

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202391072** (13) **A2**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2023.06.30

(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) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ**

(31) **16172879.5**

(32) **2016.06.03**

(33) **EP**

(62) **201892621; 2017.05.08**

(71) Заявитель:
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)

(57) Изобретение относится к способу получения многослойной структуры, содержащей первый слой полиэтилена в качестве первого внешнего слоя. Первый слой полиэтилена ориентирован по меньшей мере в продольном направлении. Структура также содержит второй слой полиэтилена в качестве 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. Кроме того, адгезивные слои содержат один или более сополимер этилена.

A2

202391072

202391072

A2

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения многослойной структуры нанесением покрытия экструзией.

Решаемая проблема

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

В документе US-A-2016/0060425 описываются типичные PE/EVOH 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 EVOH 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 изобретения

Как видно из одного аспекта, настоящее изобретение относится к способу получения многослойной структуры, содержащей (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; (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 один или более сополимер этилена, при этом 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.

Подробное описание

Общее

Дополнительно к полимерам, полимерные слои могут также содержать (и предпочтительно содержат) добавки, такие как антиоксиданты, стабилизаторы технологического процесса, агенты против слипания, лубриканты, 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 разрыва цепи или связывания. 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.

Как эрукамид, так и олеамид используют в качестве агентов, снижающих трение. Олеамид может оказаться на поверхности быстрее из-за более низкой M_w , но при достижении равновесия эрукамид обычно обеспечивает немного больший эффект снижения трения при той же концентрации.

В качестве агентов против слипания для пленок 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 Са.

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 т.д. 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 ультрамариновый 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.

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, их 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 % по массе, предпочтительно не более чем 5 % по массе и особенно 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 выполнена 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 полиэтилена 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/м³.

Полиэтилен может представлять гомополимер или может представлять сополимер. Поскольку полиэтилен может иметь плотность от 890 до 980 кг/м³, 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.

MFR₂ (190°C, 2,16 кг, ISO 1133) подходящих 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 кг/м³, предпочтительно от 920 до 945 кг/м³, такую как от 930 до 940 кг/м³.

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, даже 10 или более. Предусмотрены пределы от 3,5 до 30.

LLDPE содержит по меньшей мере один или два сомономер(а). Подходящими сомономерами являются сомомеры C₃-C₁₀ альфа-олефина. Следовательно, LLDPE может представлять сополимер этилена и одного сомономера C₃-C₁₀ альфа-олефина или терполимер этилена и двух различных сомономеров C₃-C₁₀ 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 % по молям, предпочтительно от 0,6 до 4,5 % по молям, более предпочтительно от 1,0 до 3,5 % по молям и наиболее предпочтительно от 1,2 до 2,3 % по молям.

Если LLDPE представляет терполимер этилена и двух различных сомономеров C₃-C₁₀ альфа-олефина, предпочтительно 1-бутен и 1-гексен, 1-бутен присутствует в количестве от 0,1 до 3,0 % по молям, предпочтительно от 0,2 до 2,0 % по молям, более предпочтительно от 0,3

до 1,5 % по молям и наиболее предпочтительно от 0,4 до 0,8 % по молям, и гексен присутствует в количестве от 0,2 до 4,0 % по молям, предпочтительно от 0,4 до 2,5 % по молям, более предпочтительно от 0,7 до 2,0 % по молям и наиболее предпочтительно от 0,8 до 1,5 % по молям.

LLDPE может быть унимодальным или мультимодальным, предпочтительно мультимодальным. Унимодальный LLDPE имеет единственный пик спектра гельпроникающей хроматографии, поскольку он получен при использовании одностадийного процесса. Наиболее предпочтительно, чтобы LLDPE представлял собой мультимодальный LLDPE, полученный 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 таких LLDPE и ориентированные в продольном направлении, имеют хорошую прочность на раздир не только в поперечном направлении, но и в продольном.

Предпочтительно такие мультимодальные, например, бимодальные, LLDPE получают при многостадийной полимеризации с использованием того же самого катализатора. Следовательно, могут быть использованы два суспензионных реактора или два газофазных реактора. Предпочтительно, однако, такие мультимодальные, например, 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 кг/м³, предпочтительно от около 945 кг/м³ до около 965 кг/м³. Более предпочтительно плотность составляет в пределах от около 950 кг/м³ до около 965 кг/м³.

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 атомами углерода.

Скорость течения расплава (MFR) HDPE полимера, используемого для слоя В по настоящему изобретению, не является критичной и может варьироваться 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, еще 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 полиэтилена (высокого давления) низкой плотности (LDPE), полученного в трубчатом или автоклавном реакторе, и LLDPE, или комбинация унимодальных и бимодальных LLDPE полимеров, или смесь LDPE (высокого давления), полученного в трубчатом или автоклавном реакторе, как указано выше, и/или LLDPE и пластомера на основе этилена с плотностью ниже 915 кг/м^3 .

Подходящие пластомеры, используемые в слое А первого слоя полиэтилена, представляют пластомеры на основе этилена с плотностью ниже 915 кг/м^3 . Пластомер на основе этилена представляет сополимер этилена и пропилена или $C_4 - C_{10}$ альфа-олефина. Подходящий $C_4 - C_{10}$ 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 кг/м^3 , предпочтительно в пределах от 870 до 910 кг/м^3 .

MFR_2 (ISO 1133; 190°C ; 2,16 кг) подходящих пластомеров 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.

Температуры плавления (измерено при использовании DSC согласно ISO 11357-

3:1999) подходящих пластомеров на основе этилена составляют ниже 130°C, предпочтительно ниже 120°C, более предпочтительно ниже 110°C и наиболее предпочтительно ниже 100°C. Кроме того, подходящие пластомеры на основе этилена имеют температуру стеклования T_g (измерено при использовании DMTA согласно ISO 6721-7) ниже -25°C, предпочтительно ниже -30°C, более предпочтительно ниже -35°C.

Если сополимер представляет сополимер этилена и пропилена, он имеет содержание этилена от 10 до 55 масс.%, предпочтительно от 15 до 50 масс.% и более предпочтительно от 18 до 48 масс.%. Если сополимер представляет сополимер этилена и C₄ - C₁₀ альфа-олефина, он имеет содержание этилена от 60 до 95 масс.%, предпочтительно от 65 до 90 масс.% и более предпочтительно от 70 до 88 масс.%.

Распределение молекулярной массы Mw/Mn подходящих пластомеров на основе этилена в подавляющем большинстве случаев ниже 4, например, 3,8 или ниже, но по меньшей мере составляет 1,7. Предпочтительно оно составляет от 1,8 до 3,5.

Подходящие пластомеры на основе этилена могут представлять любой сополимер этилена и пропилена или этилена и C₄ - C₁₀ 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 двухстадийной 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 данной области техники.

Предпочтительно эти пластомеры на основе этилена получают при использовании одно- или двухстадийного процесса полимеризации в растворе, особенно при использовании процесса полимеризации при высокой температуре в растворе при температурах выше 100°C. Такой процесс по существу основывается на полимеризации мономера и подходящего сомономера в жидком углеводородном 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 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 бар, предпочтительно от 15 до 100 бар и более предпочтительно от 20 до 100 бар.

Используемый жидкий углеводородный растворитель предпочтительно представляет C₅₋₁₂-углеводород, который может быть незамещенным или замещенным при использовании C₁₋₄ алкильной группы, такой как пентан, метилпентан, гексан, гептан, октан, циклогексан, метилциклогексан и гидрогенизированный бензин. Более предпочтительно используют незамещенные C₆₋₁₀-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 процесса, агенты, снижающие трение, пигменты, УФ-стабилизаторы и другие добавки, известные из данной области техники.

Слой В

Первый слой полиэтилена 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/м³, или полиэтилена средней плотности (MDPE) с плотностью от 925 вплоть до 940 кг/м³, или линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) с плотностью от 910 вплоть до 950 кг/м³, или их смесей друг с другом или с пластимерами.

Подходящий MDPE предпочтительно имеет плотность в пределах от около 930 кг/м³ до около 940 кг/м³. Предпочтительный MDPE представляет сополимер, который содержит от около 85 масс.% до около 98 масс.% повторяющихся звеньев этилена и от около 2 масс.% до около 15 масс.% повторяющихся звеньев C₃ - C₁₀ альфа-олефина. Подходящие C₃ - C₁₀ 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 те, что уже описаны для слоя А.

Подходящие LLDPE представляют те, что уже описаны для слоя А.

MDPE, или HDPE, или LLDPE слоя В также могут содержать незначительные количества традиционных добавок, таких как антиоксиданты, УФ стабилизаторы, поглотители кислот, нуклеирующие агенты, агенты против слипания, агенты, снижающие трение, и т.д., а также полимерный технологический агент (PPA). Добавки могут быть добавлены как отдельные компоненты или как часть мастербатча, как известно из данной области техники.

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. Если пленка, образующая первый слой полиэтилена, 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/м³, или из полиэтилена средней плотности (MDPE) с плотностью от 925 вплоть до 940 кг/м³, или из линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) с плотностью от 910 вплоть до 950 кг/м³, как указано для слоя В, или их смесей друг с другом или с пластимерами.

Слой Е может быть таким же, 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 т.д., а также полимерный технологический агент (РРА). Добавки могут быть добавлены как отдельные компоненты или как часть мастербатча, как известно из данной области техники.

Такая пленка имеет структуру Е/А/В и неблокирована.

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

Тем не менее, в одном варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительно 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/А/ВL/ВL/А/А/А/В, где ВL представляет блокирующий слой и слои А, В и Е представляют указанные выше, а 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 составляет 100% и количество блокирующего слоя представляет сумму двух слоев (ВL).

Блокирующий слой (BL) в этом случае состоит из смеси LLDPE, как указано выше для слоя А, и пластимера, как указано выше; или из смеси LDPE, как указано выше, и пластимера на основе этилена с плотностью ниже 915 кг/м³, как указано выше.

Пластимер предпочтительно присутствует в смесях в количестве от 20 до 80 масс.%, более предпочтительно в количестве от 40 до 75 масс.% и еще более предпочтительно в количестве от 50 до 70 масс.%. В принципе, подходящей является смесь с любым соотношением при условии, что смесь выполняет свою функцию в качестве блокирующего слоя.

Также возможно использование 100 масс.% пластимера 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, ЕВА, mPE и т.п.

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 со статическими миксерами, смесительные камеры, такие как смесители типа Farrel, 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 пластимера 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 структура по настоящему изобретению может быть получена при использовании любого традиционного процесса экструзии пленки, известного из области техники, к которой относится настоящее изобретение, например, экструзии с раздувом пленки. Предпочтительно трехслойная пленка получена при использовании экструзии с раздувом пленки, более предпочтительно при использовании процессов соэкструзии, которые в принципе известны и доступны специалисту в данной области техники.

Типичными способами получения трехслойной структуры 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, например, 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 фронт-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 одной пленки способом, известным из данной области техники. Такие линии для получения пленки коммерчески доступны, например, от Windmüller & Hölscher, Reifenhäuser, Hosokawa Alpine и т.д.

Как правило, трехслойную структуру (Е/А/В) получают при использовании линии 3-слойной соэкструзии, но в некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения может быть использован соэкструдер, представляющий линию для 5- или 7-слойной соэкструзии.

При такой конфигурации центральные мундштуки все могут экструдировать материал слоя А с получением пленки типа Е/А/А/А/В, или Е/А/А/А/А/В, или каждого из них, соответственно три внешних мундштука могут экструдировать материал внешнего слоя с получением пленки типа Е/Е/А/В/В, или Е/Е/Е/А/В/В/В, или как совокупность ранее описанных возможностей также может быть получена пленка типа Е/Е/А/А/А/В/В. Поскольку все эти внешние (В и Е слои), соответственно, А-слои идентичны, полученные пленки фактически представляют Е/А/В пленки.

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

А/А/А/А/А или А/А/А/А/А/А/А, которые все так же представляют монослойные пленки, поскольку А-слои идентичны.

А/В/В/В/А, или А/А/В/А/А, или А/А/В/В/В/А/А и т.д., которые все так же представляют двухслойные пленки.

Если первый слой полиэтилена содержит дополнительные слои к слою А, В и Е, например, слой F и/или слой G, структура пленки может представлять Е/F/А/G/В и любые их комбинации, которые возможно получить при использовании линии для 5-слойной или 7-слойной соэкструзии.

Структура заблокированной пленки

Для заблокированной пленки используют структуру типа В (или Е)/А/ВL, где В (или Е) представляет один из внешних слоев (Е или В являются идентичными в заблокированной структуре), А представляет внутренний слой, и слой ВL 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 указанной 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 структуры блокированной пленки.

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

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

Полученную монослойную или многослойную пленку подвергают последующей 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 специалистам в данной области техники.

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 разматки (разматыватель) перед ее вытяжением.

Если используют структуры блокирующей пленки, 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 быть на 25°C ниже уровня А VICAT материала (внешнего) слоя пленки вплоть до температуры плавления материала (внешнего) слоя 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), при этом нижним пределом является комнатная температура. Наконец, пленку охлаждают при использовании охлаждающих валов до температуры окружающей среды.

Соотношение толщины пленки перед и после ориентации называют «коэффициентом вытяжения» или степенью вытяжения. Степень вытяжения варьируется в зависимости от множества факторов, включая заданную толщину пленки, свойства пленки и структуры многослойной пленки.

Процесс получения одноосно ориентированной MD (в продольном направлении) монослойной или многослойной пленки, используемый в настоящем изобретении, включает по меньшей мере стадии формирования монослойной или многослойной пленки и вытяжения полученной 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 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 мкм, предпочтительно от 10 до 80 мкм 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 (то есть 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 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 1000 МПа, еще более предпочтительно по меньшей мере 1200 МПа 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 МПа, более предпочтительно по меньшей мере 110 МПа, еще более предпочтительно по меньшей мере 120 МПа и наиболее предпочтительно по меньшей мере 150 МПа;

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

Первый слой полиэтилена может быть неглянцевым, 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 неважна 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 быть двуосно ориентированным, так что он ориентирован в продольном направлении и 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 двуосно ориентированную пленку, то толщина пленки перед ориентацией больше, чем при ориентации только в продольном направлении, для достижения заданной конечной толщины пленки после ориентации. Эти знания находятся в компетенции специалистов в данной области техники.

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.

Второй слой полиэтилена, как приведено в описании настоящей заявки, представляет пленку или слой пленки, которая по существу получена из полиэтилена. Термин «по существу

полученный из полиэтилена» означает, что основные сырьевые материалы пленки представляют гомополимеры или сополимеры этилена, как указано выше для первого слоя полиэтилена. Кроме того, 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 по существу выполнена из полиэтилена.

Структура нанесенного экструзией покрытия

Если структура получена нанесением покрытия экструзией, то второй слой полиэтилена содержит (и предпочтительно по существу состоит из) полиэтилена низкой плотности. Термин «по существу состоит из» означает, что второй слой полиэтилена может содержать незначительное количество добавок, известных в данной области техники, 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 % по массе, предпочтительно не более чем 1 % по массе и особенно 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 особенно предпочтительно по меньшей мере 90 % полиэтилена низкой плотности.

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, он имеет плотность от 915 до 930 кг/м³, предпочтительно от 916 до 926 кг/м³ и еще более предпочтительно от 917 до 925 кг/м³. 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. Это также может быть смесь двух полиэтиленов низкой плотности, один из которых получен при использовании процесса с автоклавным реактором, а второй получен при использовании процесса с трубчатым реактором. Предпочтительно полиэтилен низкой плотности получен при использовании процесса с трубчатым реактором.

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. Термин «по существу состоит из» означает, что слой может содержать незначительное количество добавок, известных в данной области техники, 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 % по массе, предпочтительно по меньшей мере 98 % по массе и более предпочтительно по меньшей мере 99 % по массе сополимера этилена и винилового спирта.

Сополимер этилена и винилового спирта имеет подходящее содержание этиленовых звеньев от 20 до 45 % по молям, предпочтительно от 25 до 40 % по молям и более предпочтительно от 27 до 37 % по молям. Дополнительно, сополимер этилена и винилового спирта имеет подходящую плотность от 1000 до 1250 кг/м³, предпочтительно от 1050 до 1230 кг/м³ и более предпочтительно от 1100 до 1220 кг/м³. Кроме того, он имеет подходящую скорость течения расплава MFR₂ (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 имеет подходящую удельную массу от 1 до 10 г/м², предпочтительно от 1 до 8 г/м² и более предпочтительно от 2 до 6 г/м². 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 слоями полиэтилена.

Полимеры, пригодные для использования в адгезивных слоях, представляют полимеры на основе этилена, такие как сополимеры этилена с полярным сомономером. Предпочтительно полимеры в адгезивных слоях представляют привитые сополимеры этилена с полярными сомономерами, например, органическими кислотами и производными органических кислот. Подходящие органические кислоты и их производные 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,

пластомер на основе этилена, эластомер на основе этилена, полиэтилен низкой плотности или смесь 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, такого как перекись, в экструдер и экструдирования 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, имеют подходящую MFR₂ 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, имеют подходящую плотность от 905 до 940 кг/м³, предпочтительно от 910 до 940 кг/м³ и более предпочтительно от 915 до 940 кг/м³.

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

Каждый из адгезивных слоев имеет удельную массу от 1 до 10 г/м², предпочтительно от 2 до 8 г/м² и более предпочтительно от 2 до 6 г/м². 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 адгезивным слоям. 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 должен граничить со слоем сополимера этилена и винилового спирта.

Процесс получения

Нанесение покрытия экструзией

Согласно настоящему изобретению, 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 соэкструзию, хорошо известно специалисту в данной области техники.

Как известно из области техники, к которой относится настоящее изобретение, возможно улучшить адгезию между слоями проведением обработки субстрата пламенем или коронным разрядом. Кроме того, расплав можно обработать озоном для улучшения адгезии.

Когда слой сополимера этилена и винилового спирта, адгезивные слои и второй слой полиэтилена экструдированы на субстрат, структуру пропускают к зазору 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°C 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°C до около 330°C. Используемый термин «по существу состоит из» означает, что второй слой полиэтилена может содержать незначительное количество добавок, известных в данной области техники, 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 % по массе, предпочтительно не более чем 1 % по массе и особенно 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 % по массе, предпочтительно по меньшей мере 50 % по массе, более предпочтительно по меньшей мере 75 % по массе и особенно 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, он имеет плотность от 915 до 930 кг/м³, предпочтительно от 916 до 926 кг/м³ и еще более предпочтительно от 917 до 925 кг/м³. 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 г/м², предпочтительно от 5 до 30 г/м², такую как от 5 до 20 г/м².

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, второй слой полиэтилена содержит термосвариваемый сополимер этилена, такой как линейный полиэтилен низкой плотности, или пластомер 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 изобретения второй слой полиэтилена, как правило, содержит по меньшей мере 20 % по массе, предпочтительно по меньшей мере 25 % по массе и более предпочтительно по меньшей мере 30 % по массе термосвариваемого сополимера этилена. Верхний предел не является критичным и может составлять около 100 % по массе, например, 95 % по массе или 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°C 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 пластомер на основе этилена.

MFR₂ (190°C, 2,16 кг, ISO 1133) подходящих 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 кг/м³, предпочтительно от 915 до 945 кг/м³, предпочтительно такую как от 920 до 940 кг/м³.

Mw/Mn znLLDPE может находиться в довольно широких пределах. Предпочтительно показатели Mw/Mn 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 C₃-C₁₀ альфа-олефина. Следовательно, znLLDPE может представлять сополимер этилена и одного из сомономеров C₃-C₁₀ альфа-олефина или терполимер этилена и двух различных сомономеров C₃-C₁₀ 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 содержат сомомеры 1-бутена и 1-гексена.

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

молям и наиболее предпочтительно от 1,2 до 2,3 % по молям.

Если znLLDPE представляет терполимер этилена и двух различных сомономеров C₃-C₁₀ альфа-олефина, предпочтительно 1-бутена и 1-гексена, 1-бутен присутствует в количестве от 0,1 до 3,0 % по молям, предпочтительно от 0,2 до 2,0 % по молям, более предпочтительно от 0,3 до 1,5 % по молям и наиболее предпочтительно от 0,4 до 0,8 % по молям, и гексен присутствует в количестве от 0,2 до 4,0 % по молям, предпочтительно от 0,4 до 2,5 % по молям, более предпочтительно от 0,7 до 2,0 % по молям и наиболее предпочтительно от 0,8 до 1,5 % по молям.

znLLDPE может быть унимодальным или мультимодальным, предпочтительно мультимодальным. Унимодальный znLLDPE имеет единственный пик спектра гелепроникающей хроматографии, поскольку он получен при использовании одностадийного процесса. Наиболее предпочтительно в случае, когда znLLDPE является мультимодальным, что 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 Vorstar.

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

Как приведено в описании настоящей заявки, mLLDPE полимер представляет сополимер этилена с плотностью 940 кг/м³ или менее. Предпочтительно mLLDPE может иметь плотность от 905 до 940 кг/м³, более предпочтительно от 910 до 937 кг/м³. В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения допускается даже плотность от 915 до 925 кг/м³.

mLLDPE получен из этилена по меньшей мере с одним сомономером C₃-C₂₀ альфа-олефина, предпочтительно с сомономером C₃-C₁₂ 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 мол.%, более предпочтительно от 2 до 10 мол.%, и наиболее предпочтительно от 4 до 8 мол.%. В качестве альтернативы, содержание сомономера, присутствующего в mLLDPE, может составлять от 1,5

до 10 масс.%, особенно от 2 до 8 масс.%.

MFR₂ 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 быть унимодальным или мультимодальным, оба являются предпочтительными. Используемый термин «унимодальный» означает, что профиль молекулярной массы полимера предпочтительно 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 бимодальное распределение молекулярной массы или бимодальное распределение сомономера (например, MFR компонентов одинаковая, но они содержат идентичный сомономер в отличающихся количествах). Бимодальный mLLDPE содержит LMW компонент и HMW компонент. Как LMW, так 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 в данной области техники. 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 многостадийного процесса, естественно за исключением того, что условия процесса (например, подача водорода и сомономера) 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. И механическое, и *in situ* смешивание хорошо известны в данной области техники.

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.

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. Таким образом, 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 любых традиционных катализаторов 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 данной области техники. Следовательно, для получения, смотрите, например, EP-A-129 368, WO-A-9856831, WO-A-0034341, EP-A-260 130, WO-A-9728170, WO-A-9846616, WO-A-9849208, WO-A-9912981, WO-A-9919335, WO-A-9856831, WO-A-00/34341, EP-A-423101 и EP-A-537130. Источник WO2005/002744 описывает предпочтительный катализатор и процесс получения указанного mLLDPE компонента.

Подходящие пластомеры на основе этилена или эластомеры на основе этилена представляют сополимеры этилена с другими альфа-олефинами, при этом сополимеры имеют плотность не более 915 кг/м^3 . Пластомер на основе этилена представляет сополимер этилена и пропилена или $C_4 - C_{10}$ альфа-олефина. Подходящий $C_4 - C_{10}$ 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 кг/м³, более предпочтительно в пределах от 870 до 910 кг/м³.

MFR₂ (ISO 1133; 190°C; 2,16 кг) подходящих пластомеров 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.

Температуры плавления (измерено при использовании DSC согласно ISO 11357-3:1999) подходящих пластомеров на основе этилена составляет ниже 130°C, предпочтительно ниже 120°C, более предпочтительно ниже 110°C и наиболее предпочтительно ниже 100°C. Кроме того, подходящие пластомеры на основе этилена имеют температуру стеклования T_g (измерено при использовании DMTA согласно ISO 6721-7) ниже -25°C, предпочтительно ниже -30°C, более предпочтительно ниже -35°C.

Если сополимер представляет сополимер этилена и пропилена, он имеет содержание этилена от 10 до 55 масс.%, предпочтительно от 15 до 50 масс.% и более предпочтительно от 18 до 48 масс.%. Если сополимер представляет сополимер этилена и C₄ - C₁₀ альфа-олефина, он имеет содержание этилена от 60 до 95 масс.%, предпочтительно от 65 до 90 масс.% и более предпочтительно от 70 до 88 масс.%.

Распределение молекулярной массы Mw/Mn подходящих пластомеров на основе этилена чаще всего составляет ниже 4, например, 3,8 или ниже, но по меньшей мере 1,7. Предпочтительно он составляет от 1,8 до 3,5.

Подходящие пластомеры на основе этилена могут представлять любой сополимер этилена и пропилена или этилена и C₄ - C₁₀ альфа-олефина с указанными выше свойствами, которые коммерчески доступны, среди прочего, 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 двухстадийной 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 данной области техники.

Предпочтительно эти пластомеры на основе этилена получают при использовании одно- или двухстадийного процесса полимеризации в растворе, предпочтительно при использовании процесса полимеризации при высокой температуре в растворе при температурах выше 100°C. Такой процесс по существу основывается на полимеризации мономера и подходящего сомономера в жидком углеводородном 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 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 бар, предпочтительно от 15 до 100 бар и более предпочтительно от 20 до 100 бар.

Используемый жидкий углеводородный растворитель предпочтительно представляет C₅₋₁₂-углеводород, который может быть незамещенным или замещенным C₁₋₄ алкильной группой, такой как пентан, метилпентан, гексан, гептан, октан, циклогексан, метилциклогексан и гидрогенизированный бензин. Более предпочтительно используют незамещенные C₆₋₁₀-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 для второго слоя полиэтилена. Подходящая температура экструзии составляет в пределах от около 200°C до около 240°C, предпочтительно от 210 до 240°C 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 имеет подходящую удельную массу от 1 до 10 г/м², предпочтительно от 1 до 8 г/м² и более предпочтительно от 2 до 6 г/м². 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 экструдировать при температуре ниже, чем таковая для полиэтилена. Подходящая температура экструзии составляет в пределах от около 200°C до около 280°C, предпочтительно от 220°C до 260°C.

Каждый из адгезивных слоев, как правило, имеет удельную массу от 1 до 10 г/м², предпочтительно от 1 до 8 г/м² и более предпочтительно от 2 до 6 г/м². 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 часто предпочтительно соэкструдировать слой полиэтилена низкой плотности со вторым слоем полиэтилена для гарантии хорошей технологичности. Такие дополнительные слои полиэтилена, как правило, имеет удельную массу от 1 до 50 г/м², предпочтительно от 2 до 30 г/м², например, от 2 до 20 г/м².

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

Преимущества настоящего изобретения

Структуры по настоящему изобретению являются повторно перерабатываемыми и, следовательно, содержат сополимеры этилена. В частности, все полимеры, содержащиеся в структурах по настоящему изобретению, представляют гомо- или сополимеры на основе этилена.

По сравнению со способами и структурами предшествующего уровня техники, настоящее изобретение предлагает ряд преимуществ. Процесс имеет на одну стадию обработки меньше по сравнению со стандартным процессом ламинирования. Дополнительно, структуры по настоящему изобретению обеспечивают более надежное решение по сравнению со структурами барьерной пленки (PE/EVOH). В частности, структуры барьерной пленки не могут быть легко ориентированы, поскольку слой, содержащий сополимер этилена и винилового спирта, не может выдержать ориентацию. Настоящее изобретение обеспечивает решение, когда можно избежать ориентации барьерного слоя.

Настоящее изобретение обеспечивает более простое решение, поскольку пленки с барьерным слоем по предшествующему уровню техники имеют сложную структуру, пленки имеют по меньшей мере пять слоев, полученных соэкструдированием. Кроме того, 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 по настоящему изобретению 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, например, при процессе получения раздувной пленки с воздушным охлаждением.

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

Авторы настоящего изобретения дополнительно установили, что можно контролировать скручивание материала. При нанесении покрытия на жесткие субстраты, такие как бумага, картон или ориентированные полиэферы (такие как ОРЕТ), 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 склеивания 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 использовали следующие материалы:

PE1: PE1 - бимодальный терполимер, полученный при использовании катализатора Циглера-Натта (C2/C4/C6) Grade BorShape™ Borshape FX1001 от Borealis AG. Он имел MFR₅ 0,85 г/10 мин и плотность 931 кг/м³.

PE2: PE2 - полиэтилен высокой плотности Hostalen 7740 F2 от LyondellBasell. Он имел MFR₅ 1,8 г/10 мин и плотность 948 кг/м³.

PE3: PE3 - пластомер на основе этилена и октена Queo™ 8201 от Borealis AG. Он имел MFR (190/2,16) 1,1 г/10 мин, унимодальное распределение молекулярной массы и плотность 882 кг/м³. Он был получен в процессе полимеризации в растворе с использованием металлоценового катализатора. Он содержал стабилизаторы технологического процесса.

PE4: PE4 - полиэтилен низкой плотности CT7200 от Borealis AG. Он имел MFR₂ (190/2,16) 5 г/10 мин и плотность 918 кг/м³. Он был получен при использовании процесса полимеризации под высоким давлением в трубчатом реакторе.

PE5: PE5 - полиэтилен низкой плотности FT5230 от Borealis AG. Он имел MFR_2 (190/2,16) 0,7 г/10 мин и плотность 923 кг/м³. Он был получен при использовании процесса полимеризации под высоким давлением в трубчатом реакторе.

PE6: PE6 - линейный полиэтилен низкой плотности Exceed 1018CA от ExxonMobil. Он имел MFR_2 (190/2,16) 1 г/10 мин и плотность 918 кг/м³. Он представлял собой LLDPE, полученный при использовании металлоценового катализатора.

PE7: PE7 - полиэтилен высокой плотности FB1520 от Borouge Pte Ltd. Он имел MFR_{21} (190/21,6) 7 г/10 мин и плотность 952 кг/м³. Он имел мультимодальное распределение молекулярной массы.

PE8: PE8 - полиэтилен средней плотности Borshape FX1002 от Borealis AG. Он имел MFR_5 (190/5) 2 г/10 мин и плотность 937 кг/м³.

PE9: PE9 - полиэтилен высокой плотности FB1460 от Borouge Pte Ltd. Он имел MFR_{21} (190/21,6) 6 г/10 мин и плотность 946 кг/м³. Он имел 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. Он имел MFR_2 (190/2,16) 4,4 г/10 мин и плотность 1,18 кг/м³.

ADP: ADP - адгезивный полимер Bynel® 41E710 от DuPont™. Он представляет собой модифицированный ангидридом линейный полиэтилен низкой плотности с высоким уровнем модификации ангидрида. Он имел MFR_2 2,7 г/10 мин и плотность 922 кг/м³.

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 Таблице 1:

Таблица 1: Структура пленки 1

Слой*		a	b	c	d	e
PE1	масс. %		98,5	98,5	98,5	80,0
PE2	масс. %	96,5	-	-	-	-

PE3	масс.%	-	-	-	-	20
A1	масс.%	0,5	-	-	-	-
A2	масс.%	1,5	1,5	1,5	1,5	-
A3	масс.%	1,5	-	-	-	-

Слои «а» - «е» экструдированы при использовании экструдеров а, b, с, d, и е линии 5-слойной соэкструзии.

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

Пленку, полученную экструзией с раздувом, подавали в машину для ориентации, где ее растягивали между двумя рядами прижимных валов, где 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. (Коэффициенты вытяжения и конечная толщина MDO пленок приведены в Таблице 2). После выхода из машины для вытяжения пленку подают в традиционное мотальное устройство, где пленку разрезают до заданной ширины и наматывают с получением рулонов.

Свойства MDO пленки также приведены в Таблице 2:

Таблица 2: Пленка 1 – ориентированная в продольном направлении

Первичная толщина пленки [мкм]			110
Коэффициент вытяжения			4,5
Конечная толщина пленки [мкм]			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 семислойную структуру согласно Таблице 3 ниже.

Общая толщина пленки составила 60 мкм.

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	масс.%	10						10
PE6	масс.%	88						88
PE7	масс.%							
PE8	масс.%			95	95	95		
PE9	масс.%		95				95	
A1	масс.%	1						1
A2	масс.%		1	1	1	1	1	
A3	масс.%	1						1
A4	масс.%		4	4	4	4	4	

Слои «а» - «g» экструдируют при использовании экструдеров a, b, c, d, e, f и g линии 7-слойной соэкструзии.

Пример 1 (IE1)

Нанесение покрытия экструзией проводили при использовании линии Beloit нанесения покрытия соэкструзией. В ней использовался 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.

EVONH и ADP экструдировали при температурах 230°C и 260°C, соответственно, и PE4 при температуре 280°C.

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

На линии нанесения покрытия использовали полученную, как указано выше, Пленку 1 в качестве субстрата, на который нанесли структуру слоя ADP (граничащий с субстратом), EVONH, ADP и PE4 (внешний слой). Каждый слой ADP имел удельную массу 3 г/м², EVONH слой имел удельную массу 4 г/м², и слой PE4 имел удельную массу 10 г/м².

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

Ссылочный пример 2 (RE2)

Экструзионное ламинирование проводили при использовании линии Beloit нанесения

покрытия соэкструзией. В ней использовался 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 охладили на охлаждающем валу (температура входящей охлаждающей воды 15°C) и затем перемотали.

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 имел удельную массу 5 г/м², EVOH слой имел удельную массу 4 г/м², и каждый слой PE4 имел удельную массу 5,5 г/м².

Пример 3 (IE3)

Измерили кислородо- и водопаропроницаемость структур по Примерам 1 и 2 при использовании устройства Moco Permatran-W MG при 38°C. Образец структуры поместили в зону тестирования 50 см². Относительная влажность с одной стороны структуры составила 90 % и 0 % с другой стороны. Кислородопроницаемость (OTR) и водопаропроницаемость (WVTR) измеряли при использовании множества образцов в течение от 18 до 98 часов. Скорость проникновения приведена в Таблице 4 и выражена в г/(м²·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.

Таблица 4: OTR и WVTR структур Примеров 1 и 2

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

Формула изобретения

1. Способ получения многослойной структуры, содержащей (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; (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 один или более сополимер этилена, при этом 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) второго 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 вторым слоем полиэтилена, с получением таким образом многослойной структуры.
2. Способ по п. 1, где адгезивные слои содержат модифицированные гомо- или сополимеры этилена, содержащие этиленовые единицы и единицы, выбранные из группы, состоящей из органических кислот, производных органических кислот и их смесей.
3. Способ по п. 2, где органическую кислоту и производное органической кислоты выбирают 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 их смесей.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, где структура содержит от 95 до 100 % по массе структуры гомополимеров этилена, сополимеров этилена и их смесей.

5. Способ по п. 4, где структура содержит от 98 до 100 % по массе структуры гомополимеров этилена, сополимеров этилена и их смесей.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, где первый слой полиэтилена ориентирован только в продольном направлении.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где первый слой полиэтилена (i) представляет многослойную пленку, предпочтительно полученную по меньшей мере из трех слоев.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий стадию экструдирования слоя сополимера этилена и винилового спирта при температуре в пределах от 200 °С до 240 °С, предпочтительно от 210 °С до 240 °С и преимущественно около 230 °С
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий стадию экструдирования адгезивных слоев при температуре в пределах от около 200 °С до около 280 °С, предпочтительно от 220 °С до 260 °С.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий стадию экструдирования слоя полиэтилена при температуре в пределах от 275 °С до 330 °С.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, где субстрат представляет многослойную полиэтиленовую пленку, которая ориентирована по меньшей мере в продольном направлении, предпочтительно получена по меньшей мере из трех слоев.