважно з акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилені співполімери етилену з вінілацетатом, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α,β -ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші. Модифіковані поліолефіни можуть являти собою також модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономері, вибрані з групи α,β -ненасичених дикарбонових кислот, переважно малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміди або іміди.

Основним компонентом внутрішнього шару є термозварюваний співполіамід або суміш термозварюваних співполіамідів, при цьому кількість такого основного компонента становить від 50 до 95мас.%. Кожний з інших компонентів, якими є аморфний поліамід і/або гомополіамід і/або модифікований поліолефін, можна додавати до основного компонента в кількості від 1 до 30мас.%, переважно від 5 до 25мас.%, у перерахунку на всю масу внутрішнього шару.

Для формування шару з модифікованого поліолефіну використовуються співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α,β -ненасиченими карбоновими кислотами, переважно з акриловою кислотою, метакриловою кислотою

і/або їх солями з металами і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилені співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α,β -ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші. Модифіковані поліолефіни можуть являти собою також модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономері, вибрані з групи α,β -ненасичених дикарбонових кислот, переважно малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміди або іміди. Товщина такого шару, який формується з модифікованого поліолефіну, становить від 5 до 30мкм.

Застосування в запропонованій у винаході плівці бар'єрного шару, який перешкоджає проникненню кисню, сформованого із співполімеру етилену і вінілового спирту і розташованого між зовнішнім і середнім шарами, і застосування середнього шару на поліамідній основі додатково дозволяє значно підвищити її непроникність для кисню.

Середнім шаром у запропонованій у винаході пакувальній плівці є шар, сформований принаймні з одного гомополіаміду і/або принаймні з одного співполіаміду і/або принаймні з одного співполімеру етилену з вініловим спиртом і/або з модифікованого поліолефіну. Товщина такого шару становить від 10 до 35мкм.

Придатні для використання у вказаних вище цілях гомо- і співполіаміди відомі і їх можна одержувати з відповідних мономерів, таких, наприклад, як капролактам, лауринлактам, ω -аміноундецилова кислота, адипінова кислота, азелайнова кислота, себацінова кислота, декандикарбонова кислота, додекандикарбонова кислота, терефталева кислота, ізофталева кислота, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.

Переважаючими гомо- і співполіамідами є поліамід 6, поліамід 12, поліамід 610, поліамід 612, поліамід MXD6, поліамід 6/66, поліамід 6/12 і поліамід 6І/6Т.

До модифікованих поліолефінів, які можуть входити до складу середнього шару, належать співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α,β -ненасиченими карбоновими кислотами, переважно з акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилені співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α,β -ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші. Модифіковані поліолефіни можуть являти собою також модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α -олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономері, вибрані з групи α,β -

ненасичених дикарбонових кислот, переважно малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміді або іміди.

Співполімери етилену і вінілового спирту, які можуть входити до складу середнього шару, одержують шляхом повного омилення співполімерів етилену з вінілацетатом. У цілому на частку етилену в його співполімерах з вініловим спиртом припадає від 27 до 48 мол.%. До матеріалу, який використовується для формування середнього шару, переважно додавати співполімери етилену і вінілового спирту, у яких на частку етилену припадає від 27 до 38 мол.%.

Основним компонентом середнього шару є гомополіаміді, які використовують індивідуально або в суміші між собою, співполіаміді, які використовують індивідуально або в суміші між, або суміші гомо- і співполіамідів, при цьому кількість такого основного компонента становить від 50 до 100 мас.%. При включенні до складу матеріалу середнього шару інших компонентів, таких як співполімери етилену з вініловим спиртом і/або модифіковані поліолефіни, кожний з них можна додавати до основного компонента в кількості від 0 до 50 мас.% у перерахунку на всю масу середнього шару.

За середнім шаром знаходиться шар, сформований із співполімеру етилену і вінілового спирту. При цьому використовуються ті ж співполімери, які можуть входити також до складу середнього шару, але в яких, однак, у цьому випадку на частку етилену переважно припадає від 34 до 48 мол.%. До співполімерів етилену і вінілового спирту, які використовують для формування цього шару, можна додатково додавати гомо- або співполіаміді і/або модифіковані поліетилени. Товщина такого шару становить від 3 до 10 мкм.

Придатні для використання у вказаних вище цілях гомо- і співполіаміді відомі і їх можна одержувати з відповідних мономерів, таких, наприклад, як капролактam, лауринлактam, ω-аміноундецилова кислота, адипінова кислота, азелайнова кислота, себацінова кислота, декандикарбонова кислота, додекандикарбонова кислота, терефталева кислота, ізопталева кислота, тетраметилендіамін, пентаметилендіамін, гексаметилендіамін, октаметилендіамін і ксилілендіамін.

Переважними гомо- і співполіамідами є поліамід 6, поліамід 12, поліамід 610, поліамід 612, поліамід MXD6, поліамід 6/66, поліамід 6/12 і поліамід 6I/6T.

Модифіковані поліолефіни являють собою співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α-олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α,β-ненасиченими карбоновими кислотами, переважно з акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилені співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α,β-ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші. Модифіковані поліолефіни можуть являти собою також модифіковані гомо- або співполімери

етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α-олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономері, вибрані з групи α,β-ненасичених дикарбонових кислот, переважно малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміді або іміди.

Основним компонентом цього шару є співполімер етилену і вінілового спирту в кількості від 60 до 100 мас.%. При включенні до складу матеріалу такого шару інших компонентів, таких як гомо- і співполіаміді і модифіковані поліолефіни, кожний з них можна додавати до основного компонента в кількості від 0 до 40 мас.% у перерахунку на всю масу цього шару.

Зовнішній шар запропонованої у винаході плівки сформований з поліолефінів або модифікованих поліолефінів. Для формування зовнішнього шару можуть також використовуватися будь-які суміші таких компонентів. Товщина цього шару становить від 3 до 15 мкм.

Як поліолефіни переважно використовувати гомополімери етилену або пропілену і/або співполімери лінійних α-олефінів з 2-8 С-атомами. Для формування зовнішнього шару переважно використовувати лінійний поліетилен низької щільності, поліетилен високої щільності, гомополімер поліпропілену, блок-співполімер поліпропілену і статистичний співполімер поліпропілену.

До модифікованих поліолефінів належать співполімери етилену або пропілену і необов'язково інших лінійних α-олефінів, які містять від 3 до 8 С-атомів, з α,β-ненасиченими карбоновими кислотами, переважно з акриловою кислотою, метакриловою кислотою і/або їх солями з металами і/або їх алкіловими ефірами, або відповідні графт-співполімери вказаних мономерів, прищеплених на поліолефінах, або частково омилені співполімери етилену і вінілацетату, які необов'язково піддані прищепленій співполімеризації з α,β-ненасиченою карбоною кислотою і характеризуються низьким ступенем омилення, або їх суміші. Модифіковані поліолефіни можуть являти собою також модифіковані гомо- або співполімери етилену і/або пропілену і необов'язково інших лінійних α-олефінів з 3-8 С-атомами, які містять прищеплені на них мономері, вибрані з групи α,β-ненасичених дикарбонових кислот, переважно малеїнову кислоту, фумарову кислоту, ітаконову кислоту або їх ангідриди, ефіри, аміді або іміди.

Крім розглянутих вище матеріалів до складу рукавної плівки можуть входити також звичайні допоміжні речовини, наприклад засоби, які запобігають злипанню плівки, стабілізатори, антистатики або пом'якшувачі. Такі допоміжні речовини звичайно додають у кількості від 0,1 до 5 мас.%. Крім цього плівку можна також фарбувати у певний колір додаванням пігментів або їх сумішей.

Запропоновані у винаході рукавні плівки одержують співекструзією, для чого окремі полімери, призначені для одержання різних шарів, пластифікують і гомогенізують у п'ятьох екструдерах, а потім кожний з п'яти отриманих полімерних розплавів окремим потоком подають у екструзійну головку, призначену для формування п'яти шарів з потрібною товщиною кожного з них, одержуючи на виході головки вихідний рукав, який далі піддають

біаксіальному витягуванню і термофіксації.

Загальна товщина запропонованих у винаході рукавних плівок становить від 30 до 100мкм, переважно від 40 до 80мкм.

Запропоновані у винаході рукавні плівки, як несподівано було встановлено, істотно перевершують відомі [з DE 4339337 C2] рукавні плівки і за міцністю зварного шва, і за непроникністю для кисню.

Для визначення міцності термозварних швів кожну з тестованих рукавних плівок зварювали з внутрішньої сторони перпендикулярно до напрямку їх формування за допомогою лабораторного зварювального апарата SGPE 20 фірми W. Kopp Verpackungsmaschinen. Після зварювання від таких рукавних плівок відрізали зразки у вигляді смужок шириною 25мм таким чином, щоб зварний шов розташовувався перпендикулярно до поздовжньої довжини смужки. Потім ці смужки піддавали розтягненню на розривній машині фірми Instron зі швидкістю витягання 500мм/хв. до розриву зварного шва. Максимальне зусилля, при якому тестована плівка рвалася по зварному шву, позначається нижче як міцність зварного шва.

При випробуванні рукавних плівок на проколювання мірою їх міцності на проколювання слугить робота руйнування.

Роботу руйнування визначали відповідно до стандарту DIN 53373, однак на відміну від цього стандарту як пробійник використовували загартований циліндричний стрижень форми А діаметром 3мм відповідно до стандарту DIN EN 28734 при швидкості його подачі в ході випробувань, що дорівнює 500мм/хв. Робота руйнування відповідає енергії, яка витрачається до моменту появи в зразка першого надриву.

Проникність для кисню визначали відповідно до стандарту ASTM D3985-81(88) з використанням пристрою OXTRAN 200-H фірми Modern Controls Inc. при температурі 23°C і 50%-ній відносній вологості.

Відома [з DE 4339337 C2] рукавна плівка (порівняльний приклад 1) не піддавалася термозварюванню при температурах 140 і 200°C, тоді як у запропонованих у винаході рукавних плівок, термозварювання яких було можливе вже при температурі 140°C, зварний шов мав міцність, яку можна оцінити як від задовільної до хорошої. Міцність отриманих при температурі 200°C термозварних швів у запропонованих у винаході рукавних плівок принаймні на 18% перевищувала міцність зварних швів у порівняльних плівок.

При випробуванні на проколювання отримані для запропонованих у винаході рукавних плівок значення роботи руйнування також трохи, відповідно істотно перевищували значення, отримані для порівняльних плівок.

Нижче винахід більш докладно розглянутий на прикладах.

Приклад 1

Окремі полімери, призначені для одержання різних шарів, пластифікували і гомогенізували в п'ятьох екструдерах. Потім кожний з п'яти отриманих полімерних розплавів окремим потоком подавали в екструзійну головку, призначену для формування п'яти шарів з потрібною товщиною

кожного з них, одержуючи на виході головки вихідний рукав, який далі піддавали біаксіальному витягуванню і термофіксації. Діаметр такого вихідного рукава становив 45,5мм при середній загальній товщині всієї його багатшарової структури, що дорівнює 0,50мм. Далі цей вихідний рукав нагрівали інфрачервоним випромінюванням до 116°C і піддавали витягуванню з кратністю двомірного витягування, що дорівнює 9,2. Отриманий після такого біаксіального витягування рукав піддавали термофіксації, стягували в подвійну плоску плівку і змотували в рулон. Середня загальна товщина рукава становила 55мкм. Ширина стягнутого в подвійну плоску плівку рукава становила 210мм.

Нижче вказані полімери, з яких у готового рукава були сформовані його шари, і значення товщини кожного такого шару:

1-й шар (зовнішній)	суміш з 40% поліетилену (ПЕНШ), що представляє собою продукт Lupolen 1804 H фірми BASF AG, і 60% модифікованого поліетилену, що представляє собою продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 6мкм
2-й шар	співполімер етилену і вінілового спирту, що представляє собою продукт Soarnol AT4406 фірми Nippon Gohsei, 6мкм
3-й шар	поліамід 6/12, що представляє собою продукт Grilon CR9 фірми EMS-Chemie, 22мкм
4-й шар	підсилювач адгезії, як який використовували модифікований поліетилен, що представляє собою продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 11мкм
5-й шар (внутрішній)	суміш з 90% поліаміду 6/12, що представляє собою продукт Grilon CF6S фірми EMS-Chemie, і 10% поліаміду 12, що представляє собою продукт UBE Nylon 3030 B фірми UBE Industries Ltd., 10мкм

При визначенні міцності зварного шва були отримані такі результати:

температура зварювання 140°C: 8Н/25мм

температура зварювання 200°C: 94Н/25мм

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування склала 560мДж.

Проникність для кисню склала 6,0см³/м²-добу-бар.

Приклад 2

Окремі полімери, призначені для одержання різних шарів, пластифікували і гомогенізували в п'ятьох екструдерах. Потім кожний з п'яти отриманих полімерних розплавів окремим потоком подавали в екструзійну головку, призначену для формування п'яти шарів з потрібною товщиною кожного з них, одержуючи на виході головки вихідний рукав, який далі піддавали біаксіальному витягуванню і термофіксації. Діаметр такого вихідного рукава становив 45,5мм при середній загальній товщині всієї його багатшарової структури, що дорівнює 0,53мм. Далі цей вихідний рукав нагрівали інфрачервоним випромінюванням до 108°C і

піддавали витягуванню з кратністю двомірного витягування, що дорівнює 9,7. Отриманий після такого біаксіального витягування рукав піддавали термофіксації, стягували в подвійну плоску плівку і змотували в рулон. Середня загальна товщина рукава становила 55мкм. Ширина стягнутого в подвійну плоску плівку рукава становила 208мм.

Нижче вказані полімери, з яких у готового рукава були сформовані його шари, і значення товщини кожного такого шару:

1-й шар (зовнішній):	суміш з 40% поліетилену (ПЕНЦ), що представляє собою продукт Lupolen 1804 H фірми BASF AG, і 60% модифікованого поліетилену, що представляє собою продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 6мкм
2-й шар:	співполімер етилену і вінілового спирту, що представляє собою продукт Soarnol AT4406 фірми Nippon Gohsei, 6мкм
3-й шар:	суміш з 40% поліаміду 6, що представляє собою продукт Grilon F40 фірми EMS-Chemie, 50% поліаміду 6/66, що представляє собою продукт Ultramid C35 фірми BASF AG, і 10% поліаміду 6I/6T, що представляє собою продукт Grivory G21 фірми EMS-Chemie, 21мкм
4-й шар:	підсилювач адгезії, як який використовували модифікований поліетилен, що представляє собою продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 12мкм
5-й шар (внутрішній):	суміш з 90% поліаміду 6/12, що представляє собою продукт Grilon CF6S фірми EMS-Chemie, і 10% іономерної смоли, що представляє собою продукт Surlyn 1652 фірми Du Pont de Nemours GmbH, 10мкм

При визначенні міцності зварного шва були отримані такі результати:

температура зварювання 140°C: 73Н/25мм

температура зварювання 200°C: 94Н/25мм

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 585мДж.

Проникність для кисню складала 5,2см³/м²-добу-бар.

Приклад 3

Окремі полімери, призначені для одержання різних шарів, пластифікували і гомогенізували в п'ятьох екструдерах. Потім кожний з п'яти отриманих полімерних розплавів окремим потоком подавали в екструзійну головку, призначену для формування п'яти шарів з потрібною товщиною кожного з них, одержуючи на виході головки вихідний рукав, який далі піддавали біаксіальному витягуванню і термофіксації. Діаметр такого вихідного рукава становив 45,5мм при середній загальній товщині всієї його багатшарової структури, що дорівнює 0,52мм. Далі цей вихідний рукав нагрівали інфрачервоним випромінюванням до 115°C і піддавали витягуванню з кратністю двомірного витягування, що дорівнює 9,4. Отриманий після

такого біаксіального витягування рукав піддавали термофіксації, стягували в подвійну плоску плівку і змотували в рулон. Середня загальна товщина рукава становила 55мкм. Ширина стягнутого в подвійну плоску плівку рукава становила 211мм.

Нижче вказані полімери, з яких у готового рукава були сформовані його шари, і значення товщини кожного такого шару:

1-й шар (зовнішній):	суміш з 40% поліетилену (ПЕНЦ), що представляє собою продукт Lupolen 1804 H фірми BASF AG, і 60% модифікованого поліетилену, що представляє собою продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 6мкм
2-й шар:	співполімер етилену і вінілового спирту, що представляє собою продукт Soarnol AT4406 фірми Nippon Gohsei, 6мкм
3-й шар:	поліамід 6, що представляє собою продукт Grilon F40 фірми EMS-Chemie, 21мкм
4-й шар:	підсилювач адгезії, як який використовували модифікований поліетилен, що представляє собою продукт Admer NF 478 E фірми Mitsui Chemicals Inc., 12мкм
5-й шар (внутрішній):	суміш з 85% поліаміду 6/12, що представляє собою продукт Grilon CF6S фірми EMS-Chemie, 5% поліаміду 6I/6T, що представляє собою продукт Grivory G21 фірми EMS-Chemie, і 10% іономерної смоли, що представляє собою продукт Surlyn 1652 фірми Du Pont de Nemours GmbH, 10мкм

При визначенні міцності зварного шва були отримані такі результати: температура зварювання 140°C: 13Н/25мм температура зварювання 200°C: 97Н/25мм

При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування складала 530мДж.

Проникність для кисню складала 6,1см³/м²-добу-бар.

Порівняльний приклад 1

Згідно [із DE 4339337 C2] виготовляли п'ятишарову рукавну плівку, яка мала таку структуру:

1-й шар (зовнішній):	суміш з 95% поліаміду 6, що представляє собою продукт Durethan B40 F фірми Bayer AG, і 5% поліаміду 6I/6T, що представляє собою продукт Grivory G21 фірми EMS-Chemie, 21мкм
2-й шар:	підсилювач адгезії, як який використовували модифікований поліетилен, що представляє собою продукт Admer NF 478E фірми Mitsui Chemicals Inc., 5мкм
3-й шар:	поліетилен (ЛПЕНЦ), що представляє собою продукт Dowlex 2049 E фірми DOW Chemical Company, 15мкм

	15	75116	16
4-й шар:	підсилювач адгезії (аналогічно до 2-го шару), 5мкм		Проникність для кисню склала 20см ³ /м ² -добу-бар.
5-й шар (внутрішній):	суміш з 95% поліаміду 6, що представляє собою продукт Durethan B40 F фірми Bayer AG, і 5% поліаміду 6I/6T, що представляє собою продукт Grivory G21 фірми EMS-Chemie, 9мкм		Порівняльний приклад 2 Аналогічно до прикладу 3 виготовляли п'ятишарову рукавну плівку, з тією лише відмінністю, що для формування 5-го шару (внутрішнього) використовували чистий поліамід 6/12, що представляє собою продукт Grilon CF6S фірми EMS-Chemie.
	При визначенні міцності зварного шва були отримані такі результати: температура зварювання 140°C: плівка не піддавалася зварюванню температура зварювання 200°C: плівка не піддавалася зварюванню При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування склала 345мДж.		При визначенні міцності зварного шва були отримані такі результати: температура зварювання 140°C: 34Н/25мм температура зварювання 200°C: 80Н/25мм При випробуванні на міцність на проколювання робота руйнування склала 528мДж. Проникність для кисню склала 6,0см ³ /м ² -добу-бар.