

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **043619**

(13) **B1**

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

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2023.06.06**

**(21)** Номер заявки  
**201892621**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2017.05.08**

**(51)** Int. Cl. **B32B 7/12** (2006.01)  
**B29C 47/06** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)  
**B32B 37/12** (2006.01)  
**B32B 37/15** (2006.01)

---

**(54) МНОГОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА**

---

**(31)** 16172879.5

**(32)** 2016.06.03

**(33)** EP

**(43)** 2019.06.28

**(86)** PCT/EP2017/060896

**(87)** WO 2017/207221 2017.12.07

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**БОРЕАЛИС АГ (AT)**

**(72)** Изобретатель:  
**Акерманс Нина (BE), Кавакас  
Пауло (PT), Де Уэвер Уиллем (BE),  
Нуммила-Пакаринен Аули (FI)**

**(74)** Представитель:  
**Шилан К.А. (RU)**

**(56)** US-A1-2009035594  
US-B1-6602455

Formosa Plastics: "Polyethylene Film Processing Guide Quality, Value and Performance Our Guiding Principles", 19 September 2014 (2014-09-19), pages 1-8, XP055320693, Livingston, NJ07039, U.S.A. Retrieved from the Internet: URL:<http://www.fpcusa.com/products/PE/pdf/PE-FilmProcessingGuide.pdf> [retrieved on 2016-11-17] page 4, paragraphs C, D page 5, paragraph B

Qenos: "EXTRUSION COATING & LAMINATION", 11 June 2015 (2015-06-11), XP055320709, Altona Victoria Australia Retrieved from the Internet: URL:[http://www.qenos.com/internet/home.nsf/\(LUImages\)/TG4Exco/\\$File/TG4Exco.pdf](http://www.qenos.com/internet/home.nsf/(LUImages)/TG4Exco/$File/TG4Exco.pdf) [retrieved on 2016-11-17] the whole document

**(57)** Изобретение относится к многослойной структуре, содержащей первый слой полиэтилена первого внешнего слоя. Первый слой полиэтилена ориентирован по меньшей мере в продольном направлении. Структура также содержит второй слой полиэтилена второго внешнего слоя. Дополнительно она содержит слой, полученный из сополимера этилена и винилового спирта (EVOH), между первым внешним слоем и вторым внешним слоем и адгезивный слой с каждой стороны EVOH слоя. Дополнительно адгезивные слои содержат один или более сополимер этилена.

**B1**

**043619**

**043619 B1**

### Область техники

Изобретение относится к многослойной структуре. В частности, настоящее изобретение относится к многослойной структуре, которая обеспечивает кислородный барьер и которая может быть повторно переработана. В частности, настоящее изобретение относится к повторно перерабатываемой полиэтиленовой многослойной структуре, обеспечивающей кислородный барьер. Настоящее изобретение дополнительно относится к способу получения многослойной структуры ламинированием или нанесением покрытия экструзией.

Решаемая проблема.

Из области техники, к которой относится настоящее изобретение, известно, что сополимеры этилена и винилового спирта, часто называемые EVON, имеют хорошие барьерные свойства против кислорода.

В документе US-A-2016/0060425 описываются типичные PE/EVON структуры в сравнительных примерах Пленки 3.2 и 3.3. Пленки 3.2 и 3.3 имеют девятислойные структуры (включая адгезивные слои). Такие пленки имеют хорошие барьерные свойства, но проблематична их последующая технологическая обработка, такая как ориентация. Например, слой EVON может растрескаться во время ориентации, приводя, таким образом, в результате к потере барьерных свойств.

Также известно получение барьерных пленок ламинированием, например, адгезивным ламинированием. Такой способ описан, например, в находящейся на рассмотрении патентной заявке № PCT/EP2016/080756. Адгезивы, используемые в этих структурах, как правило, не на основе PE. Структура дополнительно содержит металлический или керамический слой. Это может вызывать проблемы при повторной переработке.

### Сущность

Как видно из одного аспекта, настоящее изобретение относится к многослойной структуре, содержащей (i) слой полиэтиленовой пленки первого внешнего слоя, указанный слой полиэтиленовой пленки ориентирован по меньшей мере в продольном направлении; (ii) слой полиэтилена второго внешнего слоя; (iii) слой, сополимера этилена и винилового спирта (EVON), полученный между первым внешним слоем и вторым внешним слоем; и (iv) адгезивный слой с каждой стороны EVON слоя.

Как видно из другого аспекта, настоящее изобретение относится к способу получения многослойной структуры, как указано выше, указанный способ включает стадии: (I) обеспечения субстрата, где субстрат представляет полиэтиленовую пленку, которая ориентирована по меньшей мере в продольном направлении; (II) соэкструдирования на субстрат (II-1) слоя сополимера этилена и винилового спирта; (II-2) слоя полиэтилена; и (II-3) адгезивных слоев на обе стороны слоя сополимера этилена и винилового спирта, где слой сополимера этилена и винилового спирта расположен между субстратом и слоем полиэтилена, с получением, таким образом, многослойной структуры.

Как видно из еще одного другого аспекта, настоящее изобретение относится к способу получения многослойной структуры, как указано выше, указанный способ включает стадии: (a) обеспечения первой полиэтиленовой пленки, где первая полиэтиленовая пленка ориентирована по меньшей мере в продольном направлении; (b) обеспечение второй полиэтиленовой пленки; (c) соэкструдирования (c-1) слоя сополимера этилена и винилового спирта между первой полиэтиленовой пленкой и второй полиэтиленовой пленкой; и (c-2) адгезивных слоев на обе стороны слоя сополимера этилена и винилового спирта; и (d) спрессовывания первой полиэтиленовой пленки и второй полиэтиленовой пленки с получением, таким образом, многослойной структуры.

### Подробное описание

Общее.

Дополнительно к полимерам также могут относиться полимерные слои, и предпочтительно содержатся добавки, такие как антиоксиданты, стабилизаторы технологического процесса, агенты против слипания, смазки, поглотители кислот, пигменты и аналогичное им.

Антиоксиданты и стабилизаторы используют для стабилизации полимера против окисления. Группа антиоксидантов включает стерически затрудненные фенолы (фенольные АО (альфа-олефины)); фосфиты и фосфониты; содержащие серу альфа-олефины; поглотители алкильных радикалов; ароматические амины; стабилизаторы, содержащие стерически затрудненные амины (главным образом известные как УФ-стабилизаторы), HAS; и комбинации двух или более указанных выше веществ.

Стерически затрудненные фенолы добавляют для придания стабильности конечному продукту в течение срока его эксплуатации. Измерение этого параметра проводят с использованием теста на старение в печи, который представляет ускоренный тест, и из этого рассчитывают срок эксплуатации при предполагаемой температуре использования (так называемый график Аррениуса). Дополнительно, фенолы вносят свой вклад в стабильность технологического процесса. В некоторых случаях в качестве стабилизатора добавляют только фенол, но это не является общепринятой практикой.

Фосфиты и фосфониты обеспечивают защиту в процессе технологической обработки. Они реагируют с гидроперекисями для предотвращения деполимеризации или имеет место комбинация. Они не очень эффективны как таковые и обычно их используют в смеси с фенольными АО. Такая так называемая синергетическая смесь обеспечивает хорошую стабилизацию при технологической обработке.

Для улучшения технологичности пленки могут быть использованы агенты против слипания и агенты, снижающие трение.

Агенты, снижающие трение, мигрируют к поверхности и действуют в качестве лубрикантов для полимера и в качестве лубриканта для полимера против металлических валов, в результате обеспечивая снижение коэффициента трения (CoF). Агенты против слипания добавляют для обеспечения легкой шероховатости поверхности для предотвращения слипания пленки самой с собой.

Оба, и эрукамид, и олемид, используют в качестве агентов, снижающих трение. Олемида может оказаться на поверхности быстрее из-за более низкой Mw, но при достижении равновесия эрукамид обычно обеспечивает немного больший эффект снижения трения при той же концентрации.

В качестве антиблокирующих агентов для пленки используют различные минеральные вещества, такие как тальк, натуральный и синтетический кремний.

Поглотители кислот используют для деактивирования кислых примесей. Большинство полиолефинов содержит малый уровень хлора из-за остатков катализатора (в пределах 10-20 частей на миллион). Поглотители кислот добавляют для защиты технологического оборудования от коррозии, вызываемой хлористо-водородной кислотой. Основным используемым продуктом является стеарат Ca.

Лубриканты могут быть использованы для нескольких целей, например, для улучшения съема продукции, для предотвращения растрескивания расплава, для придания большего блеска, для обеспечения "внутренней смазки" и аналогичное им. Дополнительно поглотители кислот могут быть добавлены в избытке для обеспечения смазки.

Если требуется определенный цвет, то могут быть использованы различные пигменты. Пигменты хорошо известны в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и пигмент выбирают, исходя из заданного цвета. Например, оксид титана может быть использован для белого цвета, а углеродная сажа - для черного цвета, и ультрамаринный синий - для синего цвета. Пигменты, как правило, добавляют в виде мастербатчей.

Первый слой полиэтилена.

Структура содержит слой полиэтиленовой пленки, где полиэтиленовая пленка ориентирована по меньшей мере в продольном направлении. В описании структуры он указывается, как первый слой полиэтилена. В контексте нанесения покрытия экструзией этот слой указан, как субстрат. В контексте процесса экструзионного ламинирования этот слой указан, как первая полиэтиленовая пленка.

Первый слой полиэтилена, как приведено в описании настоящей патентной заявки, представляет пленку или слой пленки, которая по существу получена из полиэтилена. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "по существу полученный из полиэтилена" означает, что основными сырьевыми материалами пленки являются гомополимеры или сополимеры этилена, такие как полиэтилен высокой плотности, полиэтилен средней плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, пластомеры на основе этилена, эластомеры на основе этилена, полиэтилен низкой плотности, смеси и аналогичное им. Сырьевые материалы могут содержать малое количество добавок и других полимеров. Однако, количество полимеров, отличающихся от гомо- и сополимеров этилена, как правило, составляет не более чем 10, предпочтительно не более чем 5 и по существу предпочтительно не более чем 2% по массе, такое как не более чем 1% по массе. Дополнительно, первый слой полиэтилена может представлять многослойную пленку, содержащую более чем один слой. Однако когда первый слой полиэтилена содержит множество слоев, вся структура в целом предпочтительно по существу представляет полученную из полиэтилена.

Следовательно, первый слой полиэтилена представляет слой пленки, которая ориентирована по меньшей мере в продольном направлении, необязательно также в поперечном направлении. Предпочтительно слой пленки ориентирован только в продольном направлении.

Первый слой полиэтиленовой структуры по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один слой А.

Слой А.

Слой А имеет в качестве основы полиэтиленовый полимер с плотностью от 890 до 980 кг/м<sup>3</sup>.

Полиэтилен может представлять гомополимер или может представлять сополимер. Поскольку полиэтилен может иметь плотность от 890 до 980 кг/м<sup>3</sup>, это может быть, например, полиэтилен высокой плотности (HDPE), полиэтилен средней плотности (MDPE) или линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), или смеси с полиэтиленом высокого давления низкой плотности (LDPE), или с пластомером на основе этилена, или смесь пластомера на основе этилена с полиэтиленом высокого давления низкой плотности (LDPE).

Предпочтительными полиэтиленами для применения для получения слоя А первого слоя полиэтилена являются LLDPE.

MFR<sub>2</sub> (190°C, 2,16 кг, ISO 1133) подходящего LLDPE составляет в пределах от 0,01 до 20 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 0,05 до 10 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 6,0 г/10 мин и еще более предпочтительно в пределах от 0,1 до 5,0 г/10 мин.

LLDPE слоя А первого слоя полиэтилена может иметь плотность в пределах от 910 до 950, предпочтительно 920 до 945, такую как от 930 до 940 кг/м<sup>3</sup>.

Среднемассовая молекулярная масса  $M_w$  LLDPE предпочтительно составляет в пределах от 100 000 до 200 000 г/моль.

$M_w/M_n$  LLDPE может находиться в довольно широких пределах. Предпочтительные показатели  $M_w/M_n$  составляют 3 или более, такой как 6 или более, предпочтительно 10 или более. Предусмотрены пределы от 3,5 до 30.

LLDPE содержит по меньшей мере один или два сомономер(а). Подходящими сомономерами являются сомомеры  $C_3$ - $C_{10}$ -альфа-олефина. Следовательно, LLDPE может представлять сополимер этилена и одного сомономера  $C_3$ - $C_{10}$ -альфа-олефина или терполимер этилена и двух различных сомономеров  $C_3$ - $C_{10}$ -альфа-олефина.

Предпочтительно сомомеры выбирают из группы 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Предпочтительно используемый сомономер представляет 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочтительные терполимеры включают сомомеры 1-бутена и 1-гексена.

Общее содержание сомономера в общем полимере составляет от 0,3 до 7,0, предпочтительно 0,6 до 4,5, более предпочтительно от 1,0 до 3,5 и наиболее предпочтительно 1,2 до 2,3% по молям.

В случае, когда LLDPE представляет терполимер этилена и двух различных сомономеров  $C_3$ - $C_{10}$ -альфа-олефина, предпочтительно 1-бутена и 1-гексен, 1-бутен присутствует в количестве от 0,1 до 3,0, предпочтительно от 0,2 до 2,0, более предпочтительно от 0,3 до 1,5 и наиболее предпочтительно от 0,4 до 0,8% по молям, и гексен присутствует в количестве от 0,2 до 4,0, предпочтительно от 0,4 до 2,5, более предпочтительно от 0,7 до 2,0 и наиболее предпочтительно от 0,8 до 1,5% по молям.

LLDPE может представлять унимодальный или мультимодальный, предпочтительно мультимодальный. Унимодальный LLDPE имеет единственный пик спектра гелепроникающей хроматографии, поскольку он получен при использовании одностадийного процесса. Наиболее предпочтительно в случае, когда LLDPE представляет мультимодальный, LLDPE получен из компонента гомополимера и компонента сополимера. Эти полимеры хорошо известны в области техники, к которой относится настоящее изобретение, и доступны от Borealis и других, такие как пленки под торговой маркой Borshape™ и Borstar™. Хорошо известно, что пленки, полученные из LLDPE, и ориентированные в продольном направлении, имеют хорошую прочность на разрыв не только в поперечном направлении, но также в продольном направлении.

Предпочтительно такие мультимодальные, такие как бимодальные LLDPE, получают при использовании многостадийной полимеризации при использовании того же самого катализатора. Следовательно, могут быть использованы два суспензионных реактора или два газофазных реактора. Предпочтительно однако, такие мультимодальные, такие как бимодальные LLDPE, получают при использовании суспензионной полимеризации в циркуляционном реакторе с последующей газофазной полимеризацией в газофазном реакторе.

LLDPE, подходящий для настоящего изобретения, может быть получен при использовании катализатора Циглера-Натта или катализатора с единым центром полимеризации на металле (mLLDPE), но предпочтительно его получают при использовании катализатора Циглера-Натта. Такие катализаторы хорошо известны в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Подходящие пленки, LLDPE полимеры для получения таких пленок и их получение описаны, среди прочего в WO-A-2004/000933, EP-A-1378528, WO-A-2004/011517, EP-A-2067799 и WO-A-2007/003322,

Подходящий HDPE имеет плотность в пределах от 940 вплоть до 980, предпочтительно от около 945 до около 965 кг/м<sup>3</sup>. Более предпочтительно плотность составляет в пределах от около 950 до около 965 кг/м<sup>3</sup>.

Предпочтительно HDPE представляет унимодальный HDPE.

HDPE, используемые в настоящем изобретении, могут представлять гомополимеры или сополимеры по меньшей мере с одним альфа-олефином с от 3 до 10 атомов углерода.

Скорость течения расплава (MFR) HDPE полимера, используемого для слоя В по настоящему изобретению, не является критичной и может варьировать в зависимости от механических свойств, заданных для конечного применения.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения показатель  $MFR_2$  составляет в пределах от 0,05 до 10 г/10 мин, предпочтительно от 0,1 до 7,0 г/10 мин, более предпочтительно от 0,2 до 5,0 г/10 мин, более предпочтительно от 0,3 до 3,0 г/10 мин, еще более предпочтительно от 0,4 до 2,0 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,5 до 1,3 г/10 мин.

Распределение молекулярной массы (MWD), выраженное, как  $M_w/M_n$  HDPE полимера, используемого по настоящему изобретению, может находиться в широких пределах. MWD предпочтительно составляет в пределах от 2 до 20, предпочтительно от 2,5 до 15, более предпочтительно от 3 до 10 и наиболее предпочтительно от 3,5 до 7.

HDPE полимер, используемый по настоящему изобретению, может представлять известный и, например, коммерчески доступный полиэтиленовый полимер, или указанный HDPE полимер может быть получен при использовании любого комплексного катализатора, как правило, катализаторов Циглера-Натта, Cr катализатора наряду с катализаторами с единым центром полимеризации на металле (SSC) в

хорошо задокументированных процессах полимеризации.

Подходящие пленки, HDPE полимеры для получения такие пленок и их получение описаны, среди прочего в WO-A-1999/058584, WO-A-1999/051649, WO-A-2007/104513 и WO-A-2007/065644.

Слой А первого слоя полиэтилена, конечно, может содержать смесь различных компонентов, такую как комбинация (высокого давления) полиэтилена низкой плотности (LDPE), полученного в трубчатом или автоклавном реакторе, и LLDPE или комбинация унимодальных и бимодальных LLDPE полимеров или смесь (высокого давления) LDPE, полученного в трубчатом или автоклавном реакторе, как указано выше, и/или LLDPE и пластомера на основе этилена с плотностью ниже 915 кг/м<sup>3</sup>.

Подходящие пластомеры, используемые в слое А первого слоя полиэтилена, представляют пластомеры на основе этилена с плотностью ниже 915 кг/м<sup>3</sup>. Пластомер на основе этилена представляет сополимер этилена и пропилена или C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина. Подходящий C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефин включает 1-бутен, 1-гексен и 1-октен, предпочтительно 1-бутен или 1-октен и более предпочтительно 1-октен. Предпочтительно используют сополимеры этилена и 1-октена.

Подходящие пластомеры на основе этилена имеют плотность в пределах от 860 до 915, предпочтительно в пределах от 870 до 910 кг/м<sup>3</sup>.

MFR<sub>2</sub> (ISO 1133; 190°C; 2,16 кг) подходящего пластомера на основе этилена составляет в пределах от 0,01 до 20 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 0,05 до 10 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 6,0 г/10 мин и еще более предпочтительно в пределах от 0,1 до 5,0 г/10 мин.

Температура плавления (измерено при использовании DSC согласно ISO 11357-3:1999) подходящего пластомера на основе этилена составляет ниже 130, предпочтительно ниже 120, более предпочтительно ниже 110 и наиболее предпочтительно ниже 100°C. Дополнительно подходящий пластомер на основе этилена имеет температуру стеклования T<sub>g</sub> (измерено при использовании DMTA согласно ISO 6721-7) ниже -25, предпочтительно ниже -30, более предпочтительно ниже -35°C.

В случае сополимера, сополимер представляет сополимер этилена и пропилена и имеет содержание этилена от 10 до 55, предпочтительно от 15 до 50 и более предпочтительно от 18 до 48 мас.%. В случае сополимера, сополимер представляет сополимер этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина, и имеет содержание этилена от 60 до 95, предпочтительно от 65 до 90 и более предпочтительно от 70 до 88 мас.%.  
Распределение молекулярной массы Mw/Mn подходящего пластомера на основе этилена в подавляющем большинстве случаев ниже 4, такое как 3,8 или ниже, но по меньшей мере составляет 1,7. Предпочтительно составляет от 1,8 до 3,5.

Подходящий пластомер на основе этилена может представлять любой сополимер этилена и пропилена или этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина с указанными выше свойствами, которые коммерчески доступны, например, от Borealis под торговой маркой Queo, от Dow Chemical Corp (USA) под торговой маркой Engage или Affinity, или от Mitsui под торговой маркой Tafmer.

В качестве альтернативы, эти пластомеры на основе этилена могут быть получены при использовании известных процессов, процессов одно или двух стадийной полимеризации, включая полимеризацию в растворе, суспензионную полимеризацию, газофазную полимеризацию или их комбинации, в присутствии подходящих катализаторов, таких как оксиднованадиевые катализаторы или катализаторы с единым центром полимеризации на металле, например, металлоценовые катализаторы или катализаторы с затрудненной геометрией, известные специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Предпочтительно эти пластомеры на основе этилена получают при использовании одно или двух стадийного процесса полимеризации в растворе, предпочтительно при использовании процесса полимеризации при высокой температуре в растворе при температуре выше, чем 100°C. Такой процесс по существу основывается на полимеризации мономера и подходящего сомономера в жидком углеродном растворителе, в котором получаемый в результате полимер растворен. Полимеризацию проводят при температуре выше температуры плавления полимера, с получением в результате раствора полимера. Этот раствор испаряют для отделения полимера от непрореагировавшего мономера и растворителя. Затем растворитель извлекают и направляют на повторное использование в процессе.

Предпочтительно процесс полимеризации в растворе представляет процесс полимеризации при высокой температуре в растворе, при использовании температуры полимеризации выше, чем 100°C. Предпочтительно температура полимеризации составляет по меньшей мере 110, более предпочтительно по меньшей мере 150°C. Температура полимеризации может составлять вплоть до 250°C.

Давление при таком процессе полимеризации в растворе предпочтительно составляет в пределах от 10 до 100, предпочтительно от 15 до 100 и более предпочтительно от 20 до 100 бар.

Используемый жидкий углеводородный растворитель предпочтительно представляет C<sub>5</sub>-12углеводород, который может представлять незамещенный или замещенный при использовании C<sub>1-4</sub> алкильной группы, такой как пентан, метилпентан, гексан, гептан, октан, циклогексан, метилциклогексан и гидрогенизированный бензин. Более предпочтительно используют незамещенные C<sub>6-10</sub> углеводородные растворители. Такие процессы описаны среди прочего в WO-A-1997/036942, WO-A-2006/083515, WO-A-2008/082511, и WO-A-2009/080710,

Полиэтилен слоя А также может содержать антиоксиданты, стабилизаторы технологического про-

цесса, агенты, снижающие трение, пигменты, УФ-стабилизаторы и другие добавки, известные из области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Слой В.

Первый слой полиэтиленовой структуры по настоящему изобретению содержит необязательно по меньшей мере один дополнительный слой, представляющий слой В.

Слой В может быть получен из полиэтилена высокой плотности (HDPE) с плотностью от 940 вплоть до 970 кг/м<sup>3</sup> или полиэтилена средней плотности (MDPE) с плотностью от 925 вплоть до 940 кг/м<sup>3</sup>, или линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) с плотностью от 910 вплоть до 950 кг/м<sup>3</sup> или их смесей или при использовании пластомеров.

Подходящий MDPE предпочтительно имеет плотность в пределах от около 930 до около 940 кг/м<sup>3</sup>. Предпочтительный MDPE представляет сополимер, который содержит от около 85 до около 98 мас.% структурных этиленовых единиц и от около 2 до около 15 мас.% структурных единиц C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина. Подходящие C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефины включают пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 4-метил-1-пентен и 1-октен, и аналогичное им, и их смеси. Предпочтительно MDPE имеет бимодальное или мультимодальное распределение молекулярной массы. Способ получения бимодального или мультимодального MDPE известен, например, из WO-A-1999/041310 и WO-A-2008/089979.

Подходящие HDPE представляют таковые уже описанные для слоя А.

Подходящие LLDPE представляют таковые, уже описанные для слоя А.

MDPE или HDPE или LLDPE слоя В также может содержать незначительные количества традиционных добавок, таких как антиоксиданты, УФ стабилизаторы, поглотители кислот, нуклеирующие агенты, агенты против слипания, агенты, снижающие трение и аналогичное им, наряду с полимерными технологическими агентами (PPA). Добавки могут быть добавлены, как отдельные компоненты или как часть мастербатча, как известно из области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Структура первого слоя полиэтилена.

Пленка, образующая первый слой полиэтилена, может представлять однослойную пленку, следовательно, она состоит только из слоя А.

Пленка, образующая первый слой полиэтилена также может представлять многослойную пленку. Многослойные пленки предпочтительно образованы по меньшей мере двумя слоями, в идеале по меньшей мере тремя слоями, такими как 3 слоя, 5 слоев или 7 слоев. Такие пленки предпочтительно содержат по меньшей мере граничащие слои А и В, предпочтительно А, В и Е. В случае пленки, образующей первый слой полиэтилена, она представляет многослойную пленку, пленка содержит по меньшей мере слой А и слой В, необязательно в комбинации со слоем Е.

В случае когда многослойная пленка содержит слой Е, этот слой может быть получен из полиэтилена высокой плотности (HDPE) с плотностью от 940 вплоть до 970 кг/м<sup>3</sup> или из полиэтилена средней плотности (MDPE) с плотностью от 925 вплоть до 940 кг/м<sup>3</sup> или линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) с плотностью от 910 вплоть до 950 кг/м<sup>3</sup>, как указано для слоя В, или их смесей или при использовании пластомеров.

Слой Е может представлять такой же слой, как слой В, или может отличаться от слоя В.

Слой Е также может содержать незначительные количества традиционных добавок, таких как антиоксиданты, УФ стабилизаторы, поглотители кислот, нуклеирующие агенты, агенты против слипания, агенты, снижающие трение и аналогичное им, наряду с полимерными технологическими агентами (PPA). Добавки могут быть добавлены, как отдельные компоненты или как часть мастербатча, как известно из области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Такая пленка имеет структуру Е/А/В и не блокирована.

Распределение толщины пленки (%Е/А/В) слоя пленки предпочтительно составляет от 10 до 40%/20 до 80%/10 до 40%, предпочтительно от 12 до 30%/40 до 76%/12 до 30% от общей толщины пленки (100%).

Пленка, образующая первый слой полиэтилена по настоящему изобретению, также может иметь 5 или 7 слоев, при этом дополнительные слои могут быть получены из любого полиэтилена.

При этом в одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используют пленку с блокированной структурой в качестве первого слоя полиэтилена.

В этом случае первый слой полиэтилена имеет структуру Е/А/ВL/ВL/А/В или Е/А/А/ВL/ВL/А/А/В, где ВL представляет блокирующий слой, и слои А, В и Е представляют указанные выше, и слой Е идентичен слою В.

Для структуры пленки Е/А/ВL/ВL/А/В толщина слоев может соответствовать 7,5-27,5%/15-35%/5-25%/15-35%/7,5-27,5%, где общая толщина пленки представляет 100%, и количество блокирующего слоя представляет сумму двух слоев (ВL).

Блокирующий слой (ВL) в этом случае состоит из смеси LLDPE, как указано выше для слоя А, и пластомера, как указано выше; или из смеси LDPE, как указано выше, и пластомера на основе этилена с плотностью ниже 915 кг/м<sup>3</sup>, как указано выше.

Пластомер предпочтительно присутствует в смесях в количестве от 20 до 80, более предпочтительно в количестве от 40 до 75 и еще более предпочтительно в количестве от 50 до 70 мас.%. В принципе

подходящей является смесь с любым соотношением при условии, что смесь выполняет свою функцию в качестве блокирующего слоя.

Также возможно использование 100 мас.% пластомера для блокирующего слоя или любого другого материала на основе PE, известного из области техники, к которой относится настоящее изобретение, в качестве подходящего для блокирующих слоев, такого как EVA, EBA, mPE, и аналогичное им.

Получение пленки.

Любая смесь, используемая в указанных выше слоях, может быть получена при использовании любого подходящего процесса смешивания в расплаве при температурах выше температуры плавления соответствующей смеси. Типичными устройствами для проведения указанного смешивания в расплаве являются двухшнековые экструдеры, одношнековые экструдеры, необязательно скомбинированные статические миксеры, смесительные камеры, такие как смесители типа Fagel, миксеры типа Vanburg и возвратно-поступательные смесители, такие как смесители Buss. Предпочтительно процесс смешивания в расплаве проводят в двухшнековом экструдере со смешивающими элементами высокой интенсивности и предпочтительно при температуре от 170 до 270°C, более предпочтительно от 180 до 250°C.

Также возможно получить смесь LLDPE или LDPE и пластомера при использовании сухого смешивания в подходящем устройстве для смешивания, таком как горизонтальная или вертикальная камера с мешалкой, вращающиеся емкости и миксеры Turbula, при условии достижения достаточной гомогенности.

Трехслойная пленка по настоящему изобретению может быть получена при использовании любого традиционного процесса экструзии пленки, известного из области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, экструзией с раздувом пленки. Предпочтительно трехслойная пленка получена при использовании процесса экструзией с раздувом пленки, более предпочтительно при использовании процессов, которые в принципе известны и доступны специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Типичными процессами получения трехслойной пленки по настоящему изобретению являются процессы экструзии с использованием мундштука с кольцеобразным соплом. Пузырь, образованный продувкой потоком воздуха внутри рукава, образованного пленкой, охлаждает пленку. После отверждения пузырь разрушается между валами. Далее пленка может быть разделена в продольном направлении, разрезана или подвергнута последующей обработке, такой как при использовании головки газетной машины (gazette head), если требуется. Для этих целей могут быть использованы традиционные технологии получения пленки. Как правило, слой А и слои В и С соэкструдированы при температуре в пределах от 160 до 240°C и охлаждены обдувкой газом (как правило, воздухом) при температуре от 5 до 50°C, для обеспечения фрост-линии (мутной линии) высотой в от 1 или 2 до 8 раз больше диаметра мундштука. Степень раздува может составлять в пределах от 1 (1:1) до 4 (1:4), предпочтительно от 1,5 (1:1,5) до 3,5 (1:3,5), более предпочтительно от 2 (1:2) до 3 (1:3).

Стадии процесса получения пленки по настоящему изобретению известны и могут быть проведены при использовании линии для получения однослойной пленки способом, известным из области техники, к которой относится настоящее изобретение. Такие линии для получения пленки коммерчески доступны, например от Windmüller & Hölscher, Reifenhauser, Hosokawa Alpine, и аналогичное им.

Как правило, трехслойную пленку (E/A/B) получают при использовании линии 3-слойной соэкструзии, но в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения может быть использован соэкструдер, представляющий линии для 5- или 7-слойной соэкструзии.

При такой конфигурации центральные мундштуки все могут экструдировать слой материала А с получением пленки типа E/A/A/V или E/A/A/A/V или каждый из двух, соответственно три внешних мундштука могут экструдировать слой материала внешнего слоя с получением пленки типа E/E/A/V/V или E/E/E/A/V/V, или как комбинацией ранее описанных возможностей также может быть получена пленка типа E/E/A/A/V/V. Поскольку все эти внешние (В и Е слои), соответственно, А-слои идентичны, полученные пленки фактически представляют E/A/V пленки.

Такие линии 5-слойной или 7-слойной соэкструзии также могут быть использованы для получения следующих структур:

A/A/A/A/A или A/A/A/A/A/A, которые все также представляют монослойные пленки поскольку А-слои идентичны.

A/V/V/V/A или A/A/V/A/A или A/A/V/V/V/A/A и аналогичное им, которые все также представляют двухслойные пленки.

В случае, когда первый слой полиэтилена содержит дополнительные слои к слою А, В и Е, такой слой F и/или слой G структуры пленки может представлять E/F/A/G/V и любые их комбинации, которые возможно получить при использовании линий для 5-слойной или 7-слойной соэкструзии.

Пленка с блокированной структурой.

Для блокированной пленки используют структуру типа В (или E)/A/VL, где В (или E) представляет один из внешних слоев (Е или В являются идентичными в блокированной структуре), А представляет внутренний слой, и слой VL представляет блокирующий слой. Поскольку трехслойная соэкструдированная пленка выходит из мундштука в форме пузыря, пузырь разрезают и затем две половинки соединяют

вместе для эффективного формирования структуры типа В/А/ВL/ВL/А/В (то есть, образованный пузырь схлопывают, например, при использовании прижимных валов с получением пленки). Таким образом толщина пленки фактически удваивается и получают заданную начальную толщину пленки. В области техники, к которой относится настоящее изобретение, это называется блокированием пленки (film blocking).

Следовательно, В/А/ВL/ВL/А/В пленку получают из двух идентичных В (или Е)/А/ВL пленок, ламинированных вместе через (ВL) слои.

Для В/А/А/А/ВL/ВL/А/А/А/В пленки получают две идентичные В/А/А/А/ВL пленки при использовании линии для 5-слойной соэкструзии и полученный в результате пузырь схлопывают с получением соответствующей пленки с блокированной структурой.

Дополнительно, также возможно использовать другие комбинации слоев А, В, Е и/или F или G с блокирующим слой ВL для получения пленки, образующей первый слой полиэтилена в качестве пленки с блокированной структурой.

Пленка по настоящему изобретению, образующая первый слой полиэтилена, ориентирована по меньшей мере в продольном направлении.

Полученные монослойные или многослойные пленки подвергают стадии вытяжения, где пленку вытягивают в продольном направлении (MDO). Вытяжение может быть осуществлено при использовании любой традиционной технологии с использованием любых традиционных устройств для вытяжения, которые хорошо известны специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

MDO процесс может быть проведен на одной линии, где устройство для MDO непосредственно соединено с устройством для получения пленки с раздувом, то есть, пленка, выходящая с линии получения пленки с раздувом, сразу же перемещается в устройство для MDO.

MDO процесс также может быть проведен вне линии, где устройство для MDO представляет автономное устройство. В этом случае пленка, выходящая с линии получения пленки с раздувом, сначала наматывается на устройстве для намотки (моталка) и далее поступает в автономное устройство для MDO, где пленку разматывают на устройстве для размотки (разматыватель) перед ее вытяжением.

В случае, когда используют структуры с блокирующей пленкой, предпочтительно MDO процесс проводят на одной линии.

Во время MDO пленку, полученную на линии получения пленки с раздувом, нагревают до температуры ориентации. Предпочтительно пределы температуры ориентации могут составлять на 25°C ниже VICAT температуры слоя А (внешний) материала пленки вплоть до температуры плавления (внешнего) слоя материала пленки. Нагревание предпочтительно проводят при использовании многорядных нагревательных валов.

Далее нагретую пленку подают на медленный вытяжной вал с прижимным валом, который имеет скорость вращения, идентичную таковой нагревательных валов. Далее пленка подается на быстрый вытяжной вал. Быстрый вытяжной вал имеет скорость, которая в от 2 до 10 раз быстрее, чем у медленного вытяжного вала, что позволяет эффективно проводить непрерывную ориентацию пленки.

Затем ориентированную пленку подают на валы термического отжига, что позволяет осуществить релаксацию напряжения выдержкой пленки при повышенной температуре в течение определенного периода времени.

Температура отжига предпочтительно составляет в тех же пределах, что и используемые для вытяжения или немного ниже их (например, на от 10 до 20°C ниже), нижним пределом является комнатная температура. Наконец, пленку охлаждают при использовании охлаждающих валов до комнатной температуры.

Соотношение толщины пленки перед и после ориентации называют "коэффициентом вытяжения" или степенью вытяжения. Степень вытяжения варьирует в зависимости от множества факторов, включая заданную толщину пленки, свойства пленки и структуру многослойной пленки.

Процесс получения одноосноориентированной MD (в продольном направлении) монослойной или многослойной пленки, используемый в настоящем изобретении, включает по меньшей мере стадии формирования монослойной или многослойной пленки и вытяжения монослойной или многослойной пленки в продольном направлении с коэффициентом вытяжения от 1:1,5 до 1:12, предпочтительно в пределах от 1:2,0 до 1:10, более предпочтительно в пределах от 1:3,0 до 1:8.

Пленку вытягивают в от 1,5 до 12 раз длиннее оригинальной длины в продольном направлении. В описании настоящей патентной заявки это указывается, как степень вытяжения от 1:1,5 до 1:12, то есть "1" представляет оригинальную длину пленки, а "1,5" или "12" означает, что она была растянута в 1,5 или 12 раз больше оригинальной длины.

Эффект растягивания (или вытяжения) заключается в аналогичном уменьшении толщины пленки. Следовательно, степень вытяжения 1:1,5 или 1:12, как правило, также означает, что толщина полученной пленки составляет от 1/1,5 до 1/12 оригинальной толщины.

После ориентации пленка, образующая первый слой полиэтилена, имеет толщину от 5 до 100, предпочтительно от 10 до 80 и более предпочтительно от 10 до 40 мкм. Это означает, что, например, при



степени вытяжения 1:3 для выхода 40 мкм пленки необходимо, чтобы первоначальная пленка имела толщину 120 мкм, а при степени вытяжения 1:12 для выхода 40 мкм пленки необходимо, чтобы первоначальная пленка имела толщину 480 мкм.

Пленка, образующая первый слой полиэтилена (т.е. MDO пленка), предпочтительно характеризуется следующими свойствами:

i) модулем упругости при растяжении (согласно ISO 527-3) в продольном направлении, измеренным при комнатной температуре, по меньшей мере 800, более предпочтительно по меньшей мере 1000, еще более предпочтительно по меньшей мере 1200 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 1500 МПа;

ii) модулем упругости при растяжении (согласно ISO 527-1 и 527-3) в продольном направлении, измеренным при 70°C, по меньшей мере 100, более предпочтительно по меньшей мере 110, еще более предпочтительно по меньшей мере 120 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 150 МПа;

iii) соотношением i) к ii) не более чем 10.

Первый слой полиэтилена может быть не глянцевым, если нет таких требований к пленке, но, если требуется, чтобы конечная пленка была глянцевой, то первый слой полиэтилена предпочтительно имеет:

iv) блеск (20°) согласно ASTM D2457 по меньшей мере 30, более предпочтительно по меньшей мере 40, еще более предпочтительно по меньшей мере 50 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 60%.

Если мутность первого слоя полиэтилена не важна для заданного применения, то мутность может составлять также вплоть до 100%, но если мутность должна быть низкой или относительно низкой для заданного применения, то первый слой полиэтилена предпочтительно имеет:

v) мутность согласно ASTM D1003 ниже 30, более предпочтительно ниже 25, еще более предпочтительно ниже 20 и наиболее предпочтительно ниже 15%.

Если требуется, первый слой полиэтилена также может представлять двусоориентированный, следовательно, ориентированный в продольном направлении наряду с ориентированным в поперечном направлении (TD). Подходящие коэффициенты вытяжения составляют от 1:4 до 1:13, предпочтительно в пределах от 1:5,0 до 1:10, более предпочтительно в пределах от 1:5,5 до 1:8.

Если первый слой полиэтилена представляет двусоориентированную пленку, то толщина пленки перед ориентацией больше, чем при использовании только устройства для ориентации для достижения заданной конечной толщины пленки после ориентации. Эти знания находятся в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Предпочтительно первый слой полиэтилена ориентирован только в продольном направлении.

Второй слой полиэтилена.

Структура содержит другой слой полиэтиленовой пленки. В описании структуры он указывается, как второй слой полиэтилена. В контексте нанесения покрытия экструзией этот слой указан, как слой полиэтилена. В контексте процесса экструзионного ламинирования этот слой указан, как вторая полиэтиленовая пленка.

Второй слой полиэтилена, как приведено в описании настоящей патентной заявки, представляет пленку или слой пленки, которая по существу получена из полиэтилена. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "по существу полученный из полиэтилена" означает, что основные сырьевые материалы пленки представляют гомополимеры или сополимеры этилена, как указано выше для первого слоя полиэтилена. Дополнительно второй слой полиэтилена может представлять многослойную пленку, содержащую более чем один слой. Однако когда второй слой полиэтилена содержит множество слоев, вся структура в целом предпочтительно представляет по существу полученную из полиэтилена.

Структура нанесенным экструзией покрытием.

Если структура получена нанесением покрытия экструзией, то второй слой полиэтилена содержит и предпочтительно по существу состоит из полиэтилена низкой плотности. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "по существу состоит из" означает, что второй слой полиэтилена может содержать незначительное количество добавок, известных из области техники, к которой относится настоящее изобретение, таких как антиоксиданты, и других полимеров при условии, что такие другие полимеры не оказывают негативного влияния на технологические свойства полиэтилена низкой плотности. Как правило, количество добавок и других полимеров в таком случае составляет не более чем 2, предпочтительно не более чем 1 и по существу предпочтительно не более чем 0,5% по массе. В любом случае, если структура получена нанесением покрытия экструзией, второй слой полиэтилена, как правило, содержит по меньшей мере 40, предпочтительно по меньшей мере 50, более предпочтительно по меньшей мере 75 и по существу предпочтительно по меньшей мере 90% полиэтилена низкой плотности.

Полиэтилен низкой плотности, как правило, имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (измеренную при нагрузке 2,16 кг при температуре 190°C) от 1 до 15 г/10 мин, предпочтительно от 2 до 10 г/10 мин и еще более предпочтительно от 3 до 8 г/10 мин. Дополнительно, как правило, имеет плотность от 915 до 930, предпочтительно от 916 до 926 и еще более предпочтительно от 917 до 925 кг/м<sup>3</sup>. Полиэтилен низ-

кой плотности может быть получен при использовании процесса с автоклавным реактором, как описано в EP-A-1777238, или при использовании процесса с трубчатым реактором, как описано в WO-A-2013/132009, WO-A-2013/083285, WO-A-2013/178241 и WO-A-2013/178242, Это также может быть смесь двух полиэтиленов низкой плотности, один из которых получен при использовании процесса с автоклавным реактором, один получен при использовании процесса с трубчатым реактором. Предпочтительно полиэтилен низкой плотности представляет полученный при использовании процесса с трубчатым реактором.

Структура с экструзионным ламинированием.

Если структура получена при использовании экструзионного ламинирования, то второй слой полиэтилена предпочтительно представляет пленку, полученную из полиэтилена. Такая пленка может представлять поливочную пленку или раздувную пленку, и предпочтительно представляет раздувную пленку.

Пленка, образующая второй слой полиэтилена при экструзионном ламинировании, может быть получена при использовании методов, хорошо известных из области техники, к которой относится настоящее изобретение, при получении поливочной или раздувной пленки. Предпочтительно пленка имеет толщину от 10 до 200, предпочтительно от 10 до 150, такая как от 20 до 120  $\mu\text{m}$ .

Когда структура получена при использовании экструзионного ламинирования, второй слой полиэтилена может содержать любой подходящий полиэтилен, такой как полиэтилен высокой плотности, полиэтилен средней плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, пластомеры на основе этилена, эластомеры на основе этилена, полиэтилен низкой плотности, аналогичное им. Сырьевые материалы могут содержать малое количество добавок и других полимеров. Однако, количество полимеров отличается от гомо- и сополимеров этилена, как правило, составляет не более чем 10, предпочтительно не более чем 5 и по существу предпочтительно не более чем 2% по массе, такое как не более чем 1% по массе. Дополнительно, второй слой полиэтилена может представлять многослойную пленку, содержащую более чем один слой. Однако когда второй слой полиэтилена содержит множество слоев, вся структура, в целом образующая второй слой полиэтилена, в любом случае должна быть по существу получена из полиэтилена.

Когда структура получена при использовании экструзионного ламинирования, пленка, образующая второй слой полиэтилена, может представлять любую неориентированную пленку, или пленка может быть по меньшей мере ориентирована в продольном направлении (MDO) и необязательно также в поперечном направлении (TD). Предпочтительно пленка, образующая второй слой полиэтилена, представляет неориентированную пленку или MDO-пленку. Более предпочтительно пленка, образующая второй слой полиэтилена, представляет неориентированную.

Пленка, образующая второй слой полиэтилена структуры с экструзионным ламинированием по настоящему изобретению, имеет конечную толщину от 10 до 200, предпочтительно от 10 до 150, предпочтительно от 20 до 120  $\mu\text{m}$ .

Пленка, образующая второй слой полиэтилена в структуре с экструзионным ламинированием, предпочтительно имеет по меньшей мере герметизирующий слой C на основе полиэтилена с плотностью от 890 до 950  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

Полиэтилен может представлять гомополимер, полученный в процессе с низким или высоким давлением (LDPE), или может представлять сополимер. Поскольку полиэтилен может иметь плотность от 890 до 950  $\text{kg}/\text{m}^3$ , то это может быть полиэтилен средней плотности (MDPE) или линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), как описано для слоя A выше, и любые их комбинации.

Предпочтительно герметизирующий слой C содержит смесь линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), полученного либо при использовании катализатора Циглера-Натта (znLLDPE), либо полученного при использовании металлоценового катализатора (mLLDPE), или пластомера на основе этилена с полиэтиленом низкой плотности (LDPE).

Подходящие znLLDPE представляют таковые, как описано для слоя A выше.

Как приведено в описании настоящей патентной заявки, mLLDPE полимер представляет этилен сополимер с плотностью от 940  $\text{kg}/\text{m}^3$  или менее. Предпочтительный mLLDPE может иметь плотность от 905 до 940, более предпочтительно от 910 до 937  $\text{kg}/\text{m}^3$ . В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения возможны даже плотности от 915 до 925  $\text{kg}/\text{m}^3$ .

mLLDPE получают из этилена по меньшей мере с одним сомономером  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ -альфа-олефина, предпочтительно сомономером  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -альфа-олефина, например, 1-бутеном, 1-гексеном или 1-октеном. Предпочтительно mLLDPE представляет бинарный сополимер, то есть, полимер содержит этилен и один сомономер, или терполимер, то есть полимер содержит этилен и два или три, предпочтительно два сомомера. Предпочтительно mLLDPE содержит сополимер этилена и гексена, сополимер этилена и октена, сополимер этилена и бутена или терполимер этилена с сомономерами 1-бутена и 1-гексена. Количество сомономера, присутствующего в mLLDPE, предпочтительно составляет от 0,5 до 12, более предпочтительно от 2 до 10 и наиболее предпочтительно от 4 до 8 мол.%. В качестве альтернативы, содержание сомономера, присутствующего в mLLDPE может составлять от 1,5 до 10, предпочтительно от 2 до 8 мас.%.

MFR<sub>2</sub> mLLDPE предпочтительно составляет от 0,01 до 20 г/10 мин, более предпочтительно 0,2 до 10 г/10 мин, еще более предпочтительно от 0,3 до 6,0 г/10 мин, и наиболее предпочтительно от 0,4 до 5,0 г/10 мин.

mLLDPE может представлять унимодальный или мультимодальный, оба являются предпочтительными. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин унимодальный означает, что профиль молекулярной массы полимера включает единичный пик и получен при использовании одного реактора и одного катализатора.

Унимодальные mLLDPE полимеры предпочтительно имеют узкое распределение молекулярной массы. Показатель Mw/Mn предпочтительно составляет от 2 до 4, более предпочтительно от 2 до 3.

Мультимодальный может пониматься, как бимодальное MWD или бимодальное распределение сомономера (например, MFR компонентов идентичное, но они могут содержать идентичные сомомеры в отличающихся количествах). Бимодальный mLLDPE содержит LMW компонент и HMW компонент. Оба, и LMW, и HMW компоненты мультимодального mLLDPE предпочтительно представляют сополимеры этилена, как указано выше.

Распределение молекулярной массы, Mw/Mn, мультимодального mLLDPE может быть ниже 30, предпочтительно в пределах 2-5.

Подходящие mLLDPE коммерчески доступны от ExxonMobil Chemical, Nova, Dow, LyondellBasell, приведены для примера.

В качестве альтернативы, подходящие mLLDPE полимеры могут быть получены при использовании известного способа согласно или аналогично традиционным процессам полимеризации, включая полимеризацию в растворе, суспензионную и газофазную, как описано в литературе по химии полимеров. Примеры приведены в WO-A-2006/066952, WO-A-2002/002323, WO-A-2005/002744 и WO-A-2003/066699.

Унимодальный mLLDPE, как указано выше, предпочтительно получают при использовании одностадийной полимеризации, например, полимеризации в растворе, суспензионной или газофазной, предпочтительно суспензионной полимеризации в танке с суспензией или более предпочтительно в циркуляционном реакторе способом, известным из области техники, к которой относится настоящее изобретение. В качестве примера указанный унимодальный mLLDPE может быть получен, например, при использовании одностадийного процесса полимеризации в циркуляционном реакторе согласно принципам, приведенным ниже для полимеризации фракции с низкой молекулярной массой в циркуляционном реакторе при использовании многостадийного процесса, естественно за исключением того, что условия процесса (например, подача водорода и сомономера) регулируют для обеспечения свойств конечного унимодального полимер.

Мультимодальный (например, бимодальный) mLLDPE, как указано выше, может быть получен при использовании механического смешивания двух или более отдельно полученных полимерных компонентов, или предпочтительно, при использовании *in situ* смешивания при многостадийном процессе полимеризации во время процесса получения полимерных компонентов. Оба, и механическое, и *in situ* смешивание хорошо известны в области техники, к которым относится настоящее изобретение.

Соответственно, предпочтительные мультимодальные mLLDPE полимеры получают при использовании смешивания *in-situ* при многостадийном процессе, то есть, две или более стадии процесса полимеризации, включая полимеризацию в растворе, суспензионную и газофазную, в любом порядке. В качестве альтернативы, указанный мультимодальный mLLDPE может быть получен при использовании двух или более различных катализаторов полимеризации, включая катализаторы со множеством или двумя центрами полимеризации, при одностадийном процессе полимеризации.

Предпочтительно мультимодальный mLLDPE, как указано выше, получают при по меньшей мере двухстадийной полимеризации при использовании того же самого катализатора, например, катализатора с единым центром полимеризации на металле. Следовательно, например, могут быть использованы два суспензионных реактора или два газофазных реактора, или любые их комбинации, в любом порядке.

mLLDPE, как указано выше, может быть получен при использовании любого традиционного катализатора с единым центром полимеризации на металле (SSC), такие SSC катализаторы включают металлоценовые.

Все эти катализаторы хорошо известны из области техники, к которой относится настоящее изобретение. В случае mLLDPE предпочтительно использование металлоценовых катализаторов. Получение металлоценового катализатора может быть осуществлено согласно или аналогично способам, известным из литературы, и находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Следовательно, для получения, смотрите, например, EP-A-129368, WO-A-1998/056831, WO-A-2000/034341, EP-A-260130, WO-A-1997/028170, WO-A-1998/046616, WO-A-1998/049208, WO-A-1999/012981, WO-A-1999/019335, WO-A-1998/056831, WO-A-2000/034341, EP-A-423101 и EP-A-537130, WO 2005/002744, в которых описаны предпочтительный катализатор и процесс получения указанного mLLDPE компонента.

Вместо znLLDPE или mLLDPE для первой пленки может быть использован пластомер, как указано выше.

Используемый в описании настоящей патентной заявки термин LDPE означает гомополимер этилена низкой плотности, полученный в процессе полимеризации под высоким давлением (процесс полимеризации в автоклавном или трубчатом реакторе).

Такие LDPE хорошо известны из области техники, к которой относится настоящее изобретение, и они, как правило, содержат длинноцепочечные разветвления, которые отличают LDPE от линейных полиэтиленов низкой плотности LLDPE.

LDPE, используемый в герметизирующем слое по настоящему изобретению, в принципе не ограничен.

Как правило, LDPE может иметь MFR<sub>2</sub> (190°C, 2,16 кг; ISO 1133) по меньшей мере 0,05 г/10 мин, предпочтительно в пределах 0,1-20 г/10 мин, более предпочтительно 0,3-10 г/10 мин, еще более предпочтительно 0,4-5 г/10 мин. В одном варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительным является LDPE с MFR<sub>2</sub> от 0,2 до 1,0 г/10 мин.

Плотность (ISO 1183) LDPE, как правило, составляет 905-940, предпочтительно от 910 до 935 кг/м<sup>3</sup>, например, от 915 до 930 кг/м<sup>3</sup>.

T<sub>m</sub> (DSC, ISO 11357-3) LDPE предпочтительно составляет 70-180°C, более предпочтительно 90-140°C, например, около 110-120°C.

LDPE, подходящие для второй структуры пленки, представляют любые традиционные LDPE, например, коммерчески известные LDPE, или они могут быть получены согласно любому традиционному процессу полимеризации под высоким давлением (HP) в трубчатом или автоклавном реакторе при использовании образования свободных радикалов. Такие процессы полимеризации под высоким давлением очень хорошо известны в области химии полимеров и описаны в литературе, смотрите, например, Vieweg, Schely and Schwarz: Kunststoff Handbuch, Band IV, Полиолефины, Carl Hanser Verlag (1969), страницы 39-51. Типичное давление составляет от 1000 до 3000 бар. Температура полимеризации предпочтительно составляет 150-350°C. Инициаторы образования свободных радикалов (инициаторы свободно-радикальной полимеризации) хорошо известны, например, инициаторы на основе органической перекиси.

Подходящий LDPE коммерчески доступен от Borealis, LyondellBasell, Exxon, Sabic, или других поставщиков.

Количество LDPE, присутствующего в герметизирующем слое, составляет от 0 вплоть до 50, предпочтительно от 0 до 45, более предпочтительно от 0 до 40 мас. %.

Следовательно, количество mLLDPE, используемого в герметизирующем слое, как правило, варьирует от 50 до 100, предпочтительно от 55 до 100 и более предпочтительно от 60 до 100 мас. % от общего количества герметизирующего слоя, т.е. второго слоя полиэтилена.

Количество пластимера, используемого в герметизирующем слое, как правило, варьирует от 30 до 70, предпочтительно от 35 до 65, такое как от 40 до 60 мас. % от общего количества герметизирующего слоя, то есть второго слоя полиэтилена.

Второй слой полиэтилена в структуре с экструзионным ламинированием может представлять однослойную пленку (только слой C).

Второй слой полиэтилена в структуре с экструзионным ламинированием также может представлять многослойный. Многослойные пленки предпочтительно получены по меньшей мере из двух слоев, в идеале по меньшей мере из трех слоев, таких как 3 слоя, 5 слоев или 7 слоев.

Например, один дополнительный слой (C-2) второго слоя полиэтилена может представлять LLDPE, как описано для слоя A, предпочтительно мультимодальный, такой как бимодальный LLDPE, более предпочтительно бимодальный терполимер этилен/1-бутен/C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-альфа-олефин, с плотностью от 926 до 950 кг/м<sup>3</sup>.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения второй слой полиэтилена в структуре с экструзионным ламинированием содержит второй дополнительный слой пленки (C-3), образующий 3-слойную структуру пленки C-3/C-2/C.

Второй дополнительный слой пленки C-3 предпочтительно получен из того же полимера, как указано выше для герметизирующего слоя C.

Слои C, C-2 и C-3 все могут быть равной толщины или, в качестве альтернативы, слой C-2, образующий в этом случае внутренний слой, может быть толще, чем каждый из C-3 и C, образующих внешний слой.

Соответствующая 3-слойная пленка содержит два внешних слоя (C-3 и C), каждый из которых составляет от 10 до 35%, предпочтительно от 15 до 30% от общей толщины 3-слойной пленки, внутренний слой (т.е. C-2), составляющий остальную толщину, составляет, например, от 30 до 80%, предпочтительно от 40 до 70% от общей толщины 3-слойной пленки.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения второй слой полиэтилена в структуре с экструзионным ламинированием может содержать герметизирующий слой C, как указано выше, по меньшей мере один дополнительный слой C-2, как указано выше, и дополнительно 3 дополнительных слоя C-4, C-5 и C-6, с образованием структуры пленки C-6/C-5/C-4/C-2.

В этом случае C-2, C-4 и C-5 состоят из LLDPE, который может представлять тот же самый LLDPE

во всех трех слоях. В качестве альтернативы, эти три слоя могут состоять из различных LLDPE или средний слой этих трех слоев, в этом случае С-4 может состоять из одного LLDPE и двух образующих структуру типа сэндвич слоев, С-2 и С-5 могут состоять из другого LLDPE.

Подходящие LLDPE описаны выше для слоя А пленки, образующей первый слой полиэтилена.

Слой С-6 состоит из смеси LLDPE и линейного полиэтилена низкой плотности, полученного при использовании металлоценового катализатора (mLLDPE).

Подходящие LLDPE описаны выше для слоя А пленки, образующей первый слой полиэтилена.

Подходящие mLLDPE описаны выше для герметизирующего слоя С второго слоя полиэтилена.

Количество LLDPE в этом слое составляет в пределах от 40 до 80, предпочтительно от 50 до 70 и более предпочтительно от 55 до 65 мас.%, следовательно, mLLDPE присутствует в количестве от 20 до 60, предпочтительно от 30 до 50 и более предпочтительно от 35 до 34 мас.%.

Все слои могут быть равной или отличающейся толщины. Например, герметизирующий слой С и слой С-6 каждый могут составлять от 5 до 15%, предпочтительно от 8 до 12 мас.% от общей толщины, а слои С-5, С-4 и С-2 составляют остальное, при этом эти три слоя могут быть равной толщины. Слои С-5, С-4 и С-2 также могут иметь отличающуюся толщину, такую как от 10 до 25%/30 до 60%/10 до 25%, предпочтительно от 15 до 20%/40 до 50%/15 до 20%, где общая толщина пленки составляет 100%.

Второй слой полиэтилена необязательно может содержать слой D из HDPE между указанными выше многослойными структурами или соединен с герметизирующей пленкой С, представляющей однослойную пленку. HDPE слой может выступать в качестве барьерного слоя и/или в качестве усиливающего слоя.

В случае использования в многослойной структуре HDPE, барьерный слой D может располагаться в любом месте между двумя граничащими слоями, таком как С-3/D/C-2/C или С-3/C-2/D/C, или С-6/D/C-5/C-4/C/C-2, С-6/C-5/D/C-4/C/C-2, и так далее.

Подходящий HDPE барьерный слой D, состоящий из HDPE полимера, может содержать один единственный HDPE полимерный компонент или смесь указанного HDPE полимерного компонента с одним или более другим HDPE полимерным компонентом. Главным образом по экономическим причинам в одном варианте осуществления настоящего изобретения, где слой D состоит из одного HDPE полимера или смеси двух различных HDPE полимеров, является предпочтительным. В случае, когда слой D состоит из смеси двух HDPE полимеров, то же самое может присутствовать в любом заданном массовом соотношении, как правило, эти два HDPE полимера в таком случае присутствуют в массовом соотношении от 30:70 до 70:30, более предпочтительно от 60:40 до 40:60, HDPE полимеры, используемые по настоящему изобретению, представляют полиэтилены с плотностью по меньшей мере 940, предпочтительно по меньшей мере 945, более предпочтительно в пределах от 950 до 980 кг/м<sup>3</sup>, такой как от 950 до 965 кг/м<sup>3</sup>. В частности, предпочтительно, когда плотность HDPE полимера, используемого по настоящему изобретению, составляет по меньшей мере 955 кг/м<sup>3</sup>.

HDPE полимер, используемый по настоящему изобретению, относится к полиэтилену, который может представлять, как гомополимер, так и сополимер, содержащий незначительные количества повторяющихся единиц, полученных из одного или более альфа-олефина с от 3 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 3 до 10 и более предпочтительно от 3 до 6 атомов углерода. Содержание сомономера в сополимере, как правило, может составлять от 0,25 до 10,0, более предпочтительно 0,5 до 5,0 мол.%, и более предпочтительно верхний предел содержания сомономера составляет 2,5 мол.%. По настоящему изобретению оба, и гомополимеры, и сополимеры полиэтилена, равно предпочтительны.

HDPE полимер, используемый по настоящему изобретению, может представлять унимодальный в отношении свойств, таких как распределение молекулярной массы и/или содержание сомономера, или HDPE полимер, используемый по настоящему изобретению, может представлять мультимодальный, в частности бимодальный, в отношении свойств, таких как распределение молекулярной массы и/или содержание сомономера.

Предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения представляет мультимодальный HDPE полимер, содержащий по меньшей мере компонент с более низкой молекулярной массой (LMW) и компонент с более высокой молекулярной массой (HMW). Эти компоненты могут присутствовать в любых заданных соотношениях, с типичным расщеплением, т.е., массовые соотношения между LMW компонентом и HMW компонентом составляют от 10:90 до 90:10, предпочтительно 40:60 до 60:40. LMW и/или HMW компонент может представлять гомо- или сополимер, предпочтительно по меньшей мере один из LMW и HMW компонентов представляет гомополимер. Более предпочтительно LMW компонент представляет гомополимер, а HMW компонент представляет гомо- или сополимер, как правило, сополимер.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения слой D состоит, или из унимодального HDPE полимера (относительно распределения молекулярной массы), или мультимодального, предпочтительно бимодального HDPE полимера (относительно распределения молекулярной массы).

Скорость течения расплава (MFR) HDPE полимера, используемого для слоя D по настоящему изобретению, не является критичной и может варьировать в зависимости от механических свойств, задан-

ных для конечного применения. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения показатель  $MFR_2$  предпочтительно составляет в пределах от 0,05 до 10 г/10 мин, предпочтительно от 0,1 до 2 г/10 мин и более предпочтительно от 0,3 до 0,8 г/10 мин. В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения показатель  $MFR_{21}$  предпочтительно составляет в пределах от 2 до 12 г/10 мин, еще более предпочтительно в пределах от 6 до 8 г/10 мин.

HDPE полимер, используемый по настоящему изобретению, может представлять известный и, например, коммерчески доступный, полиэтиленовый полимер, или указанный HDPE полимер может быть получен при использовании любого комплексного катализатора, как правило, Катализаторов Циглера-Натта, Cг катализатора наряду с катализаторами с единым центром полимеризации на металле (SSC). Распределение молекулярной массы (MWD), выраженное как  $M_w/M_n$  HDPE полимера, используемого по настоящему изобретению, не является критичной и может варьировать в зависимости от опять же заданных механических свойств, требуемых для конечного применения. MWD предпочтительно составляет в пределах от 2 до 35, где предпочтительные пределы для унимодального HDPE полимера составляют от 2 до 20, предпочтительно от 3 до 10, в частности от 4 до 7 и более предпочтительно от 4,5 до 6,0, при этом предпочтительные пределы для мультимодального, предпочтительно бимодального HDPE полимера, составляют от 10 до 35, предпочтительно от 12 до 20, в то время, как в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения может быть задано такое широкое, как от 15 до 35.

HDPE полимер, используемый по настоящему изобретению, может быть получен при использовании реакций полимеризаций, которые в принципе известны из области техники, к которой относится настоящее изобретение, и доступны для специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Дополнительно, они могут быть получены в принципе при использовании любого метода полимеризации, включая полимеризацию в растворе, суспензионную и газофазную. Температура реакций полимеризации должна быть достаточно высокой для достижения приемлемой активности катализаторов, при этом, не превышая температуру размягчения полимера, во избежание технологических проблем. Следовательно, типичные температуры полимеризации могут составлять в пределах от 50 до 110°C, предпочтительно от 75 до 105°C и более предпочтительно от 75 до 100°C. Подходящие пределы давление для суспензионной полимеризации составляют, например, от 10 до 100 бар, предпочтительно от 30 до 80 бар.

Подходящие пленки, HDPE каучуки для получения таких пленок и их получение описаны, среди прочего в WO-A-1999/058584, WO-A-1999/051649, WO-A-2007/104513 и WO-A-2007/065644.

Структура пленки для пленки, образующей второй слой полиэтилена, в структуре с экструзионным ламинированием по настоящему изобретению может быть получена при использовании любого традиционного процесса экструзии пленки, известного из области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, при использовании поливочной пленки или пленки, полученной экструзией с раздувом. Предпочтительно пленка получена при использовании пленки, полученной экструзией с раздувом, более предпочтительно при использовании процессов соэкструзии, которые в принципе известны и доступны специалистам в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Типичными процессами для получения структуры пленки по настоящему изобретению являются процессы экструзии при использовании процессов экструзии с использованием мундштука с кольцеобразным соплом, с последующим раздувом с образованием пузыря, который схлопывается между валами после отверждения. Затем эта пленка может быть разделена в продольном направлении, разрезана или подвергнута последующей обработке, такой как при использовании головки газетной машины (gazette head), если требуется. Для этих целей могут быть использованы традиционные технологии получения пленки. Как правило, слои соэкструдированы при температуре в пределах от 160 до 240°C и охлаждены обдувкой газом (как правило, воздухом) при температуре от 5 до 50°C для обеспечения фрост-линии (мутной линии) высотой в от 1 или 2 до 8 раз больше диаметра мундштука. Степень раздува может составлять в пределах от 1 (1:1) до 4 (1:4), предпочтительно от 1,5 (1:1,5) до 3,5 (1:3,5), более предпочтительно от 2 (1:2) до 3 (1:3).

В случае, когда второй слой полиэтилена ориентирован в продольном направлении, проводят процедуру, аналогичную описанной для первого слоя полиэтилена.

Слой сополимера этилена и винилового спирта.

Структура содержит слой, содержащий сополимер этилена и винилового спирта. Предпочтительно слой по существу состоит из сополимера этилена и винилового спирта. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "по существу состоит из" означает, что слой может содержать незначительные количества добавок, известных из области техники, к которой относится настоящее изобретение, таких как антиоксиданты, и другие полимеры, при условии, что такие другие полимеры не оказывают негативное влияние на свойства кислородного барьера сополимера этилена и винилового спирта. Как правило, в таком случае слой содержит по меньшей мере 95, предпочтительно по меньшей мере 98 и более предпочтительно по меньшей мере 99% по массе сополимера этилена и винилового спирта.

Предпочтительно сополимер этилена и винилового спирта имеет содержание этиленовых единиц от 20 до 45, предпочтительно от 25 до 40 и более предпочтительно от 27 до 37% по моляме. Дополнительно, сополимер этилена и винилового спирта предпочтительно имеет плотность от 1000 до 1250, предпочти-

тельно от 1050 до 1230 и более предпочтительно от 1100 до 1220 кг/м<sup>3</sup>. Дополнительно, предпочтительно имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (измеренную при нагрузке 2,16 кг при температуре 190°C) от 1 до 10 г/10 мин, предпочтительно от 2 до 8 г/10 мин и более предпочтительно от 2,5 до 7,5 г/10 мин.

Слой сополимера этилена и винилового спирта предпочтительно имеет удельную массу от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 8 и более предпочтительно от 2 до 6 г/м<sup>2</sup>. Слишком низкая удельная масса может привести к недостаточным барьерным свойствам. Слишком высокая удельная масса приводит к неоправданно высокой стоимости структуры и также может привести к получению более толстого покрытия, чем это требуется. Дополнительно, может пострадать способность к повторной переработке, если структура содержит слишком много сополимера этилена и винилового спирта.

Адгезивный слой.

Структура содержит адгезивные слои на обеих сторонах слоя, содержащего сополимер этилена и винилового спирта. Их целью является улучшение адгезии между слоем, содержащим сополимер этилена и винилового спирта и слои полиэтилена.

Полимеры, используемые в адгезивных слоях, предпочтительно представляют полимеры на основе этилена, такие как сополимеры этилена с полярным сомономером. Предпочтительно полимеры в адгезивных слоях представляют привитые сополимеры этилена с полярными сомономерами, такие как органические кислоты и производные органических кислот. Органические кислоты и их производные предпочтительно выбирают из группы органических кислот, содержащих двойную связь, и их производных, и предпочтительно из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, фумаровой кислоты, малеиновой кислоты, надиковой кислоты, цитраконовой кислоты, итаконовой кислоты, кретоновой кислоты, их ангидридов, их солей металлов, их сложных эфиров, их амидов, их имидов и смесей двух или более указанных выше соединений.

Когда полимеры, используемые в адгезивных слоях, представляют привитые сополимеры этилена, то базовый полимер, используемый в процессе прививки, может представлять любой подходящий этиленовый полимер, такой как полиэтилен высокой плотности, полиэтилен средней плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, пластиomer на основе этилена, эластомер на основе этилена, полиэтилен низкой плотности или смеси из двух или более указанных выше полимеров.

Когда полимеры, используемые в адгезивных слоях, представляют привитые сополимеры этилена, они могут быть получены согласно способам, известным из области техники, к которой относится настоящее изобретение. Например, полимеры могут быть получены при использовании прививки в экструдере подачей базового полимера, привитого сомономера и генератора свободных радикалов, такой как перекись, в экструдер и экструдирование смеси при температуре, которая превышает температуру плавления базового полимера и температуру разложения генератора свободных радикалов. С другой стороны, температура должна быть меньше, чем температура разложения базового полимера.

Полимеры, используемые в адгезивных слоях, предпочтительно имеют MFR<sub>2</sub> от 0,5 до 10 г/10 мин, предпочтительно от 1 до 10 г/10 мин и более предпочтительно от 2 до 10 г/10 мин. Дополнительно, полимеры, используемые в адгезивных слоях, предпочтительно имеют плотность от 905 до 940, предпочтительно от 910 до 940 и более предпочтительно от 915 до 940 кг/м<sup>3</sup>.

Полимеры, подходящие для использования в адгезивных слоях, коммерчески доступны, например, от DuPont под торговой маркой Bynel®. По существу предпочтительны полимеры с более высоким количеством введенного ангидрида, и, например, хорошие результаты дал Bynel® 41E710.

Каждый из адгезивных слоев имеет удельную массу от 1 до 10, предпочтительно от 2 до 8 и более предпочтительно от 2 до 6 г/м<sup>2</sup>. Слишком низкая удельная масса может привести к недостаточной адгезии. Слишком высокая удельная масса не имеет серьезных технических недостатков, но приводит к неоправданно высокой стоимости структуры и также может привести к получению более толстого покрытия, чем это требуется.

Следует понимать, что структура может содержать дополнительные слои к первому слою полиэтилена, второму слою полиэтилена, слою сополимера этилена и винилового спирта и адгезивному слою. Если любой такой дополнительный слой имеет хорошую адгезию к слою сополимера этилена и винилового спирта, то такой слой может граничить со слоем сополимера этилена и винилового спирта, и адгезивный слой граничит с таким дополнительным слоем. Однако когда такой слой с хорошей адгезией к слою сополимера этилена отсутствует, то адгезивный слой может граничить со слоем сополимера этилена и винилового спирта.

Процесс получения.

Нанесение покрытия экструзией.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения структура получена при использовании нанесения покрытия экструзией. При таком процессе слой сополимера этилена и винилового спирта, адгезивные слои и второй слой полиэтилена нанесены экструзией на субстрат, образованный первым слоем полиэтилена. Слой сополимера этилена и винилового спирта, адгезивные слои и второй слой полиэтилена экструдированы на субстрат через щелевой мундштук, или более точно, через конструкцию со множеством щелевых мундштуков. Нанесение покрытия экструзией, включая со-

экструзию, хорошо известно специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Как хорошо известно из области техники, к которой относится настоящее изобретение, возможно улучшить адгезию между слоями проведением обработки субстрата пламенем или коронным разрядом. Дополнительно, расплав подвергают обработке озоном для улучшения адгезии.

Когда слой сополимера этилена и винилового спирта, адгезивные слои и второй слой полиэтилена экструдированы на субстрат, структуру пропускают через зазор между охлаждающим валом и прижимным валом. Охлаждающий вал, как правило, представляет охлаждаемый водой и имеет целью охлаждение экструдированной структуры до подходящей температуры. Как правило, температура поверхности охлаждающего вала может составлять от около 15 до около 60°C.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения второй слой полиэтилена содержит, и предпочтительно по существу состоит из полиэтилена низкой плотности. Как правило, слой экструдирован при температуре расплава от около 275 до около 330°C. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "по существу состоит из" означает, что второй слой полиэтилена может содержать незначительное количество добавок, известных из области техники, к которой относится настоящее изобретение, таких как антиоксиданты, и другие полимеры, при условии, что другие полимеры не оказывают негативного влияния на технологичность полиэтилена низкой плотности. Как правило, количество добавок и других полимеров в таком случае составляет не более чем 2, предпочтительно не более чем 1 и по существу предпочтительно не более чем 0,5% по массе. В любом случае, когда структура получена при использовании нанесения покрытия экструзией, второй слой полиэтилена, как правило, содержит по меньшей мере 40, предпочтительно по меньшей мере 50, более предпочтительно по меньшей мере 75 и по существу предпочтительно по меньшей мере 90% по массе полиэтилена низкой плотности. Указанные выше числовые показатели в процентах приведены от общей массы второго слоя полиэтилена.

Полиэтилен низкой плотности, как правило, имеет скорость течения расплава  $MFR_2$  (измеренную при нагрузке 2,16 кг при температуре 190°C) от 1 до 15 г/10 мин, предпочтительно от 2 до 10 г/10 мин и еще более предпочтительно от 3 до 8 г/10 мин. Дополнительно, как правило, имеет плотность от 915 до 930, предпочтительно от 916 до 926 и еще более предпочтительно от 917 до 925 кг/м<sup>3</sup>. Полиэтилен низкой плотности может быть получен при использовании процесса с автоклавным реактором, как описано в EP-A-1777238, или при использовании процесса с трубчатым реактором, как описано в WO-A-2013/132009, WO-A-2013/083285, WO-A-2013178241 и WO-A-2013/178242, Предпочтительно полиэтилен низкой плотности получают при использовании процесса с трубчатым реактором.

Слой полиэтилена низкой плотности, как правило, имеет удельную массу от 5 до 50, предпочтительно от 5 до 30 г/м<sup>2</sup>, такую как от 5 до 20 г/м<sup>2</sup>.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения второй слой полиэтилена содержит термосвариваемый сополимер этилена, такой как линейный полиэтилен низкой плотности или пластиomer на основе этилена, или эластомер на основе этилена. Слой может дополнительно содержать полиэтилен низкой плотности для улучшения технологичности. В качестве альтернативы или дополнительно, слой может быть соэкструдирован со слоем полиэтилена низкой плотности для обеспечения хорошей технологичности при нанесении покрытия экструзией на линии технологической обработки. В этом варианте осуществления настоящего изобретения второй слой полиэтилена, как правило, содержит по меньшей мере 20, предпочтительно по меньшей мере 25 и более предпочтительно по меньшей мере 30% по массе термосвариваемого сополимера этилена. Верхний предел не является критичным и может составлять около 100, такой как 95, 90% по массе. Указанные выше числовые показатели в процентах приведены от общей массы второго слоя полиэтилена. Как правило, слой экструдирован при температуре расплава от около 275 до около 330°C.

Предпочтительно термосвариваемый сополимер этилена представляет линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE), полученный, либо при использовании катализатора Циглера-Натта (znLLDPE), либо при использовании металлоценового катализатора (mLLDPE), или пластиomer на основе этилена.

$MFR_2$  (190°C, 2,16 кг, ISO 1133) подходящего znLLDPE составляет в пределах от 0,01 до 20 г/10 мин, предпочтительно в пределах от 0,05 до 10 г/10 мин, более предпочтительно в пределах от 0,1 до 6,0 г/10 мин и еще более предпочтительно в пределах от 0,1 до 5,0 г/10 мин.

znLLDPE может иметь плотность в пределах от 910 до 950, предпочтительно 915 до 945 предпочтительно такую как от 920 до 940 кг/м<sup>3</sup>.

$M_w/M_n$  znLLDPE может находиться в довольно широких пределах. Предпочтительно показатели  $M_w/M_n$  составляют 3 или более, такие как 6 или более, даже 10 или более. Используют пределы от 3,5 до 30.

znLLDPE содержит по меньшей мере один или два сомономер(а). Подходящими сомономерами являются сомомеры C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина. Следовательно, znLLDPE может представлять сополимер этилена и один из сомономеров C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина или терполимер этилена и двух различных сомономеров C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина. Предпочтительно сомомеры выбирают из группы 1-бутена, 1-гексена и 1-октена. Предпочтительно используемый сомономер представляет 1-бутен и/или 1-гексен. Предпочти-



тельные терполимеры содержат сомомеры 1-бутена и 1-гексена.

Общее содержание сомомера в общем полимере составляет от 0,3 до 7,0, предпочтительно от 0,6 до 4,5, более предпочтительно от 1,0 до 3,5 и наиболее предпочтительно от 1,2 до 2,3% по молям.

В случае, когда znLLDPE представляет терполимер этилена и двух различных сомономеров C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина, предпочтительно 1-бутена и 1-гексена, 1-бутен присутствует в количестве от 0,1 до 3,0, предпочтительно от 0,2 до 2,0, более предпочтительно от 0,3 до 1,5 и наиболее предпочтительно от 0,4 до 0,8% по молям, и гексен присутствует в количестве от 0,2 до 4,0, предпочтительно от 0,4 до 2,5, более предпочтительно от 0,7 до 2,0 и наиболее предпочтительно от 0,8 до 1,5% по молям.

znLLDPE может представлять унимодальный или мультимодальный, предпочтительно мультимодальный. Унимодальный znLLDPE имеет единственный пик спектра гельпроникающей хроматографии, поскольку он получен при использовании одностадийного процесса. Наиболее предпочтительно в случае, когда znLLDPE представляет мультимодальный, то znLLDPE получен из компонента гомополимера и компонента сополимера. Эти полимеры хорошо известны из области техники, к которой относится настоящее изобретение, и доступны от Vorealis и других, например, под торговой маркой Borstar.

Предпочтительно такой мультимодальный, такой как бимодальный znLLDPE, получают при многостадийной полимеризации при использовании того же самого катализатора. Следовательно, могут быть использованы два суспензионных реактора или два газофазных реактора. Однако предпочтительно такой мультимодальный, такой как бимодальный znLLDPE, получают при использовании суспензионной полимеризации в циркуляционном реакторе с последующей газофазной полимеризацией в газофазном реакторе.

Как приведено в описании настоящей патентной заявки, mLLDPE полимер представляет сополимер этилена с плотностью 940 кг/м<sup>3</sup> или менее. Предпочтительно mLLDPE может иметь плотность от 905 до 940, более предпочтительно 910 до 937 кг/м<sup>3</sup>. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения допускается использование даже при плотности от 915 до 925 кг/м<sup>3</sup>.

mLLDPE получен из этилена по меньшей мере с одним сомономером C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-альфа-олефина, предпочтительно сомономером C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-альфа-олефина, например, 1-бутеном, 1-гексеном или 1-октеном. Предпочтительно mLLDPE представляет бинарный сополимер, то есть, полимер содержит этилен и один сомономер, или терполимер, т.е. полимер содержит этилен и два или три, предпочтительно два сомомера. Предпочтительно mLLDPE содержит сополимер этилена и гексена, сополимер этилена и октена, сополимер этилена и бутена или терполимер этилена с сомономерами 1-бутена и 1-гексена. Количество сомономера присутствующего в mLLDPE, предпочтительно составляет от 0,5 до 12, более предпочтительно от 2 до 10 и наиболее предпочтительно от 4 до 8 мол.%. В качестве альтернативы, содержание сомономера, присутствующего в mLLDPE, может составлять от 1,5 до 10, предпочтительно от 2 до 8 мас.%.

MFR<sub>2</sub> mLLDPE предпочтительно составляет в пределах от 0,01 до 20 г/10 мин, более предпочтительно от 0,2 до 10 г/10 мин, еще более предпочтительно от 0,3 до 6,0 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 0,4 до 5,0 г/10 мин.

mLLDPE может представлять унимодальный или мультимодальный, оба являются предпочтительными. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин унимодальный означает, что профиль молекулярной массы полимера включает единичный пик, и mLLDPE предпочтительно получен сополимеризацией этилена в одном реакторе в присутствии одного металлоценового катализатора. Унимодальные mLLDPE полимеры предпочтительно имеют узкое распределение молекулярной массы. Предпочтительно показатель Mw/Mn составляет от 2 до 4, более предпочтительно от 2 до 3.

Под мультимодальным может пониматься, как бимодальное распределение молекулярной массы или бимодальное распределение сомономера (например, MFR компонентов идентичная, но они содержат идентичные сомомеры в отличающихся количествах). Бимодальный mLLDPE содержит LMW компонент и HMW компонент. Оба, и LMW, и HMW компоненты мультимодального mLLDPE предпочтительно представляют сополимеры этилена, как указано выше.

Распределение молекулярной массы, Mw/Mn, мультимодального mLLDPE может быть ниже 30, предпочтительно в пределах 2-5.

Подходящие mLLDPE коммерчески доступны от ExxonMobil Chemical, Nova, Dow, Basell, приведены для примера.

В качестве альтернативы, подходящие mLLDPE полимеры могут быть получены при использовании известного способа согласно или аналогично традиционным процессам полимеризации, включая полимеризацию в растворе, суспензионную и газофазную, как описано в литературе по химии полимеров.

Унимодальный mLLDPE, как указано выше, предпочтительно получают при использовании одностадийной полимеризации, например, полимеризации в растворе, суспензионной или газофазной, предпочтительно суспензионной полимеризации в танке с суспензией или более предпочтительно в циркуляционном реакторе способом, известным из области техники, к которой относится настоящее изобретение. В качестве примера, указанный унимодальный mLLDPE может быть получен, например, при использовании одностадийного процесса полимеризации в циркуляционном реакторе согласно принципам,

приведенным ниже, для полимеризации фракции с низкой молекулярной массой в циркуляционном реакторе при использовании многостадийного процесса, естественно за исключением того, что условия процесса (например, подача водорода и сомомера) регулируют для обеспечения свойств конечного унимодального полимера.

Мультимодальный (например, бимодальный) mLLDPE, как указано выше, может быть получен при использовании механического смешивания двух или более отдельно полученных полимерных компонентов, или предпочтительно при использовании *in situ* смешивания при многостадийном процессе полимеризации во время процесса получения полимерных компонентов. Оба, и механическое и *in situ* смешивание хорошо известны в области техники, к которым относится настоящее изобретение.

Соответственно, предпочтительные мультимодальные mLLDPE полимеры получают при использовании смешивания *in-situ* при многостадийном процессе, то есть, две или более стадии полимеризации, включая полимеризацию в растворе, суспензионную и газофазную, в любом порядке. В качестве альтернативы, указанный мультимодальный mLLDPE может быть получен при использовании двух или более различных катализаторов полимеризации, включая катализаторы со множеством или двумя центрами полимеризации при одностадийном процессе полимеризации.

Предпочтительные мультимодальный mLLDPE, как указано выше, получают при по меньшей мере двухстадийной полимеризации при использовании того же самого катализатора, например, катализатора с единым центром полимеризации на металле. Следовательно, например, могут быть использованы два суспензионных реактора или два газофазных реактора, или любые их комбинации, в любом порядке.

mLLDPE, как указано выше, может быть получен при использовании любого традиционного катализатора с единым центром полимеризации на металле (SSC), такие SSC катализаторы включают металлоценовые.

Все эти катализаторы хорошо известны из области техники, к которой относится настоящее изобретение. В случае mLLDPE предпочтительно использование металлоценовых катализаторов. Получение металлоценового катализатора может быть осуществлено согласно или аналогично способам, известным из литературы, и находится в компетенции специалиста в области техники, к которой относится настоящее изобретение. Следовательно, для получения, смотрите, например, EP-A-129368, WO-A-1998/056831, WO-A-2000/034341, EP-A-260130, WO-A-1997/028170, WO-A-1998/046616, WO-A-1998/049208, WO-A-1999/012981, WO-A-1999/019335, WO-A-1998/056831, WO-A-2000/034341, EP-A-423101 и EP-A-537130, WO 2005/002744 в которых описаны предпочтительный катализатор и процесс получения указанного mLLDPE компонента.

Подходящие пластомеры, используемые в слое А первого слоя полиэтилена, представляют пластомеры на основе этилена с плотностью ниже 915 кг/м<sup>3</sup>. Пластомер на основе этилена представляет сополимер этилена и пропилена или C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина. Подходящий C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефин включает 1-бутен, 1-гексен и 1-октен, предпочтительно 1-бутен или 1-октен и более предпочтительно 1-октен. Предпочтительно используют сополимеры этилена и 1-октена.

Предпочтительные пластомеры на основе этилена имеют плотность в пределах от 860 до 915, более предпочтительно в пределах от 870 до 910 кг/м<sup>3</sup>.

MFR<sub>2</sub> (ISO 1133; 190°C; 2,16 кг) подходящего пластомера на основе этилена составляет в пределах 2,0-30 г/10 мин, предпочтительно в пределах 3,0-20 г/10 мин и более предпочтительно в пределах 5,0-15,0 г/мин.

Температура плавления (измерено при использовании DSC согласно ISO 11357-3:1999) подходящего пластомера на основе этилена составляет ниже 130°C, предпочтительно ниже 120°C, более предпочтительно ниже 110°C и наиболее предпочтительно ниже 100°C. Дополнительно, подходящий пластомер на основе этилена имеет температуру стеклования T<sub>g</sub> (измерено при использовании DMTA согласно ISO 6721-7) ниже -25, предпочтительно ниже -30, более предпочтительно ниже -35°C.

В случае сополимера, он представляет сополимер этилена и пропилена и имеет содержание этилена от 10 до 55, предпочтительно от 15 до 50 и более предпочтительно от 18 до 48 мас.%. В случае сополимера, он представляет сополимер этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина, и имеет содержание этилена от 60 до 95, предпочтительно от 65 до 90 и более предпочтительно от 70 до 88 мас.%.

Распределение молекулярной массы Mw/Mn подходящего пластомера на основе этилена чаще всего составляет ниже 4, такое как 3,8 или ниже, но составляет по меньшей мере 1,7. Предпочтительно составляет от 1,8 до 3,5.

Подходящий пластомер на основе этилена может представлять любой сополимер этилена и пропилена или этилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-альфа-олефина с указанными выше свойствами, которые коммерчески доступны, например от Borealis под торговой маркой Queo, от Dow Chemical Corp (USA) под торговой маркой Engage или Affinity, или от Mitsui под торговой маркой Tafmer.

В качестве альтернативы, эти пластомеры на основе этилена могут быть получены при использовании известных процессов, процессов одно или двух стадийной полимеризации, включая полимеризацию в растворе, суспензионную полимеризацию, газофазную полимеризацию или их комбинации, в присутствии подходящих катализаторов, таких как оксиднованадиевые катализаторы или катализаторы с единым центром полимеризации на металле, например, металлоценовые катализаторы или катализаторы с

затрудненной геометрией, известные специалисту в области техники, к которой относится настоящее изобретение.

Предпочтительно эти пластомеры на основе этилена получают при использовании одно или двух стадийного процесса полимеризации в растворе, предпочтительно при использовании процесса полимеризации при высокой температуре в растворе при температуре выше, чем 100°C. Такой процесс по существу основывается на полимеризации мономера и подходящего сомономера в жидком углеродном растворителе, в котором получаемый в результате полимер растворен. Полимеризацию проводят при температуре выше температуры плавления полимера, с получением в результате раствора полимера. Этот раствор испаряют для отделения полимера от непрореагировавшего мономера и растворителя. Затем растворитель извлекают и направляют на повторное использование в процессе.

Предпочтительно процесс полимеризации в растворе представляет процесс полимеризации при высокой температуре в растворе, при использовании температуры полимеризации выше чем 100°C. Предпочтительно температура полимеризации составляет по меньшей мере 110, более предпочтительно по меньшей мере 150°C. Температура полимеризации может составлять вплоть до 250°C.

Давление в таком процессе полимеризации в растворе предпочтительно составляет в пределах от 10 до 100, предпочтительно от 15 до 100 и более предпочтительно от 20 до 100 бар.

Используемый жидкий углеводородный растворитель предпочтительно представляет C<sub>5-12</sub>углеводород, который может представлять незамещенный или замещенный при использовании C<sub>1-4</sub> алкильной группы, такой как пентан, метилпентан, гексан, гептан, октан, циклогексан, метилциклогексан и гидрогенизированный бензин. Более предпочтительно используют незамещенные C<sub>6-10</sub> углеводородные растворители. Такие процессы описаны среди прочего в WO-A-1997/036942, WO-A-2006/083515, WO-A-2008/082511, и WO-A-2009/080710.

Сополимер этилена и винилового спирта деградирует при высокой температуре и, следовательно, температура экструзии сополимера этилена и винилового спирта должна быть существенно ниже температуры экструзии второго слоя полиэтилена. Подходящая температура экструзии составляет в пределах от около 200 до около 240, предпочтительно от 210 до 240 и преимущественно около 230°C. Как хорошо известно из области техники, к которой относится настоящее изобретение, экструзию сополимера этилена и винилового спирта следует проводить при очень узких пределах температуры во избежание деградации.

Слой сополимера этилена и винилового спирта предпочтительно имеет удельную массу от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 8 и более предпочтительно от 2 до 6 г/м<sup>2</sup>. Слишком низкая удельная масса может привести к недостаточным барьерным свойствам. Слишком высокая удельная масса не имеет серьезных технических недостатков, но приводит к неоправданно высокой стоимости структуры и также может привести к получению более толстого покрытия, чем это требуется.

Полимеры, используемые в адгезивных слоях, также предпочтительно экструдируют при температуре ниже, чем таковая для полиэтилена. Подходящая температура экструзии составляет в пределах от около 200 до около 280, предпочтительно от 220 до 260°C.

Каждый из адгезивных слоев, как правило, имеет удельную массу от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 8 и более предпочтительно от 2 до 6 г/м<sup>2</sup>. Слишком низкая удельная масса может привести к недостаточной адгезии. Слишком высокая удельная масса не имеет серьезных технических недостатков, но приводит к неоправданно высокой стоимости структуры и также может привести к получению более толстого покрытия, чем это требуется.

Также, если требуется, возможно экструдировать дополнительные слои на первый слой полиэтилена. Условия экструзии для таких дополнительных слоев определяют типом полимеров, входящих в состав таких дополнительных слоев. Например, если второй слой полиэтилена представляет линейный полимер, такой как линейный полиэтилен низкой плотности, в таком случае предпочтительно соэкструдировать слой полиэтилена низкой плотности со вторым слоем полиэтилена для гарантии хорошей технологичности. Такой дополнительный слой полиэтилена, как правило, имеет удельную массу от 1 до 50, предпочтительно от 2 до 30, такую как от 2 до 20 г/м<sup>2</sup>.

Скорость линии при нанесении покрытия экструзией, как правило, составляет от 50 до 1000, предпочтительно от 100 до 650 и по существу от 150 до 500 м/мин.

Экструзионное ламинирование.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения структура получена при использовании экструзионного ламинирования. Процесс экструзионного ламинирования напоминает нанесение покрытия экструзией, но при экструзионном ламинировании слои экструдируют между двумя субстратами. Таким образом, первый слой полиэтилена и второй слой полиэтилена используются, как субстраты в процессе экструзионного ламинирования. Затем слой сополимера этилена и винилового спирта и адгезивные слои экструдируют между первым слоем полиэтилена и вторым слоем полиэтилена. Если требуется, дополнительные слои также могут быть экструдированы между первым слоем полиэтилена и вторым слоем полиэтилена. Такие дополнительные слои могут, в зависимости от необходимости, представлять дополнительные полимеры, такие как дополнительные слои полиэтилена.

Скорость линии в процессе экструзионного ламинирования, как правило, составляет от 50 до 1000,

предпочтительно от 100 до 650 и по существу от 150 до 500 м/мин.

В случае, когда структура получена при использовании экструзионного ламинирования, второй слой полиэтилена предпочтительно представляет пленку, полученную из полиэтилена, как указано выше.

В случае, когда слой сополимера этилена и винилового спирта и адгезивные слои экструдированы между двумя пленками, структуру пропускают через зазор между охлаждающим валом и прижимным валом. Охлаждающий вал, как правило, представляет охлаждаемый водой и имеет целью охлаждение экструдированной структуры до подходящей температуры. Как правило, температура поверхности охлаждающего вала может составлять от около 15 до около 60°C.

Сополимер этилена и винилового спирта деградирует при высокой температуре и, следовательно, температура экструзии сополимера этилена и винилового спирта должна быть существенно ниже температуры экструзии второго слоя полиэтилена. Подходящая температура экструзии составляет в пределах от около 200 до около 240°C, предпочтительно от 210 до 240°C и преимущественно около 230°C.

Слой сополимера этилена и винилового спирта предпочтительно имеет удельную массу от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 8 и более предпочтительно от 2 до 6 г/м<sup>2</sup>.

Слишком низкая удельная масса может привести к недостаточным барьерным свойствам. Слишком высокая удельная масса не имеет серьезных технических недостатков, но приводит к неоправданно высокой стоимости структуры и также может привести к получению более толстого покрытия, чем это требуется.

Полимеры, используемые в адгезивных слоях, также предпочтительно экструдированы при температуре ниже, чем таковая для полиэтилена. Подходящая температура экструзии составляет в пределах от около 200 до около 280, предпочтительно от 220 до 260°C.

Каждый из адгезивных слоев, как правило, имеет удельную массу от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 8 и более предпочтительно от 2 до 6 г/м<sup>2</sup>. Слишком низкая удельная масса может привести к недостаточной адгезии. Слишком высокая удельная масса не имеет серьезных технических недостатков, но приводит к неоправданно высокой стоимости структуры и также может привести к получению более толстого покрытия, чем это требуется.

Как указано выше, дополнительные слои также могут представлять экструдированные между первым слоем полиэтилена и вторым слоем полиэтилена. Следовательно, согласно по существу предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения слои полиэтилена низкой плотности экструдированы между адгезивными слоями и полиэтиленовыми пленками. Такие слои полиэтилена, как правило, имеют удельную массу от 1 до 50, предпочтительно от 2 до 30, такую как от 2 до 20 г/м<sup>2</sup>.

Такие дополнительные слои, следовательно, содержат, предпочтительно по существу состоят из полиэтилена низкой плотности. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин "по существу состоит из" означает, что дополнительный слой полиэтилена может содержать незначительные количества добавок, известных из области техники, к которой относится настоящее изобретение, таких как антиоксиданты и другие полимеры, при условии, что другие полимеры не оказывают негативного влияния на технологичность полиэтилена низкой плотности. Как правило, количество добавок и других полимеров в таком случае составляет не более чем 2, предпочтительно не более чем 1 и по существу предпочтительно не более чем 0,5% по массе. В любом случае, такие дополнительные слои, как правило, содержат по меньшей мере 40%, предпочтительно по меньшей мере 50, более предпочтительно по меньшей мере 75 и по существу предпочтительно по меньшей мере 90% полиэтилена низкой плотности.

Полиэтилен низкой плотности, как правило, имеет скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (измеренную при нагрузке 2,16 кг и при температуре 190°C) от 1 до 15 г/10 мин, предпочтительно от 2 до 10 г/10 мин и еще более предпочтительно от 3 до 8 г/10 мин. Дополнительно он, как правило, имеет плотность от 915 до 930, предпочтительно от 916 до 926 и еще более предпочтительно от 917 до 925 кг/м<sup>3</sup>. Полиэтилен низкой плотности может быть получен при использовании процесса с автоклавным реактором, как указано выше. Он также может представлять смесь двух полиэтиленов низкой плотности, один из которых получен при использовании процесса с автоклавным реактором, один получен при использовании процесса с трубчатым реактором. Предпочтительно полиэтилен низкой плотности получают при использовании процесса с трубчатым реактором.

Преимущества настоящего изобретения.

Структуры по настоящему изобретению представляют повторно перерабатываемые и, следовательно, содержат сополимеры этилена. По существу все полимеры, содержащиеся в структурах по настоящему изобретению, представляют гомо- или сополимеры на основе этилена.

По сравнению с предшествующим уровнем техники процессы и структуры по настоящему изобретению предлагают большие преимущества. Процесс имеет на одну стадию обработки меньше по сравнению со стандартным процессом ламинирования. Дополнительно, структуры по настоящему изобретению обеспечивают более надежное решение по сравнению с структурами барьерной пленки (PE/EVOH). В частности, структуры барьерной пленки не могут быть легко ориентированы, поскольку слои, содержащий сополимер этилена и винилового спирта, не может выдерживать ориентацию. Настоящее изобретение относится к решению, когда можно избежать ориентации барьерного слоя. Настоящее изобретение обеспечивает более простое решение, поскольку пленки с барьерным слоем по предшествующему уровню

техники имеют сложную структуру, при этом пленки по меньшей мере с пятью слоями получены соэкструдированием. Дополнительно, если пленка должна иметь определенный цвет, такой как белый цвет, это вызывает дополнительные сложности для пленки по предшествующему уровню техники, если структура содержит сополимер этилена и винилового спирта.

Способ гибкий и позволяет избежать множества проблем, возникающих в процессах по предшествующему уровню техники. Например, быстрое и эффективное охлаждение структуры. Таким образом сильно различающиеся скорости кристаллизации сополимера этилена и винилового спирта и полиэтилена не вызывают проблем, как это может иметь место при процессе получения раздувной пленки с воздушным охлаждением.

Адгезивы, используемые при адгезивном ламинировании, как правило, не представляют таковые на основе этиленовых полимеров, и это не вызывает проблемы при повторной переработке. Дополнительно, процесс адгезивного ламинирования требует дополнительного времени выдержки для адгезии. Кроме того, такие адгезивы могут оставлять продукты разложения в пленке, такие продукты разложения могут оказывать негативное влияние на здоровье или окружающую среду.

Авторы настоящего изобретения дополнительно установили, что можно контролировать скручивание материала. При нанесении жесткого покрытия на субстраты, такие как бумага, картон или ориентированные полиэферы (такие как ОПЕТ), структура склонна к скручиванию в направлении нанесения покрытия. Процесс нанесения покрытия экструзией по настоящему изобретению, где субстрат представляет ориентированную в продольном направлении пленку на основе полиолефина, такую как полиэтиленовая пленка, позволяет оказывать влияние на склонность к скручиванию регулированием натяжения полотна. Также было установлено, что пленки с многослойной структурой по настоящему изобретению и пленки, полученные способом по настоящему изобретению, позволяют расширить температурное окно даже вплоть до 40°C.

Описание методов.

Модуль упругости при растяжении в продольном направлении измеряли при комнатной температуре согласно ISO 527-3.

Блеск (при 20°) измеряли согласно ASTM D2457.

Мутность измеряли согласно ASTM D1003.

### Примеры

В следующих экспериментальных тестах используют следующие примеры:

PE1: PE1 - бимодальный терполимер, полученный при использовании катализатора Циглера-Натта (C2/C4/C6) Grade BorShape™ Borshape FX1001 от Borealis AG. С MFR<sub>5</sub> 0,85 г/10 мин и плотностью 931 кг/м<sup>3</sup>.

PE2: PE2 - полиэтилен высокой плотности Hostalen 7740 F2 от LyondellBasell. С MFR<sub>5</sub> 1,8 г/10 мин и плотностью 948 кг/м<sup>3</sup>.

PE3: PE3 - пластомер на основе этилена и октена Queo™ 8201 от Borealis AG. С MFR (190/2,16) 1,1 г/10 мин, унимодальным распределением молекулярной массы и плотностью 882 кг/м<sup>3</sup>. Он был получен при использовании процесса полимеризации в растворе с использованием металлоценового катализатора. Он содержит стабилизаторы технологического процесса.

PE4: PE4 - полиэтилен низкой плотности CT7200 от Borealis AG. С MFR<sub>2</sub> (190/2,16) 5 г/10 мин и плотностью 918 кг/м<sup>3</sup>. Он был получен при использовании процесса полимеризации под высоким давлением в трубчатом реакторе.

PE5: PE5 - полиэтилен низкой плотности FT5230 от Borealis AG. С MFR<sub>2</sub> (190/2,16) 0,7 г/10 мин и плотностью 923 кг/м<sup>3</sup>. Он был получен при использовании процесса полимеризации под высоким давлением в трубчатом реакторе.

PE6: PE6 - линейный полиэтилен низкой плотности Exceed 1018CA от ExxonMobil. С MFR<sub>2</sub> (190/2,16) 1 г/10 мин и плотностью 918 кг/м<sup>3</sup>. Представляет LLDPE, полученный при использовании металлоценового катализатора.

PE7: PE7 - полиэтилен высокой плотности FB1520 от Borouge Pte Ltd. С MFR<sub>21</sub> (190/21,6) 7 г/10 мин и плотностью 952 кг/м<sup>3</sup>. Он имеет мультимодальное распределение молекулярной массы.

PE8: PE8 - полиэтилен средней плотности Borshape FX1002 от Borealis AG. С MFR<sub>5</sub> (190/5) 2 г/10 мин и плотностью 937 кг/м<sup>3</sup>.

PE9: PE9 - полиэтилен высокой плотности FB1460 от Borouge Pte Ltd. С MFR<sub>21</sub> (190/21,6) 6 г/10 мин и плотностью 946 кг/м<sup>3</sup>. Он имеет мультимодальное распределение молекулярной массы.

A1: A1 - технологическая добавка Polybatch® AMF 705 HF от A. Schulman

A2: A2 - Polybatch® CE-505-E, который представляет 5% эрукамидный, снижающий трение концентрат на основе полиэтилена от A. Schulman.

A3: A3 - мастербатч агента против слипания и снижающего трения агента Polybatch® AB 35 VT от A. Schulman.

A4: A4 - Schulman Polywhite NG8600 мастербатч красителя, содержащий 60% по массе диоксида титана.

EVON: EVON - сополимер этилена и винилового спирта, EVAL™104B, от Kuraray. С MFR<sub>2</sub> (190/2,16) 4,4 г/10 мин и плотностью 1,18 кг/м<sup>3</sup>.

ADP: ADP - адгезивный полимер Bynel® 41E710, от DuPont™. Представляющий модифицированный ангидридом линейный полиэтилен низкой плотности с высоким уровнем модификации ангидрида. С MFR<sub>2</sub> 2,7 г/10 мин и плотностью 922 кг/м<sup>3</sup>.

Пленка 1.

Первую пленку (используют в качестве субстрата) IE1, IE2, IE3 соэкструдировали на линии 5-слойной соэкструзии Alpine с диаметром мундштука 400 мм, со степенью раздува (BUR) 1:2,7, высотой замороженной (мутной) линии 3D и зазором мундштука 1,5 мм.

Полученная пленка имела толщину 110 мкм (блокирующая пленка).

Композиция 5 слоев приведена в табл. 1.

Таблица 1

Структура пленки 1

Слой*		a	b	c	d	e
PE1	мас.%		98,5	98,5	98,5	80,0
PE2	мас.%	96,5	-	-	-	-
PE3	мас.%	-	-	-	-	20
A1	мас.%	0,5	-	-	-	-
A2	мас.%	1,5	1,5	1,5	1,5	-
A3	мас.%	1,5	-	-	-	-

Слой "a"- "e" экструдировать при использовании экструдеров a, b, c, d, и e линии 5-слойной соэкструзии.

Вытяжение проводят при использовании мононаправленной вытяжной машины от Hosokawa Alpine AG Augsburg/Germany. Устройство состоит из секций предварительного нагрева, вытяжения, отжига и охлаждения, в каждой секции установлена специфическая.

PE7	мас.%						
PE8	мас.%			95	95	95	
PE9	мас.%		95				95
A1	мас.%	1					1
A2	мас.%		1	1	1	1	1
A3	мас.%	1					1
A4	мас.%		4	4	4	4	4

Слой "a"- "g" экструдировать при использовании экструдеров a, b, c, d, e, f и g линии 7-слойной соэкструзии.

Пример 1 (IE1).

Нанесение покрытия экструзией проводят при использовании линии Veloit нанесения покрытия соэкструзией. В ней используют мундштук Peter Cloeren's EBR и питающий патрубок для подачи пяти слоев. Ширина полосы канала мундштука 850-1000 мм, максимальная ширина субстрата 800 мм и скорость линии 100 м/мин.

Экструдирование провели при следующих температурах для EVON и ADP при температурах 230 и 260°C, соответственно, и PE4 при температуре 280°C.

Структуру охлаждают на охлаждающем валу (температура входящей охлаждающей воды 15°C) и затем перематывают.

На линии нанесения покрытия использовали полученную, как указано выше, Пленку 1 в качестве субстрата, на который наносят слой структуры ADP (граничащий с субстратом), EVON, ADP и PE4 (внешний слой). Каждый слой ADP имеет удельную массу 3 г/м<sup>2</sup>, EVON слой имеет удельную массу 4 г/м<sup>2</sup>, и слой PE4 имеет удельную массу 10 г/м<sup>2</sup>.

Был взят образец материала, и было установлено, что скручивание происходит в субстрате, при том, что, как правило, скручивание происходит в направлении нанесения покрытия. Дополнительно, было установлено, что регулирование натяжения полотна позволяет влиять на склонность материала к скручиванию. Увеличение натяжения полотна, как правило, снижает склонность к скручиванию в направлении нанесения покрытия.

Пример 2 (IE2).

Экструзионное ламинирование проводят при использовании линии Veloit нанесения покрытия соэкструзией. В ней используют мундштук Peter Cloeren's EBR и питающий патрубок для подачи пяти слоев. Ширина полосы канала мундштука 850-1000 мм, максимальная ширина субстрата 800 мм и скорость линии 100 м/мин.

Экструдирование провели для EVOH и ADP при температурах 230°C и 270°C, соответственно, и PE4 при температуре 300°C.

Структуру охлаждают на охлаждающем валу (температура входящей охлаждающей воды 15°C) и затем перематывают.

Температура для оптимизации работы устройства и получения пленки с заданными свойствами. Нагревание проводят при 105°C, растягивание проводят при 115°C, отжиг и охлаждение проводят при 110°C с охлаждением до 40°C.

Пленку, полученную экструзией с раздувом, подают в машину для ориентации, где ее растягивают между двумя рядами прижимных валов, вторая пара перемещается при более высокой скорости, чем первая пара, позволяя в результате достичь заданного коэффициента вытяжения. Для достижения заданной толщины вытяжение проводят с соответствующим коэффициентом вытяжения. (Коэффициент вытяжения, конечная толщина MDO пленки приведены в табл. 2). После выхода из машины для вытяжения пленку подают в традиционное мотальное устройство, где пленку разрезают до заданной ширины и наматывают с получением рулона пленки.

Свойства MDO пленки также приведены в табл. 2.

Таблица 2

Пленка 1 - ориентированная в продольном направлении

Первичная толщина пленки [μм]			110
Коэффициент вытяжения			4,5
Конечная толщина пленки [μм]			25
	Параметр	единицы	
Тест на растяжение до разрыва MD/TD			
	Модуль упругости при растяжении	МПа	860/1110
Оптические свойства	Блеск (20°)	%	136
	Мутность	%	4

Пленка 2.

Пленку 2 соэкструдировали в семи-слойную структуру согласно табл. 3 ниже. Где общая толщина пленки составила 60 μм.

Таблица 3

Структура пленки 2

Слой*		a	b	c	d	e	f	g
% общей толщины		10	20	12,5	15	12,5	20	10
PE5	мас.%	10						10
PE6	мас.%	88						88

На линии нанесения покрытия использовали полученные, как указано выше, пленки 1 и 2 в качестве субстратов. Слои PE4, ADP, EVOH, ADP и PE4 экструдировали между пленками. Каждый слой ADP имеет удельную массу 5 г/м<sup>2</sup>, EVOH слой имеет удельную массу 4 г/м<sup>2</sup>, и каждый слой PE4 имеет удельную массу 5,5 г/м<sup>2</sup>.

Пример 3 (IE3).

Измерили кислородо- и водопаропроницаемость структуры по Примерам 1 и 2 при использовании устройства Mospin Permatran-W MG при температуре 38°C. Образец структуры поместили в зону тестирования 50 см<sup>2</sup>. Относительная влажность с одной стороны структуры составила 90%, и 0% с другой стороны. Кислородопроницаемость (OTR) и водопаропроницаемость (WVTR) измерили при использовании множества образцов в течение от 18 до 98 ч. Скорость проникновения приведена в табл. 4, выражена в г/(м<sup>2</sup>·день). Показатели, приведенные в таблице, представляют среднее множества измерений. Стандартные отклонения приведены в круглых скобках. Показатели указывают на то, что структуры имеют очень хорошие барьерные свойства.

OTR и WVTR структур примеров 1 и 2

Структура Примера	OTR, г/(м <sup>2</sup> ·день)	WVTR, г/(м <sup>2</sup> ·день)
1	0,80 (0,03)	3,80 (0,21)
2	1,21 (0,01)	2,13 (0,07)

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Многослойная структура, содержащая (i) первый слой полиэтилена в качестве первого внешнего слоя, указанный первый слой полиэтилена ориентирован по меньшей мере в продольном направлении; (ii) второй слой полиэтилена в качестве второго внешнего слоя, при этом второй слой полиэтилена является неориентированным; (iii) слой, полученный из сополимера этилена и винилового спирта (EVOH), между первым внешним слоем и вторым внешним слоем; и (iv) адгезивный слой с каждой стороны EVOH слоя, характеризующийся тем, что адгезивные слои содержат привитый сополимер, содержащий этиленовые звенья и звенья, выбранные из группы, состоящей из органических кислот, производных органических кислот и их смесей, при этом первый слой полиэтилена (i) представляет собой многослойную пленку, при этом вся структура многослойной пленки по существу получена из полиэтилена.

2. Структура по п.1, где органическую кислоту и производное органической кислоты выбирают из группы, состоящей из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, fumarовой кислоты, maleиновой кислоты, надиновой кислоты, цитраконовой кислоты, итаконовой кислоты, кретоновой кислоты, их ангидридов, их солей металлов, их сложных эфиров, их амидов, их имидов и их смесей.

3. Структура по любому из предшествующих пунктов, где первый слой полиэтилена ориентирован только в продольном направлении.

4. Структура по любому из предшествующих пунктов, где первый слой полиэтилена (i) сформирован по меньшей мере из трех слоев.

5. Способ получения многослойной структуры по любому из пп.1-4, где указанный способ включает стадии: (a) обеспечения первой полиэтиленовой пленки, где первая полиэтиленовая пленка ориентирована по меньшей мере в продольном направлении; (b) обеспечения второй полиэтиленовой пленки, при этом второй слой полиэтилена является неориентированным; (c) соэкструдирования (с-1) слоя сополимера этилена и винилового спирта между первой полиэтиленовой пленкой и второй полиэтиленовой пленкой; и (с-2) адгезивных слоев на обе стороны слоя сополимера этилена и винилового спирта; и (d) спрессовывания первой полиэтиленовой пленки и второй полиэтиленовой пленки с получением таким образом многослойной структуры, характеризующейся тем, что адгезивные слои содержат привитый сополимер, содержащий этиленовые звенья и звенья, выбранные из группы, состоящей из органических кислот, производных органических кислот и их смесей, где первый слой полиэтилена представляет собой многослойную пленку, полученную путем соэкструзии, при этом вся структура многослойной пленки по существу получена из полиэтилена.

6. Способ по п.5, включающий стадию экструдирования слоя сополимера этилена и винилового спирта при температуре в пределах от 200 до 240, предпочтительно от 210 до 240 и преимущественно 230°C.

7. Способ по п.5 или 6, включающий стадию экструдирования адгезивных слоев при температуре в пределах от 200 до 280, предпочтительно от 220 до 260°C.

8. Способ по любому из пп.5-7, включающий стадию экструдирования слоев полиэтилена между первой полиэтиленовой пленкой и адгезивным слоем и второй полиэтиленовой пленкой и адгезивным слоем.

9. Способ по любому из пп.5-8, где первая полиэтиленовая пленка представляет многослойную полиэтиленовую пленку, которая ориентирована по меньшей мере в продольном направлении, предпочтительно сформирована по меньшей мере из трех слоев.

