



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

B29C 55/02 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015156304, 06.06.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.06.2014Дата регистрации:
07.12.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

12.06.2013 US 61/833,980;

22.11.2013 US 61/907,572

(43) Дата публикации заявки: 04.07.2017 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 07.12.2017 Бюл. № 34

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 28.12.2015

(86) Заявка РСТ:

IB 2014/062020 (06.06.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:

WO 2014/199271 (18.12.2014)

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ", пат. пов. М.В. Хмаре, рег. N 771

(72) Автор(ы):

ТОПОЛКАРАЕВ, Василий, А. (US),

МАКИНИНИ, Райан, Дж. (US),

МЛЕЗИВА, Марк М. (US),

ТОМПСОН, Брент М. (US)

(73) Патентообладатель(и):

КИМБЕРЛИ-КЛАРК ВОРЛДВАЙД, ИНК.
(US)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2002/0180082 A1, 05.12.2002. US
2002/0180082 A1, 05.12.2002. US 5968643 A,
19.10.1999. US 2010/0068484 A1, 18.03.2010. RU
2256673 C2, 20.07.2005.

(54) ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ ПЛЕНКА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УПАКОВКЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к полиолефиновой упаковочной пленке. Пленка содержит термопластичную композицию, которая содержит непрерывную фазу, включающую полиолефиновый матричный полимер и добавку нановключения. Добавка нановключения диспергирована в непрерывной фазе в форме дискретных доменов. В композиции определяется поровая сеть, которая включает нанопоры со средним размером поперечного сечения до 800

нм. Композиция дополнительно содержит добавку микровключения, диспергированную в непрерывной фазе в форме дискретных доменов. Добавка микровключения представляет собой полимер. Обеспечивается снижение использования полимеров при производстве пленки при сохранении механических свойств пленки, таких как пластичность или прочность на разрыв. 37 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08J 9/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015156304, 06.06.2014**(24) Effective date for property rights:
06.06.2014Registration date:
07.12.2017

Priority:

(30) Convention priority:
12.06.2013 US 61/833,980;
22.11.2013 US 61/907,572(43) Application published: **04.07.2017** Bull. № 19(45) Date of publication: **07.12.2017** Bull. № 34(85) Commencement of national phase: **28.12.2015**(86) PCT application:
IB 2014/062020 (06.06.2014)(87) PCT publication:
WO 2014/199271 (18.12.2014)Mail address:
197101, Sankt-Peterburg, a/ya 128, "ARS-PATENT",
pat. pov. M.V. Khmare, reg. N 771

(72) Inventor(s):

TOPOLKARAEV, Vasilij, A. (US),
MAKININI, Rajan, Dzh. (US),
MLEZIVA, Mark M. (US),
TOMPSON, Brent M. (US)

(73) Proprietor(s):

KIMBERLI-KLARK VORLDAVD, INK. (US)(54) **POLYOLEFIN FILM FOR PACKAGING**

(57) Abstract:

FIELD: packaging industry.

SUBSTANCE: film comprises a thermoplastic composition that contains a continuous phase comprising a polyolefin matrix polymer and a nano-additive. The nano-additive is dispersed in the continuous phase in the form of discrete domains. A porous network is defined in the composition, which includes nanopores with an average cross-sectional dimension of up to 800 nm. The composition further

comprises a micro-inclusion additive dispersed in the continuous phase in the form of discrete domains. The micro-inclusion additive is a polymer.

EFFECT: reduction in application of polymers in films production while maintaining the mechanical properties of the film, such as ductility or tensile strength.

38 cl, 3 dwg, 1 tbl, 8 ex

ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ ПЛЕНКА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В УПАКОВКЕ

Родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет согласно предварительным заявкам на патент США с регистрационными номерами 61/833980 (поданной 12 июня 2013 г.) и 61/907572 (поданной 22 ноября 2013 г.), которые включены в данный документ посредством ссылки на них.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Упаковочные пленки зачастую образуют из полиолефиновых материалов, таких как линейный полиэтилен низкой плотности (“LLDPE”), полиэтилен низкой плотности (“LDPE”) или полиэтилен высокой плотности (“HDPE”). Однако за последние годы нефтяные ресурсы стали дороже, и производители и потребители, таким образом, стали больше осознавать необходимость рационального использования пленок с меньшим углеродным следом, что означает снижение выбросов углерода в течение всего жизненного цикла продукта. Хотя были предприняты попытки добавления различных добавок для снижения содержания получаемых из нефти олефиновых полимеров, это обычно приводило к соответствующему снижению некоторых механических свойств пленки (например, пластичности или прочности на разрыв и т.д.), что очень нежелательно. В связи с этим в настоящее время существует необходимость в упаковочных пленках, которые могут характеризоваться сниженным использованием полимеров на основе нефти, но все еще могут проявлять надлежащие свойства.

Краткое описание изобретения

В соответствии с одним вариантом осуществления настоящего изобретения раскрыта пленка, которая содержит термопластичную композицию. Композиция содержит непрерывную фазу, которая включает полиолефиновый матричный полимер и добавку нановключения, диспергированную в непрерывной фазе в форме дискретных доменов. В композиции определяется поровая сеть, которая включает множество нанопор со средним размером поперечного сечения приблизительно 800 нанометров или меньше.

Другие признаки и аспекты настоящего изобретения более подробно рассматриваются ниже.

Краткое описание графических материалов

Полное и достаточное описание настоящего изобретения, включая наилучший способ его осуществления, предназначенное для специалиста в данной области техники, изложено ниже, в частности в остальной части описания, в которой предусмотрены ссылки на соответствующие фигуры, на которых:

фиг. 1 представляет собой схематическую иллюстрацию одного варианта осуществления способа образования пленки по настоящему изобретению;

фиг. 2 представляет собой SEM-микрофотографию поверхности пленки из примера 4, полученную с увеличением 14.243X; и

фиг. 3 представляет собой SEM-микрофотографию пленки из примера 4 (разрезанной в плоскости машинного направления), снятую с увеличением 5.382X.

Подробное описание иллюстративных вариантов осуществления

Далее будет представлено подробное описание со ссылками на различные варианты осуществления настоящего изобретения, один или несколько примеров которых приведены ниже. Каждый пример приведен для пояснения настоящего изобретения и не ограничивает его. В сущности, специалистам в данной области техники должно быть очевидно, что по отношению к настоящему изобретению могут быть выполнены различные модификации и изменения без отклонения от объема или сущности настоящего изобретения. Например, признаки, показанные или описанные как часть

одного варианта осуществления, могут быть использованы в другом варианте осуществления для получения еще одного варианта осуществления. Таким образом, имеется в виду, что настоящее изобретение охватывает такие модификации и изменения, которые подпадают под объем прилагаемой формулы изобретения и ее эквивалентов.

5 Говоря в общем, настоящее изобретение направлено на упаковочную пленку, которая содержит термопластичную композицию. Термопластичная композиция содержит непрерывную фазу которая включает полиолефиновый матричный полимер, а также содержит добавку нановключения, по меньшей мере частично несовместимую с полиолефиновым матричным полимером настолько, что она становится
10 диспергированной в непрерывной фазе в виде дискретных наноразмерных фазовых доменов. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в ходе вытягивания, когда композиция подвергается деформирующему и удлиняющему натяжению, эти фазовые домены нанометрового размера способны взаимодействовать уникальным образом с созданием сети пор. А именно полагают, что удлиняющее натяжение может
15 инициировать интенсивные локализованные зоны сдвига и/или зоны интенсивности напряжения (например, нормальные напряжения) вблизи дискретных фазовых доменов в результате концентраций напряжения, которые возникают в результате несовместимости материалов. Эти зоны интенсивности сдвига и/или напряжения вызывают некоторое начальное нарушение адгезии в полиолефиновой матрице,
20 прилегающей к доменам. После образования исходных пор матрица, расположенная между доменами, может подвергаться пластичной деформации с созданием внутренних областей растяжения, которые локально сужаются и деформационно упрочняются. Этот процесс обеспечивает образование пор по всему объему композиции, которые растут в направлении растяжения, тем самым приводя к образованию поровой сети,
25 тогда как молекулярная ориентация приводит к деформационному упрочнению, которое увеличивает механическую прочность.

С помощью вышеуказанных методик можно образовать уникальную поровую сеть в полиолефиновой пленке с тем, чтобы средний процентный объем, занимаемый порами внутри заданной единицы объема материала, мог составлять от приблизительно 15%
30 до приблизительно 80% на см^3 , в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20% до приблизительно 70% и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 30% до приблизительно 60% на кубический сантиметр материала. С таким объемом пор данная композиция может иметь относительно низкую плотность,
35 как например, приблизительно 0,90 граммов на кубический сантиметр (г/см^3) или меньше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 0,85 г/см^3 или меньше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 0,80 г/см^3 или меньше, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно от 0,10 г/см^3 до приблизительно
40 0,75 г/см^3 и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,20 г/см^3 до приблизительно 0,70 г/см^3 . Значительная часть пор в поровой сети также имеет “наноразмерный” размер (“нанопоры”), как например, поры со средним размером поперечного сечения приблизительно 800 нанометров или меньше, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 700 нанометров и
45 в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 500 нанометров. Выражение “размер поперечного сечения” обычно относится к характеристическому размеру (например, ширине или диаметру) поры, который практически перпендикулярен ее главной оси (например, длине) и также обычно

практически перпендикулярен направлению усилия, прилагаемого во время вытягивания. Нанопоры могут также иметь средний осевой размер в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 5000 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 50 до приблизительно 2000 нанометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 100 до приблизительно 1000 нанометров. “Осевой размер” представляет собой размер в направлении главной оси (например, длину), которая обычно расположена в направлении вытягивания. Такие нанопоры могут, например, составлять приблизительно 15 об. % или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 20 об. % или больше, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 30 об. % до 100 об. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 40 об. % до приблизительно 90 об. % от общего объема пор в полиолефиновой пленке.

Помимо сниженной плотности, нанопористая структура в полученной полиолефиновой пленке также может обеспечивать ряд других различных преимуществ. Например, такая структура может способствовать ограничению потока текучих сред сквозь пленку и быть в целом непроницаемой для текучих сред (например, жидкой воды), тем самым позволяя пленке изолировать поверхность от проникновения воды. В этом отношении полиолефиновая пленка может иметь относительно высокое значение гидростатического давления приблизительно 50 сантиметров (“см”) или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 100 см или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 150 см или больше и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 200 см до приблизительно 1000 см, как определено в соответствии с АТТСС 127-2008. Могут также быть достигнуты другие выгодные свойства. Например, полученная полиолефиновая пленка в целом может быть проницаема для водяных паров. Проницаемость пленки для водяного пара можно охарактеризовать по ее относительно высокой скорости проникновения водяных паров (“WVTR”), которая представляет собой скорость, с которой водяной пар проникает сквозь пленку, измеренную в единицах грамм на квадратный метр за 24 часа ($\text{г/м}^2/24$ ч.). Например, полиолефиновая пленка может проявлять WVTR приблизительно $300 \text{ г/м}^2 - 24$ часа или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно $500 \text{ г/м}^2 - 24$ часа или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно $1000 \text{ г/м}^2 - 24$ часа или больше и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 3000 до приблизительно $15000 \text{ г/м}^2 - 24$ часа, определенную в соответствии с ASTM E96/96M-12, Procedure B или INDA Test Procedure IST-70.4 (01).

Далее будут более подробно описаны различные варианты осуществления настоящего изобретения.

I. Термопластичная композиция

A. Полиолефиновая матрица

Полиолефины обычно составляют от приблизительно 60 вес. % до приблизительно 99 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 60 вес. % до приблизительно 98 вес. %, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 80 вес. % до приблизительно 95 вес. % термопластичной композиции. Полиолефин может характеризоваться температурой плавления от приблизительно 100°C до приблизительно 220°C , в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 120°C до приблизительно 200°C и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 140°C до приблизительно 180°C . Температуру плавления можно определять с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (“DSC”) в соответствии с ASTM D-3417.

Подходящие полиолефины могут, например, включать этиленовые полимеры (например, полиэтилен низкой плотности (“LDPE”), полиэтилен высокой плотности (“HDPE”), линейный полиэтилен низкой плотности (“LLDPE”) и т.д.), гомополимеры пропилена (например, синдиотактический, атактический, изотактический и т.д.), сополимеры пропилена и так далее. В одном конкретном варианте осуществления полимер представляет собой полимер пропилена, такой как гомополипропилен или сополимер пропилена. Полимер пропилена можно, например, образовывать из главным образом изотактического гомополимера полипропилена или сополимера, содержащего равное количество или менее приблизительно 10 вес. % других мономеров, т.е. по меньшей мере приблизительно 90% по весу пропилена. Температура плавления таких гомополимеров может составлять от приблизительно 140°C до приблизительно 170°C.

Конечно, в композиции по настоящему изобретению можно также применять другие полиолефины. В одном варианте осуществления, например, полиолефин может представлять собой сополимер этилена или пропилена с другим α -олефином, таким как C_3 - C_{20} α -олефин или C_3 - C_{12} α -олефин. Конкретные примеры подходящих α -олефинов включают 1-бутен; 3-метил-1-бутен; 3,3-диметил-1-бутен; 1-пентен; 1-пентен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; 1-гексен с одним или несколькими метильным, этильными или пропильными заместителями; 1-гептен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; 1-октен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; 1-нонен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; этил-, метил- или диметилзамещенный 1-децен; 1-додецен и стирол. Особенно желательными α -олефиновыми сомономерами являются 1-бутен, 1-гексен и 1-октен. Содержание этилена или пропилена в таких сополимерах может составлять от приблизительно 60 мол. % до приблизительно 99 мол. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 80 мол. % до приблизительно 98,5 мол. %, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 87 мол. % до приблизительно 97,5 мол. %. Содержание α -олефинов может аналогично варьировать в диапазоне от приблизительно 1 мол. % до приблизительно 40 мол. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,5 мол. % до приблизительно 15 мол. %, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2,5 мол. % до приблизительно 13 мол. %.

Типичные олефиновые сополимеры для применения в настоящем изобретении включают сополимеры на основе этилена, доступные под названием EXACT™ от ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, Техас. Другие подходящие сополимеры этилена доступны под названием ENGAGE™, AFFINITY™, DOWLEX™ (LLDPE) и ATTANE™ (ULDPE) от Dow Chemical Company, Мидленд, Мичиган. Другие подходящие полимеры этилена описаны в патентах США №№ 4937299, выданном Ewen et al.; 5218071, выданном Tsutsui et al.; 5272236, выданном Lai et al.; и 5278272, выданном Lai et al. Подходящие сополимеры пропилена также коммерчески доступны под обозначениями VISTAMAXX™ от ExxonMobil Chemical Co., Хьюстон, Техас; FINA™ (например, 8573) от Atofina Chemicals, Фелю, Бельгия; TAFMER™, доступный от Mitsui Petrochemical Industries, и VERSIFY™, доступный от Dow Chemical Co., Мидленд, Мичиган. Подходящие гомополимеры полипропилена могут включать полипропилен Exxon Mobil 3155, смолы Exxon Mobil Achieve™ и смолу Total M3661 PP. Другие примеры подходящих полимеров пропилена описаны в патентах США №№ 6500563, выданном Datta et al.; 5539056, выданном Yang et al.; и 5596052, выданном Resconi et al.

Для образования олефиновых сополимеров обычно можно применять любую из

множества известных методик. Например, олефиновые полимеры можно образовывать с использованием свободнорадикального или комплексного катализатора (например, Циглера-Натта). Предпочтительно олефиновый полимер образуют из комплексного катализатора с единым центром полимеризации, такого как металлоценовый катализатор. Такая каталитическая система обеспечивает сополимеры этилена, в которых сомономер случайно распределен в молекулярной цепи и равномерно распределен по фракциям с различной молекулярной массой. Полиолефины, полученные посредством катализа металлоценами, описаны, например, в патентах США №№ 5571619, выданном McAlpin et al.; 5322728, выданном Davis et al.; 5472775, выданном Obijeski et al.; 5272236, выданном Lai et al.; и 6090325, выданном Wheat et al. Примеры металлоценовых катализаторов включают бис(н-бутилциклопентадиенил)титана дихлорид, бис(н-бутилциклопентадиенил)циркония дихлорид, бис(циклопентадиенил)скандия хлорид, бис(инденил)циркония дихлорид, бис(метилциклопентадиенил)титана дихлорид, бис(метилциклопентадиенил)циркония дихлорид, кобальтоцен, циклопентадиенилтитана трихлорид, ферроцен, гафноцен дихлорид, изопропил (циклопентадиенил-1-флуоренил)циркония дихлорид, молибдоцена дихлорид, никелоцен, ниобоцена дихлорид, рутеноцен, титаноцен дихлорид, цирконоценхлоридгидрид, цирконоцена дихлорид и так далее. Полимеры, полученные с помощью металлоценовых катализаторов, как правило, имеют узкий диапазон молекулярной массы. Например, полимеры, полученные посредством катализа металлоценами, могут иметь числа полидисперсности (M_w/M_n) ниже 4, регулируемое распределение короткоцепочечной разветвленности и регулируемую изотактичность.

В. Добавка нановключения

Используемое в данном документе выражение “добавка нановключения”, в целом относится к материалу, который способен диспергироваться в полимерной матрице в форме дискретных доменов нанометрового размера. Например, перед вытягиванием домены могут иметь средний размер поперечного сечения от приблизительно 1 до приблизительно 1000 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 800 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 500 нанометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20 до приблизительно 200 нанометров. Домены могут иметь ряд различных форм, таких как эллиптическая, сферическая, цилиндрическая, пластинчатая, трубчатая и т.д. В одном варианте осуществления, например, домены имеют, главным образом, эллиптическую форму. Добавку нановключения, как правило, используют в количестве от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 20 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 10 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 5 вес. % термопластичной композиции, исходя из веса непрерывной фазы полиолефиновой матрицы. Концентрация добавки нановключения во всей термопластичной композиции может аналогично составлять от приблизительно 0,01 вес. % до приблизительно 15 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 10 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,3 вес. % до приблизительно 6 вес. % термопластичной композиции.

Добавка нановключения частично несовместима с полиолефином в том смысле, что она может быть практически однородно распределена в полиолефиновой матрице, но в форме дискретных доменов. Такая частичная несовместимость может быть достигнута рядом способов. В определенных вариантах осуществления, например, добавка

нановключения может содержать неполярный компонент (например, олефин), который совместим с полиолефиновой матрицей и позволяет ей становиться однородно распределенным в ней. Тем не менее, добавка может также содержать полярный компонент, несовместимый с полиолефиновой матрицей, тем самым позволяющий ей срастаться или сегрегироваться в дискретные домены. Такой компонент может содержать полярные молекулярные сегменты или блоки, ионные группы, заряженные или незаряженные полярные домены и/или полярные молекулярные группы с низкой или высокой молекулярной массой. В качестве альтернативы добавка может быть полностью неполярной по природе, но обладать определенными физическими свойствами, которые все же позволяют образовываться дискретным доменам. Например, в определенных вариантах осуществления добавка нановключения может быть совместимой или смешиваться с полиолефином выше определенной температуры, но подвергаться фазовому разделению при температурах ниже критической температуры раствора. Таким образом, добавка нановключения может образовывать устойчивую смесь с полиолефином в фазе расплава, но при снижении температуры непрерывная фаза кристаллизуется и отделяется, так, что добавка нановключения может подвергаться фазовому разделению, срастаться и образовывать отдельные наноразмерные домены.

Конкретное состояние или форма добавки нановключения не критичны, если только могут образовываться желаемые домены. Например, в некоторых вариантах осуществления добавка нановключения может быть в форме жидкости или полутвердого вещества при комнатной температуре (например, 25°C). Такую жидкость можно легко диспергировать в матрице для образования метастабильной дисперсии, и затем заблокировать для сохранения размера доменов путем снижения температуры смеси. Кинематическая вязкость такого жидкого или полутвердого материала обычно составляет от приблизительно 0,7 до приблизительно 200 сантистокс ("сСт"), в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 до приблизительно 100 сСт и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,5 до приблизительно 80 сСт, что определено при 40°C. Подходящие жидкие или полутвердые материалы могут включать, например, силиконы, сополимеры силиконов-полимерных простых эфиров, алифатические сложные полиэфиры, ароматические сложные полиэфиры, алкиленгликоли (например, этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, пропиленгликоль, полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, полибутиленгликоль и т.д.), алкандиолы (например, 1,3-пропандиол, 2,2-диметил-1,3-пропандиол, 1,3-бутандиол, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 2,2,4-триметил-1,6-гександиол, 1,3-циклогександиметанол, 1,4-циклогександиметанол, 2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутандиол и т.д.), аминоксиды (например, октилдиметиламинооксид), сложные эфиры жирных кислот, амиды жирных кислот (например, олеамид, эрукамид, стеарамид, этилен-бис(стеарамид) и т.д.), минеральные и растительные масла и так далее. Одним особенно пригодным жидким или полутвердым веществом является полиэфир-полиол, такой как коммерчески доступный под торговым названием Pluriol® WI от BASF Corp.

В других вариантах осуществления добавка нановключения находится в форме твердого вещества, которое может быть аморфным, кристаллическим или полукристаллическим. Например, добавка нановключения может быть полимерной по природе и обладать относительно высокой молекулярной массой для способствования улучшению прочности расплава и устойчивости термопластичной композиции. Как указано выше, добавка нановключения частично несовместима с полиолефиновой матрицей. Одним примером такой добавки является

микрористаллический полиолефиновый воск, обычно полученный из этилена и/или C₃-C₁₀-алк-1-енов, например, из пропилена, 1-бутена, 1-пентена, 1-гексена, 1-гептена, 1-октена, 1-нонена и 1-децена. Микрористаллические воски обычно имеют относительно низкую температуру плавления, такую как от приблизительно 30°C до приблизительно 150°C, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 50°C до приблизительно 140°C и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 80°C до приблизительно 130°C. При таких низких температурах плавления воск может образовывать смешиваемую смесь с полиолефином в фазе расплава, но при снижении температуры и кристаллизации или затвердевании полимера воск будет выделяться и срастаться с образованием отдельных наноразмерных доменов.

Другим примером полимерной добавки нановключения является функционализированный полиолефин, содержащий полярный и неполярный компонент. Полярный компонент можно, например, обеспечить за счет одной или нескольких функциональных групп, а неполярный компонент можно обеспечивать за счет олефина. Олефиновый компонент добавки нановключения обычно может быть образован из любого линейного или разветвленного α-олефинового мономера, олигомера или полимера (в том числе сополимеров), полученного из олефинового мономера, такого как описанные выше. Функциональная группа добавки нановключения может представлять собой любую группу, молекулярный сегмент и/или блок, обеспечивающий полярный компонент молекуле и несовместимый с полиолефиновым матричным полимером. Примеры молекулярного сегмента и/или блоков, несовместимых с полиолефином, могут включать акрилатные, стироловые, сложные полиэфирные, полиамидные и т.д. Функциональная группа может иметь ионную природу и включать заряженные ионы металлов. Особенно подходящими функциональными группами являются малеиновый ангидрид, малеиновая кислота, фумаровая кислота, малеимид, гидразид малеиновой кислоты, продукт реакции малеинового ангидрида и диамина, метилнадиновый ангидрид, дихлормалеиновый ангидрид, амид малеиновой кислоты и т.д. Полиолефины, модифицированные малеиновым ангидридом, являются особенно подходящими для применения в настоящем изобретении. Такие модифицированные полиолефины, как правило, образуют путем прививки малеинового ангидрида на полимерный материал основной цепи. Такие малеинированные полиолефины доступны от E. I. du Pont de Nemours and Company под названием Fusabond®, такие как P Series (химически модифицированный полипропилен), E Series (химически модифицированный полиэтилен), C Series (химически модифицированный этиленвинилацетат), A Series (химически модифицированные этиленакрилатные сополимеры или тройные полимеры) или N Series (химически модифицированный этилен-пропилен, этилен-пропилен-диеновый мономер ("EPDM") или этилен-октен). В качестве альтернативы малеинированные полиолефины также доступны от Chemtura Corp. под названием Polybond®, Eastman Chemical Company под названием Eastman G series и Arkema под названием Orevac®.

В определенных вариантах осуществления полимерная добавка нановключения также может быть реакционноспособной. Одним примером такой реакционноспособной добавки нановключения является полиэпоксид, содержащий в среднем по меньшей мере два оксирановых кольца на молекулу. Не вдаваясь в теорию, считается, что такие полиэпоксидные молекулы могут вступать в реакцию (например, удлинения цепи, разветвления боковой цепи, прививки, образования сополимеров и т.д.) с определенными компонентами композиции с улучшением прочности расплава без значительного снижения температуры стеклования. Реакционноспособная добавка может также обеспечивать совместимость между полиолефином и другими более полярными

добавками, такими как добавки микровключения, и может улучшать однородность дисперсии и снижать размер добавок микровключения. Например, как будет описано подробнее ниже, в определенных вариантах осуществления настоящего изобретения могут применять сложный полиэфир в качестве добавки микровключения. В таких вариантах осуществления реакционноспособная добавка нановключения может обеспечивать нуклеофильную реакцию раскрытия цикла через карбоксильную концевую группу сложного полиэфира (этерификация) или через гидроксильную группу (образование простого эфира). Аналогично могут протекать реакции со стороны оксазолина с образованием сложноэфирно-амидных фрагментов. Посредством таких реакций молекулярная масса добавки микровключения из сложного полиэфира может быть увеличена для противодействия деградации, часто наблюдаемой во время переработки расплава. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что слишком большая степень протекания реакции может приводить к сшиванию между основными цепями полимера. Если допустить протекание такого сшивания в значительной степени, полученная полимерная смесь может стать хрупкой и сложной для переработки в материал с желаемыми свойствами прочности и удлинения.

В связи с этим авторы настоящего изобретения обнаружили, что особенно эффективными могут быть полиэпоксиды, имеющие относительно низкую эпоксидную функциональность, что можно количественно выразить через их “эквивалентную массу эпоксидов”. Эквивалентная масса эпоксидов отражает количество смолы, которая содержит одну молекулу эпоксидной группы, и ее можно вычислить делением среднечисловой молекулярной массы модификатора на количество эпоксидных групп в молекуле. Среднечисловая молекулярная масса полиэпоксидов по настоящему изобретению составляет, как правило, от приблизительно 7500 до приблизительно 250000 грамм на моль, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 15000 до приблизительно 150000 грамм на моль и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20000 до 100000 грамм на моль при коэффициенте полидисперсности, как правило, в диапазоне от 2,5 до 7. Полиэпоксид может содержать менее 50, в некоторых вариантах осуществления от 5 до 45 и в некоторых вариантах осуществления от 15 до 40 эпоксидных групп. В свою очередь, эквивалентная масса эпоксидов может составлять менее чем приблизительно 15000 грамм на моль, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 200 до приблизительно 10000 грамм на моль и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 500 до приблизительно 7000 грамм на моль.

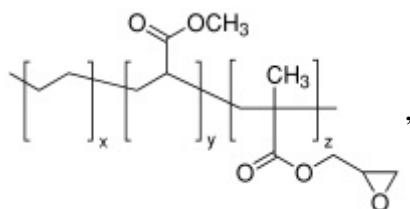
Полиэпоксид может быть линейным или разветвленным, гомополимером или сополимером (например, статистическим, привитым, блоксополимером и т.д.), содержащим концевые эпоксидные группы, скелетные оксирановые блоки и/или боковые эпоксидные группы. Мономеры, используемые для образования таких полиэпоксидов, можно варьировать. В одном конкретном варианте осуществления, например, полиэпоксид содержит по меньшей мере один эпокси-функциональный (мет)акриловый мономерный компонент. Используемое в данном документе выражение “(мет)акриловый” включает акриловый и метакриловый мономеры, а также их соли или сложные эфиры, такие как акрилатные и метакрилатные мономеры. Например, подходящие эпокси-функциональные (мет)акриловые мономеры могут включать без ограничения мономеры, содержащие 1,2-эпоксидные группы, такие как глицидилакрилат и глицидилметакрилат. Другие подходящие эпокси-функциональные мономеры включают простой аллилглицидиловый эфир, глицидилэтакрилат и глицидилитаконат.

Полиэпоксид, как правило, имеет относительно высокую молекулярную массу, как

указано выше, так, что это может приводить не только к удлинению цепи, но также способствует достижению желаемой морфологии смеси. Таким образом, полученный показатель текучести расплава полимера, как правило, варьирует в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 200 грамм за 10 минут, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 40 до приблизительно 150 грамм за 10 минут и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 60 до приблизительно 120 грамм за 10 минут, определенные при нагрузке 2160 грамм и при температуре 190°C.

Полиэпоксид также обычно включает по меньшей мере один линейный или разветвленный α -олефиновый мономер, такой как имеющий от 2 до 20 атомов углерода и предпочтительно от 2 до 8 атомов углерода. Конкретные примеры включают этилен, пропилен, 1-бутен; 3-метил-1-бутен; 3,3-диметил-1-бутен; 1-пентен; 1-пентен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; 1-гексен с одним или несколькими метильным, этильными или пропильными заместителями; 1-гептен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; 1-октен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; 1-нонен с одним или несколькими метильными, этильными или пропильными заместителями; этил-, метил- или диметилзамещенный 1-децен; 1-додецен и стирол. Особенно желаемыми α -олефиновыми сомономерами являются этилен и пропилен. Другой подходящий мономер может включать (мет)акриловый мономер, не являющийся эпокси-функциональным. Примеры таких (мет)акриловых мономеров могут включать метилакрилат, этилакрилат, н-пропилакрилат, изопропилакрилат, н-бутилакрилат, втор-бутилакрилат, изобутилакрилат, трет-бутилакрилат, н-амилакрилат, изоамилакрилат, изоборнилакрилат, н-гексилакрилат, 2-этилбутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, н-октилакрилат, н-децилакрилат, метилциклогексилакрилат, циклопентилакрилат, циклогексилакрилат, метилметакрилат, этилметакрилат, 2-гидроксиэтилметакрилат, н-пропилметакрилат, н-бутилметакрилат, изопропилметакрилат, изобутилметакрилат, н-амилметакрилат, н-гексилметакрилат, изоамилметакрилат, втор-бутил-метакрилат, трет-бутилметакрилат, 2-этилбутилметакрилат, метилциклогексилметакрилат, циннамилметакрилат, кротилметакрилат, циклогексилметакрилат, циклопентилметакрилат, 2-этоксиэтилметакрилат, изоборнилметакрилат и т.д., а также их комбинации.

В одном особенно желательном варианте осуществления по настоящему изобретению полиэпоксид представляет собой тройной сополимер, образованный из эпокси-функционального (мет)акрилового мономерного компонента, α -олефинового мономерного компонента и (мет)акрилового мономерного компонента без эпокси-функциональной группы. Например, полиэпоксид может представлять собой сополимер этилена-метилакрилата-глицидилметакрилата, имеющий следующую структуру:



где x, y и z равны 1 или больше.

Эпокси-функциональный мономер можно преобразовать в полимер с использованием ряда известных методик. Например, мономер, содержащий полярные функциональные группы, можно привить на полимерную основную цепь с получением привитого сополимера. Такие методики привития хорошо известны из уровня техники и описаны, например, в патенте США № 5179164. В других вариантах осуществления мономер,

содержащий эпокси-функциональные группы, можно полимеризовать совместно с мономером с образованием блок- или статистического сополимера, используя известные технологии свободнорадикальной полимеризации, такие как реакции под высоким давлением, каталитические реакционные системы Циглера-Натта, каталитические реакционные системы с единым центром полимеризации на металле (например, металлоцен) и т.д.

Относительную долю мономерного компонента(-ов) можно выбирать для достижения баланса между эпокси-реакционной способностью и показателем текучести расплава. Более конкретно, высокие содержания эпокси-мономера могут приводить к хорошей реакционной способности, но слишком высокое содержание может снизить показатель текучести расплава до такой степени, что полиэпоксид отрицательно влияет на прочность расплава полимерной смеси. Таким образом, в большинстве вариантов осуществления содержание эпокси-функционального (мет)акрилового мономера(-ов) составляет от приблизительно 1 вес. % до приблизительно 25 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2 вес. % до приблизительно 20 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 4 вес. % до приблизительно 15 вес. % сополимера. Содержание α -олефинового мономера(-ов) может аналогично составлять от приблизительно 55 вес. % до приблизительно 95 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 60 вес. % до приблизительно 90 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 65 вес. % до приблизительно 85 вес. % сополимера. В случае использования другие мономерные компоненты (например, (мет)акриловые мономеры без эпокси-функциональной группы) могут составлять от приблизительно 5 вес. % до приблизительно 35 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 8 вес. % до приблизительно 30 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 вес. % до приблизительно 25 вес. % сополимера. Одним конкретным примером подходящего полиэпоксида, который можно применять в настоящем изобретении, является коммерчески доступный от Arkema под названием LOTADER® AX8950 или AX8900. LOTADER® AX8950, например, имеет показатель текучести расплава от 70 до 100 г/10 мин. и имеет содержание глицидилметакрилатного мономера от 7 вес. % до 11 вес. %, содержание метилакрилатного мономера от 13 вес. % до 17 вес. %, а содержание этиленового мономера от 72 вес. % до 80 вес. %. Другим подходящим полиэпоксидом является коммерчески доступный от DuPont под названием ELVALOY® PTW, являющийся тройным сополимером этилена, бутилакрилата и глицидилметакрилата и имеющий показатель текучести расплава 12 г/10 мин.

Помимо регуляции типа и относительного содержания мономеров, используемых для образования полиэпоксида, можно также регулировать общее весовое процентное содержание для достижения желаемых преимуществ. Например, если уровень модификации слишком низок, желаемое увеличение прочности расплава и механических свойств может не достигаться. Однако авторы настоящего изобретения также обнаружили, что если уровень модификации слишком высок, переработка может быть затруднена вследствие сильных молекулярных взаимодействий (например, сшивания) и образования физической сети эпоксидными функциональными группами. Таким образом, полиэпоксид, как правило, применяют в количестве от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 10 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 8 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 5 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 вес. % до приблизительно 3 вес. %,

исходя из веса полиолефинов, используемых в композиции. Содержание полиэпоксида может также составлять от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 10 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 8 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 вес. % до

5 приблизительно 5 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 3 вес. %, из общего веса композиции.

В настоящем изобретении можно также использовать другие реакционноспособные добавки нановключения, такие как функционализированные оксазолином полимеры, функционализированные цианидом полимеры и т.д. В случае использования такие

10 реакционноспособные добавки нановключения можно применять в концентрациях, указанных выше для полиэпоксида. В одном конкретном варианте осуществления можно применять привитой оксазолином полиолефин, представляющий собой полиолефин, привитой мономером, содержащим оксазолиновый цикл. Оксазолин может

15 включать 2-оксазолин, например, 2-винил-2-оксазолин (например, 2-изопропенил-2-оксазолин), 2-алифатический-алкил-2-оксазолин (например, получаемый из этаноламида олеиновой кислоты, линолевой кислоты, пальмитолеиновой кислоты, гадолеиновой кислоты, эруковой кислоты и/или арахидоновой кислоты) и их комбинации. В другом

варианте осуществления оксазолин можно выбирать, например, из рицинолоксазолин малеината, ундецил-2-оксазолина, 2-оксазолина из сои, рицин-2-оксазолина и их

20 комбинаций. В еще одном варианте осуществления оксазолин выбран из 2-изопропенил-2-оксазолина, 2-изопропенил-4,4-диметил-2-оксазолина и их комбинаций.

В определенных вариантах осуществления по настоящему изобретению несколько добавок нановключения можно использовать в комбинации. Например, первая добавка нановключения (например, полиэпоксид) может быть диспергирована в форме доменов

25 со средним размером поперечного сечения от приблизительно 50 до приблизительно 500 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 60 до приблизительно 400 нанометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 80 до приблизительно 300 нанометров. Вторая добавка нановключения может также быть диспергирована в форме доменов, которые меньше, чем первая

30 добавка нановключения, как например, домены со средним размером поперечного сечения от приблизительно 1 до приблизительно 50 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2 до приблизительно 45 нанометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 40 нанометров. В

случае использования содержание первой и/или второй добавки нановключения, как

35 правило, составляет от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 20 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 10 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 5 вес. % термопластичной композиции, исходя из веса непрерывной фазы (матричного полимера(-ов)). Концентрация первой и/или второй добавок

40 нановключения во всей термопластичной композиции может аналогично составлять от приблизительно 0,01 вес. % до приблизительно 15 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 10 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 8 вес. % термопластичной композиции.

45 Для второй добавки нановключения необязательно можно применять нанонаполнители, примеры которых могут включать сажу, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, наноглины, наночастицы металлов, нанокремнезем, наноксид алюминия и т.д. Наноглины являются особенно подходящими. Выражение “наноглина”

обычно относится к наночастицам глинистого материала (природного минерала, органически модифицированного минерала или синтетического наноматериала), как правило, имеющего пластинчатую структуру. Примеры наноглин включают, например, монтмориллонит (2:1 структура слоистой смектитной глины), бентонит (алюминиевый филлосиликат, образованный главным образом из монтмориллонита), каолинит (1:1 алюмосиликат, имеющий пластинчатую структуру и эмпирическую формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), галлуазит (1:1 алюмосиликат, имеющий трубчатую структуру и эмпирическую формулу $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и т.д. Примером подходящей наноглины является Cloisite®, представляющий собой монтмориллонитную наноглину и коммерчески доступный от Southern Clay Products, Inc. Другие примеры синтетических наноглин включают без ограничения наноглину из смешанных гидроксидов металлов, наноглину из слоистого двойного гидроксида (например, сепиоцит), лапонит, гекторит, сапонит, индонит и т.д.

При необходимости наноглина может содержать средство для обработки поверхности, что способствует улучшению совместимости с матричным полимером (например, сложным полиэфиром). Средство для обработки поверхности может быть органическим или неорганическим. В одном варианте осуществления применяют органическое средство для обработки поверхности, получаемое путем реакции органического катиона с глиной. Подходящие органические катионы могут включать, например, органические четвертичные аммониевые соединения, способные к катионному обмену с глиной, такие как диметил-бис[гидрогенизированный талловый] аммония хлорид (2M2HT), метилбензил-бис[гидрогенизированный талловый]-аммония хлорид (MB2HT), метил-трис[гидрогенизированный талловый алкил]хлорид (M3HT) и т.д. Примеры коммерчески доступных органических наноглин могут включать, например, Dellite® 43B (Laviosa Chimica of Livorno, Италия), который представляет собой монтмориллонитную глину, модифицированную диметилбензилгидрогенизированной талловой аммониевой солью. Другие примеры включают Cloisite® 25A и Cloisite® 30B (Southern Clay Products) и Nanofil 919 (Süd Chemie). При необходимости наноапплимент можно смешать с полимерным носителем для образования концентрата добавки, повышающего совместимость добавки с другими полимерами в композиции. Особенно подходящие полимерные носители включают, например, сложные полиэфиры (например, полимолочную кислоту, полиэтилентерефталат и т.д.); полиолефины (например, полимеры этилена, полимеры пропилена и т.д.) и так далее, как описано более подробно выше.

Независимо от применяемого материала добавку нановключения обычно выбирают с определенной вязкостью (или показателем текучести расплава) для того, чтобы обеспечить достаточное поддержание дискретных доменов и полученных пор. Например, если вязкость добавки нановключения слишком низка (или показатель текучести расплава слишком высок), она проявляет склонность к нерегулируемому растеканию и диспергированию по непрерывной фазе. Это приводит к слоистым, пластинчатым доменам или совместным с непрерывной фазой структурам, которые сложно поддерживать и которые также склонны к преждевременному разрушению. Наоборот, если вязкость слишком высока (или показатель текучести расплава слишком низок), она склонна к комкованию и образованию очень больших эллиптических доменов, которые трудно диспергировать при перемешивании. Это может вызвать неравномерное распределение добавки нановключения по всей непрерывной фазе. Например, отношение показателя текучести расплава полиолефина к показателю текучести расплава полимерной добавки нановключения, например, может составлять

от приблизительно 0,2 до приблизительно 8, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 до приблизительно 6 и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 до приблизительно 5. Добавка нановключения может, например, иметь показатель текучести расплава (на сухое вещество) от приблизительно 0,1 до

5 приблизительно 100 грамм на 10 минут, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 до приблизительно 50 грамм на 10 минут и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 15 грамм на 10 минут, определенный при нагрузке 2160 грамм и при температуре по меньшей мере

10 приблизительно на 40°C выше температуры плавления (например, при 190°C) в соответствии с ASTM D1238. Полиолефин аналогично может иметь показатель текучести расплава (на сухое вещество) от приблизительно 0,5 до приблизительно 80 грамм на 10 минут, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 до приблизительно 40 грамм на 10 минут, и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 20 грамм на 10 минут, что определено при нагрузке 2160 грамм и

15 при температуре по меньшей мере приблизительно на 40°C выше температуры плавления (например, при 230°C) в соответствии с ASTM D1238.

В. Добавка микровключения

Хотя этого и не требуется, в композиции по настоящему изобретению можно также применять добавку микровключения. Используемое в данном документе выражение

20 “добавка микровключения” в целом относится к любому материалу, который способен диспергироваться в полимерной матрице в форме дискретных доменов микроразмерного размера. Например, перед вытягиванием домены могут иметь средний размер поперечного сечения от приблизительно 0,1 мкм до приблизительно 25 мкм, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 мкм до приблизительно

25 20 мкм и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 мкм до приблизительно 10 мкм. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в случае использования микроразмерные и наноразмерные фазовые домены способны взаимодействовать уникальным образом при подвергании деформирующему и растягивающему усилию (например, вытягиванию) с созданием сети пор. А именно

30 полагают, что удлиняющее натяжение может инициировать интенсивные локализованные зоны сдвига и/или зоны интенсивности напряжения (например, нормальные напряжения) вблизи микроразмерных дискретных фазовых доменов в результате концентраций напряжения, которые возникают в результате несовместимости материалов. Эти зоны интенсивности сдвига и/или напряжения вызывают некоторое

35 начальное нарушение адгезии в полиолефиновой матрице, прилегающей к микроразмерным доменам. Однако следует отметить, что локализованные зоны интенсивности сдвига и/или напряжения, созданные вблизи наноразмерных дискретных фазовых доменов, могут перекрываться с микроразмерными зонами, вызывая возникновение дальнейшего нарушения адгезии в полимерной матрице, таким образом

40 создавая значительное число нанопор, прилегающих к наноразмерным доменам и/или микроразмерным доменам.

Конкретная природа добавки микровключения не критична и может включать жидкости, полутвердые вещества или твердые вещества (например, аморфные, кристаллические или полукристаллические). В определенных вариантах осуществления

45 добавка микровключения является полимерной по природе и характеризуется относительно высокой молекулярной массой для содействия улучшению прочности расплава и устойчивости термопластичной композиции. Как правило, полимер добавки микровключения в целом может быть несовместимым с матричным полимером. Таким

образом, добавка может стать более диспергированной в виде дискретных фазовых доменов в непрерывной фазе матричного полимера. Дискретные домены способны поглощать энергию, являющуюся результатом воздействия внешней силы, что увеличивает общее сопротивление разрыву и прочность получаемого в результате материала. Домены могут иметь ряд различных форм, таких как эллиптическая, сферическая, цилиндрическая, пластинчатая, трубчатая и т.д. В одном варианте осуществления, например, домены имеют главным образом эллиптическую форму. Физический размер отдельного домена обычно достаточно мал, чтобы минимизировать распространение трещин по полимерному материалу при приложении внешнего усилия, но достаточно велик, чтобы инициировать микроскопическую пластическую деформацию и допустить образование зон сдвига на включениях частиц и вокруг них.

Добавка микровключения может иметь определенный показатель текучести расплава (или вязкость) для того, чтобы обеспечить достаточную поддержку дискретных доменов и полученных пор. Например, если показатель текучести расплава добавки слишком высок, она проявляет склонность к нерегулируемому растеканию и диспергированию по непрерывной фазе. Это приводит к слоистым, пластинчатым доменам или совместным с непрерывной фазой структурам, которые сложно поддерживать и которые также склонны к преждевременному разрушению. Наоборот, если показатель текучести расплава добавки слишком низок, она склонна к комкованию и образованию очень больших эллиптических доменов, которые трудно диспергировать при перемешивании. Это может вызвать неравномерное распределение добавки по всей непрерывной фазе. В связи с этим авторы настоящего изобретения обнаружили, что отношение показателя текучести расплава добавки микровключения к показателю текучести расплава матричного полимера составляет, как правило, от приблизительно 0,5 до приблизительно 10, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 до приблизительно 8 и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2 до приблизительно 6. Добавка микровключения может, например, иметь показатель текучести расплава от приблизительно 5 до приблизительно 200 грамм на 10 минут, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20 до приблизительно 150 грамм на 10 минут, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 40 до приблизительно 100 грамм на 10 минут, определенный при нагрузке 2160 грамм и при температуре по меньшей мере приблизительно на 40°C выше ее температуры плавления (например, при 210°C).

Помимо упомянутых выше свойств, для обеспечения желаемой поровой сети можно также выбирать механические характеристики добавки микровключения. Например, при нанесении с внешним усилием можно инициировать концентрации напряжений (например, включая нормальные или сдвиговые напряжения) и зоны выделения сдвига и/или пластической деформации на дискретных фазовых доменах и вокруг них в результате концентрации напряжений, которые возникают в результате разницы в модулях упругости добавки и матричного полимера. Большие концентрации напряжений вызывают более интенсивную локализованную пластическую деформацию на доменах, что позволяет им становиться значительно удлиненными при приложении усилий. Эти удлиненные домены могут позволить композиции проявлять более гибкое и мягкое поведение. Для усиления концентраций напряжения добавку микровключения можно выбрать так, чтобы она имела относительно высокий модуль упругости Юнга по сравнению с полиолефиновой матрицей. Например, отношение модуля упругости добавки к таковому у полиолефиновой матрицы составляет обычно от приблизительно 1 до приблизительно 250, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2

до приблизительно 100, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2 до приблизительно 50. Модуль упругости добавки микровключения может, например, варьировать в диапазоне от приблизительно 200 до приблизительно 3500 мегапаскаль (МПа), в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 300 до приблизительно 2000 МПа и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 400 до приблизительно 1500 МПа. Наоборот, модуль упругости полиолефина может, например, находиться в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 1500 МПа, и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 200 до приблизительно 1000 МПа. В качестве альтернативы модуль упругости добавки микровключения может быть ниже, чем модуль упругости полиолефиновой матрицы. Модуль упругости может, например, находиться в диапазоне от приблизительно 10 МПа до приблизительно 100 МПа и необязательно от приблизительно 20 МПа до приблизительно 80 МПа.

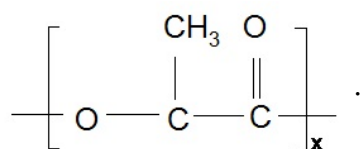
Хотя можно применять широкий спектр добавок микровключения, имеющих определенные выше свойства, особенно пригодные примеры таких добавок могут включать стирольные сополимеры (например, стирол-бутадиен-стирол, стирол-изопрен-стирол, стирол-этилен-пропилен-стирол, стирол-этилен-бутадиен-стирол, и т.д.); фторполимеры, такие как поливинилхлорид (PVC), политетрафторэтилен (PTFE), полихлортрифторэтилен (PCTFE) и т.д.; поливиниловые спирты; поливинилацетаты; сложные полиэферы, такие как сложные алифатические полиэферы, такие как поликапролактон, сложные полиамидоэферы, полимолочную кислоту (PLA) и ее сополимеры, полигликолевую кислоту, полиалкиленкарбонаты (например, полиэтиленкарбонат), поли-3-гидроксibuтират (PHB), поли-3-гидроксивалерат (PHV), сополимеры поли-3-гидроксibuтират-4-гидроксibuтирата, поли-3-гидроксibuтират-3-гидроксивалерата (PHBV), сополимер поли-3-гидроксibuтирата-3-гидроксигексаноата, сополимер поли-3-гидроксibuтирата-3-гидроксооктаноата, сополимер поли-3-гидроксibuтират-3-гидроксидеканоата, сополимер поли-3-гидроксibuтирата-3-гидроксооктадеканоата и алифатические полимеры на основе сукцината (например, полибутиленсукцинат, полибутиленсукцинат адипинат, полиэтиленсукцинат и т.д.); сложные алифатическо-ароматические сополиэферы (например, полибутиленадипинаттерефталат, полиэтиленадипинаттерефталат, полибутиленадипинатизофталат, полибутиленадипинатизофталат и т.д.); сложные ароматические полиэферы (например, полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат и т.д.) и так далее.

Особенно подходящими являются добавки микровключения, являющиеся обычно твердыми по природе, в той степени, в которой они имеют относительно высокую температуру стеклования. Например, температура стеклования (T_g) может составлять приблизительно 0°C или более, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5°C до приблизительно 100°C, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 30°C до приблизительно 80°C и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 50°C до приблизительно 75°C. Температуру стеклования можно определять динамическим механическим анализом в соответствии с ASTM E1640-09.

Одним особенно подходящим жестким сложным полиэфиром является полимолочная кислота, которая обычно может быть получена из мономерных блоков любого изомера молочной кислоты, такого как левовращающая молочная кислота ("L-молочная кислота"), правовращающая молочная кислота ("D-молочная кислота"), мезо-молочная кислота или их смеси. Мономерные блоки могут также быть образованы из ангидридов любого изомера молочной кислоты, включая L-лактид, D-лактид, мезо-лактид или их смеси. Можно также использовать циклические димеры таких молочных кислот и/или

лактидов. Для полимеризации молочной кислоты можно применять любой известный способ полимеризации, такой как поликонденсация или полимеризация с раскрытием цикла. Можно также применять небольшое количество средства для удлинения цепи (например, диизоцианатного соединения, эпоксидного соединения или ангидрида кислоты). Полимолочная кислота может быть гомополимером или сополимером, например, содержащим мономерные блоки, полученные из L-молочной кислоты, и мономерные блоки, полученные из D-молочной кислоты. Хотя этого и не требуется, степень содержания одного из мономерных блоков, полученных из L-молочной кислоты, и мономерных блоков, полученных из D-молочной кислоты, составляет предпочтительно приблизительно 85 мол. % или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 90 мол. % или больше, а в некоторых вариантах осуществления приблизительно 95 мол. % или больше. Можно смешивать несколько полимолочных кислот, каждая из которых имеет различное соотношение между мономерным блоком, полученным из L-молочной кислоты, и мономерным блоком, полученным из D-молочной кислоты, при произвольном процентном содержании. Естественно, полимолочную кислоту можно также смешивать с другими типами полимеров (например, полиолефинами, сложными полиэфирами и т.д.).

В одном конкретном варианте осуществления полимолочная кислота имеет следующую общую структуру:



Одним конкретным примером подходящего полимера полимолочной кислоты, который можно применять в настоящем изобретении, является коммерчески доступный от Biomer, Inc., Крайлинг, Германия) под названием BIOMER™ L9000. Другие подходящие полимеры полимолочной кислоты коммерчески доступны от Natureworks LLC, Миннетонка, Миннесота (NATUREWORKS®) или Mitsui Chemical (LACEA™). Другие пригодные полимолочные кислоты могут быть описаны в патентах США №№ 4797468; 5470944; 5770682; 5821327; 5880254 и 6326458, которые включены в данный документ с помощью ссылки в их полном объеме для всех целей.

Полимолочная кислота обычно имеет среднечисловую молекулярную массу ("M_n") в диапазоне от приблизительно 40000 до приблизительно 180000 грамм на моль, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 50000 до приблизительно 160000 грамм на моль, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 80000 до приблизительно 120000 грамм на моль. Аналогично, полимер также обычно имеет среднемассовую молекулярную массу ("M_w") в диапазоне от приблизительно 80000 до приблизительно 250000 грамм на моль, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 100000 до приблизительно 200000 грамм на моль, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 110000 до приблизительно 160000 грамм на моль. Отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе ("M_w/M_n"), т.е. "коэффициент полидисперсности", также является достаточно низким. Например, коэффициент полидисперсности обычно варьирует в диапазоне от приблизительно 1,0 до приблизительно 3,0, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,1 до приблизительно 2,0 и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,2 до приблизительно 1,8. Среднемассовую и среднечисловую молекулярные массы можно определять способами, известными

специалистам в данной области.

Некоторые типы чистых сложных полиэфиров (например, полимолочная кислота) могут поглощать воду из окружающей среды так, что содержание влаги в них составляет от приблизительно 500 до 600 частей на миллион ("ppm") или даже выше, исходя из
 5 сухого веса исходной полимолочной кислоты. Содержание влаги можно определять с помощью ряда способов, известных из уровня техники, например, в соответствии с ASTM D 7191-05, как описано ниже. Поскольку присутствие воды во время переработки расплава может гидролитически разрушать сложный полиэфир и снижать его молекулярную массу, иногда желательно высушивать сложный полиэфир перед
 10 смешиванием. В большинстве вариантов осуществления, например, желательно, чтобы содержание влаги в сложном полиэфире составляло приблизительно 300 частей на миллион ("ppm") или меньше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 200 ppm или меньше, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 до приблизительно 100 ppm перед смешиванием с добавкой микровключения. Высушивание
 15 сложного полиэфира может проходить, например, при температуре от приблизительно 50°C до приблизительно 100°C и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 70°C до приблизительно 80°C.

Независимо от использованных материалов, относительное процентное содержание добавки микровключения в термопластичной композиции выбирают для достижения
 20 желаемых свойств без значительного воздействия на полученную композицию. Например, добавку микровключения обычно применяют в количестве от приблизительно 1 вес. % до приблизительно 30 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2 вес. % до приблизительно 25 вес. %, а в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 вес. % до приблизительно 20 вес. %
 25 термопластичной композиции, исходя из веса полиолефиновой матрицы, применяемой в композиции. Концентрация добавки микровключения во всей термопластичной композиции может аналогично составлять от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 30 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 25 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от
 30 приблизительно 1 вес. % до приблизительно 20 вес. %.

D. Другие компоненты

В композиции можно применять широкий спектр ингредиентов по ряду причин. Например, в одном конкретном варианте осуществления в термопластичной композиции можно применять модификатор поверхности раздела фаз для способствования снижению
 35 степени трения и связности между добавками нановключения и/или микровключения и полиолефиновой матрицей, и, следовательно, для снижения степени и однородности нарушения адгезии. Таким образом, поры могут быть распределены более однородным образом по всей композиции. Модификатор может находиться в жидкой или полутвердой форме при комнатной температуре (например, 25°C), вследствие чего он обладает
 40 относительно низкой вязкостью, что позволяет ему легче включаться в термопластичную композицию и беспрепятственно мигрировать к поверхностям полимера. При снижении физических сил на границах раздела полиолефиновой матрицы и добавки считается, что низкая вязкость, гидрофобная природа модификатора могут способствовать усилению нарушения адгезии. При использовании в данном документе выражение
 45 "гидрофобный", как правило, относится к материалу, имеющему угол смачивания водой в воздухе приблизительно 40° или больше, а в некоторых случаях приблизительно 60° или больше. Напротив, выражение "гидрофильный", как правило, относится к материалу, имеющему угол смачивания водой в воздухе менее приблизительно 40°. Одним

подходящим испытанием для измерения угла смачивания является ASTM D5725-99 (2008).

Хотя этого и не требуется, модификатор поверхности раздела фаз может быть особенно подходящим в вариантах осуществления, в которых применяют добавку микровключения и в которых добавка нановключения является твердой (например, полимерным материалом). Подходящие гидрофобные модификаторы поверхности раздела фаз низкой вязкости могут включать, например, жидкие и/или полутвердые вещества, указанные выше. Одним особенно пригодным модификатором поверхности раздела фаз является простой полиэфир-полиол, такой как коммерчески доступный под торговым названием PLURIOL® WI от BASF Corp. Другим пригодным модификатором является частично возобновляемый сложный эфир, такой как коммерчески доступный под торговым названием HALLGREEN® IM от Hallstar.

В случае использования содержание модификатора поверхности раздела фаз может составлять от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 20 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 15 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1 вес. % до приблизительно 10 вес. % термопластичной композиции, исходя из веса полиолефиновой матрицы непрерывной фазы. Концентрация модификатора поверхности раздела фаз во всей термопластичной композиции может аналогично составлять от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 20 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 15 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 10 вес. %. В количествах, указанных выше, модификатор поверхности раздела фаз имеет свойства, позволяющие ему беспрепятственно мигрировать к поверхности раздела фаз полимеров и способствовать нарушению адгезии без нарушения общих свойств расплава термопластичной композиции. Например, показатель текучести расплава термопластичной композиции может также быть аналогичным к таковому у полиолефиновой матрицы. Например, показатель текучести расплава композиции (на сухое вещество) может составлять от приблизительно 0,1 до приблизительно 250 грамм на 10 минут, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 до приблизительно 200 грамм на 10 минут и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 150 грамм на 10 минут, измеренный при нагрузке 2160 грамм и при 190°C в соответствии с ASTM D1238.

Можно также применять средства улучшения совместимости, которые улучшают межфазную адгезию и снижают поверхностное натяжения на границе раздела фаз между доменом и матрицей, тем самым допуская образование меньших доменов во время перемешивания. Примеры подходящих средств улучшения совместимости могут включать, например, сополимеры, функционализированные эпоксидными химическими фрагментами или малеиновым ангидридом. Примером средства улучшения совместимости на основе малеинового ангидрида является полипропилен-привитой-малеиновый ангидрид, коммерчески доступный от Arkema под торговыми названиями Orevac™ 18750 и Orevac™ CA 100. В случае использования содержание средств улучшения совместимости может составлять от приблизительно 0,05 вес. % до приблизительно 10 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 вес. % до приблизительно 8 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 вес. % до приблизительно 5 вес. % термопластичной композиции, исходя из веса полиолефиновой матрицы непрерывной фазы.

Другие пригодные материалы, которые можно также применять в термопластичной

композиции, такие как катализаторы, антиоксиданты, стабилизаторы, поверхностно-активные вещества, воски, твердые растворители, структурообразователи, твердые частицы, нанонаполнители и другие материалы, добавляют для улучшения обрабатываемости и механических свойств термопластичной композиции. Тем не менее, один выгодный аспект настоящего изобретения состоит в том, что можно обеспечить хорошие свойства без необходимости в различных традиционных добавках, таких как порообразующие средства (например, хлорфторуглероды, гидрохлорфторуглероды, углеводороды, диоксид углерода, сверхкритический диоксид углерода, азот и т.д.) и иницирующих образование пор наполнителей на основе неорганических оксидов (например, карбоната кальция). Фактически, термопластичная композиция в целом может не содержать порообразующих средств и/или иницирующих образование пор наполнителей на основе неорганических оксидов, которые традиционно необходимы для образования микропористых пленок. Это может обеспечить многочисленные преимущества, в том числе потенциальное снижение затрат и сложности производства. Фактически, термопластичная композиция и/или один или несколько слоев пленки (например, базовый слой) в целом могут не содержать такие порообразующие средства и/или наполнители (например, карбонат кальция), которые могут присутствовать в количестве, составляющем не более приблизительно 1 вес. %, в некоторых вариантах осуществления не более приблизительно 0,5 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,001 вес. % до приблизительно 0,2 вес. % термопластичной композиции. Тем не менее, при необходимости, в определенных вариантах осуществления в термопластичной композиции можно использовать более высокие количества порообразующих средств и/или наполнителей. Кроме того, благодаря своим свойствам белеть при приложении усилия, как описано подробнее ниже, полученная композиция может достигать непрозрачного цвета (например, белого) без необходимости в традиционных пигментах, таких как диоксид титана. В определенных вариантах осуществления, например, пигменты могут присутствовать в количестве, составляющем не более приблизительно 1 вес. %, в некоторых вариантах осуществления не более приблизительно 0,5 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,001 вес. % до приблизительно 0,2 вес. % термопластичной композиции.

II. Смешивание

Для образования термопластичной композиции компоненты, как правило, смешивают вместе с помощью любой из ряда известных методик. В одном варианте осуществления, например, компоненты можно доставлять по отдельности или в комбинации. Например, компоненты можно сначала смешивать в сухом виде с образованием практически однородной сухой смеси, и их аналогично можно доставлять либо одновременно, либо последовательно, в устройство для формования из расплава, которое смешивает материалы с дисперсией. Можно применять технологии порционного и/или непрерывного формования из расплава. Например, для смешивания и формования из расплава материалов можно использовать смеситель/месильную машину, смеситель типа Бенбери, смеситель непрерывного действия "Farrel Continuous Mixer", одношнековый экструдер, двухшнековый экструдер, вальцовую дробилку и т.д. Особенно подходящим устройством для формования в расплаве может быть вращающийся в одном направлении двухшнековый экструдер (например, экструдер ZSK-30, доступный от Werner & Pfleiderer Corporation of Ramsey, Нью-Джерси, или экструдер Thermo Prism™ USALAB 16, доступный от Thermo Electron Corp., Стоун, Англия). Такие экструдеры могут содержать подающие и выпускные отверстия и обеспечивать высокоинтенсивное

распределительное и диспергирующее перемешивание. Например, компоненты можно подавать в один или различные подающие отверстия двухшнекового экструдера и смешивать в расплаве с образованием практически однородной расплавленной смеси. При необходимости другие добавки можно также вводить в полимерный расплав и/или отдельно подавать в экструдер в другой точке вдоль его длины.

Независимо от выбранной конкретной технологии переработки, полученная смешанная в расплаве композиция, как правило, содержит наноразмерные домены добавки нановключения и необязательно микроразмерные домены добавки микровключения. Степень сдвига/давления и нагрев можно регулировать для обеспечения достаточной дисперсии, но не настолько высокой, чтобы неблагоприятно снизить размер доменов до такой степени, что они будут непригодны для достижения желаемых свойств. Например, смешивание обычно происходит при температуре от приблизительно 180°C до приблизительно 300°C, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 185°C до приблизительно 250°C и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 190°C до приблизительно 240°C. Аналогичным образом, кажущаяся скорость сдвига во время переработки расплава может варьировать от приблизительно 10 секунд⁻¹ до приблизительно 3000 секунд⁻¹, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 50 секунд⁻¹ до приблизительно 2000 секунд⁻¹ и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 100 секунд⁻¹ до приблизительно 1200 секунд⁻¹. Кажущаяся скорость сдвига может быть равна $4Q/\pi R^3$, где Q – это объемный расход (“м³/с”) расплава полимера и R представляет собой радиус (“м”) капилляра (например, экструзионной матрицы), через который течет расплавленный полимер. Конечно, для достижения желаемой степени однородности можно также регулировать другие переменные, такие как время пребывания во время переработки расплава, которое обратно пропорционально скорости пропускания материала.

Для достижения желаемых условий сдвига (например, степени, времени пребывания, скорости сдвига, температуры переработки расплава и т.д.) можно выбирать в определенном диапазоне скорость шнека(-ов) экструдера. Обычно с увеличением скорости шнека наблюдается увеличение в температуре продукта вследствие дополнительного подвода в систему механической энергии. Например, скорость шнека может варьировать от приблизительно 50 до приблизительно 600 оборотов в минуту (“об/мин”), в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 70 до приблизительно 500 об/мин и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 100 до приблизительно 300 об/мин. Результатом этого может быть температура, достаточно высокая для диспергирования добавки нановключения без неблагоприятного влияния на размер полученных доменов. Скорость сдвига расплава, и, в свою очередь, степень, до которой диспергированы добавки, можно также увеличивать посредством применения одного или нескольких распределительных и/или диспергирующих смешивающих элементов в смешивающей части экструдера. Подходящие распределительные смесители для одношнековых экструдеров могут включать, например, смесители Saxon, Dulmage, Cavity Transfer и т.д. Аналогично, подходящие диспергирующие смесители могут включать смесители Blister ring, Leroy/Maddock, CRD и т.д. Как хорошо известно из уровня техники, смешивание можно еще дополнительно улучшить использованием штифтов в цилиндре, которые создают неравномерность и переориентацию расплава полимера, таких, как используемые в экструдерах Buss Kneader, смесителях Cavity Transfer и смесителях Vortex Intermeshing Pin (VIP).

III. Изготовление пленки

Для образования пленки из композиции можно применять какую-либо известную методику, в том числе экструзию с раздувкой, получение пленки наливом, экструзию с помощью щелевой головки и т.д. В одном конкретном варианте осуществления пленка может быть образована с помощью способа экструзии с раздувкой, при которой газ (например, воздух) используют для расширения рукава полимерной смеси, 5 экструдированной через мундштук с кольцеобразным соплом. Затем рукав сжимают и накапливают в форме плоской пленки. Способы получения пленок, получаемых экструзией с раздувкой, описаны, например, в патентах США №№ 3354506, выданном Raley; 3650649, выданном Schippers, и 3801429, выданном Schrenk и соавт., а также 10 публикациях заявок на патент США №№ 2005/0245162, под авторством McCormack и соавт., и 2003/0068951, под авторством Boggs и соавт. Тем не менее, в еще одном варианте осуществления пленку формируют с помощью методики получения пленки наливом.

Что касается фиг. 1, например, показан один вариант осуществления способа образования пленки, получаемой наливом. В данном варианте осуществления сырьевые материалы (не показано) подают в экструдер 80 из загрузочной воронки 40 и затем 15 наливают на наносящий валик 90 с образованием однослойной пленки-предшественника 10a. Если необходимо получить многослойную пленку, множество слоев вместе совместно экструдировать на наносящий валик 90. Наносящий валик 90 необязательно можно оснащать элементами тиснения для придания пленке рисунка. Обычно, 20 наносящий валик 90 выдерживают при температуре достаточной для затвердевания и резкого охлаждения слоя 10a по мере его образования, такой как от приблизительно 10 до 60°C. При необходимости, вакуумная камера может быть расположена вплотную к наносящему валику 90 для способствования поддержанию пленки-предшественника 10a близко к поверхности ролика 90. Кроме того, воздушные шаберы или 25 электростатические устройства (pinners) могут способствовать подгонке пленки-предшественника 10a вплотную к поверхности наносящего валика 90 во время ее движения вокруг валика для формования. Воздушный шабер представляет собой устройство, известное из уровня техники, которое фокусирует поток воздуха при очень высокой скорости потока для скрепления кромок пленки.

После отливки пленка 10a затем необязательно может быть ориентирована в одном или нескольких направлениях для дополнительного улучшения однородности пленки. Пленка может быть моментально повторно нагрета до температуры, которая ниже температуры плавления одного или нескольких полимеров в пленке, но достаточна для обеспечения вытягивания или растягивания композиции. В случае последовательной 35 ориентации, “размягченную” пленку вытягивают с помощью вальцов, вращающихся с разными скоростями вращения таким образом, что слой растягивают до необходимой степени вытягивания в продольном направлении (машинном направлении). Данную “одноосно”-ориентированную пленку затем необязательно можно наслаивать на волокнистое полотно. Кроме того, одноосно-ориентированную пленку можно также 40 ориентировать в поперечном направлении с образованием “двухосно-ориентированной” пленки. Например, пленка может быть закреплена по своим боковым кромкам с помощью цепочечных зажимов и перемещена в печь с рамой для растягивания. В печи с рамой для растягивания пленку можно повторно нагревать и вытягивать в поперечном направлении до необходимой степени вытягивания посредством расхождения 45 цепочечных зажимов при их прямом движении.

Снова, что касается фиг. 1, например, показан один способ образования одноосно-ориентированной пленки. Как проиллюстрировано, пленку-предшественник 10a направляют в блок 100 для придания ориентации пленке или в ориентирующее в

машинном направлении устройство ("MDO"), такие как коммерчески доступные от Marshall and Willams, Co., Провиденс, Род-Айленд. MDO имеет множество вальцов для растягивания (как например, от 5 до 8), которые постепенно растягивают и утончают пленку в машинном направлении, которое является направлением движения пленки в способе, показанном на фиг. 1. Тогда как MDO 100 проиллюстрирован с восемью вальцами, следует понимать, что количество вальцов может быть выше или ниже, в зависимости от уровня растягивания, который желателен, и уровней растягивания между каждым вальцом. Пленку можно растягивать либо в одной, либо в нескольких отдельных операциях растягивания. Следует отметить, что некоторые из вальцов в аппарате MDO могут не работать при поступательно возрастающих скоростях. При необходимости, некоторые из вальцов MDO 100 могут выступать в качестве предварительно нагретых вальцов. При наличии, данные первые несколько вальцов нагревают пленку 10a выше комнатной температуры (например, до 125°F). Постепенно возрастающие скорости смежных вальцов в MDO воздействуют на растягивание пленки 10a. Скорость, с которой вращаются вальцы для растягивания, определяет величину растягивания пленки и конечный вес пленки.

Полученную пленку 10b можно затем наматывать и хранить на вытяжном вальце 60. Хотя это и не показано здесь, без отступления от сущности и объема настоящего изобретения можно выполнять различные дополнительные потенциальные виды переработки и/или конечные стадии, известные из уровня техники, такие как разрезание, обработка, выполнение отверстий, печать графических элементов или наслаивание пленки с помощью других слоев (например, материалы, представляющие собой нетканое полотно).

Пленка по настоящему изобретению может быть одно- или многослойной (например, от 2 до 20 слоев и в некоторых вариантах осуществления от 3 до 10 слоев). Например, многослойная пленка может содержать по меньшей мере один сердцевинный слой, который расположен вплотную по меньшей мере к одному внешнему слою. Внешние слои зачастую применяют для сварки или печати. В одном варианте осуществления, например, может быть желательно использование первого и второго внешних слоев, которые окружают сердцевинный слой. Сердцевинный(-е) слой(-и) обычно составляет (-ют) значительную часть веса пленки, как например, от приблизительно 50 вес. % до приблизительно 99 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 55 вес. % до приблизительно 90 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 60 вес. % до приблизительно 85 вес. % пленки. Внешний(-ие) слой(-и) может(могут), подобным образом, составлять от приблизительно 1 вес. % до приблизительно 50 вес. %, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 вес. % до приблизительно 45 вес. % и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 15 вес. % до приблизительно 40 вес. % пленки.

Термопластичную композицию по настоящему изобретению можно использовать в любом слое пленки, в том числе сердцевинном слое и/или внешнем слое. В одном варианте осуществления, например, сердцевинный слой образован из композиции по настоящему изобретению, и внешний(-е) слой(-и) образован(ы) из композиции или из дополнительного полимерного материала. Подобным образом, в других возможных вариантах осуществления один или несколько внешних слоев образованы из композиции по настоящему изобретению, а сердцевинный слой образован из дополнительного полимерного материала. Если применяют дополнительный материал, то он может включать любой тип полимера, такой как полиолефины (например, полиэтилен, полипропилен и т.д.), сложные полиэфиры, полиамиды, стирольные сополимеры,

полиуретаны, поливинилацетат, поливиниловый спирт и т.д.

При необходимости, пленку также можно наслаивать на один или несколько лицевых слоев из нетканого полотна для снижения коэффициента трения и улучшения ощущения композиционной поверхности подобного ткани. Иллюстративные полимеры для применения при образовании лицевых слоев из нетканого полотна могут включать, например, полиолефины, например полиэтилен, полипропилен, полибутилен и т.д.; политетрафторэтилен; сложные полиэфиры, например полиэтилентерефталат и так далее; поливинилацетат; поливинилхлоридацетат; поливинилбутираль; акриловые смолы, например полиакрилат, полиметилакрилат, полиметилметакрилат и так далее; полиамиды, например нейлон; поливинилхлорид; поливинилиденхлорид; полистирол; поливиниловый спирт; полиуретаны; полимолочную кислоту; их сополимеры и так далее. При необходимости, можно также применять возобновляемые полимеры, такие как таковые, описанные выше. Можно также применять, синтетические или натуральные целлюлозные полимеры, в том числе без ограничений сложные эфиры целлюлозы; простые эфиры целлюлозы; нитраты целлюлозы; ацетаты целлюлозы; ацетобутираты целлюлозы; этилцеллюлозы; регенерированные типы целлюлозы, такие как вискоза, район и так далее. Следует отметить, что полимер(полимеры) может(могут) также содержать другие добавки, такие как технологические добавки или композиции для обработки для придания необходимых свойств волокнам, остаточные количества растворителей, пигментов или красителей и так далее.

Монокомпонентные и/или многокомпонентные волокна можно применять для образования лицевого слоя из нетканого полотна. Монокомпонентные волокна, как правило, образованы из полимера или смеси полимеров, экструдированной из одного экструдера. Многокомпонентные волокна, как правило, образованы из двух или более полимеров (например, двухкомпонентные волокна), экструдированных из отдельных экструдеров. Полимеры могут быть расположены в практически неизменно расположенных отдельных зонах поперек поперечного разреза волокон. Компоненты могут быть расположены в любой необходимой конфигурации, как например, типы оболочка-ядро, бок о бок, пирог, остров в море, три острова, бычий глаз или различные другие типы расположения, известные из уровня техники. Также могут быть образованы многокомпонентные волокна, имеющие неправильные формы.

Можно применять волокна любой необходимой длины, такие как штапельные волокна, непрерывные волокна и т.д. В одном конкретном варианте осуществления, например, можно применять штапельные волокна, которые характеризуются длиной волокна в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 150 миллиметров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 50 миллиметров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 40 миллиметров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 25 миллиметров. Хотя это не требуется, можно применять методики кардного прочеса для образования волокнистых слоев с помощью штапельных волокон, как хорошо известно из уровня техники. Например, волокна могут быть сформированы в кардочесанное полотно путем помещения прессованных кип волокон в щипальную машину, которая разделяет волокна. Затем, волокна пропускают через блок гребнечесания или кардного прочеса, в котором дополнительно разделяются и выравниваются волокна в машинном направлении для того, чтобы образовать ориентированное в машинном направлении волокнистое нетканое полотно. Кардочесанное полотно затем может быть связано с помощью известных методик с образованием связанного кардочесанного нетканого полотна.

При необходимости, лицевой слой из нетканого полотна, применяемый для образования нетканого композиционного материала, может характеризоваться многослойной структурой. Подходящие многослойные материалы могут включать, например, слоистые материалы спанбонд/мелтблаун/спанбонд (SMS) и слоистые материалы спанбонд/мелтблаун (SM). Другим примером многослойной структуры является полотно типа спанбонд, полученное на машине с множеством вязальных платин, в которой с помощью вязальной platины наносят волокна поверх слоя волокон нанесенного из предыдущей вязальной platины. Такое отдельное нетканое полотно типа спанбонд может также рассматриваться как многослойная структура. В этой ситуации различные слои нанесенных волокон в нетканом полотне могут быть одинаковыми или они могут отличаться по базовому весу и/или в отношении композиции, типа, размера, уровня извитости и/или формы получаемых волокон. В качестве другого примера одиночное нетканое полотно может предусматриваться в виде двух или более отдельно полученных слоев полотна типа спанбонд, кардочесанного полотна и т.д., которые связаны вместе с образованием нетканого полотна. Эти отдельно получаемые слои могут отличаться в отношении способа получения, базового веса, композиции и волокон, как обсуждалось выше. Лицевой слой из нетканого полотна также может содержать дополнительный волокнистый компонент, таким образом, он считается композиционным материалом. Например, нетканое полотно может быть сплетено с другим волокнистым компонентом с применением любой из ряда методик переплетения, известных из уровня техники (например, гидравлического, воздушного, механического и т.д.). В одном варианте осуществления нетканое полотно сплетено в единое целое с целлюлозными волокнами с помощью гидравлического переплетения. При обычном способе гидравлического переплетения используют струйные потоки воды с высоким давлением для переплетения волокон с образованием высоко переплетенной уплотненной волокнистой структуры, например, нетканого полотна. Волокнистый компонент композиционного материала может содержать какое-либо необходимое количество получаемого субстрата.

Независимо от конкретного способа, посредством которого она образована, пленку можно вытягивать с образованием необходимой поровой сети. При необходимости, пленку можно вытягивать в линии по мере ее образования. В качестве альтернативы пленку можно вытягивать в твердом состоянии после ее образования до и/или после наслаивания на любые необязательные материалы лицевого слоя. Под вытягиванием “в твердом состоянии” обычно подразумевается, что композицию выдерживают при температуре ниже температуры плавления полиолефинового матричного полимера. Помимо прочего, это позволяет обеспечить неизменность полимерных цепей до такой степени, чтобы поровая сеть стала нестабильной. Например, пленку можно вытягивать при температуре от приблизительно -50°C до приблизительно 150°C, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно -40°C до приблизительно 140°C, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно -20°C до приблизительно 100°C и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0°C до приблизительно 50°C. В определенных случаях температура вытягивания может необязательно составлять по меньшей мере приблизительно на 10°C, в некоторых вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно на 20°C и в некоторых вариантах осуществления по меньшей мере приблизительно на 30°C ниже температуры стеклования компонента, имеющего наивысшую температуру стеклования (например, добавки микровключения). В таких вариантах осуществления пленку можно вытягивать при температуре от приблизительно 0°C до приблизительно 50°C, в некоторых вариантах

осуществления от приблизительно 15°C до приблизительно 40°C и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20°C до приблизительно 30°C.

Вытягивание может происходить в одну или множество стадий и с применением какой-либо из ряда различных методик. В одном варианте осуществления, например, пленку можно вытягивать с помощью ориентирующего устройства машинного направления ("MDO"), как например, с помощью блока 100, показанного на фиг. 1. Для вытягивания пленки описанным выше образом обычно желательно, чтобы вальцы MDO не были нагреты. Тем не менее, при необходимости, один или несколько вальцов можно нагревать в небольшой степени для облегчения процесса вытягивания, при условии, что температура композиции остается ниже указанных выше диапазонов. Пленку обычно вытягивают (например, в машинном направлении) до степени вытягивания от приблизительно 1,1 до приблизительно 3,5, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,2 до приблизительно 3,0 и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,3 до приблизительно 2,5. Степень вытягивания можно определять делением длины вытянутой пленки на ее длину до вытягивания. Скорость вытягивания можно также варьировать с целью способствования достижению желаемых свойств, например, в диапазоне от приблизительно 5% до приблизительно 1500% на минуту деформации, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20% до приблизительно 1000% на минуту деформации и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 25% до приблизительно 850% на минуту деформации. Хотя пленку, как правило, вытягивают без приложения внешнего тепла (например, нагретых вальцов), такое тепло можно необязательно подводить для улучшения обрабатываемости, уменьшения силы вытягивания, увеличения скоростей вытягивания и улучшения однородности.

Вытягивание способом, описанным выше, может приводить в результате к образованию пор, которые имеют "наноразмерный" размер поперечного сечения ("нанопор"), такой как приблизительно 800 нанометров или меньше, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 700 нанометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 500 нанометров. Нанопоры могут также иметь средний осевой размер (например, длину) от приблизительно 100 до приблизительно 5000 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 50 до приблизительно 2000 нанометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 100 до приблизительно 1000 нанометров. В ходе вытягивания также могут образовываться микропоры, которые имеют средний размер поперечного сечения приблизительно 0,2 микрометра или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 0,5 микрометра или больше и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,5 микрометра до приблизительно 5 микрометров. В некоторых случаях осевой размер микропор и/или нанопор может быть больше размера поперечного сечения для того, чтобы отношение сторон (отношение осевого размера к размеру поперечного сечения) составляло от приблизительно 1 до приблизительно 30, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,1 до приблизительно 15 и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1,2 до приблизительно 5. Например, осевой размер микропор может составлять 1 микрометр или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 1,5 микрометра или больше и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 2 до приблизительно 30 микрометров.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что независимо от их конкретного размера поры (например, нанопоры, микропоры, или те и другие) могут быть

распределены практически однородным образом по всему материалу. Например, поры могут быть распределены колонками, ориентированными в направлении, обычно перпендикулярном направлению, в котором прилагается усилие. Эти колонки, как правило, могут быть параллельными друг другу по всей ширине материала. Не ограничиваясь теорией, полагают, что наличие такой однородно распределенной поровой сети может приводить к высокому тепловому сопротивлению, а также к хорошим механическим свойствам (например, рассеиванию энергии под нагрузкой и прочности при ударе). Это кардинально отличается от традиционных методик для создания пор, включающих применение порообразующих средств, результатом чего является возникновение тенденции к неконтролируемому распределению пор и неудовлетворительным механическим свойствам.

Помимо образования поровой сети, вытягивание может также значительно увеличить осевой размер определенных дискретных доменов так, чтобы они имели в целом линейную, удлиненную форму. Например, микроразмерные домены удлиненной формы могут иметь средний осевой размер, который приблизительно на 10% или больше, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20% до приблизительно 500% и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 50% до приблизительно 250% больше, чем осевой размер доменов до вытягивания. Осевой размер (например, длина) после вытягивания может, например, находиться в диапазоне от приблизительно 1 мкм до приблизительно 400 мкм, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 мкм до приблизительно 200 мкм и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 мкм до приблизительно 150 мкм. Микроразмерные домены могут также быть относительно тонкими и поэтому имеют малый размер поперечного сечения, такой как от приблизительно 0,02 до приблизительно 20 микрометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 0,1 до приблизительно 10 микрометров и в некоторых вариантах осуществления от 0,4 до приблизительно 5 микрометров. Это может привести к отношению сторон для доменов (отношению осевого размера к размеру, перпендикулярному осевому размеру) от приблизительно 2 до приблизительно 150, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 3 до приблизительно 100 и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 4 до приблизительно 50. Благодаря своему малому размеру наноразмерные домены, как правило, не удлинены таким же образом, как микроразмерные домены. Так, наноразмерные домены могут сохранять средний осевой размер (например, длину) от приблизительно 1 до приблизительно 1000 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 800 нанометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 500 нанометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 20 до приблизительно 200 нанометров.

Даже при очень низких значениях плотности, достигаемых в соответствии с настоящим изобретением, получаемая пленка не является хрупкой и может быть относительно пластичной. Один параметр, который является индикатором хорошей пластичности, представляет собой максимальное удлинение пленки в машинном направлении ("MD") и/или поперечном направлении ("CD"). Например, пленка обычно проявляет максимальное удлинение в машинном направлении приблизительно 50% или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 60% или больше, в некоторых вариантах осуществления приблизительно 70% или больше и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 80% до приблизительно 200%. Подобным образом, пленка может проявлять максимальное удлинение в поперечном направлении

приблизительно 750% или больше, в некоторых вариантах осуществления
 приблизительно 800% или больше, в некоторых вариантах осуществления
 приблизительно 800% или больше и в некоторых вариантах осуществления от
 5 приблизительно 850% до приблизительно 2500%. Несмотря на обладание такой хорошей
 пластичностью, пленка по настоящему изобретению, тем не менее, способна сохранять
 хорошую механическую прочность. Например, пленка по настоящему изобретению
 может проявлять предельную прочность на разрыв в машинном направлении и/или
 поперечном направлении от приблизительно 20 до приблизительно 150 мегапаскаль
 (МПа), в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 25 до приблизительно
 10 120 МПа и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 30 до
 приблизительно 100 МПа. Модуль упругости Юнга пленки, который равен отношению
 напряжения растяжения к деформации растяжения и определяется из угла наклона
 кривой зависимости деформаций от напряжения, также может быть на надлежащем
 уровне. Например, пленка обычно проявляет модуль Юнга в машинном направлении
 15 и/или поперечном направлении от приблизительно 250 до приблизительно 1000 МПа,
 в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 500 до приблизительно
 8000 МПа и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 1000 до
 приблизительно 5000 МПа. Неожиданно, хорошую пластичность и другие механические
 свойства можно достигать, даже если пленка характеризуется очень низким значением
 20 толщины. Например, толщина пленки после вытягивания, как правило, может
 находиться в диапазоне от приблизительно 5 микрометров до приблизительно 1.000
 микрометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до
 приблизительно 800 микрометров и в некоторых вариантах осуществления от
 приблизительно 15 до приблизительно 600 микрометров. Разумеется, фактическая
 25 толщина может варьироваться в значительной степени в зависимости от
 предполагаемого типа упаковки. Например, тонкие упаковочные пленки могут
 характеризоваться толщиной от приблизительно 5 до приблизительно 100 микрометров,
 в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 80
 микрометров и в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 15 до
 30 приблизительно 40 микрометров. С другой стороны, толстые упаковочные пленки
 могут находиться в диапазоне от приблизительно 100 до приблизительно 1.000
 микрометров, в некоторых вариантах осуществления от приблизительно 150 до
 приблизительно 800 микрометров и в некоторых вариантах осуществления от
 приблизительно 200 до приблизительно 600 микрометров.

35 IV. Приложение

Благодаря своим уникальным свойствам пленка по настоящему изобретению
 особенно подходит для применения в качестве упаковочной пленки, такой как
 индивидуальная обертка, упаковочные пакеты, пленки для пакетов или мешочки для
 применения для ряда изделий, таких как пищевые продукты, бумажные продукты
 40 (например, ткань, салфетки, бумажные полотенца и т.д.), впитывающие изделия и т.д.
 Различные пригодные конфигурации пакета, обертки или мешочка для впитывающих
 изделий раскрыты, например, в патентах США №№ 6.716.203, выданном Sorebo и соавт.,
 и 6.380.445, выданном Moder и соавт., а также в публикации заявки на патент США №
 2003/0116462 под авторством Sorebo и соавт.

45 Следующие приведенные эксперименты будут способствовать большему пониманию
 настоящего изобретения.

Методы испытания

Показатель текучести расплава

Показатель текучести расплава ("MFR") - это масса полимера (в граммах), продавливаемого через отверстие экструзионного пластометра (диаметр 0,0825 дюйма) при воздействии нагрузки 2160 грамм в течение 10 минут, как правило, при 190°C, 210°C или 230°C. Если не указано иное, показатель текучести расплава измеряют в соответствии с методикой испытания ASTM Test Method D1238 с помощью экструзионного пластометра Tinius Olsen.

Тепловые свойства

Температуру стеклования (T_g) можно определять с помощью динамического механического анализа (DMA) в соответствии с ASTM E1640-09. Можно использовать прибор Q800 от TA Instruments. Экспериментальные работы можно выполнять в геометрии натяжение/натяжение в режиме сканирования температуры в диапазоне от -120°C до 150°C со скоростью нагрева 3°C/мин. Частоту амплитуды деформации во время испытания можно выдерживать постоянной (2 Гц). Можно проводить испытания трех (3) независимых образцов для получения средней температуры стеклования, которую определяют пиковым значением кривой $\tan \delta$, где $\tan \delta$ определяют как отношение модуля потерь к модулю накопления ($\tan \delta = E''/E'$).

Температуру плавления можно определять с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Дифференциальным сканирующим калориметром может быть DSC Q100 Differential Scanning Calorimeter, оснащенный вспомогательным устройством охлаждения с помощью жидкого азота и аналитического программного обеспечения UNIVERSAL ANALYSIS 2000 (версия 4.6.6), каждый из которых доступен от T.A. Instruments Inc., Нью-Касл, Делавэр. Для устранения непосредственного контакта с образцами применяют щипцы или другие инструменты. Образцы помещают в алюминиевую чашку и взвешивают с точностью 0,01 миллиграмм на аналитических весах. Чашку над образцом материала закрывают крышкой. Обычно гранулы смолы размещают непосредственно в чашке для взвешивания.

Дифференциальный сканирующий калориметр калибруют с использованием в качестве стандарта металлического индия и выполняют коррекцию базовой линии, как описано в руководстве по эксплуатации дифференциального сканирующего калориметра. Образец материала для испытаний помещают в испытательную камеру дифференциального сканирующего калориметра, а в качестве эталона используют пустую чашку. Все испытания проводят с продувкой испытательной камеры азотом (промышленного сорта) при расходе 55 кубических сантиметров в минуту. Для образцов гранул смолы программа нагрева и охлаждения представляет собой 2-проходное испытание, начинающееся с уравнивания камеры до -30°C, с последующим первым периодом нагревания со скоростью нагревания 10°C в минуту до температуры 200°C, с последующим уравниванием образца при 200°C в течение 3 минут, с последующим первым периодом охлаждения со скоростью охлаждения 10°C в минуту до температуры -30°C, с последующим уравниванием образца при -30°C в течение 3 минут, а затем вторым периодом нагревания со скоростью нагревания 10°C в минуту до температуры 200°C. Все испытания можно проводить с продувкой испытательной камеры азотом (промышленного сорта) при расходе 55 кубических сантиметров в минуту.

Результаты оценивают с помощью аналитического программного обеспечения UNIVERSAL ANALYSIS 2000, с помощью которого идентифицировали и определяли значение температуры стеклования (T_g) перегибов, эндотермических и экзотермических пиков, и площадей под пиками на графиках DSC. Температуру стеклования идентифицировали как участок на линии графика, где происходит выраженное изменение уклона, а температуру плавления определяли с помощью автоматического подсчета

перегибов.

Свойства пленки при растяжении

Пленки можно подвергать испытаниям на свойства при растяжении (максимальное напряжение, модуль, удлинение при разрыве и энергия при разрыве на единицу объема) на раме растяжения MTS Synergie 200. Испытание можно проводить в соответствии с ASTM D638-10 (при приблизительно 23°C). Образцы пленки перед испытанием можно нарезать в формы с заплечиками с шириной в центре 3,0 мм. Образцы пленки с заплечиками можно удерживать на месте с использованием захватов на устройстве MTS Synergie 200 с рабочей длиной 18,0 мм. Образцы пленки можно растягивать при скорости перемещения траверсы 5,0 дюйм/мин. до возникновения разрыва. Для каждой пленки можно провести испытание пяти образцов как в машинном направлении (MD), так и в поперечном направлении (CD). Для сбора данных при проведении испытания и для получения кривой зависимости деформаций от напряжения, из которой можно определить ряд свойств, включая модули, максимальное напряжение, удлинение и энергию при разрыве, можно использовать компьютерную программу (например, TestWorks 4).

Плотность и объем пор в процентах

Для определения плотности и объема пор в процентах вначале можно измерить ширину (W_i) и толщину (T_i) образца до вытягивания. Длину (L_i) перед вытягиванием можно также определить путем измерения расстояния между двумя отметками на поверхности образца. После этого образец можно вытягивать для инициирования порообразования. Затем можно измерить ширину (W_f), толщину (T_f) и длину (L_f) образца с точностью 0,01 мм, используя электронно-цифровой штангенциркуль (Mitutoyo Corporation). Объем (V_i) до вытягивания можно вычислить по формуле $W_i \times T_i \times L_i = V_i$. Объем (V_f) после вытягивания также можно вычислить по формуле $W_f \times T_f \times L_f = V_f$. Плотность (P_f) можно рассчитать из $P_f = P_i/\Phi$, где P_i - это плотность исходного материала, а объем пор в процентах ($\% V_v$) вычисляли из: $\% V_v = (1 - 1/\Phi) \times 100$.

Испытание гидростатического давления ("Hydrohead")

Испытание гидростатического давления представляет собой измерение устойчивости материала к проникновению жидкой воды под статическим давлением и его выполняют в соответствии с методом исследования AATCC 127-2008. Результаты для каждого образца можно усреднить и зафиксировать в сантиметрах (см). Более высокое значение показывает более высокую устойчивость к проникновению воды.

Скорость проникновения водяных паров ("WVTR")

Испытание, используемое для определения WVTR материала, может варьироваться в зависимости от природы материала. Одной из технологий для измерения значения WVTR является процедура B ASTM E96/96M-12. Другой способ включает использование процедуры INDA Test Procedure IST-70.4 (01). Процедура испытания INDA кратко изложена далее. Сухую камеру отделяют от влажной камеры известной температуры и влажности постоянной предохранительной пленкой и образцом материала, подлежащего испытанию. Задачей предохранительной пленки является определение заданного воздушного зазора и успокоение или неподвижность воздуха в воздушном зазоре при характеристике воздушного зазора. Сухая камера, предохранительная пленка и влажная камера образуют диффузионную ячейку, в которой герметизируют испытываемую пленку. Держатель образца известен как Permatran-W Model 100K, изготовленный Mocon/Modem Controls, Inc., Миннеаполис, Миннесота. Первое испытание проводят для WVTR предохранительной пленки и воздушного зазора между узлом испарителя, создающим 100% относительную

влажность. Водяной пар диффундирует сквозь воздушный зазор и предохранительную пленку и затем смешивается с потоком сухого газа, который пропорционален концентрации водяного пара. Электрический сигнал направляется в компьютер для обработки. Компьютер вычисляет скорость пропускания воздушного зазора и предохранительной пленки и сохраняет значение для последующего использования.

Скорость пропускания предохранительной пленки и воздушного зазора сохраняется в компьютере как CalC. Затем в испытательной ячейке герметизируют испытуемый материал. Снова, водяной пар диффундирует сквозь воздушный зазор к предохранительной пленке и испытуемому материалу и затем смешивается с потоком сухого газа, обдувающего испытуемый материал. Также, снова, эта смесь переносится на датчик паров. Затем компьютер вычисляет скорость пропускания комбинации воздушного зазора, предохранительной пленки и испытуемого материала. Эта информация затем используется для вычисления скорости пропускания, с которой влага проходит сквозь испытуемый материал, согласно уравнению:

$$TR^{-1}_{\text{исп. материал}} = TR^{-1}_{\text{исп. материал, пред.пленка, возд.зазор}} - TR^{-1}_{\text{пред.пленка, возд.зазор}}$$

Скорость проникновения водяных паров ("WVTR") затем вычисляется следующим образом:

$$WVTR = \frac{F \rho_{\text{sat}}(T) RH}{A P_{\text{sat}}(T) (1 - RH)},$$

где

F = расход водяного пара в см³ в минуту;

$\rho_{\text{нас}}(T)$ = плотность воды в насыщенном воздухе при температуре T;

RH = относительная влажность в указанных местах в ячейке;

A = площадь поперечного сечения ячейки; и

$P_{\text{нас}}(T)$ = давление насыщенного водяного пара при температуре T.

ПРИМЕР 1

Образовывали смесь материалов, содержащую 91,5 вес. % полипропилена (Total Petrochemicals M-3661), 7,5 вес. % полимолочной кислоты (Natureworks Ingeo 6251D) и 1,0 вес. % полиэпоксидного модификатора (Arkema Lotader AX8900). Эту смесь затем перемешивали в расплаве с помощью двухшнекового экструдера при 220°C с образованием однородной полимерной смеси. Расплавленную полимерную смесь экструдировали через многонитевую фильеру, закаляли водой и нарезаали на гранулы с помощью системы подводной грануляции, такой, как доступны от Gala Industries из Eagle Rock, Вирджиния. Смешанные гранулы затем подавали потоком в одношнековый экструдер (отношение длины к диаметру 24:1) с щелевой головкой. Материалы плавил при температуре 220°C и экструдировали через щелевую головку на наносящий ролик при температуре 25°C. К расплавленной пленке прилагали силу вытягивания расплава для снижения толщины до приблизительно от 177 до 203 микрон.

ПРИМЕР 2

Пленку формовали, как описано в примере 1, за исключением того, что толщина составляла от 254 до 279 микрон.

ПРИМЕР 3

Пленку из примера 1 вытягивали в твердом состоянии в раме для удлинения (например, раме Sintech 1/S, доступной от MTS systems) со скоростью 50 миллиметров в минуту до растяжения 300%. После вытягивания определяли, что длина пленки увеличилась в 5,2 раз в машинном направлении, а ширина пленки уменьшилась на 20%.

ПРИМЕР 4

Пленку из примера 2 вытягивали в твердом состоянии в раме для удлинения (например, раме Sintech 1/S, доступной от MTS systems) со скоростью 50 миллиметров в минуту до растяжения 300%. После вытягивания определяли, что длина пленки увеличилась в 5,6 раз в машинном направлении, а ширина пленки уменьшилась на 20%.

Испытывали различные механические свойства вытянутых пленок из Примеров 3 и 4. Результаты изложены в таблице ниже.

Пример 3	Толщина (мкм)	Модуль (МПа)	Напряжение при разрыве (МПа)	Удлинение при разрыве (%)
MD	64	3480	156,9	19,2
CD	84	808	13,1	154,6
Пример 4				
MD	84	3452	160,3	15,9
CD	103	665	14,2	172,8

ПРИМЕР 5

Пленку формовали, как описано в примере 1, за исключением того, что толщина составляла от 48 до 55 микрон.

ПРИМЕР 6

Образовывали смесь материалов, содержащую 78 вес. % полипропилена (Total Petrochemicals M-3661), 15 вес. % полимолочной кислоты (Natureworks Ingeo 6251D) и 7,0 вес. % полиэпоксидного модификатора (Arkema Lotader AX8900). Эту смесь затем перемешивали в расплаве с помощью двухшнекового экструдера при 220°C с образованием однородной полимерной смеси. Расплавленную полимерную смесь экструдировали через многонитевую фильеру, закаляли водой и нарезами на гранулы с помощью системы подводной грануляции, такой, как доступны от Gala Industries из Eagle Rock, Вирджиния. Смешанные гранулы затем подавали потоком в одношнековый экструдер (отношение длины к диаметру 24:1) с щелевой головкой. Материалы плавил при температуре 220°C и экструдировали через щелевую головку на наносящий ролик при температуре 25°C. К расплавленной пленке прилагали силу вытягивания расплава для снижения толщины до приблизительно от 48 до 55 микрон.

ПРИМЕР 7

Пленку формовали, как описано в примере 6, за исключением того, что толщина составляла от 70 до 80 микрон.

ПРИМЕР 8

Пленку формовали, как описано в примере 6, за исключением того, что толщина составляла от 120 до 132 микрон.

Несмотря на то, что изобретение было подробно описано относительно его конкретных вариантов осуществления, следует понимать, что специалисты в данной области техники, при достижении понимания вышеизложенного, смогут легко понять альтернативы, вариации и эквиваленты этих вариантов осуществления. Соответственно, объем настоящего изобретения следует определять как объем прилагаемой формулы изобретения и любых ее эквивалентов.

(57) Формула изобретения

1. Пленка, содержащая термопластичную композицию, где композиция содержит непрерывную фазу, которая включает полиолефиновый матричный полимер и добавку нановключения, диспергированную в непрерывной фазе в форме дискретных доменов, где в композиции определяется поровая сеть, которая включает множество нанопор со средним размером поперечного сечения 800 нанометров или меньше, где композиция

дополнительно содержит добавку микровключения, диспергированную в непрерывной фазе в форме дискретных доменов, где добавка микровключения представляет собой полимер.

2. Пленка по п. 1, где нанопоры характеризуются средним размером поперечного сечения от 5 до 700 нанометров и предпочтительно от 10 до 500 нанометров.

3. Пленка по п. 1, где нанопоры характеризуются средним осевым размером от 100 до 5000 нанометров, предпочтительно от 50 до 2000 нанометров и более предпочтительно от 100 до 1000 нанометров.

4. Пленка по п. 1, где полиолефиновый матричный полимер характеризуется показателем текучести расплава от 0,5 до 80 грамм на 10 минут, в некоторых вариантах осуществления от 1 до 40 грамм на 10 минут и в некоторых вариантах осуществления от 5 до 20 грамм на 10 минут, определенным при нагрузке 2160 грамм и при 230°C в соответствии с ASTM D1238.

5. Пленка по п. 1, где полиолефиновый матричный полимер представляет собой гомополимер пропилена, сополимер пропилена/ α -олефина, сополимер этилена/ α -олефина или их комбинацию.

6. Пленка по п. 1, где полиолефиновый матричный полимер представляет собой, по сути, изотактический гомополимер полипропилена или сополимер, содержащий по меньшей мере 90% по весу пропилена.

7. Пленка по любому из пп. 1-4, где полиолефиновый матричный полимер представляет собой полиэтилен.

8. Пленка по любому из пп. 1-4, где полиолефиновый матричный полимер представляет собой сополимер этилена/ α -олефина.

9. Пленка по п. 1, где непрерывная фаза составляет от 60 вес.% до 99 вес.% термопластичной композиции.

10. Пленка по п. 1, где добавка нановключения представляет собой жидкость или полутвердое вещество при 25°C.

11. Пленка по п. 1, где добавка нановключения представляет собой полимер, содержащий неполярный компонент.

12. Пленка по п. 11, где полимер представляет собой микрокристаллический полиолефиновый воск.

13. Пленка по п. 11, где полимер дополнительно содержит полярный компонент.

14. Пленка по п. 13, где полимер представляет собой функционализированный полиолефин.

15. Пленка по п. 14, где функционализированный полиолефин представляет собой полиэпоксид.

16. Пленка по п. 1, где добавка нановключения характеризуется показателем текучести расплава от 0,1 до 100 грамм на 10 минут, предпочтительно от 0,5 до 50 грамм на 10 минут и более предпочтительно от 5 до 15 грамм на 10 минут, определенным при нагрузке 2160 грамм и при температуре, по меньшей мере на 40°C выше температуры плавления в соответствии с ASTM D1238.

17. Пленка по п. 1, где отношение показателя текучести расплава полиолефинового матричного полимера к показателю текучести расплава добавки нановключения составляет от 0,2 до 8, предпочтительно от 0,5 до 6 и более предпочтительно от 1 до 5.

18. Пленка по п. 1, где добавка нановключения находится в форме наноразмерных доменов, где наноразмерные домены характеризуются средним размером поперечного сечения от 1 нанометра до 1000 нанометров.

19. Пленка по п. 1, где добавка нановключения составляет от 0,05 вес.% до 20 вес.%

композиции исходя из веса непрерывной фазы.

20. Пленка по п. 1, где полимер добавки микровключения представляет собой сополимер стирола, фторполимер, поливиниловый спирт, поливинилацетат или сложный полиэфир.

5 21. Пленка по п. 1, где полимер добавки микровключения представляет собой полимолочную кислоту.

22. Пленка по п. 1, где полимер добавки микровключения характеризуется температурой стеклования 0°C или больше, предпочтительно от 5°C до 100°C , более предпочтительно от 30°C до 80°C и еще более предпочтительно от 50°C до 75°C .

10 23. Пленка по п. 1, где добавка микровключения характеризуется показателем текучести расплава от 5 до 200 грамм на 10 минут, предпочтительно от 20 до 150 грамм на 10 минут и более предпочтительно от 40 до 100 грамм на 10 минут, определенным при нагрузке 2160 грамм и при температуре 210°C .

15 24. Пленка по п. 1, где отношение показателя текучести расплава добавки микровключения к показателю текучести расплава полиолефинового матричного полимера составляет от 0,5 до 10, предпочтительно от 1 до 8 и более предпочтительно от 2 до 6.

20 25. Пленка по п. 1, где отношение модуля упругости Юнга добавки микровключения к модулю упругости Юнга полиолефинового матричного полимера составляет от 1 до 250, предпочтительно от 2 до 100 и более предпочтительно от 2 до 50.

26. Пленка по п. 1, где добавка микровключения находится в форме микроразмерных доменов со средним осевым размером от 1 микрометра до 400 микрометров.

27. Пленка по п. 1, где добавка микровключения составляет от 1 вес.% до 30 вес.% композиции, исходя из веса непрерывной фазы.

25 28. Пленка по п. 1, где термопластичная композиция дополнительно содержит модификатор поверхности раздела фаз.

29. Пленка по п. 1, где поровая сеть дополнительно включает микропоры.

30. Пленка по п. 1, где поровая сеть распределена практически однородным образом по всей композиции.

30 31. Пленка по п. 1, где нанопоры распределены в параллельных в целом колонках.

32. Пленка по п. 1, где общий объем пор композиции составляет от 15% до 80% на кубический сантиметр.

33. Пленка по п. 1, где нанопоры составляют 20 об.% или больше от общего объема пор композиции.

35 34. Пленка по п. 1, где термопластичная композиция характеризуется плотностью $0,90\text{ г/см}^3$ или меньше, предпочтительно $0,85\text{ г/см}^3$ или меньше, более предпочтительно $0,80\text{ г/см}^3$ или меньше, более предпочтительно от $0,10\text{ г/см}^3$ до $0,75\text{ г/см}^3$ и еще более предпочтительно от $0,20\text{ г/см}^3$ до $0,70\text{ г/см}^3$.

40 35. Пленка по п. 1, где пленка характеризуется скоростью проникновения водяных паров 300 г/м^2 - 24 часа или больше, предпочтительно 500 г/м^2 - 24 часа или больше, более предпочтительно 1000 г/м^2 - 24 часа или больше и еще более предпочтительно от 3000 до 15000 г/м^2 - 24 часа.

45 36. Пленка по п. 1, где пленка представляет собой многослойную пленку, которая содержит сердцевинный слой и по меньшей мере один внешний слой, где сердцевинный слой, внешний слой или и тот и другой содержат термопластичную композицию.

37. Пленка по п. 1, где пленка представляет собой пленку, полученную экструзией

с раздувкой.

38. Пленка по п. 1, где пленка представляет собой пленку, отлитую из раствора.

5

10

15

20

25

30

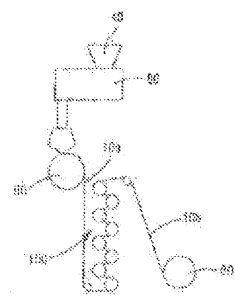
35

40

45

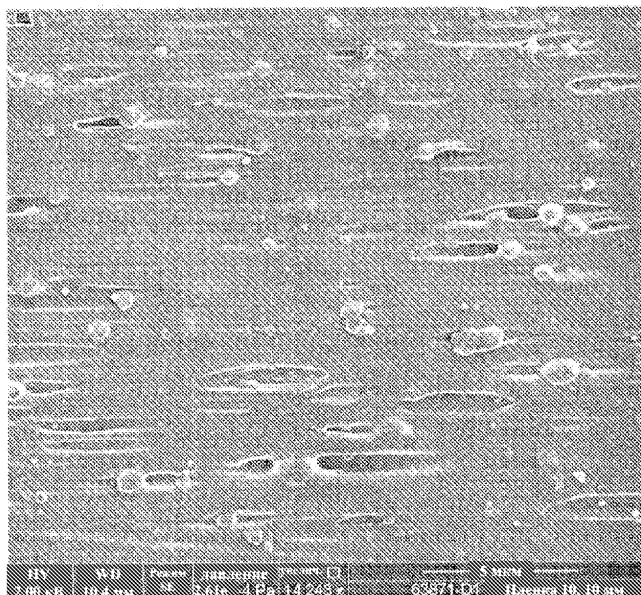
1

1/3

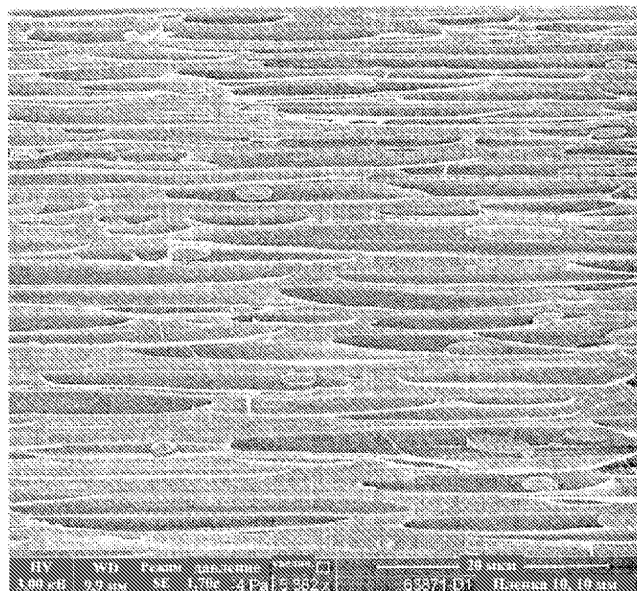


ФИГ. 1

2



Фиг. 2



Фиг. 3