

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045006**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.10.26

(21) Номер заявки
201900287

(22) Дата подачи заявки
2017.11.09

(51) Int. Cl. **C08K 5/00** (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)

(54) **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА, В ПЛЕНКАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ С РАЗДУВОМ**

(31) **15/350,550**

(32) **2016.11.14**

(33) **US**

(43) **2020.01.30**

(86) **PCT/US2017/060886**

(87) **WO 2018/089652 2018.05.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФИНА ТЕКНОЛОДЖИ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Кортес Леонардо (US)

(74) Представитель:
Мягкова Е.Н. (RU)

(56) **US-A1-20020176974**
US-A1-20060147663
US-A1-20080146762
US-A1-20090246491
US-A1-20120045656
US-A1-20120196102
US-A1-20140127489

(57) Способ изготовления пленки путем совместной экструзии многослойной структуры, содержащей по меньшей мере один поверхностный слой, содержащий статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора. Также предусмотрена совместно экструдированная многослойная пленка, содержащая по меньшей мере один поверхностный слой, содержащий статистический сополимер полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, и эластичная упаковка, содержащая такую совместно экструдированную многослойную пленку.

B1

045006

045006

B1

Область техники

Данное изобретение в общем относится к пленкам, содержащим полипропилен; более конкретно, данное изобретение относится к пленкам, содержащим по меньшей мере один поверхностный слой, содержащий статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора.

Предпосылки создания изобретения

На рынке пленки существует спрос на смолы, которые могут обеспечить разнообразные свойства пленки. Для различных сфер применения нужны различные качества пленки, такие как хорошие физические и механические свойства (например, высокая прочность на разрыв, жесткость, прочность при растяжении, ударная прочность при испытании свободнопадающим грузом и жаростойкость, низкая температура начала сваривания и способность противостоять проникающему загрязнению) и/или хорошие оптические свойства (например, высокая прозрачность и глянецовитость). Характерные черты полукристаллических полимеров полиэтилен (PE) и полипропилен (PP) таковы, что они охватывают широкий спектр свойств и потенциальных сфер применения.

Из различных возможных способов превращения полимеров в пленки процесс получения пленки экструзией с раздувом с воздушным охлаждением является экономичным и широко используемым. Это связано с тем, что пленки, получаемые экструзией с раздувом, имеют форму рукава, что делает их особенно предпочтительными при производстве пакетов для широкого спектра применений (например, мешков для городских отходов, пакетов, используемых для хранения промышленных материалов, для замороженных продуктов, пакетов для переноски и так далее). Форма рукава позволяет уменьшить количество сварных соединений, используемых для образования мешка, по сравнению с использованием плоских пленок с вытекающим отсюда упрощением процесса. Хотя литые пленки могут быть обработаны для достижения двухосной ориентации, пленки, получаемые экструзией с раздувом, как правило, являются предпочтительными, поскольку они обычно требуют меньшего числа последующих стадий обработки для достижения хороших механических свойств, а именно прочности при растяжении, модуля упругости и ударной прочности, как в направлении экструзии, так и в поперечном направлениях. Кроме того, универсальность технологии получения пленок экструзией с раздувом позволяет просто путем изменения параметров вдувания воздуха получать пленки в форме рукава различных размеров, избегая необходимости обрезания пленки до соответствующего размера, что типично при использовании метода экструзии с плоской головкой. Для получения пленок экструзией с раздувом смола также должна обеспечивать хорошую стабильность пузыря и подходящую скорость течения расплава для эффективного образования пленки. Нестабильность пузыря при получении пленки экструзией с раздувом создает проблемы, которые могут варьироваться от колебания толщины и ширины пленки до царапин и разрывов, например. Постоянно идет подбор свойств пленок путем, например, изменения используемого полиолефина(ов) для соответствия желаемому применению.

До настоящего времени применение полипропилена в технологии получения пленок экструзией с раздувом ограничивалось такими сферами применения или технологиями, как процесс получения полипропиленовой пленки экструзией с раздувом с кольцом водяного контактного охлаждения для получения высокопрозрачной упаковочной пленки, причем полипропилен используется как герметизирующий или термостойкий слой в многослойных структурах. Изготовители пленок экструзией с раздувом проявляют растущий интерес к разработке новых структур с полипропиленом, поскольку полипропилен обладает некоторыми преимуществами (например, термостойкость, прочность на прокол, уменьшенную толщину) по сравнению с полиэтиленом. Ударопрочные сополимеры (или гетерофазные сополимеры) с низкой скоростью течения расплава имеют высокую прочность расплава и хорошие механические свойства, которые могут обеспечить экструзию с раздувом, с хорошей стабильностью пузыря, в однослойных структурах или во внутренних слоях.

Соответственно, существует постоянная потребность в способах получения пленок, имеющих желаемые механические, оптические и/или технологические характеристики, и в получаемых такими способами пленках, включая пленки, получаемые экструзией с раздувом.

Сущность изобретения

Раскрыт способ изготовления пленки, который включает соэкструдирование многослойной структуры по меньшей мере с одним поверхностным слоем, который включает статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора. Многослойная структура может включать первый и второй поверхностные слои. Пленка может быть получена с использованием процесса экструзии с раздувом или в качестве варианта процесса экструзии методом полива, и в качестве варианта пленка является ориентированной пленкой. По меньшей мере один поверхностный слой может включать смесь статистического сополимера полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, по меньшей мере с одним другим полимером, выбранным из группы полиэтиленов низкой плотности, линейных полиэтиленов низкой плотности, полиэтиленов высокой плотности, сополимеров этилена, гомополимеров полипропилена, статистических сополимеров полипропилена, ударопрочных сополимеров полипропилена, полибутенов, терполимеров и их комбинаций. По меньшей мере один поверхностный слой может дополнительно включать по меньшей мере одну из таких добавок, как добавки,

улучшающие скольжение, антиадгезивы, пигменты, антиоксиданты, антистатические добавки, модификаторы поверхности, модификаторы реологии, инициаторы кристаллизации, осветлители, технологические добавки и их комбинации. В одном из вариантов осуществления по меньшей мере один поверхностный слой может составлять по меньшей мере 5% от общей толщины пленки. В одном из вариантов осуществления полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет температуру плавления в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 160°C. В одном из вариантов осуществления полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет содержание этилена в диапазоне от приблизительно 0 до приблизительно 8 мас.%. В одном из вариантов осуществления полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет скорость течения расплава (MFR) в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 40 г/10 мин. В одном из вариантов осуществления пленка имеет общую толщину в диапазоне от приблизительно 0,1 мил (2,5 мкм) до приблизительно 30 мил (750 мкм). В одном из вариантов осуществления пленка имеет мутность менее 10% и глянецитость более 60. В одном из вариантов осуществления пленка имеет мутность менее 15% и глянецитость более 50. В одном из вариантов осуществления пленка имеет прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм) и секущий модуль упругости более 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм). В одном из вариантов осуществления пленка имеет прочность при растяжении на пределе текучести более 19,3 МПа (2800 фунтов/кв. дюйм) и секущий модуль упругости более 517 МПа (75 тыс. фунтов/кв. дюйм). В одном из вариантов осуществления пленка имеет мутность менее 15%, глянецитость более 50, прочность на раздир по Элмендорфу в направлении экструзии по меньшей мере 2,94 Н (300 г), прочность на раздир по Элмендорфу в поперечном направлении по меньшей мере 9,81 Н (1000 г), прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм), секущий модуль упругости более 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и температуру начала сваривания при 0,77 Н/см менее 104°C.

Раскрыта соэкструдированная многослойная пленка, имеющая по меньшей мере один поверхностный слой, причем по меньшей мере один поверхностный слой включает статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора. В одном из вариантов осуществления эластичная упаковка выполнена из соэкструдированной многослойной пленки. В одном из вариантов осуществления пленка имеет мутность менее 10% и глянецитость более 60. В одном из вариантов осуществления пленка имеет мутность менее 15% и глянецитость более 50. В одном из вариантов осуществления пленка имеет прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм) и секущий модуль упругости более 345 МПа (50 тысяч фунтов/кв. дюйм). В одном из вариантов осуществления пленка имеет прочность при растяжении на пределе текучести более 19,3 МПа (2800 фунтов/кв. дюйм) и секущий модуль упругости более 517 МПа (75 тысяч фунтов/кв. дюйм). В одном из вариантов осуществления пленка имеет мутность менее 10%, глянецитость более 60, прочность при растяжении на пределе текучести более 19,3 МПа (2800 фунтов на квадратный дюйм) и секущий модуль упругости более 517 МПа (75 тысяч фунтов на квадратный дюйм). В одном из вариантов осуществления пленка имеет мутность менее 15%, глянецитость более 50, прочность на раздир по Элмендорфу в направлении экструзии по меньшей мере 2,94 Н (300 г), прочность на раздир по Элмендорфу в поперечном направлении по меньшей мере 9,8 Н (1000 г), прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм), секущий модуль упругости более 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и температуру начала сваривания 0,77 Н/см менее 104°C.

Краткое описание чертежей

Следующая фигура включена для иллюстрации некоторых объектов данного изобретения и не должна рассматриваться как иллюстрирующая исчерпывающие варианты осуществления. Раскрытый объект изобретения может быть значительно модифицирован, изменен, иметь эквиваленты по форме и функциям, как это понятно среднему специалисту в данной области техники, воспользовавшемуся данным описанием.

Фигура изображает различные свойства пленки в соответствии с настоящим изобретением по сравнению с пленкой примера 1.

Подробное описание изобретения

Было обнаружено, что полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора (mPP), например статистические сополимеры полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, (mRCP), можно использовать в таких пленках, как пленки, полученные экструзией с раздувом. (Используемая здесь фраза "полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора" или "mPP" подразумевает полипропилен, полученный с использованием металлоцена в качестве катализатора, включая гомополимеры полипропилена и статистические сополимеры полипропилена) Было обнаружено, что включение статистических сополимеров полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, особенно желательно при их использовании для формирования поверхностных слоев в соэкструдированных структурах. Признаки и преимущества пленок в соответствии с настоящим изобретением будут очевидны для специалистов в данной области техники после прочтения нижеследующего описания вариантов осуществления. Из многих преимуществ настоящего изобретения, некоторые из которых обсуждаются или упоминаются здесь, использование mRCP в поверхностном слое (слоях) в

соответствии с настоящим изобретением может обеспечить значительные преимущества пленок, в том числе, без ограничения, структур на основе PE. Потенциальные преимущества включают, но не ограничиваются этим, высокую жесткость, высокую прочность на растяжение, низкую температуру начала сваривания (SIT), высокую прочность соединения и/или относительно хорошие оптические свойства (мутность и/или глянецитость) и/или вязкость (сопротивление раздиру/или ударная вязкость). Согласно данному описанию mRCP(s) в поверхностном слое(ях) может быть подобран для получения желаемых свойств пленки.

Раскрыт также способ получения пленки и сама пленка, полученная этим способом, причем способ включает соэкструдирование многослойной структуры, содержащей по меньшей мере один поверхностный слой, при этом по меньшей мере один поверхностный слой содержит статистический сополимер полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора.

Металлоценовая каталитическая система.

Металлоценовая каталитическая система, с помощью которой образуется mPP описанных здесь пленок и способов, может быть охарактеризована как каталитическая система с носителем или каталитическая система без носителя, иногда также называемая гомогенным (растворимым в углеводородах) катализатором. Краткое описание подходящих каталитических систем приведено ниже, при этом оно не предполагает ограничения объема данного изобретения такими катализаторами.

Металлоцены могут включать металлоорганические соединения, содержащие два циклопентадиенильных кольца, связанных с атомом металла. Металлоценовые катализаторы обычно включают переходный металл, расположенный между органическими кольцами. Металлоценовые катализаторы обычно характеризуются как координационные соединения, включающие одну или несколько циклопентадиенильных (Cp) групп (которые могут быть замещенными или незамещенными, при этом каждое замещение является одинаковым или разным), координированных с переходным металлом посредством π -связи. Группы заместителей на Cp-группах могут быть линейными, разветвленными или циклическими гидрокарбильными радикалами. Циклические гидрокарбильные радикалы могут дополнительно образовывать другие структуры сопряженных колец, включая, например, инденильную, азуленильную и флуоренильную группы. Эти структуры сопряженных колец могут дополнительно быть замещены или не быть замещены углеводородными радикалами, такими как гидрокарбильные радикалы C₁-C₂₀.

Конкретным примером металлоценового катализатора является металлоценовое соединение с объемным лигандом, обычно выражаемое формулой



где L представляет собой объемный лиганд;

A представляет собой уходящую группу;

M представляет собой переходный металл;

m и n таковы, что общая валентность лиганда соответствует валентности переходного металла, например, m может составлять от 1 до 3 и n может составлять от 1 до 3.

Атом металла "M" металлоценового каталитического соединения может быть выбран из атомов групп 3-12 и атомов лантаноидной группы в одном варианте, выбран из атомов групп 3-10 в одном из вариантов осуществления, выбран из Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir и Ni еще в одном варианте осуществления, выбран из групп атомов 4, 5 и 6 еще в одном варианте осуществления, атомов Ti, Zr, Hf еще в одном варианте осуществления и Zr еще в одном варианте осуществления. Степень окисления атома металла "M" может варьироваться от 0 до +7 в одном варианте осуществления, еще в одном варианте осуществления +1, +2, +3, +4 или +5 и еще в одном варианте осуществления +2, +3 или +4. Группы, связанные с атомом металла "M", таковы, что соединения, описанные ниже в формулах и структурах, являются электрически нейтральными, если не указано иное.

Объемный лиганд обычно включает циклопентадиенильную группу (Cp) или ее производное. Cp-лиганд(ы) образует по меньшей мере одну химическую связь с атомом металла "M" с образованием "металлоценового каталитического соединения". Cp-лиганды отличаются от уходящих групп, связанных с каталитическим соединением, тем, что они не являются склонными к реакциям замещения/отрыва.

Cp обычно включает сопряженное кольцо (кольца) или системы колец. Кольцо (кольца) или система (системы) колец обычно включают атомы, выбранные из группы 13-16, например углерод, азот, кислород, кремний, сера, фосфор, германий, бор, алюминий и их комбинации, причем углерод составляет не менее 50% атомов в гетероцикле. Неограничивающие примеры включают 2-метил, 4-фенилинденил; циклопентадиенил; циклопентафенантренил; инденил; бензинденил; флуоренил; тетрагидроинденил; октагидрофлуоренил; циклооктатетраенил; циклопентациклододецен; фенантринденил; 3,4-бензофлуоренил; 9-фенилфлуоренил; 8-Н-циклопент[а]аценафтилен; 7-Н-дibenзофлуоренил; индено[1,2-9]-антрен; тиофеноинденил; тиофенофлуоренил; их гидрированные производные (например, 4,5,6,7-тетрагидроинденил или H4Ind); их замещенные производные; а также их гетероциклические производные.

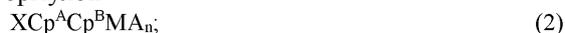
Группы заместителей Cp могут включать радикалы водорода, алкилы, алкенилы, алкинилы, циклоалкилы, арилы, ацилы, ароилы, алкокси, арилокси, алкилтиолы, диалкиламины, алкиламины, алкоксикарбонилы, арилоксикарбонилы, карбамоилы, алкил- и диалкилкарбамоилы, ацилокси, ациламино, ароиламино и их комбинации. Более конкретные неограничивающие примеры алкильных заместителей

включают метильную, этильную, пропильную, бутильную, пентильную, гексильную, циклопентильную, циклогексильную, бензильную, фенильную, метилфенильную и трет-бутилфенильную группы и т.п., включая все их изомеры, например третичный бутил, изопропил и т.п. Другие возможные радикалы включают замещенные алкилы и арилы, такие как, например, фторметил, фторэтил, дифторэтил, йодо-пропил, бромгексил, хлоробензил и гидрокарбилзамещенные органические металлоидные радикалы, включая триметилсиллил, триметилгермил, метилдиэтилситил и т.п., замещенные галогенкарбиллом органометаллоидные радикалы, включая трис-(трифторметил)силлил, метил-бис-(дифторометил)силлил, бром-метилдиметилгермил и т.п., дизамещенные радикалы бора, включая, например, диметилбор, дизамещенные радикалы группы 15, включая диметиламин, диметилфосфин, дифениламин, метилфенилфосфин, и радикалы группы 16, включая метокси, этокси, пропокси, фенокси, метилсульфид и этилсульфид. Другие заместители R включают олефины, такие как, но не ограничиваясь этим, олефин-ненасыщенные заместители, включая лиганды с концевой винильной группой, например 3-бутенил, 2-пропенил, 5-гексенил и т.п. В одном варианте осуществления по меньшей мере две соседние R-группы объединены с образованием циклической структуры, имеющей от 3 до 30 атомов, выбранных из углерода, азота, кислорода, фосфора, кремния, германия, алюминия, бора и их комбинаций. Также группа заместителей R-группы, например 1-бутанил, может образовывать связь с элементом M.

Каждая анионная уходящая группа может быть независимо выбрана и может включать любую уходящую группу, такую как ионы галогенов, гидриды, C₁-C₁₂-алкилы, C₂-C₁₂-алкенилы, C₆-C₁₂-арилы, C₇-C₂₀-алкиларилы, C₁-C₁₂-алкокси, C₆-C₁₆-арилокси, C₇-C₁₈-алкиларилокси, C₁-C₁₂-фторалкилы, C₆-C₁₂-фторарилы, C₁-C₁₂-содержащие гетероатом углеводороды и их замещенные производные, гидрид, ионы галогенов, C₁-C₆-алкилкарбоксилаты, C₁-C₆-фторированные алкилкарбоксилаты, C₆-C₁₂-арилкарбоксилаты, C₇-C₁₈-алкиларилкарбоксилаты, C₁-C₆-фторалкилы, C₂-C₆-фторалкенилы и C₇-C₁₈-фторалкиларилы еще в одном варианте осуществления, гидрид, хлорид, фторид, метил, фенил, фенокси, бензокси, тозил, фторметилы и фторфенилы еще в одном варианте осуществления, C₁-C₁₂-алкилы, C₂-C₁₂-алкенилы, C₆-C₁₂-арилы, C₇-C₂₀-алкиларилы, замещенные C₁-C₁₂-алкилы, замещенные C₆-C₁₂-арилы, замещенные C₇-C₂₀-алкиларилы, C₁-C₁₂-содержащие гетероатом алкилы, C₁-C₁₂-содержащие гетероатом арилы и C₁-C₁₂-содержащие гетероатом алкиларилы еще в одном варианте осуществления, хлорид, фторид, C₁-C₆-алкилы, C₂-C₆-алкенилы, C₇-C₁₈-алкиларилы, галогенированные C₁-C₆-алкилы, галогенированные C₂-C₆-алкенилы и галогенированные C₇-C₁₈-алкиларилы еще в одном варианте осуществления, фторид, метил, этил, пропил, фенил, метилфенил, диметилфенил, триметилфенил, фторметилы (моно-, ди- и трифторметилы) и фторфенилы (моно-, ди-, три-, тетра- и пентафторфенилы) еще в одном варианте осуществления и фторид еще в одном варианте осуществления.

Другие неограничивающие примеры уходящих групп включают амины, фосфины, простые эфиры, карбоксилаты, диены, углеводородные радикалы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, фторированные углеводородные радикалы (например, -C₆F₅ (пентафторфенил)), фторированные алкилкарбоксилаты (например, CF₃C(O)O-), гидриды, ионы галогенов и их комбинации. Другие примеры уходящих групп включают алкильные группы, такие как циклобутил, циклогексил, метил, гептил, толил, трифторметил, тетраметилен, пентаметилен, метилиден, метокси, этокси, пропокси, фенокси, бис-(N-метиланилид), диметиламид, диметилфосфидные радикалы и т.п. В одном из вариантов осуществления две или более уходящие группы образуют часть сочлененных колец или системы колец.

L и A могут быть соединены мостиковой связью друг с другом. Мостиковый металлоцен, например, может быть описан общей формулой



где X представляет собой структурный мостик;

Cr^A и Cr^B, каждый, обозначают циклопентадиенильную группу, каждая из которых является одинаковой или отличной и которая может быть замещенной или незамещенной;

M представляет собой переходный металл;

A представляет собой алкильную, гидрокарбильную или галогеновую группу и

n представляет собой целое число от 0 до 4 и либо 1, либо 2 в одном из вариантов осуществления.

Неограничивающие примеры мостиковых групп (X) включают двухвалентные углеводородные группы, содержащие по меньшей мере один атом группы 13-16, такой как, но не ограничиваясь этим, по меньшей мере один из углерода, кислорода, азота, кремния, алюминия, бора, германия, олова, и их комбинации; где гетероатом может также представлять собой C₁-C₁₂-алкил или арил, замещенный для получения нейтральной валентности. Мостиковая группа может также содержать замещающие группы, как определено выше, включая радикалы галогенов и железа. Неограничивающие примеры вариантов мостиковых групп представлены C₁-C₆-алкиленами, замещенными C₁-C₆-алкиленами, кислородом, серой, R₂C=, R₂Si=, -Si(R)₂Si(R)₂- и R₂G=, RP= (где "=" означает двойную связь), где R независимо выбран из группы, состоящей из гидрида, гидрокарбила, замещенного гидрокарбила, галогенкарбила, замещенного галогенкарбила, гидрокарбилзамещенного органометаллоида, галогенкарбилзамещенного органометаллоида, двузамещенного бора, двузамещенных атомов группы 15, замещенных атомов группы 16 и галогеновых радикалов, и где два или более R могут быть связаны с образованием кольца или системы колец. В вариантах осуществления мостиковый металлоценовый каталитический компонент имеет две или бо-

лее мостиковые группы (X).

Используемый здесь термин "металлоценовый активатор" определяется как любое соединение или комбинация соединений на носителе или без носителя, которые могут активировать катализатор с одним центром полимеризации (например, металлоцены, катализаторы, содержащие группу 15, и т.д.). Как правило, это включает удаление по меньшей мере одной уходящей группы (например, группы А в формулах/структурах выше) из металлического центра каталитического компонента. Компоненты катализатора могут быть активированы для полимеризации олефинов с использованием таких активаторов. Варианты таких активаторов включают кислоты Льюиса, например циклические или олигомерные оксиды полигидрокарбилалюминия и так называемые некоординирующиеся ионные активаторы ("NCA"), попеременно, "ионизирующие активаторы" или "стехиометрические активаторы" или любое другое соединение, которое может превращать каталитический компонент нейтрального металлоцена в металлоценовый катион, который активен в отношении полимеризации олефинов.

Более конкретно, кислоты Льюиса, такие как алюминоксан (например, "MAO"), модифицированный алюминоксан (например, "TIBAO") и соединения алкилалюминия, могут быть использованы в качестве активаторов для активации желательных металлоценов, описанных здесь. MAO и другие активаторы на основе алюминия хорошо известны в данной области техники. Неограничивающие примеры алкилалюминиевых соединений, которые могут быть использованы в качестве активаторов для описанных здесь катализаторов, включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-*n*-гексилалюминий, три-*n*-октилалюминий и т.п.

Ионизирующие активаторы хорошо известны в данной области техники и описаны, например, в статье Eugene Yozi-Xian Chen & Tobin J. Marks. *Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes and Structure-Activity Relationships*, 100(4), CHEMICAL REVIEWS, 1391-1434 (2000). Примеры нейтральных ионизирующих активаторов включают тризамещенные соединения группы 13, в частности тризамещенные соединения бора, теллура, алюминия, галлия и индия и их смеси (например, три(*n*-бутил)аммоний тетраakis-(пентафторфенил)бор и/или предшественники трисперфторфенилбора и металлоида). Каждая из трех замещающих групп независимо выбрана из алкилов, алкенилов, галогенов, замещенных алкилов, арилов, арилгалогенидов, алкокси и галогенидов. В одном варианте три группы независимо выбраны из группы галогенов, моно- или мультициклических (включая галогензамещенных) арилов, алкилов, алкенильных соединений и их смесей. В другом варианте осуществления три группы выбраны из группы алкенильных групп, имеющих от 1 до 20 атомов углерода, алкильных групп, имеющих от 1 до 20 атомов углерода, алкоксигрупп, имеющих от 1 до 20 атомов углерода, арильных групп, имеющих от 3 до 20 атомов углерода (включая замещенные арилы) и их комбинации. В еще одном варианте осуществления три группы выбраны из группы алкилов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, фенила, нафтила и их смесей. В еще одном варианте осуществления три группы выбраны из группы высокогалогенированных алкилов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, высокогалогенированных фенилов, высокогалогенированных нафтилов и их смесей. Под "высокогалогенированным" подразумевается, что по меньшей мере 50% атомов водородов замещены галогеновой группой, выбранной из фтора, хлора и брома. В еще одном варианте осуществления нейтральной стехиометрический активатор представляет собой тризамещенное соединение группы 13, содержащее высокофторированные арильные группы, причем группы представляют собой высокофторированные фенильные и высокофторированные нафтильные группы.

Активаторы могут или не могут быть сопряжены или связаны с носителем, либо находиться в химической связи с компонентом катализатора (например, металлоценом), либо работать отдельно от компонента катализатора, как описано в статье Gregory G. Hlatky, *Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization*, 100(4), CHEMICAL REVIEWS (ХИМИЧЕСКИЕ ОБЗОРЫ), 1347-1374 (2000).

Как отмечено выше, металлоценовый катализатор может быть на носителе или без носителя. Типичные материалы носителя могут включать, без ограничения, тальк, неорганические оксиды, глины и глинистые минералы, ионообменные слоистые соединения, соединения диатомовой земли, цеолиты или материал носителя на основе смол, такой как полиолефин. Конкретные неорганические оксиды включают, но не ограничиваются ими, диоксид кремния, оксид алюминия, оксид магния, диоксид титана и диоксид циркония, например. Неорганические оксиды, используемые в качестве материалов носителя, могут иметь средний размер частиц от 30 до 600 мкм или от 30 до 100 мкм, площадь поверхности от 50 до 1000 м²/г или от 100 до 400 м²/г и/или объем пор от 0,5 до 3,5 см³/г или от 0,5 до 2 см³/г. Подходящие способы для нанесения металлоценовых ионных катализаторов на носители описаны в патентах США № 5643847; 9184358 и 9184389, которые включены в описание посредством ссылки.

Полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора.

Специалистам в данной области техники известно что, полипропилен(ы), полученный на основе металлоценового катализатора (mPP) в соответствии с настоящим изобретением, может быть получен с помощью любого подходящего процесса(ов) полимеризации, осуществляемого с использованием соответствующего катализатора(ов) полимеризации. Оборудование, условия процесса, реагенты, добавки и любые другие материалы, которые могут быть использованы в процессе(ах) полимеризации, могут варьироваться в зависимости от желаемого состава и свойств получаемого в присутствии металлоцена поли-

мера. Специалистам в данной области техники известно, что, процессы полимеризации могут включать полимеризацию в растворе, в газовой фазе, в суспензии, в объемной фазе, процессы под высоким давлением или любые их комбинации.

В вариантах осуществления сополимер(ы) полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора (mRCP) по меньшей мере одного поверхностного слоя, представляет собой полученный на основе металлоценового катализатора гомополимер, содержащий 100% полипропилена. В вариантах осуществления mRCP по меньшей мере одного поверхностного слоя содержит сополимер пропилена и олефинового мономера с 2-10 атомами углерода. В вариантах осуществления mRCP представляет собой сополимер пропилена и этилена. В вариантах осуществления mRCP имеет содержание этилена в диапазоне от приблизительно 0 до приблизительно 8 мас.%, от приблизительно 0 до приблизительно 5 мас.% или от приблизительно 0 до приблизительно 3 мас.%. В соответствии с настоящим изобретением mRCP по меньшей мере одного поверхностного слоя может быть подобран для обеспечения желаемых свойств пленки. Например, как описано далее в приведенных ниже примерах, при более высоком содержании этилена (т.е. более низкой температуре плавления) mRCP может обеспечить получение пленки, обладающей повышенной прочностью на отрыв (направление экструзии и в поперечном направлении) и оптическими свойствами и/или более низкой температурой начала сваривания, в то время как при более низком содержании этилена (т.е. более высокой температуре плавления) mRCP может обеспечить получение пленки, имеющей повышенную жесткость (т.е. секущий модуль упругости) и предел прочности при растяжении.

В вариантах осуществления mRCP является изотактическим. В вариантах осуществления полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет температуру плавления в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 160°C, от приблизительно 120 до приблизительно 153°C или от приблизительно 120 до приблизительно 148°C. В вариантах осуществления mRCP имеет температуру плавления, меньшую или равную приблизительно 115, 120, 130, 140, 150, 158 или 160°C. В вариантах осуществления полипропилен, полученный на основе металлоценового катализатора, представляет собой mRCP с температурой плавления в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 160°C, от приблизительно 120 до приблизительно 153°C или от приблизительно 120 до приблизительно 148°C. В вариантах осуществления mRCP имеет температуру плавления, меньшую или равную приблизительно 115, 120, 130, 140, 150, 158 или 160°C.

В вариантах осуществления mRCP имеет полидисперсность в диапазоне от приблизительно 2,0 до приблизительно 6,5, от приблизительно 2,0 до приблизительно 5,5 или от приблизительно 2,0 до приблизительно 4,0. В вариантах осуществления mRCP имеет полидисперсность в диапазоне от приблизительно 2,0 до приблизительно 6,5, от приблизительно 2,0 до приблизительно 5,5 или от приблизительно 2,0 до приблизительно 4,0. В вариантах осуществления mRCP имеет полидисперсность менее 6,5, 5,0 или 4,0. В вариантах осуществления mRCP имеет полидисперсность менее 6,5, 5,0 или 4,0.

В вариантах осуществления mRCP имеет скорость потока расплава (MFR) в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 40 г/10 мин, от приблизительно 1 до приблизительно 24 г/10 мин или от приблизительно 2 до приблизительно 15 г/10 мин. В вариантах осуществления mRCP имеет MFR, меньшую или равную приблизительно 15, 14, 13, 12, 11 или 10 г/10 мин. В вариантах осуществления mRCP представляет собой гомополимер, имеющий MFR в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 40 г/10 мин, от приблизительно 1 до приблизительно 24 г/10 мин или от приблизительно 2 до 15 г/10 мин. В вариантах осуществления mRCP представляет собой гомополимер, имеющий MFR, меньший или равный приблизительно 15, 14, 13, 12, 11 или 10 г/10 мин. В вариантах осуществления mRCP имеет MFR в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 40 г/10 мин, от приблизительно 1 до приблизительно 24 г/10 мин или от приблизительно 2 до приблизительно 15 г/10 мин. В вариантах осуществления mRCP имеет MFR, меньшую или равную приблизительно 15, 14, 13, 12, 11 или 10 г/10 мин.

Поверхностный слой.

Как описано выше, по меньшей мере один поверхностный слой содержит полипропиленовый статистический сополимер, полученный на основе металлоценового катализатора. В вариантах осуществления по меньшей мере один поверхностный слой содержит смесь статистического сополимера полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, по меньшей мере с одним другим полимером, включая, но не ограничиваясь этим, полиэтилены низкой плотности, линейные полиэтилены низкой плотности, полиэтилены высокой плотности, сополимеры этилена, гомополимеры полипропилена, статистические сополимеры полипропилена, ударопрочные сополимеры полипропилена, полибутены и/или терполимеры.

Используемый здесь термин "полиэтилен низкой плотности" относится к этиленовому полимеру, полученному в процессе под высоким давлением (например, барботаж или автоклав) при стандартной плотности от приблизительно 0,910 до приблизительно 0,940 г/см³.

Используемый здесь термин "линейные полиэтилены низкой плотности" относится к сополимерам этилена и других альфа-олефинов, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, имеющих стандартную плотность от приблизительно 0,900 до приблизительно 0,935 г/см³.

Используемый здесь термин "полиэтилены высокой плотности" относится к гомополимерам этилена и сополимерам этилена и других альфа-олефинов, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, имеющих среднюю плотность от приблизительно 0,935 до приблизительно 0,970 г/см³.

Используемый здесь термин "сополимер этилена" относится к сополимеру этилена с одним или несколькими дополнительными мономерами.

Используемый здесь термин "ударопрочные сополимеры полипропилена" относится к гетерофазному сополимеру на основе гомополимерной или сополимерной матрицы полипропилена и альфа-олефинового сополимера, такого как сополимер этилена и пропилена.

Используемый здесь термин "полибутены" относится к полимерам или сополимерам олефинов, содержащих четыре атома углерода.

Используемый здесь термин "терполимер" относится к полимеру, полученному с использованием по меньшей мере трех мономеров. Например, термин "терполимер" может относиться к полимеру пропилена, этилена и бутена. По меньшей мере один другой полимер может или не может быть получен с использованием металлоценового катализатора. Например, в вариантах осуществления по меньшей мере один другой полимер по меньшей мере одного поверхностного слоя может быть получен с использованием катализатора Циглера-Натта или другого подходящего катализатора, а не металлоценовой каталитической системы. В вариантах осуществления поверхностный слой включает от приблизительно 1 до приблизительно 100 мас.%, от приблизительно 10 до приблизительно 100 мас.% или от приблизительно 25 до приблизительно 100 мас.% mRCP и от приблизительно 0 до приблизительно 99 мас.%, от приблизительно 0 до приблизительно 90 мас.% или от приблизительно 0 до приблизительно 75 мас.% по меньшей мере одного другого полимера.

В вариантах осуществления поверхностный слой содержит смесь по меньшей мере одного mRCP и по меньшей мере одного гомополимера полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора. В вариантах осуществления поверхностный слой включает от приблизительно 1 до приблизительно 99 мас.%, от приблизительно 10 до приблизительно 90 мас.% или от приблизительно 20 до приблизительно 80 мас.% по меньшей мере одного MRCР и от приблизительно 1 до приблизительно 99 мас.%, от приблизительно 10 до приблизительно 90 мас.% или от приблизительно 20 до приблизительно 80 мас.% по меньшей мере одного гомополимера полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора. В некоторых вариантах осуществления поверхностный слой содержит около 50 мас.% по меньшей мере одного mRCP и около 50 мас.% по меньшей мере одного гомополимера, полученного на основе металлоценового катализатора.

В вариантах осуществления по меньшей мере один гомополимер, полученный на основе металлоценового катализатора, в смеси по меньшей мере одного mRCP и по меньшей мере одного полученного на основе металлоценового катализатора гомополимера, имеет полидисперсность в диапазоне от приблизительно 2,0 до приблизительно 6,5, от приблизительно 2,0 до приблизительно 5,5 или от приблизительно 2,0 до приблизительно 4,0 или меньше чем или равную 6,5, 5,0 или 4,0. В вариантах осуществления по меньшей мере один гомополимер, полученный на основе металлоценового катализатора, в смеси по меньшей мере одного mRCP и по меньшей мере одного полученного на основе металлоценового катализатора гомополимера имеет MFR в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 40 г/10 мин, от приблизительно 1 до приблизительно 24 г/10 мин или от приблизительно 2 до приблизительно 15 г/10 мин или меньше чем или равную приблизительно 40, 24 или 15 г/10 мин.

В вариантах осуществления поверхностный слой содержит смесь mRCP с низкой температурой плавления и осветленного гомополимера металлоцена с низкой MFR. Соэкструдированная пленка, полученная экструзией с раздувом, содержащая такой поверхностный слой, может обеспечить значительное улучшение параметров мутности и глянцевого блеска, как отмечено в примере 2 ниже. Как используется в настоящем документе, низкая температура плавления относится к температуре плавления, меньшей или равной приблизительно 135°C. Как используется в настоящем документе, низкое значение MFR относится к значению MFR, меньшему или равному приблизительно 5 г/10 мин.

Другие добавки.

Поверхностный слой может дополнительно содержать подходящее количество одной или нескольких добавок, способных придавать конкретные свойства изделиям, которые предполагается изготавливать из смол, как известно специалистам в данной области техники. Такие добавки включают, но не ограничиваются этим, добавки, улучшающие скольжение, антиадгезивные добавки, пигменты, антиоксиданты, антистатические добавки, модификаторы поверхности, модификаторы реологии, инициаторы образования центров кристаллизации, осветлители, технологические добавки, наполнители, такие как, в частности, тальк и карбонат кальция, стабилизаторы, антикоррозионные агенты, УФ-стабилизаторы, пластификаторы, термостабилизаторы, поглотители ультрафиолета, антимикробные средства, смазочные материалы, другие смолы и т.п.

Соэкструдированная многослойная пленка.

Также раскрыта соэкструдированная многослойная пленка, которая содержит по меньшей мере один поверхностный слой, описанный выше, при этом по меньшей мере один поверхностный слой соэкструдированной многослойной пленки содержит статистический сополимер полипропилена, получен-

ный на основе металлоценового катализатора. Описываемая здесь пленка может быть получена с помощью способа(ов), указанных выше. Поверхностный слой, содержащий mRCP, может быть полезен для многих применений. Так, в вариантах осуществления mRCP используется для образования поверхностного слоя из пленки, полученной экструзией с раздувом. Таким образом, в вариантах осуществления пленку, содержащую описанный здесь поверхностный слой(и), получают с использованием процесса экструзии с раздувом. Выдувная пленка может быть получена с использованием любого способа, известного специалистам в данной области. В вариантах осуществления пленку получают с использованием процесса экструзии пленок поливом из раствора. В вариантах осуществления пленка представляет собой ориентированную пленку. В вариантах осуществления пленка представляет собой двуосно-ориентированную пленку. В вариантах осуществления пленка представляет собой пленку, ориентированную в одном направлении.

Как отмечено выше, полимеры mRCP поверхностного слоя(ев) могут быть соэкструдированы с другими смолами для образования многослойных пленок или листовых материалов. Соэкструзия может быть осуществлена в соответствии со способами, хорошо известными в данной области. Например, соэкструзия может быть осуществлена путем одновременного продавливания полимера(ов) по меньшей мере одного поверхностного слоя и полимера(ов) внутреннего слоя через систему щелевых или спиральных фильер с образованием пленки, состоящей из внешнего слоя поверхностного полимера и полимера внутреннего слоя подложки. Кроме того, пленка или листовые материалы могут быть ламинированы с другими материалами (т.е. вторым листом или пленочным материалом) также после экструзии, в результате чего получают ламинированное изделие. Опять же могут быть использованы известные способы ламинирования листов и пленок для изготовления этих ламинатов.

В вариантах осуществления пленка содержит первый и второй поверхностные слои. В вариантах осуществления способ включает соэкструдирование многослойной структуры, содержащей внутренний слой и по меньшей мере один соэкструдированный поверхностный слой. Таким образом, в вариантах осуществления пленка дополнительно содержит сердцевину. В вариантах осуществления пленка содержит первый и второй поверхностные слои, между которыми один или несколько внутренних слоев расположены один над другим. Хотя возможен большой разброс толщины слоев в зависимости от их составов и применения, для которого предназначена пленка, в вариантах осуществления первый поверхностный слой, внутренний слой(и) и второй поверхностный слой могут присутствовать в соотношении толщин приблизительно 5-30%: 30-50%: 5-30%. В вариантах осуществления первый поверхностный слой, внутренний слой(и) и второй поверхностный слой присутствуют в соотношении толщин приблизительно 25:50:25%. Состав внутреннего слоя специально не ограничен, хотя в вариантах осуществления внутренний слой содержит C₂-C₈-полиолефин. Смола внутреннего слоя может быть получена с использованием каталитических систем, выбранных из металлоценовых каталитических систем, каталитических систем Циглера-Натта и других каталитических систем, известных, например, специалистам в области производства полиолефинов. В вариантах осуществления внутренний слой содержит полиэтилен. В вариантах осуществления внутренний слой содержит полиэтилен, полученный на основе металлоценового катализатора (mPE). В вариантах осуществления внутренний слой содержит полиэтилен, полученный на основе металлоценового катализатора (mPE), и по меньшей мере один поверхностный слой содержит mRCP. Внутренний слой может содержать добавки, такие как упомянутые выше для поверхностного слоя, как известно специалистам в данной области. В вариантах осуществления пленка содержит по меньшей мере один поверхностный слой и два или более общих слоев. В вариантах осуществления пленка содержит два поверхностных слоя, как описано здесь, и три или более общих слоев.

Как отмечалось выше, толщина пленки поверхностного слоя(ев) и внутреннего слоя может значительно изменяться в зависимости от конкретного применения, целевых свойств, оборудования и т.д. Однако, без ограничения, в вариантах осуществления поверхностный слой составляет по меньшей мере 5, 10 или 15% от общей толщины пленки. В вариантах осуществления внутренний слой(и) составляет от приблизительно от 10 до приблизительно 95%, от приблизительно 25 до приблизительно 90% или от приблизительно 30 до приблизительно 85% от общей толщины пленки; по меньшей мере один поверхностный слой может составлять от приблизительно от 5 до приблизительно 35%, от приблизительно 5 до приблизительно 25% или от приблизительно 5 до приблизительно 20% общей толщины пленки. В вариантах осуществления пленка имеет общую толщину в диапазоне от приблизительно 0,1 мил (2,5 мкм) до приблизительно 30 мил (750 мкм), от приблизительно 0,2 мил (5 мкм) до приблизительно 10 мил (250 мкм) или от приблизительно 0,5 мил (12,5 мкм) до приблизительно 8 мил (200 мкм).

Свойства пленки.

В вариантах осуществления пленка в соответствии с настоящим изобретением демонстрирует ("хорошие") оптические свойства, характеризующиеся мутностью от приблизительно 5 до приблизительно 25%, от приблизительно 11 до приблизительно 25% или от приблизительно 12 до приблизительно 24%, меньше чем или равную приблизительно 25, 20 или 15% или превышающую или равную приблизительно 10-20% или целому числу между ними; значения глянецвитости находятся в диапазоне от приблизительно 20 до приблизительно 70, от приблизительно 35 до приблизительно 65 или от приблизительно 35 до приблизительно 60, больше чем, меньше чем или равны приблизительно 35, 40, 50, 60, 65, 70 или 75 или

их комбинации. В варианте осуществления пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет значение мутности менее 15% и глянцеvitости по меньшей мере 50. В варианте осуществления пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет значение мутности менее 10% и глянцеvitости по меньшей мере 60.

В вариантах осуществления пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет ("высокую") жесткость, как измерено с помощью секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении, MD, в диапазоне от приблизительно 310 до приблизительно 1379 МПа (приблизительно от 45 до 200 тыс. фунтов/кв. дюйм, от приблизительно 345 до приблизительно 683 МПа (приблизительно от 50 до 99 тыс. фунтов/кв. дюйм), от приблизительно 310 до приблизительно 689 МПа (приблизительно от 45 до 100 тыс. фунтов/кв. дюйм) или меньше чем или равную 1379 МПа (200 тыс. фунтов/кв. дюйм), 1724 МПа (250 тыс. фунтов/кв. дюйм), 689 МПа (100 тыс. фунтов/кв. дюйм), 621 МПа (90 тыс. фунтов/кв. дюйм) или 552 МПа (80 тыс. фунтов/кв. дюйм). В вариантах осуществления поверхностный слой содержит mRCP, имеющий температуру плавления меньшую или равную приблизительно 120, 135 или 150°C; причем пленка имеет жесткость, измеряемую с помощью секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении по меньшей мере 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм), 414 МПа (60 тыс. фунтов/кв. дюйм), 483 МПа (70 тыс. фунтов/кв. дюйм) или 517 МПа (75 тыс. фунтов/кв. дюйм), предел прочности при растяжении по меньшей мере 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм), 18, 6 МПа (2700 фунтов/кв. дюйм), 19,3 МПа (2800 фунтов/кв. дюйм), 20 МПа (2900 фунтов/кв. дюйм) или 20,7 (3000 фунтов/кв. дюйм) или оба. В одном варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет значения секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении по меньшей мере 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и предел прочности при растяжении по меньшей мере 16,5 МПа (2400 фунт/кв. дюйм). В одном варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет значения секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении по меньшей мере 517 МПа (75 тыс. фунтов/кв. дюйм) и предел прочности при растяжении по меньшей мере 19,3 МПа (2800 фунтов/кв. дюйм).

В варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет оптические свойства с низкой мутностью/ высокой глянцеvitостью, а также имеет высокую жесткость и прочность. В одном варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка имеет значения мутности менее 15%, глянцеvitость по меньшей мере 50, секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении по меньшей мере 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и предел прочности при растяжении по меньшей мере 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм). В одном варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка имеет значения мутности менее 10%, глянцеvitости по меньшей мере 60, секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении по меньшей мере 517 МПа (75 тыс. фунтов/кв. дюйм) и предел прочности при растяжении по меньшей мере 19,3 МПа (2800 фунтов/кв. дюйм).

В варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет структуру, содержащую mPE во внутреннем слое и смесь mRCP и mPP в поверхностных слоях. Поверхностные слои могут варьироваться по составу смеси MRCP и mPP - от 25/75 до 75/25 мас.%, в некоторых случаях от 35/65 до 65/35 мас.% смеси, в некоторых случаях от 40/60 до 60/40 мас.%, в некоторых случаях от 45/55 до 55/45 мас.%, в некоторых случаях поверхностные слои могут иметь состав смеси MRCP и mPP 50/50 мас.% В одном варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет структуру, содержащую mPE в сердцевине и смесь mRCP и mPP в поверхностных слоях, и проявляет оптические свойства, характеризующиеся низкой мутностью/ высокой глянцеvitостью, а также имеет высокие жесткость и прочность. В варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет структуру, содержащую mPE в сердцевине и смесь mRCP и mPP в поверхностных слоях, и имеет значения мутности менее 15%, глянцеvitости по меньшей мере 50, секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении по меньшей мере 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и предел прочности при растяжении по меньшей мере 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм). В варианте осуществления соэкструдированная многослойная пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет структуру, содержащую mPE внутри и смесь mRCP и mPP в поверхностных слоях, и имеет значения мутности менее 10%, глянцеvitости по меньшей мере 60, секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении по меньшей мере 517 МПа (75 тыс. фунтов/кв. дюйм) и предел прочности при растяжении по меньшей мере 19,3 МПа (2800 фунтов/кв. дюйм).

В вариантах осуществления пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет ("низкую") температуру начала сваривания (SIT) при 0,77 Н/см, меньшую чем или равную приблизительно 120, 117, 115, 110, 105°C или меньшую чем или равную приблизительно 104°C; температуру начала сваривания (SIT) при 1,93 Н/см, меньшую чем или равную 120, 117, 115, 110, 105°C или меньшую чем или равную приблизительно 104°C; или оба варианта.

В вариантах осуществления пленка в соответствии с настоящим изобретением имеет ("высокую") прочность при растяжении, измеренную по прочности при растяжении на пределе текучести в направлении экструзии и составляющую больше чем или равную приблизительно 14,5 МПа

(2100 фунтов/кв. дюйм), 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм), 18,6 МПа (2700 фунтов/кв. дюйм), 19,3 МПа (2800 фунтов/кв. дюйм), 20 МПа (2900 фунтов/кв. дюйм) или 20,7 МПа (3000 фунтов/кв. дюйм).

В вариантах осуществления пленка в соответствии с настоящим изобретением демонстрирует ("высокую") ударную вязкость, что подтверждается данными испытаний на раздир по Элмендорфу в направлении экструзии ("раздир в направлении экструзии"), составляющую по меньшей мере 0,98 Н (100 г), 1,18 Н (120 г), 1,28 Н (130 г), 1,77 Н (180 г), 1,96 Н (200 г), 2,94 Н (300 г) или 3,92 Н (400 г); раздир по Элмендорфу в поперечном направлении ("раздир в поперечном направлении"), составляющую по меньшей мере 2,75 Н (280 г), 2,94 Н (300 г), 3,92 Н (400 г), 4,91 Н (500 г), 5,89 Н (600 г), 7,85 Н (800 г), 9,81 Н (1000 г), 11,8 Н (1200 г), 13,7 Н (1400 г) или 14,7 Н (1500 г); данными испытаний ударной прочности пленок свободнопадающим грузом, составляющую по меньшей мере 0,78 Н (80 г), 0,98 Н (100 г) или 1,18 Н (120 г); или их комбинацию для пленки толщиной 2 мил. В вариантах осуществления поверхностный слой содержит mRCP, имеющий температуру плавления, большую чем или равную приблизительно 100, 110 или 120°C; причем пленка проявляет ("высокую") прочность при растяжении, что подтверждается данными испытаний на раздир в направлении экструзии, составляющую по меньшей мере 1,96 Н (200 г), 2,94 Н (300 г) или 3,92 Н (400 г), а также на раздир в поперечном направлении, составляющую по меньшей мере 5,89 Н (600 г), 6,87 Н (700 г) или 7,85 Н (800 г), или их комбинацию.

Пленки в соответствии с настоящим изобретением могут быть использованы любым способом, известным специалистам в данной области. Также раскрыта эластичная упаковка, содержащая пленку в соответствии с настоящим изобретением. Такие эластичные упаковки включают, без ограничения, упаковку для пищевых продуктов, сверхпрочные транспортные мешки, первичную и вторичную упаковку, защитную упаковку, вертикально стоящие пакеты, термоусадочные пленки, стретч-пленки и т.д. Изделия, которые могут быть обернуты описанными здесь пленками или листами, включают, без ограничения, замороженные продукты, другие продукты питания, городские отходы, свежие нарезанные продукты, пакеты для моющих средств, рулонные полотенца и т.п.

После общего описания изобретения, далее приведены следующие примеры в качестве определенных вариантов данного изобретения и для демонстрации его осуществления и преимуществ. Следует понимать, что примеры приведены только в качестве иллюстрации и не предназначены для ограничения каким-либо образом описания или формулы изобретения, которые приведены ниже.

Примеры

Пример 1. Созкструдированные пленки, содержащие поверхностные слои, содержащие один из вариантов mRCP.

Были приготовлены образцы пленок 3-слойных созкструдированных структур. Сравнительная пленка 1 (CF1) содержала mPE1 в сердцевине и в поверхностных слоях; пленка 1 (IF1) в соответствии с изобретением содержала mPE1 в сердцевине и mRCP1 в поверхностных слоях; пленка 2 (IF2) в соответствии с изобретением содержала mPE1 в сердцевине и mRCP2 в поверхностных слоях; пленка 3 (IF3) в соответствии с изобретением содержала mPE1 в сердцевине и mRCP3 в поверхностных слоях. Компонент mPE1 представляет собой полиэтилен, полученный в присутствии металлоценового катализатора, со средней плотностью около 0,927 г/см³ и индексом расплава (2,16 кг, 190°C) около 0,9 г/10 мин (пленочная смола LUMICENE® M2710EP, коммерчески доступная у Total Petrochemicals & Refining USA, Inc.), mRCP1 представляет собой статистический сополимер изотактического полипропилена, полученный в присутствии металлоценового катализатора, с температурой плавления около 140°C (сополимер пропилена M7672, производится компанией Total Petrochemicals USA, Inc.), mRCP2 представляет собой статистический сополимер изотактического полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, с температурой плавления около 119°C (сополимер пропилена LX5 02-15, коммерчески доступный у Total Petrochemicals & Refining USA, Inc.), mRCP3 представляет собой статистический сополимер изотактического полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, с температурой плавления около 112°C (сополимер пропилена LX5 07-21, производимый Total Petrochemicals & Refining USA, Inc.) и mPP1 - осветленный гомополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора (гомополимер пропилена M3282MZ, производимый Total Petrochemicals & Refining USA, Inc.).

Скорость течения расплава и температура плавления различных полипропиленовых компонентов, используемых для получения экспериментальных пленок, приведены в табл. 1. Пленки были изготовлены на линии для получения пленки экструзией с раздувом Davis-Standard mini при коэффициенте раздува (BUR) 2,5:1 и толщине 2 мил (50 мкм), без центрального литника и с распределением слоев 25/50/25 (т.е. каждый поверхностный слой составлял 0,5 мил (12,5 мкм), а внутренний слой составлял 1 мил (25 мкм)).

Таблица 1

Материалы

Компонент	MFR, г/10 минут	Температура плавления, °C
mRCP1	14	140
mRCP2	12	119
mRCP3	11	112
mPP1	2,3	153

Различные свойства пленки были определены и представлены в табл. 2. Мутность (%) определяли в соответствии со стандартом ASTM способом ASTM D1003; глянецовитость 45° определялась в соответствии с ASTM D523; прочность при испытаниях на мгновенный удар (г) определяли в соответствии с ASTM D1709, A; прочность на раздир по Элмендорфу (г) в направлении экструзии (MD) и в поперечном направлении (TD) определяли в соответствии с ASTM D1992; секущий модуль упругости при 1%-ном относительном удлинении (тысяч фунтов/кв. дюйм) в направлении экструзии определяли в соответствии с ASTM D882, A; прочность при растяжении на пределе текучести (фунт/кв. дюйм) в направлении экструзии определяли в соответствии с ASTM 882, A; температуру начала сваривания (°C) определяли в условиях сваривания при давлении 0,41 МПа (60 фунтов/кв. дюйм) и времени выдержки 1,0 с.

Таблица 2

Свойства пленки соэкструдированных структур по примеру 1

Пленка	CF1	IF1	IF2	IF3	IF4
Поверхностные слои	mPE1	mRCP1	mRCP2	mRCP3	50% mPP1 + 50% mRCP3
Сердцевина	mPE1	mPE1	mPE1	mPE1	mPE1
Мутность, % (ASTM D1003)	11	24	19	13	5,9
Глянцевитость, 45° (ASTM D523)	58	38	37	54	76
Прочность при испытаниях на ударную нагрузку, г	260	95	150	149	87

(ASTM D1709, A)					
Прочность на раздир по Элмендорфу в направлении экструзии (MD), Н (г) (ASTM D1992)	3,77 (384)	1,3 (133)	1,81 (184)	4,09 (417)	0,95 (97)
Прочность на раздир по Элмендорфу в поперечном направлении (TD), Н (г) (ASTM D1992)	7,87 (802)	2,82 (287)	6,71 (684)	15,6 (1589)	3,72 (379)
Коэффициент разрыва	2,1	2,2	3,7	3,8	3,9
Секущий модуль упругости при 1%-ном относительном удлинении, МД, МПа (тысяч фунтов/кв. дюйм) (ASTM D882, A)	310 (45)	683 (99)	496 (72)	400 (58)	614 (89)
Прочность при растяжении на пределе текучести в направлении экструзии (MD), МПа (фунт/кв. дюйм) (ASTM D882, A)	13,9 (2019)	22,5 (3267)	18,7 (2718)	17,0 (2468)	21,2 (3075)
Температура начала сваривания (SIT) при 0,77 Н/см, °С	117,9	---	112,0	103,2	---
Температура начала сваривания (SIT) при 1,93 Н/см, °С	118,6	---	112,7	104,2	---

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что существует корреляция между свойствами пленки и используемым mRCP. Прочность на разрыв (как MD, так и TD) и оптические свойства улучшаются для mRCP с более высоким содержанием этилена (т.е. для mRCP с более низкой температурой плавления), в то время как жесткость (на что указывает значения секущего модуля упругости при 1%-ном относительном удлинении) и предел прочности на разрыв выше для mRCP с более низким содержанием этилена (т.е. для mRCP с более высокой температурой плавления).

Интересно, что IF3, содержащий mRCP3, проявил эквивалентные или превосходящие значения прочности на разрыв и сходные оптические свойства по отношению к CF1, который содержал mPE1 как во внутреннем слое, так и в поверхностных слоях. Кроме того, как показано в табл. 2, температура начала сваривания (SIT) для IF3 очень низкая; таким образом, ожидается, что эта пленка будет демонстрировать высокую прочность сваривания. Ударопрочность у IF3 ниже, чем у CF1; однако этого достаточно

для использования в ряде областей. Для сравнения, на фигуре показано сравнение соэкструдированной структуры IF3 относительно не содержащей примесей пленки mPE1 CF1.

Пример 2. Соэкструдированные пленки, включающие поверхностные слои, содержащие смесь mPPs.

Структура, содержащая mPE1 во внутреннем слое и смесь 50/50 мас.% mRCP3 и mPP1 (осветленный гомополимер РР, полученный в присутствии металлоценового катализатора, с MFR 2,0, как указано в табл. 1), в поверхностных слоях была изготовлена с использованием тех же технологических параметров, которые приведены в примере 1 выше. Пленка в соответствии с изобретением IF4 продемонстрировала великолепные оптические свойства (т.е. мутность около 5% и глянецитость более 75) и обеспечивает полезный баланс жесткости и прочности.

Данное раскрытие хорошо адаптировано для достижения целей и преимуществ, упомянутых здесь, а также тех, которые ему присущи. Описанные выше варианты осуществления являются только иллюстративными, поскольку настоящее раскрытие может быть изменено и осуществлено на практике с использованием других, но эквивалентных способов, очевидных для специалистов в данной области техники, которые воспользуются преимуществами приведенного раскрытия. Кроме того, не предполагается введение каких-либо ограничений для особенностей конструкции или дизайна, показанных здесь, кроме тех, что описаны в формуле изобретения, приведенной ниже. Поэтому очевидно, что частные случаи осуществления, раскрытые выше, могут быть изменены или модифицированы, и все такие изменения рассматриваются в рамках объема и сущности данного раскрытия. В то время как композиции и способы описаны в терминах "содержащий" или "включающий", различные компоненты или стадии, композиции и способы также могут "состоять по существу из" или "состоять из" различных компонентов и стадий. Все описанные выше числа и диапазоны могут несколько изменяться. Всякий раз, когда раскрыт числовой диапазон с нижним пределом и верхним пределом, любое число и любой включенный диапазон, попадающий в этот диапазон также является конкретно раскрытым. В частности, каждый диапазон значений (в форме "от приблизительно "a" до приблизительно "b", или, что эквивалентно, "от приблизительно a до b", или, что эквивалентно, "от приблизительно a-b"), описанный в данном документе, следует понимать как описывающий каждое число и диапазон, включенные в более широкий диапазон значений. Кроме того, термины в формуле изобретения имеют свое простое, обычное значение, если иное явно и четко не определено патентообладателем. Более того, формы единственного числа, используемые в формуле изобретения, определены здесь как подразумевающие один или более одного элемента, которые они вводят. Если есть какое-либо противоречие в использовании слова или термина в этом описании и одном или нескольких патентных или других документах, должны приниматься определения, которые согласуются с настоящим описанием.

Варианты осуществления, описанные в данном документе, включают:

А) Способ получения пленки, включающий соэкструзию многослойной структуры, содержащей по меньшей мере один поверхностный слой, причем по меньшей мере один поверхностный слой содержит статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора.

В) Соэкструдированную многослойную пленку, содержащую по меньшей мере один поверхностный слой, причем по меньшей мере один поверхностный слой содержит статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора.

С) Эластичную упаковку, содержащую многослойную структуру, содержащую по меньшей мере один поверхностный слой, причем по меньшей мере один поверхностный слой содержит статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора.

Каждый из вариантов осуществления А, В и С может иметь один или более из следующих дополнительных элементов: Элемент 1: в котором многослойная структура содержит первый и второй поверхностные слои. Элемент 2: в котором пленка получена с использованием процесса экструзии пленки с раздувом. Элемент 3: в котором пленка изготовлена с использованием процесса экструзии пленок поливом из раствора. Элемент 4: в котором пленка является ориентированной пленкой. Элемент 5: в котором по меньшей мере один поверхностный слой содержит смесь статистического сополимера полипропилена, полученного на основе металлоценового катализатора, по меньшей мере с одним другим полимером, выбранным из группы, состоящей из полиэтиленов низкой плотности, линейных полиэтиленов низкой плотности, полиэтиленов высокой плотности, сополимеров этилена, гомополимеров полипропилена, статистических сополимеров полипропилена, ударопрочных сополимеров полипропилена, полибутенов, терполимеров и их комбинации. Элемент 6: в котором по меньшей мере один поверхностный слой дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из добавок улучшающих скольжение, антиадгезивных добавок, пигментов, антиоксидантов, антистатических добавок, модификаторов поверхности, модификаторов реологии, инициаторов зародышеобразования, осветлителей, технологических добавок и их комбинаций. Элемент 7: в котором по меньшей мере один поверхностный слой составляет по меньшей мере 5% от общей толщины пленки. Элемент 8: в котором статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет температуру плавления в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 160°C. Элемент 9: в котором статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора,

имеет содержание этилена в диапазоне от приблизительно 0 до приблизительно 8 мас.%. Элемент 10: в котором статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет скорость потока расплава (MFR) в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 40 г/10 мин. Элемент 11: в котором пленка имеет общую толщину в диапазоне от приблизительно 0,1 мил (2,5 мкм) до приблизительно 30 мил (750 мкм). Элемент 12: в котором пленка имеет значение мутности менее 10%, глянцевого блеска более 60, прочности при растяжении на пределе текучести более 19,3 МПа (2800 фунт/кв. дюйм) и секущий модуль упругости более 517 МПа (75 тыс. фунтов/кв. дюйм). Элемент 13: в котором пленка имеет значения мутности менее 15%, глянцевого блеска более 50, прочность на раздир по Элмендорфу в направлении экструзии по меньшей мере 2,94 Н (300 г), прочность на раздир по Элмендорфу в поперечном направлении по меньшей мере 9,81 Н (1000 г), прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунт/кв. дюйм), секущий модуль упругости более 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и температуру начала сваривания при 0,77 Н/см менее 104°C. Элемент 14: в котором пленка имеет прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунт/кв. дюйм) и секущий модуль упругости более 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм).

В то время как варианты осуществления данного изобретения были показаны и описаны, их модификации могут быть сделаны специалистом в данной области техники, без отклонения от раскрытия изобретения. Варианты осуществления, описанные в данном документе, приведены только в качестве примеров и не служат для ограничения. Многие описанные здесь варианты и модификации изобретения возможны и находятся в пределах объема изобретения. Использование выражения "в некоторых случаях" в отношении любого элемента пункта формулы изобретения означает, что обсуждаемый элемент требуется или, наоборот, не требуется. Предполагается, что обе альтернативы входят в объем пункта формулы изобретения.

Многие другие модификации, эквиваленты и альтернативы станут очевидными для специалистов в данной области техники, как только описанное выше изобретение будет оценено по достоинству. Предполагается, что нижеследующая формула изобретения должна быть интерпретирована как охватывающая все такие модификации, эквиваленты и альтернативы, где это применимо.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления пленки, включающий совместное экструдирование многослойной структуры, содержащей внутренний слой и два поверхностных слоя, причем внутренний слой содержит полиэтиленовый полимер, полученный в присутствии металлоценового катализатора, причем поверхностные слои содержат статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора, имеющий скорость потока расплава в диапазоне от 0,1 до 40 г/10 мин, и при этом пленка имеет мутность от 12 до 24%, глянец более 35, прочность на раздир по Элмендорфу в направлении экструзии по меньшей мере 0,98 Н (100 г), прочность на раздир по Элмендорфу в поперечном направлении по меньшей мере 2,75 Н (280 г), прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм), секущий модуль более 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и температуру начала сваривания при 0,77 Н/см менее 115°C.

2. Способ по п.1, в котором многослойная структура содержит внутренний слой, расположенный между первым поверхностным слоем и вторым поверхностным слоем.

3. Способ по п.1, в котором пленку получают с использованием процесса экструзии пленки с раздувом.

4. Способ по п.1, в котором пленку получают с использованием процесса экструзии пленки поливом из раствора.

5. Способ по п.1, в котором пленка является ориентированной пленкой.

6. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один из поверхностных слоев содержит в дополнение к статическому сополимеру полипропилена, полученному на основе металлоценового катализатора, по меньшей мере один другой полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленов низкой плотности, линейных полиэтиленов низкой плотности, полиэтиленов высокой плотности, сополимеров этилена, гомополимеров полипропилена, статических сополимеров полипропилена, ударопрочных сополимеров полипропилена, полибутенов, терполимеров и их комбинации.

7. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один поверхностный слой дополнительно содержит по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из добавок, улучшающих скольжение, антиадгезивных добавок, пигментов, антиоксидантов, антистатических добавок, модификаторов поверхности, модификаторов реологии, инициаторов образования центров кристаллизации, осветлителей, технологических добавок и их комбинации.

8. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один поверхностный слой составляет по меньшей мере 5% от общей толщины пленки.

9. Способ по п.1, в котором статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет температуру плавления в диапазоне от 100 до 160°C.

10. Способ по п.1, в котором статистический сополимер полипропилена, полученный на основе ме-

таллоценового катализатора, имеет содержание этилена в диапазоне от более 0 до менее 8 мас. %.

11. Способ по п.1, в котором статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора, имеет скорость потока расплава (MFR) в диапазоне от 0,1 до 40 г/10 мин.

12. Способ по п.1, в котором пленка имеет общую толщину в диапазоне от 2,5 мкм (0,1 мил) до 750 мкм (30 мил).

13. Совместно экструдированная многослойная пленка, содержащая внутренний слой и два поверхностных слоя, причем внутренний слой содержит полиэтиленовый полимер, полученный в присутствии металлоценового катализатора, причем поверхностные слои содержат статистический сополимер полипропилена, полученный на основе металлоценового катализатора, и при этом пленка имеет мутность от 12 до 24%, глянецвитость более 35, прочность на раздир по Элмендорфу в направлении экструзии по меньшей мере 0,98 Н (100 г), прочность на раздир по Элмендорфу в поперечном направлении по меньшей мере 2,75 Н (280 г), прочность при растяжении на пределе текучести более 16,5 МПа (2400 фунтов/кв. дюйм), секущий модуль более 345 МПа (50 тыс. фунтов/кв. дюйм) и температуру начала сваривания при 0,77 Н/см менее 115°C.

14. Эластичная упаковка, содержащая соэкструдированную многослойную пленку по п.13.

