

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044246**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.04

(21) Номер заявки
202191584

(22) Дата подачи заявки
2018.12.28

(51) Int. Cl. **C08F 10/06** (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)

(54) **ПОЛИМЕР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИАКСИАЛЬНО-ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПЛЕНКИ С
ВЫСОКОЙ СКОРОСТЬЮ ПЕРЕРАБОТКИ, ПЛЕНКА И ИЗДЕЛИЕ ИЗ НЕЕ**

(43) **2021.09.29**

(86) **PCT/RU2018/000904**

(87) **WO 2020/139119 2020.07.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "СИБУР
ХОЛДИНГ" (ПАО "СИБУР
ХОЛДИНГ") (RU)**

(56) EP-B1-2853563
EA-B1-022392
SU-A1-785331
RU-C2-2269547
RU-C2-2251562
EA-B1-016807
RU-C2-2530490
US-A-6071598

(72) Изобретатель:
**Самарова Кристина Андреевна,
Шабалина Людмила Борисовна,
Рыжикова Ирина Геннадьевна (RU)**

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

(57) Изобретение относится к полипропилену для получения пленок, в частности биаксиально-ориентированных полипропиленовых (БОПП, ВОРР) пленок. Структурные характеристики полипропилена позволяют повысить скорость переработки (450 м/мин и более) в процессе получения БОПП-пленок. Изобретение также относится к БОПП-пленкам, по меньшей мере один слой которых содержит полипропилен. Пленки по изобретению могут использоваться для изготовления упаковок, в том числе упаковок для пищевых продуктов, адгезивных лент, этикеток и т.д.

B1**044246****044246****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к полипропилену для получения пленок, в частности биаксиально-ориентированных полипропиленовых (БОНН, ВОРР) пленок. Структурные характеристики заявленного полипропилена позволяют повысить скорость переработки в процессе получения БОПП-пленок до 450 м/мин и более, при отсутствии нагарообразования, без использования скользящих добавок (например, стеаратов металлов), которые, как известно, облегчают процесс переработки. Изобретение также относится к БОПП-пленкам, по меньшей мере один слой которых содержит полипропилен. Пленки по изобретению могут использоваться для изготовления упаковок, в том числе упаковок для пищевых продуктов, адгезивных лент, этикеток и т.д.

Уровень техники

Полипропиленовые пленки, благодаря возможности широкого варьирования их свойств в зависимости от состава и способа получения, являются популярным материалом для изготовления высококачественной гибкой упаковки. В частности, биаксиально-ориентированные полипропиленовые (БОНН, ВОРР) пленки используются для изготовления упаковки пищевых и непищевых изделий, в виде индивидуальных или групповых упаковок, причем упаковка может быть как прозрачной, так и металлизированной или матовой (в зависимости от цвета наполнителя). Кроме того, БОПП-пленки используют для изготовления этикеток, адгезивных лент и т.д.

Как правило, основным компонентом БОПП-пленки является изотактический полипропилен со степенью изотактичности 87-89% (где изотактичность определяется по содержанию изотактических пентад $mmmm$ анализом ЯМР C^{13}). Наличие определенного количества дефектов в структуре изотактических макромолекул, способствует лучшей ориентационной способности полимера. Лучшая ориентационная способность полипропилена, в свою очередь, позволяет увеличить скорость переработки и повысить объемы выпуска пленки.

Известно также, что увеличение содержания в полимере растворимых в ксилоле фракций приводит к улучшению ориентационной способности полимера. Но при этом в уровне техники отмечается, что при переработке такого полимера на оборудовании выделяется большое количество низкомолекулярных фракций с их последующим сгоранием и образованием нагара. Данная специфика приводит к частой остановке оборудования на чистку, что, в свою очередь, способствует увеличению времени простоя оборудования.

Из документа ЕР 2143116 известна термостойкая пленка, по меньшей мере, один слой которой содержит полипропилен, имеющий скорость течения расплава от 0,5 до 15 г/10 мин, растворимую в ксилоле фракцию менее 3,5 мас.%; степень кристалличности, определенную с помощью рентгеновской дифракции, от 0,5 до 0,85, нерастворимую в ксилоле/гептане фракцию более 94 мас.%. Пленка дополнительно содержит, по меньшей мере, второй слой, содержащий гетерофазный статистический сополимер, где гетерофазный статистический сополимер имеет скорость течения расплава от 0,5 до 15,0 г/10 мин и температуру плавления от 120 до 170°C. Пленка характеризуется устойчивостью к разрыву, удару и проколу за счет низкого содержания растворимой в ксилоле фракции. Недостатком предложенного в ЕР 2143116 решения является низкая скорость переработки полипропилена вследствие низкого содержания растворимой в ксилоле (XS) фракции.

Из документа ЕР 0925912 известна пленка под металлизацию и металлизированная пленка, основной слой которой выполнен из изотактического полипропилена, имеющего содержание изотактических пентад $[mmmm]$ 88 и более, предпочтительно 90% и более, M_w/M_n составляет от 2 до 6. Однако, в то же время, иные характеристики изотактического полипропилена (содержание фракций с определенными молекулярными массами и фракций с определенной растворимостью в ксилоле и гептане) не раскрыты. Скорость переработки также не указывается.

Из документа ЕР 0831994 также известен способ получения БОПП-пленки, основной слой которой содержит полипропилен с атактичностью по меньшей мере 10% или полимерную композицию, состоящую из смеси изотактического полимера со степенью атактичности менее 5% и атактического, синдиотактического полимера пропилена, сополимеров пропилена и этилена, терполимеров пропилена, полибутена или линейного полиэтилена низкой плотности. Использование полимера пропилена или полимерной композиции со степенью атактичности 10% и более, позволяют получать БОПП-пленку без разрыва. Иных требований к характеристикам изотактического полипропилена не предъявляется. Следовательно, содержание фракций с определенными молекулярными массами и фракций с определенной растворимостью в ксилоле и гептане не является критерием пригодности полипропилена для применения его в пленке.

Таким образом, в настоящее время не известна совокупность структурных характеристик полипропилена для БОПП-пленок, позволяющая проводить переработку при скорости не менее 450 м/мин при низкой скорости накопления отложений на фильтре и сохранении необходимого уровня прочностных характеристик пленки согласно нормативным документам.

Раскрытие изобретения

Задачей настоящего изобретения является определение комплекса структурных характеристик полипропилена, позволяющих повысить эффективность процесса биаксиальной ориентации полипропиле-

на для получения БОПП пленки.

Техническим результатом настоящего изобретения является увеличение производительности процесса получения БОПП-пленок за счет использования в составе пленки полипропилена, структурные характеристики которого делают возможной его переработку при скорости не менее 450 м/мин.

Техническим результатом также является отсутствие нагарообразования на фильере в процессе производства пленки, что способствует снижению времени простоя оборудования.

Дополнительным техническим результатом является возможность получения широкого спектра пленок: прозрачных, матовых, наполненных, общего назначения и т.д., а также возможность нанесения покрытий на пленку, например, металлизированного слоя, печати и т.д.

Задача настоящего изобретения решается, и технический результат достигается за счет использования в составе пленки полипропилена, удовлетворяющего следующим характеристикам:

содержание в полимере фракций, растворимых в ксилоле (XS), находится в диапазоне от 4,0 до 6,0 мас.%, причем доля с молекулярной массой в диапазоне от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60 мас.%, а доля фракции с молекулярной массой в диапазоне от 1500 до 50000 г/моль, составляет не более 40 мас.%, причем содержание в полимере фракций, растворимых в гептане (HS), находится в диапазоне от 2,5 до 3,5 мас.%, причем доля с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше, составляет не менее 60 мас.%, а доля с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 40 мас.%.

Авторами настоящего изобретения было обнаружено, что определенное содержание растворимых в ксилоле и гептане фракций, характеризующихся определенными молекулярными массами, позволяет повысить скорость процесса получения биаксиально-ориентируемых пленок за счет улучшения ориентируемости полипропилена. Не желая быть связанными конкретной теорией, авторы изобретения предполагают, что для снижения негативного фактора усиленного нагарообразования на формирующей фильере и сохранения своей ориентационной способности полипропилен должен содержать определенное количество XS и HS фракций с определенным количеством низкомолекулярных (от 1500 до 50000 г/моль) и высокомолекулярных (от 50000 г/моль и выше) компонентов.

Описание фигур

Фиг. 1 иллюстрирует БОПП пленку, изготовленную из полипропилена по изобретению.

Фиг. 2 иллюстрирует БОНН пленку, полученную по примеру 3.

Фиг. 3 иллюстрирует БОПП пленку, полученную по примеру 4.

Фиг. 4 иллюстрирует БОПП пленку, полученную по примеру 5.

Подробное описание изобретения

Далее приводится подробное описание различных аспектов и вариантов реализации настоящего изобретения.

Полипропилен, используемый для изготовления пленки, удовлетворяет следующим характеристикам:

содержание фракций XS, растворимых в ксилоле, находится в диапазоне от 4,0 до 6,0, предпочтительно от 4,5 до 5,5 мас.%;

содержание фракций HS, растворимых в гептане, находится в диапазоне от 2,5 до 3,5 мас.%.

Отличительной особенностью заявляемого полипропилена, используемого в изготовлении БОПП пленок, является то, что молекулярная масса XS преимущественно находится в диапазоне от 50000 г/моль и выше, в частности, доля фракции XS с такой молекулярной массой составляет не менее 60, преимущественно составляет не менее 65, предпочтительно не менее 70 мас.%, а доля XS с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль) составляет не более 40, предпочтительно не более 30, более предпочтительно не более 20 мас.%.

Также обязательным для заявляемого полипропилена, используемого в изготовлении БОПП пленок, является то, что доля HS с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60, предпочтительно не менее 65, наиболее предпочтительно не менее 70 мас.%, а доля HS с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 40, предпочтительно не более 25, наиболее предпочтительно не более 15 мас.%.

Увеличение содержания доли низкомолекулярных компонентов (с молекулярной массой до 50000 г/моль) для растворимых в гептане и ксилоле фракций приведет к снижению физико-механических характеристик пленки, а также к повышенному образованию нагара на фильере в процессе переработки.

Предпочтительно молекулярно-массовое распределение полипропилена составляет от 4 до 7, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 7.

Предпочтительно содержание изотактической фракции полипропилена [mmmm] составляет от 87 до 89%.

Настоящее изобретение относится к полимеру для изготовления БОПП пленок при высокой скорости переработки (не менее 450 м/мин) при отсутствии нагарообразования, который может быть получен с использованием нанесенных титан-магниевого катализаторов Циглера-Натта с общей формулой $MgCl_2/TiCl_4/D_1/D_2/T\ddot{A}$, где тетрагалогениды титана нанесены на галогениды магния, D_1 представляет собой внутренний донор, D_2 - внешний донор, триэтилалюминий (ТЭА) является сокатализатором.

В качестве D_1 используют соединение, известное из уровня техники как донор катализатора Цигле-

ра-Натта, содержащее по меньшей мере одну из следующих функциональных групп: спиртовую, амино-группу, амидную, сложноэфирную группу. Конкретными примерами внутренних доноров являются, но не ограничиваются ими: метанол, этанол, изопропанол и бутанол, диэтиламин, диизопропиламин и триэтиламин, формамид и ацетамид, C_1 - C_{20} алкильные эфиры бензойной кислоты, C_1 - C_8 алкильные эфиры алифатических монокарбоновых кислот, 1,8-нафтиловые диэфиры, малонаты, сукцинаты и глютараты. Однако в настоящем изобретении не рекомендуется использовать катализаторы Циглера-Натта четвертого поколения (содержащие в качестве доноров фталатные соединения), внутренние доноры, представляющие собой соединения флюорена.

В качестве D_2 может быть использовано кремнийорганическое соединение представленное следующей формулой $RnSi(OR)_{4-n}$, где R - углеводородный радикал, OR - алкоксигруппа. R представляет собой углеводородную группу, а n представляет целое число $0 < n < 4$. Примеры кремнийорганических соединений, представленных формулой, которые могут использоваться в настоящем изобретении, включают: диизопропилдиметоксисилан, трет-бутилметилдиметоксисилан, трет-бутилметилдиэтоксисилан, трет арилметилдиэтоксисилан, дициклогексилдиметоксисилан, циклогексилметилдиметоксисилан, циклогексилметилдиэтоксисилан, винилтриметоксисилан, винилтриэтоксисилан, трет-бутилтриэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан, циклогексилтриметоксисилан, циклопентилтриметоксисилан, 2-метилциклопентилтриметоксисилан, циклопентилтриэтоксисилан, n-пропилтриметоксисилан, дициклопентилдиметоксисилан, дициклопентилдиэтоксисилан, трициклопентилметоксисилан, дициклопентилметилметоксисилан, дициклопентилэтилметоксисилан и циклопентилдиметилэтоксисилан. Предпочтительно использование циклогексилметилдиметоксисилана, диизопропилдиметоксисилана, дициклопентилдиметоксисилана, диизопропилдиметоксисилана.

Как известно специалисту в данной области техники, характеристики полипропилена (содержание растворимых в ксилоле и гептане фракций и их массовое распределение) зависят как от природы, так и от количества, используемого в составе катализатора внешнего донора. Предпочтительно, внешний донор добавляют в молярном соотношении сокатализатора (Co) и внешнего донора (ED) [Co/ED] в диапазоне от 2 до 180.

Более конкретными примерами описываемых катализаторов, а также способов их получения, могут служить катализаторы и способы их получения, раскрытые в документах EP 2221320, EP 2638080, EP 2951215.

Полипропилен по настоящему изобретению может быть получен газовой или суспензионной полимеризацией пропилена в присутствии вышеописанных катализаторов. В любом из использованных полимеризационных процессов компоненты каталитической системы (катализатор, сокатализатор и необязательно внешний донор) могут быть предварительно введены в контакт друг с другом перед добавлением их в полимеризационный реактор. В качестве сокатализатора может быть использовано алкил-Al-соединение, например, триэтилалюминий, диэтилалюминийхлорид, триизобутилалюминий, три-n-бутилалюминий, три-n-гексилалюминий, три-n-октилалюминий.

Полимеризация с использованием катализатора Циглера-Натта в общем случае проводится при температуре в диапазоне 50-80, предпочтительно в диапазоне 65-75°C и рабочем давлении в диапазоне от 0,1 до 5,0 МПа, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 3,5 МПа.

Предпочтительно для сохранения физико-механических характеристик готовой пленки, показатель текучести расплава (ПТР_{230°C/2,16 кг}) используемых полимеров, определенный по ASTM D 1238, должен быть не менее 3 г/10 мин.

В частности, полипропилен может быть получен согласно процессам, описанным в документах US 8178633, EP 2726517 и т.д.

Приведенные в качестве примеров способы получения полипропилена позволяют достичь указанных выше характеристик, однако данные способы не являются исчерпывающими. Полипропилен с указанными характеристиками может быть получен и другими способами.

Предпочтительно полипропилен содержит стабилизаторы, представляющие собой по меньшей мере смесь антиоксидантов и поглотителей кислот. В качестве антиоксидантов используют любые известные из уровня техники антиоксиданты, предпочтительно используют смесь антиоксидантов фосфитного и фенольного типов. В качестве поглотителя кислот может быть использован любой известный из уровня техники поглотитель кислот, не относящийся к классу стеаратов металлов. Кроме того, дополнительно могут быть использованы и другие известные добавки, позволяющие полипропилену сохранять свои свойства в процессе переработки и эксплуатации. Количество стабилизаторов, добавляемых в полипропилен, составляет от 1 до 3, предпочтительно от 1,2 до 2,5, более предпочтительно от 1,2 до 1,5 кг на тонну полипропилена.

Полипропилен по изобретению по существу не содержит стеарата кальция. Из стеарата кальция, после взаимодействия его с кислотами, образуется легко мигрирующая на поверхность стеариновая кислота, что делает невозможным получение металлизированной пленки. Под определением "по существу не содержит" понимают содержание менее 0,010, предпочтительно менее 0,005, наиболее предпочтительно менее 0,001 мас.%.

Указанный полипропилен может использоваться как в качестве основного, так и в качестве допол-

нительного компонента любого слоя пленки и любых составов, известных из уровня техники. Точные структура пленки (количество и порядок расположения слоев) и состав слоев зависит от требований, предъявляемых к пленке и изделиям, изготовленным из пленки.

Помимо полипропилена по изобретению пленка может содержать другие полиолефины, а также функциональные полимеры. В качестве полиолефинов используют сополимеры и терполимеры α -олефинов, в частности сополимеры пропилена и этилена, пропилена и бутена, терполимеры пропилена, этилена и бутена и т.д. В качестве функциональных полимеров используют: сополимеры этилена с виниловым спиртом, поливинилиденхлорид, сополимеры винилиденхлорида, сложные полиэфир, полиамиды (для придания пленке газо- и/или ароматонепроницаемых свойств), интерполимеры этилена и α -олефина (для бесклевого ламинирования пленки на бумагу), модифицированный малеиновым ангидридом гомополипропилен (адгезионный слой в соэкструзионных пленках) и т.д.

В первом варианте настоящего изобретения, пленка предназначена для изготовления оберточной бумаги, основы для адгезивных лент и т.д., и представляет собой многослойную полипропиленовую пленку, каждый слой которой состоит из полипропилена, удовлетворяющего вышеописанным характеристикам, антистатических веществ, и/или веществ, препятствующих слипанию, и/или антиоксиданта. Вещество, препятствующее слипанию, представляет собой диоксид кремния (SiO_2), полиметилметакрилат (ПММА) и тому подобное, а антиоксидант представляет собой антиоксидант фенольного типа.

Во втором варианте изобретения, пленка предназначена для бесклевого ламинирования на бумагу и включает, по меньшей мере следующие компоненты: основной слой, содержащий полипропилен, удовлетворяющий вышеописанным характеристикам, и функциональный слой, содержащий: сополимер этилена-бутена, сополимер этилена-октена, терполимер этилена-бутена-октена, сополимер этилена-бутена, модифицированный привитым малеиновым ангидридом, сополимер этилена-октена, модифицированный привитым малеиновым ангидридом, терполимер этилена-бутена-октена, модифицированный привитым малеиновым ангидридом, или их смеси, или смеси, образованные любыми из вышеупомянутых сополимеров и/или терполимера, модифицированных сополимеров или терполимера, и смесями с гидрированной нефтяной смолой.

В третьем варианте изобретения, пленка является барьерной и содержит, по меньшей мере, следующие слои: один слой полимера пропилена, удовлетворяющего вышеописанным характеристиками, и слой газобарьерного материала, представляющего собой, например, полиамид, сополимер этилена и винилового спирта и т.д. Для улучшения адгезии между слоем полимера пропилена, удовлетворяющего вышеописанным характеристикам, и слоем газобарьерного материала может, необязательно, быть использован слой модифицированного полиолефина, например, слой полимера пропилена, модифицированного малеиновым ангидридом.

Другие варианты осуществления настоящего изобретения будут ясны для специалиста в данной области техники и не раскрываются подробно в описании изобретения. Так, например, в рецептуру могут быть введены улучшающие параметры и/или функциональные возможности готовой пленки добавки в эффективных количествах, т.е. в количествах, обеспечивающих желаемые функциональные характеристики пленки. В частности, примерами добавок являются, без ограничения следующие: исключаяющие слеживание пленки добавки, добавки скольжения и антистатики, а также антиоксиданты и нейтрализаторы, технологические добавки, зародышеобразующие агенты, добавки, снижающие эффект воздействия УФ-излучения, и поглотители УФ-излучения, красители, наполнители, загустители, модификаторы на основе углеводородных смол и т.д.

Общую толщину пленок варьируют в широких диапазонах в зависимости от предполагаемой цели применения. В предпочтительных вариантах исполнения пленка имеет общую толщину от 2 до 100, предпочтительно от 5 до 50, более предпочтительно от 10 до 30 мкм.

Пленку по настоящему изобретению получают соэкструзией полипропилена с другими полимерами с последующим двухосным ориентированием. Степень ориентации пленки в машинном направлении составляет от 4,5 до 5,5 в поперечном направлении - до 10.

Пленки, полученные по настоящему изобретению, после вытяжки могут быть подвергнуты обработке следующими способами:

- 1) тиснением на поверхности пленки;
- 2) активацией поверхности под печать (обработка, например, пламенем, коронным разрядом, плазмой);
- 3) ламинированием полученной пленки на тканый или нетканый материал, в частности ламинированием с бумагой, фольгой, другими пленками;
- 4) нанесением металлического покрытия (например, осаждение слоя алюминия из его паров, полученных при испарении металла в вакууме);
- 5) нанесением клеящего слоя на одну или на обе поверхности пленки с получением, таким образом, клеевой пленки.

Необязательно обработанную пленку используют для изготовления изделия. Под изделием понимают: упаковку, металлизированную упаковку, этикетку, мешок, адгезивную ленту и другие продукты

переработки БОПП-пленки по изобретению. Конкретными примерами служат, но без ограничения указанным: изготовление этикетки как указано в документах EP 2197669, WO 2017077184, изготовление мешка, как раскрыто, в частности, в документе US 9108391, упаковки для пищевых продуктов как указано, например, в документе WO 2016205381, изготовление металлизированной пленки, как описано в EP 0925912.

Осуществление изобретения

Методы испытания.

1. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ASTM D1238 "Стандартный метод испытания для определения вязкости расплава термопластмасс с использованием пластометра выталкивающего типа".

2. Массовую долю растворимой фракции в кипящем н-гептане/изотактической фракции определяли по ГОСТ 26996-86. Полипропилен и сополимеры пропилена.

3. Массовую долю растворимой в п-ксилоле фракции определяли по ISO 16152.

4. Определение молекулярно-массовых характеристик (ММХ) образцов полипропилена и статистического сополимера пропилена с этиленом проводили методом гелипроникающей хроматографии (ГПХ) по ISO 16014-4-2012 Полимеры - Определение средних молекулярных масс и молекулярно-массового распределения с применением гелипроникающей хроматографии. Часть 4. Высокотемпературный метод - на приборе Agilent PL-GPC 220. Температура растворения и измерения - 150°C, растворитель - 1,2,4-трихлорбензол.

5. Определение ММХ веществ, растворимых в п-ксилоле (XS) и н-гептане (HS), из образцов проводили методом низкотемпературной ГПХ на жидкостном хроматографе Agilent 1200, (Agilent) по ИСО 16014-3-2012 Полимеры - Определение средних молекулярных масс и молекулярно-массового распределения с применением гелипроникающей хроматографии. Часть 3. Низкотемпературный метод. Температура растворения и измерения - 40°C, растворитель - тетрагидрофуран.

6. Микроструктуру, степень изотактичности и соотношение пентад образцов полимера пропилена определяли методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода (^{13}C ЯМР) высокого разрешения с помощью прибора Bruker Avance III 400 МГц. Для проведения исследований образец массой 250 мкг растворяли в 2,5 мл трихлорбензола при нагревании до 140°C. Количество сканирований на ядрах ^{13}C - 16000. Температура эксперимента - 140°C.

7. Процесс тестирования нагарообразования проводился на одношнековом экструдере Брабендер с фильерой Ø=1 мм при следующих условиях переработки: Т по зонам=240-250-270-280°C, V=75 об/мин. Фиксировали время, прошедшее от начала процесса экструдирования до начала появления отложений вокруг фильерного отверстия.

Данное изобретение более конкретно описано со ссылкой на приведенные ниже примеры. Примеры приведены только для иллюстрации настоящего изобретения и не ограничивают его.

Пример 1.

Полимер пропилен с ПТР 3,0 г/10 мин (при 230°C и 2,16 кг) получали по газофазной технологии при температуре 65-75°C и рабочем давлении 2,2 МПа.

В качестве катализатора использовался катализатор, полученный согласно примеру 6 EP 0361493, но с использованием в качестве внешнего донора диизобутилдиметоксисилана.

БОНН пленка представляла собой пятислойную пленку, каждый слой которой состоит из вышеуказанного полипропилена, антиоксидантов:

пространственно затрудненного фенольного антиоксиданта пентаэритрит тетраокси (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) пропионата) (Irganox 1010) и фосфоросодержащего антиоксиданта трис(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (Irgafos 168), а также гидротальцита в качестве поглотителя кислот в количестве 1,35 кг стабилизаторов на тонну полипропилена. Пленку получали путем непрерывной экструзии полипропилена с постадийной ориентацией, термофиксацией и охлаждением пленочного полотна: потоки расплава каждого из экструдеров (пять по количеству слоев) соединялись в фильере (головке) и вытекали из ее щели на охлаждающий барабан (вал) в виде сформированного листа, лист охлаждался, проходя через водяную ванну. Далее лист вновь нагревали на каландрах до 100-130°C и вытягивали в 6 раз в продольном направлении на валках. Вытянутый в продольном направлении лист направляли в печь, где его вновь нагревали воздухом до 170-185°C и вытягивали в поперечном направлении в 10 раз. Общая толщина пленки составляла 20 мкм, при этом внешние слои имели толщину 0,9 мкм, промежуточные - 2,5 мкм, основной слой - 13,2 мкм. Характеристики используемого полипропилена и скорость переработки пленки указаны в табл. 1.

Пример 2.

БОПП-пленку получали аналогично примеру 1, за исключением того, что полипропилен имеет характеристики, указанные в табл. 1 для примера 2, а пленка является пятислойной, каждый слой которой состоит из полипропилена. Скорость переработки пленки указана в табл. 1.

Пример 3 (сравнительный).

БОПП-пленку получали аналогично примеру 1, за исключением того, что полипропилен был получен с использованием катализатора Циглера-Натта с внутренним донором дибутилфталат и имеет харак-

теристики, указанные в табл. 1 для сравнительного примера 3. Скорость переработки пленки указана в табл. 1.

Пример 4 (сравнительный).

БОПП-пленку получали аналогично примеру 1, за исключением того, что полипропилен был получен с использованием катализатора Циглера-Натта с внутренним донором 9,9-бис-метоксиметилфлюорен и имеет характеристики, указанные в табл. 1 для сравнительного примера 4. Скорость переработки пленки указана в табл. 1.

Пример 5 (сравнительный).

БОПП-пленку получали аналогично примеру 1, за исключением того, что полипропилен был получен с использованием катализатора Циглера-Натта с молярным соотношением сокатализатора (Co) к внешнему донору (ED) [Co/ED] равным 40 (для достижения низкого XS) и имеет характеристики, указанные в табл. 1 для сравнительного примера 5. Скорость переработки пленки указана в табл. 1.

Пример 6 (сравнительный).

БОПП-пленку получали аналогично примеру 1, за исключением того, что полипропилен был получен с использованием катализатора Циглера-Натта с внутренним донором дибутилфталат и имеет характеристики, указанные в табл. 1 для сравнительного примера 6. Скорость переработки пленки указана в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики полипропиленов, используемых в изготовлении пленок, и скорость переработки

	Пример 1	Пример 2	Пример 3 сравнительный	Пример 4 сравнительный	Пример 5 сравнительный	Пример 6 сравнительный
Растворимость в ксилоле (XS), %	5,4	4,7	4,5	5,5	3,5	6,7
Mw/Mn	5,2	5,4	5,2	5,5	4,7	5,3
Растворимость в гептане (HS), %	3,2	2,9	2,8	3,5	2,6	4,0
Содержание изотактической фракции mmmm, %	89	89	89	90	88	89
Содержание фракции, растворимой в ксилоле, с молекулярной массой свыше 50000, %	65	72	27	42	71	12
Содержание фракции, растворимой в ксилоле, с молекулярной массой от 1500 до 50000, %	35	28	63	58	29	88
Содержание фракции, растворимой в гептане, с молекулярной массой свыше 50000, %	72	68	81	29	63	56
Содержание фракции, растворимой в гептане, с молекулярной массой от 1500 до 50000, %	28	32	19	71	37	44
Скорость переработки, м/мин	450				410-430	450
Прочность при разрыве в продольном направлении для пленки, МПа	148	152	140	142	145	132
Прочность при разрыве в поперечном направлении для пленки, МПа	260	255	242	245	250	234
Время появления отложений, мин.	Более 90	Более 90	5	7	12	1,5

Из результатов таблицы видно, что скорость переработки полипропилена достаточно высокая (450 м/мин) при содержании растворимых фракций в ксилоле в диапазоне от 4 до 6 мас.%. Но при этом необходимо отметить, что несоблюдении требуемых условий по содержанию определенного количества низкомолекулярных (от 1500 до 50000 г/моль) и высокомолекулярных (от 50000 г/моль и выше) масс приводит к значительному ухудшению физико-механических характеристик, а также к быстрому накоплению с последующим сторанием низкомолекулярных фракций на поверхности фильеры, что приводит к необходимости частой остановки оборудования для чистки. При этом соблюдение содержания только низкомолекулярных фракций (пример 6) позволяет проводить переработку при скорости 450 м/мин, но в течение лишь очень ограниченного времени вследствие образования нагара.

Таким образом, для достижения высокой скорости переработки 450 м/мин и выше, а также получения высоких физико-механических характеристик пленки и снижения количества нагара требуется соблюдение совокупности признаков:

- содержание фракций, растворимых в ксилоле для полимера в диапазоне от 4,0 до 6,0 мас.%;
- содержание фракций, растворимых в гептане для полимера в диапазоне от 2,5 до 3,5 мас.%;
- содержание фракций XS, растворимых в ксилоле, с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60 мас.%;
- содержание фракций XS, растворимых в ксилоле, с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 40 мас.%;
- содержание фракций HS, растворимых в гептане, с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60 мас.%;
- содержание фракций HS, растворимых в гептане, с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 40%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полипропилен для получения биаксиально-ориентированной пленки, удовлетворяющий следующим характеристикам

содержание в полимере фракций, растворимых в ксилоле (XS), определенное в соответствии с ISO 16152, для полимера находится в диапазоне от 4,0 до 6,0 мас.%, причем доля с молекулярной массой в диапазоне от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60 мас.%, а доля фракции с молекулярной массой в диапазоне от 1500 до 50000 г/моль, составляет не более 40 мас.%

содержание в полимере фракций, растворимых в гептане (HS), определенное в соответствии с ГОСТ 26996-86, находится в диапазоне от 2,5 до 3,5 мас.%, причем доля с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60 мас.%, а доля с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 40 мас.%,

при этом молекулярные массы растворимой в ксилоле фракции (XS) и растворимой в гептане фракции (HS) определены методом низкотемпературной ГПХ согласно ISO 16014-3-2012: низкотемпературный метод.

2. Полипропилен по п.1, в котором молекулярно-массовое распределение составляет от 4 до 7.

3. Полипропилен по п.2, в котором молекулярно-массовое распределение составляет от 5 до 7.

4. Полипропилен по п.1, в котором содержание изотактической фракции полимера mmmm составляет от 87 до 89%.

5. Полипропилен по п.1, который содержит стабилизаторы, включающие меньшей мере один антиоксидант и по меньшей мере один поглотитель кислот.

6. Полипропилен по п.5 который в качестве стабилизаторов содержит по меньшей мере один фенольный и по меньшей мере один фосфитный антиоксидант.

7. Полипропилен по п.5 или 6, который в качестве поглотителя кислот содержит гидротальцит.

8. Полипропилен по п.5, который содержит от 1 до 3, предпочтительно от 1,2 до 2,5, более предпочтительно от 1,2 до 1,5 кг стабилизаторов на тонну полипропилена.

9. Полипропилен по п.1, который содержит стеарат кальция в количестве от 0 до 0,010 мас.%.

10. Полипропилен по п.1, в котором содержание фракций, растворимых в ксилоле, составляет от 4,5 до 5,5 мас.%.

11. Полипропилен по п.1, в котором доля растворимых в ксилоле фракций с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 65, предпочтительно не менее 70 мас.%.

12. Полипропилен по п.1, в котором доля растворимых в гептане фракций с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 25, предпочтительно не более 15 мас.%.

13. Полипропилен по п.1, в котором доля растворимых в гептане фракций с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 65, предпочтительно не менее 70 мас.%.

14. Пленка, включающая по меньшей мере один слой, содержащий полипропилен, удовлетворяющий следующим характеристикам:

содержание в полимере фракций, растворимых в ксилоле (XS), определенное в соответствии с ISO 16152, для полимера находится в диапазоне от 4,0 до 6,0 мас.%, причем доля с молекулярной массой в диапазоне от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60 мас.%, а доля фракции с молекулярной массой в диапазоне от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 40 мас.%;

содержание в полимере фракций, растворимых в гептане (HS), определенное в соответствии с ГОСТ 26996-86, находится в диапазоне от 2,5 до 3,5 мас.%, причем доля с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 60 мас.%, а доля с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 40 мас.%,

при этом молекулярные массы растворимой в ксилоле фракции (XS) и растворимой в гептане фракции (HS) определены методом низкотемпературной ГПХ согласно ISO 16014-3-2012: низкотемпературный метод.

15. Пленка по п.14, в которой полипропилен имеет молекулярно-массовое распределение от 4 до 7.

16. Пленка по п.15, в которой полипропилен имеет молекулярно-массовое распределение от 5 до 7.

17. Пленка по п.14, в которой полипропилен имеет содержание изотактической фракции mmmm от 87 до 89%.

18. Пленка по п.14, в которой полипропилен содержит стабилизаторы, включающие по меньшей мере один антиоксидант и по меньшей мере один поглотитель кислот.

19. Пленка по п.18, в которой полипропилен в качестве стабилизаторов содержит по меньшей мере один фенольный и по меньшей мере один фосфитный антиоксидант.

20. Пленка по п.18 или 19, в которой полипропилен в качестве поглотителя кислот содержит гидротальцит.

21. Пленка по п.17, в которой полипропилен содержит от 1 до 3, предпочтительно от 1,2 до 2,5, более предпочтительно от 1,2 до 1,5 кг стабилизаторов на тонну полипропилена.

22. Пленка по п.14, в которой полипропилен содержит стеарат кальция в количестве от 0 до 0,010

мас.%.

23. Пленка по п.14, в которой полипропилен имеет содержание фракций, растворимых в ксилоле, предпочтительно от 4,5 до 5,5 мас.%.

24. Пленка по п.14, в которой доля растворимых в ксилоле фракций с молекулярной массой от 50000 г/моль и выше составляет не менее 65, предпочтительно не менее 70 мас.%.

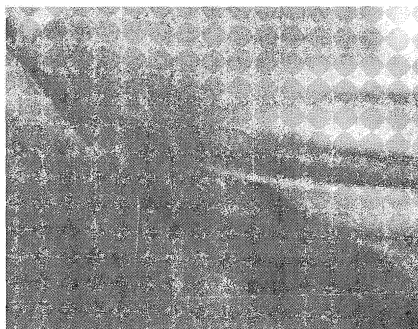
25. Пленка по п.14, в которой доля растворимых в гептане фракций с молекулярной массой от 1500 до 50000 г/моль составляет не более 25, предпочтительно не более 15 мас.%.

26. Пленка по п.14, которая получена соэкструзией.

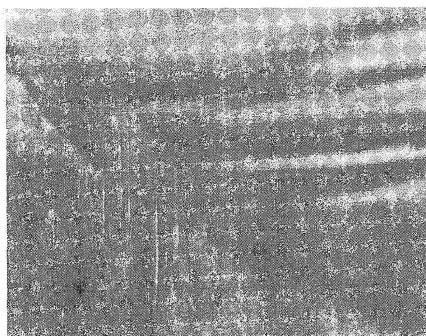
27. Пленка по п.14, которая является биаксально-ориентированной пленкой.

28. Применение пленки по п.14 для изготовления изделия.

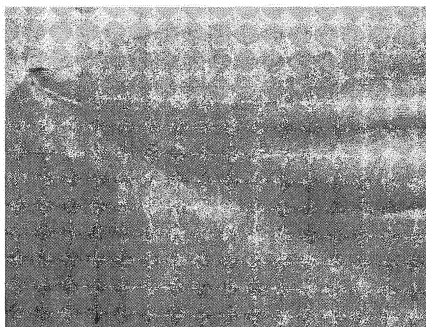
29. Изделие, содержащее пленку по п.14.



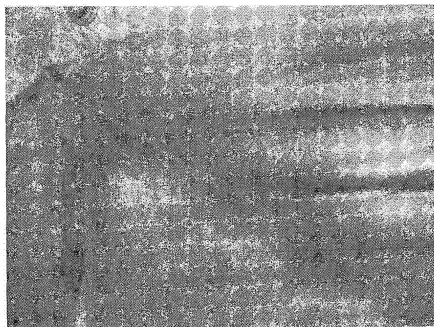
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

