

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201800232 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.09.28

(51) Int. Cl. C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.10.14

(54) ДВУХОСНООРИЕНТИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ
ПРОПИЛЕНОВОГО ПОЛИМЕРА

(31) 15190159.2

(32) 2015.10.16

(33) EP

(86) PCT/EP2016/074649

(87) WO 2017/064224 2017.04.20

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (АТ)

(72) Изобретатель:
Гитсас Антонис, Глогер Дитрих,
Браун Херманн (АТ), Жакобс
Франсискус (ВЕ), Транхида Девид,
Стадлбауер Вольфрам (АТ)

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к двухосноориентированной пленке, содержащей слой, содержащий композицию пропиленового полимера, содержащую высокоизотактический гомополимер пропилена и полимерный α -нуклеирующий агент. Композиция также может содержать другие пропиленовые полимеры.

A1

201800232

201800232

A1

ДВУХОСНООРИЕНТИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ ПРОПИЛЕНОВОГО ПОЛИМЕРА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к двухосноориентированной пленке, содержащей композицию пропиленового полимера. По существу, настоящее изобретение относится к пленочному конденсатору с улучшенными электрическими свойствами.

РЕШАЕМАЯ ПРОБЛЕМА

Из предшествующего уровня известны пленочные конденсаторы, изготовленные из полипропилена.

В ЕР-А-1894715 описываются двухосноориентированные пленки, изготовленные из композиции полипропилена, содержащей смесь из линейного полипропилена с M_w/M_n более чем 5 и длинноцепочечного разветвленного полипропилена. Пленки подходят для получения конденсаторов.

В ЕР-А-1985649 описываются двухосноориентированные пленки со специфической шероховатостью поверхности и предпочтительно содержащей от 0,05 до 3 % длинноцепочечного разветвленного полипропилена. Описанные пленки подходят для получения конденсаторов с хорошими электрическими свойствами.

В Fujiyama et al. (Journal of Applied Polymer Science, Vol. 36, страницы 1025-1033 (1988)) описывается, что при использовании α -нуклеирующего агента были получены полипропиленовые гладкие пленки с пониженной шероховатостью поверхности по сравнению с пленками, не содержащими ни нуклеирующий агент, ни β -нуклеирующий агент. В этом документе предполагается, что присутствие α -нуклеирующего агента приведет к ухудшению двухосноориентированных РР пленок.

Описанные в предшествующем уровне техники двухосноориентированные РР (БОПП) пленки, содержащие длинноцепочечный разветвленный РР, имеют хорошие свойства. Однако способ получения длинноцепочечного разветвленного РР сложен, что в свою очередь приводит к высокой стоимости материала. Следовательно, один из объектов настоящего изобретения обеспечивает БОПП пленки, которые могут быть получены экономичным и простым способом по сравнению с пленками по предшествующему уровню, и обладающими по меньшей мере такими же хорошими электрическими и механическими свойствами, как и пленки по предшествующему уровню.

Другой объект настоящего изобретения обеспечивает БОПП пленки, которые подходят для применения в конденсаторах и которые имеют улучшенные электрические и механические свойства по сравнению с пленками по предшествующему уровню.

Другой объект настоящего изобретения обеспечивает конденсаторы, которые прочны и работают в течение длительного периода времени без отказа.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

В одном аспекте настоящее изобретение обеспечивает двухосноориентированную пленку, содержащую слой, содержащий композицию пропиленового полимера (А), содержащую (i) от 90 до 99,99 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена с содержанием фракции изотактических пентад от 93 до 98 % и скоростью течения расплава MFR_2 от 0,5 до 10 г/10 минут; и (ii) от 0,0000001 до 1 % по массе полимерного α -нуклеирующего агента; необязательно (iii) от 0 до 9,99 % по массе гомо- или сополимера пропилена, иного чем (i); и (iv) от 0,01 до 1,0 % по массе традиционных добавок, проценты приведены от общей массы композиции пропиленового полимера (А).

В другом аспекте настоящее изобретение обеспечивает применение таких пленок для получения конденсаторов.

В другом аспекте настоящее изобретение обеспечивает конденсаторы, содержащие такие пленки.

В другом аспекте настоящее изобретение обеспечивает композицию полимера, содержащую от 90 до 99,99 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена с содержанием фракции изотактических пентад от 93 до 98 %, от 0,01 до 1,0 % по массе традиционных добавок (iv) и от 0,01 до 1 чнм (частей на миллион), предпочтительно от 0,01 до 0,5 чнм полимерного α -нуклеирующего агента, все проценты и чнм приведены от общей массы гомополимера пропилена, традиционных добавок и полимерного α -нуклеирующего агента.

В другом аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ получения двухосноориентированной пленки, включающий стадии: комбинирования от 90 до 99,9 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена с содержанием фракции изотактических пентад от 93 до 98 % и скоростью течения расплава MFR_2 от 0,5 до 10 г/10 минут с от 0,1 до 10 % по массе гомо- или сополимера пропилена, содержащего от 0,1 до 200 чнм полимерного α -нуклеирующего агента; экструдирования композиции в форме полосы; растягивания полосы в продольном и поперечном направлении, таким образом, что соотношение вытяжения в продольном направлении составляет от 4:1 до 10:1, и соотношение вытяжения в поперечном соотношении составляет от 5:1 до 10:1, и толщина пленка составляет от 1 μ м до 10 μ м.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

Композиция пропиленового полимера (А) содержит высокоизотактический гомополимер пропилена (i), полимерный α -нуклеирующий агент (ii) и необязательно гомо- или сополимер пропилена (iii), иной чем высокоизотактический гомополимер пропилена (i).

Композиция пропиленового полимера (А) также содержит традиционные добавки (iv), такие как одна или более добавка, выбранная из антиоксидантов, стабилизаторов технологического процесса и поглотителей кислот, предпочтительно выбранные из антиоксидантов и поглотителей кислот.

Предпочтительно композиция пропиленового полимера (A) состоит из высокоизотактического гомополимера пропилена (i), полимерного α -нуклеирующего агента (ii) и, необязательно, гомо- или сополимера пропилена (iii), иного чем высокоизотактический гомополимер пропилена (i), и традиционных добавок (iv).

Высокоизотактический гомополимер пропилена

Высокоизотактический гомополимер пропилена (i) является основным составляющим композиции пропиленового полимера (A). Композиция (A) содержит от 90 до 99,99 % по массе, предпочтительно от 95 до 99,9 % по массе, более предпочтительно от 98 до 99,99 % по массе и по существу от 99 до 99,9 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена (i).

Высокоизотактический гомополимер пропилена (i) имеет скорость течения расплава MFR_2 от 0,5 до 10 г/10 минут, предпочтительно от 1 до 7 г/10 минут. Последствием слишком низкой MFR является плохая технологическая обрабатываемость. С другой стороны, последствием слишком высокой MFR является эффект стекания при повышенной температуре при использовании в БОПП процессах.

Высокоизотактический гомополимер пропилена (i) имеет содержание изотактических пентад (mmmm-фракция) от 93 до 98 %, предпочтительно от 94 до 98 %, такое как от 95 до 98 %. Содержание изотактических пентад рассчитывают, как процент mmmm-пентад от всех пентад. Последствием слишком низкого содержания пентад является довольно низкая конечная кристалличность пленки и снижение свойств растяжимости и модулей пленки. С другой стороны, последствием слишком высокого содержания пентад является частый разрыв пленки во время ориентации в продольном направлении, с одной стороны, и по существу в поперечном направлении в сушилке с растяжением в поперечном направлении (tenter oven), с другой стороны.

Высокоизотактический гомополимер пропилена (i) предпочтительно имеет содержание золы не более чем 30 чнм, более предпочтительно не более чем 20 чнм и по существу не более чем 15 чнм, такое как не более чем 10 чнм. Слишком высокое содержание золы может ухудшить диэлектрические свойства пленки, в частности, если зола содержит остатки металлов. Такие пленки не могут быть использованы для изготовления конденсаторов.

Способ, который является по существу эффективным при получении гомополимеров пропилена и подходящим для получения пленок по настоящему изобретению, описан в EP-A-2543684, где катализатор на основе твердого компонента, содержащего трихлорид титана, используют в комбинации с алкилом алюминия, простым органическим эфиром и алкилметакрилатом.

Полимеризацию удобно проводить в суспензии. В таком способе катализатор, водород и мономер пропилена контактируют в растворителе, содержащем по существу один

или более алкан с от 4 до 15 атомами углерода, предпочтительно от 10 до 14 атомами углерода. Используемый в описании настоящей патентной заявки термин «содержащий по существу» означает, что растворитель содержит по меньшей мере 90 %, предпочтительно по меньшей мере 95 % и более предпочтительно по меньшей мере 99 % по массе одного или более из таких алканов.

Полимеризацию, как правило, проводят при температуре от 50 до 100 °С, предпочтительно от 60 до 80 °С и давлении от 1 до 50 бар, предпочтительно от 3 до 15 бар.

Предпочтительно способ включает одну или более стадий промывки. Промывку, как правило, проводят контактированием полимерной суспензии с углеводородным растворителем на одной или более стадиях. После стадии контактирования избыток растворителя, как правило, удаляют, например, центрифугированием. Предпочтительно полимерная суспензия контактирует с углеводородным растворителем по меньшей мере на двух стадиях. В случае, когда промывка включает множество стадий, предпочтительно по меньшей мере на одной стадии присутствует спирт или простой эфир дополнительно к углеводородному растворителю. Это обеспечивает удаление каталитических компонентов из полимера и, следовательно, может быть получен полимер с очень низким содержанием золы.

Полимерный α -нуклеирующий агент

Композиция пропиленового полимера (А) содержит полимерный α -нуклеирующий агент (ii). Полимерный α -нуклеирующий агент (ii) представляет полимер из винилового соединения с формулой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, где R_6 и R_7 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное или ароматическое кольцо, или независимо представляют алкильную группу, включающую 1 - 4 атома углерода.

Предпочтительно полимерный α -нуклеирующий агент (ii) представляет гомополимер винилового соединения с формулой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$.

Композиция пропиленового полимера (А) содержит от 0,0000001 до 1 % по массе полимерного α -нуклеирующего агента (или от 0,001 чнм до 10000 чнм), предпочтительно от 0,000001 до 0,01 % по массе (или, от 0,01 чнм до 100 чнм), и в частности предпочтительно от 0,000001 до 0,005 % по массе (или от 0,01 чнм до 50 чнм) полимерного α -нуклеирующего агента (ii). По существу композиция пропиленового полимера (А) содержит от 0,000001 до 0,001 % по массе (или от 0,01 чнм до 10 чнм), и еще более предпочтительно от 0,000001 до 0,0005 % по массе (или от 0,01 чнм до 5 чнм) полимерного α -нуклеирующего агента (ii) от общей массы композиции пропиленового полимера (А).

Один из способов введения полимерного α -нуклеирующего агента (ii) в композицию пропиленового полимера (А) включает предварительную полимеризацию катализатора полимеризации контактированием катализатора с виниловым соединением с формулой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, где R_6 и R_7 вместе образуют 5- или 6-членное насыщенное, ненасыщенное

или ароматическое кольцо или независимо представляют алкильную группу, включающую 1 - 4 атома углерода. Затем пропилен полимеризуют в присутствии такого прошедшего предварительную полимеризацию катализатора.

Во время предварительной полимеризации катализатор подвергают предварительной полимеризации, так что он содержит вплоть до 5 грамм преполимера на грамм твердого каталитического компонента, предпочтительно от 0,1 до 4 грамм преполимера на один грамм твердого каталитического компонента. Далее катализатор в условиях полимеризации контактирует с виниловым соединением с формулой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, где R_6 и R_7 представляют, как указано выше. В частности, предпочтительно R_6 и R_7 образуют 5- или 6-членное насыщенное кольцо. В частности, предпочтительно виниловое соединение представляет винилциклогексан. В частности, предпочтительно катализатор в таком случае содержит от 0,5 до 2 грамм прошедшего предварительную полимеризацию винилового соединения, такого как поли(винилциклогексан), на один грамм твердого каталитического компонента. Это позволяет получить прошедший нуклеирование (зародышеобразование) полипропилен, как описано в EP-A-607703, EP-A-1028984, EP-A-1028985 и EP-A-1030878.

Предпочтительно предварительную полимеризацию проводят в суспензии в инертном растворителе при температуре в пределах от 20 до 80 °C, предпочтительно от 35 до 65 °C. Давление не является критическим и может быть выбрано из от атмосферного давления до 50 бар. Время реакции выбирают, таким образом, чтобы количество не прореагировавшего винилового соединения составляло менее чем заранее заданный предел, такое как менее чем 2000 чнм по массе реакционной смеси, или менее чем 1000 чнм.

Как указано выше, согласно одному способу композицию пропиленового полимера (A) получают гомополимеризацией пропилена в присутствии такого прошедшего предварительную полимеризацию катализатора. Гомополимер пропилена таким образом прошел нуклеирование полимерным α -нуклеирующим агентом (ii). Предпочтительно в таком случае композиция пропиленового полимера (A) содержит от 0,1 до 200 чнм полимерного α -нуклеирующего агента (ii), предпочтительно поли(винилциклогексана) от общей массы композиции пропиленового полимера (A). В таком случае подходящими являются указанные выше процесс полимеризации и катализатор. Таким образом при использовании катализатора, содержащего полимерный α -нуклеирующий агент (ii), образуется высокоизотактический гомополимер пропилена (i).

В качестве альтернативы, и более предпочтительно, композицию пропиленового полимера (A) получают гомополимеризацией пропилена в присутствии катализатора полимеризации, который не прошел предварительную полимеризацию с виниловым соединением, как указано выше, с получением, таким образом, высокоизотактического гомополимера пропилена (i). В таком случае высокоизотактический гомополимер пропилена (i) комбинируют перед или на стадии экструзии с гомо- или сополимером пропилена (iii),

полученным гомополимеризацией пропилена или сополимеризацией пропилена и сомономера в присутствии катализатора, прошедшего предварительную полимеризацию с виниловым соединением, как указано выше.

Гомо- или сополимер пропилена

Как указано выше, гомо- или сополимер пропилена (iii) как правило, присутствует в качестве полимерного носителя для полимерного α -нуклеирующего агента (ii). В таком случае гомо- или сополимер пропилена (iii) предпочтительно содержит от 0,5 до 200 чнм, предпочтительно от 1 до 200 чнм, такое как от 1 до 100 чнм полимерного α -нуклеирующего агента (ii), предпочтительно поли(винилциклогексана) от общей массы гомо- или сополимера пропилена (iii). В случае когда полимерный α -нуклеирующий агент (ii) вводят в композицию пропиленового полимера (A) с гомо- или сополимером пропилена (iii), количество гомо- или сополимера пропилена (iii), содержащего полимерный α -нуклеирующий агент (ii), составляет от 0,1 до 9,99 % по массе от общей массы композиции пропиленового полимера (A), предпочтительно от 0,2 до 4,99 % по массе, более предпочтительно от 0,2 до 1,99 % по массе и по существу от 0,2 до 0,99 % по массе от общей массы композиции пропиленового полимера (A).

Гомо- или сополимер пропилена (iii) может представлять любой гомо- или сополимер пропилена. Предпочтительно гомо- или сополимер (iii) относительно аналогичен высокоизотактическому гомополимеру пропилена (i). Следовательно, предпочтительно гомо- или сополимер (iii) представляет гомополимер пропилена. Дополнительно, если свойства гомо- или сополимера (iii) по существу отличаются от таковых гомополимера (i), в таком случае предпочтительно количество гомо- или сополимера (iii) в композиции пропиленового полимера (A) не превышает 2 % по массе.

Гомо- или сополимер пропилена (iii) предпочтительно имеет показатель разветвленности g по меньшей мере 0,9. Следовательно, гомо- или сополимер пропилена (iii) предпочтительно по существу свободен от длинноцепочечных разветвлений. В частности, гомо- или сополимер пропилена (iii) не содержит длинноцепочечные разветвления в определяемом количестве.

Гомо- или сополимер пропилена (iii) может быть получен согласно способу, известному из предшествующего уровня техники. Как указано выше, для композиции пропиленового полимера (A), согласно одному способу, гомо- или сополимер пропилена (iii) получают гомополимеризацией пропилена в присутствии катализатора, который прошел предварительную полимеризацию с виниловым соединением с формулой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, где R_6 и R_7 представляют указанные выше. Предпочтительно виниловое соединение представляет винилциклогексан. Следовательно, гомо- или сополимер пропилена (iii) нуклеирован (прошел зародышеобразование) полимерным α -нуклеирующим агентом (ii). В

таком случае гомо- или сополимер пропилена (iii) предпочтительно содержит от 0,1 до 200 чнм полимерного α -нуклеирующего агента (ii), предпочтительно поли(винилциклогексана) от общей массы гомо- или сополимера пропилена (iii).

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения процесс полимеризации и катализатор для получения гомо- или сополимер пропилена (iii) аналогичны таковым, указанным выше для высокоизотактического гомополимера пропилена (i). Следовательно, гомо- или сополимер пропилена (iii) получают при использовании катализатора, содержащего полимерный α -нуклеирующий агент (ii).

Согласно одному по существу предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения гомо- или сополимер пропилена (iii) получают гомополимеризацией пропилена или сополимеризацией пропилена и одного или более сомономера, выбранного из группы, состоящей из этилена и альфа-олефинов с от 4 до 8 атомов углерода в присутствии катализатора Циглера-Натта, содержащего твердый компонент, содержащий магний, титан, хлор и внутреннего донора, такого как фталат, малеат или цитраконат; алкила алюминия, такого как триэтилалюминий; и внешнего донора, такого как простой эфир кремния, например, дициклопентилдиметоксисилан, при этом катализатор прошел предварительную полимеризацию с малым количеством винилового соединения с формулой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHR}_6\text{R}_7$, такого как винилциклогексан.

Затем пропилен гомополимеризуют или сополимеризуют в присутствии прошедшего предварительную полимеризацию катализатора на одной или более стадии полимеризации. Гомо- или сополимеризация пропилена может быть проведена при использовании любого подходящего процесса полимеризации, известного из предшествующего уровня техники, такого как суспензионная полимеризация или газофазная полимеризация или их комбинация.

Подходящие способы получения гомо- или сополимера пропилена (iii), включающие полимерный α -нуклеирующий агент (ii), описаны среди прочего в WO-A-99/24479, WO-A-00/68315, EP-A-1801157, EP-A-1801155 и EP-A-1818365. Как правило, в таком случае гомо- или сополимер пропилена (iii) содержит от 0,1 до 200 чнм по массе полимерного α -нуклеирующего агента (ii), предпочтительно от 1 до 100 чнм по массе, более предпочтительно от 5 до 50 чнм по массе полимерного α -нуклеирующего агента (ii), чнм приведено от общей массы гомо- или сополимера пропилена (iii). Также в этом варианте осуществления настоящего изобретения предпочтительно гомо- или сополимер пропилена (iii) представляет гомополимер пропилена, и дополнительно предпочтительно гомополимер пропилена имеет относительно высокое содержание изотактического материала, на что указывает, например, высокий процент материала, не растворимого в холодном ксилоле, такой как по меньшей мере 96% по массе, или по меньшей мере 97 % по массе, или по меньшей мере 98 % по массе.

Дополнительно композиция пропиленового полимера (А) содержит одну или более традиционную добавку (iv). Традиционные добавки (iv), используемые в настоящем изобретении, предпочтительно представляют выбранные из группы, состоящей из антиоксидантов, поглотителей кислот и стабилизаторов.

Было обнаружено, что когда для получения пленок используют гомополимеры пропилена с изотактичностью от 95 до 98 %, полимер более подвержен деградации по сравнению с традиционным гомополимером пропилена с изотактичностью от 90 до 94 %. Следовательно, для полимера требуется более эффективная стабилизация.

Антиоксиданты и стабилизаторы, используемые в настоящем изобретении, представляют предпочтительно выбранные из группы из стерически затрудненных фенолов и более предпочтительно из группы из стерически затрудненных фенолов, не содержащих фосфора или серы.

Антиоксиданты и стабилизаторы, используемые в настоящем изобретении, представляют в частности предпочтительно одно или более соединение, выбранное из группы, состоящей из 1,3,5-триметил-2,4,6-трис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)бензола (продается под торговой маркой Irganox 1330, Anox 330, Ethanox 330 и Kinoh-30), пентаэретритил-тетракис(3-(3',5'-ди-трет. бутил-4-гидроксифенил)-пропионата (продается под торговой маркой Irganox 1010, Anox 20, Ethanox 310TF и Kinoh-10), октадецил 3-(3',5'-ди-трет. бутил-4-гидроксифенил)пропионата (продается под торговой маркой Irganox 1076, Anox PP 18 и Kinoh-16), бутилгидрокситолуола (продается под торговой маркой Ionol CP и Vulkanox BHT), 1,3,5-трис(3',5'-ди-трет. бутил-4'-гидроксibenзил)-изоцианурата (продается под торговой маркой Irganox 3114, Anox IC-14, Ethanox 314 и Kinoh-34), и 2,5,7,8-тетраметил-2(4',8',12'-триметилтридецил)хроман-6-ола (продается под торговой маркой Irganox E 210 и альфа-токоферол).

Антиоксиданты и стабилизаторы предпочтительно присутствуют в общем количестве от 500 до 8000 чнм от общей массы композиции пропиленового полимера (А). Более предпочтительно, антиоксиданты и стабилизаторы присутствуют в общем количестве от 800 до 7000 чнм, еще более предпочтительно от 1000 до 6000 чнм, и по существу от 1500 до 6000 чнм от общей массы композиции пропиленового полимера (А).

По существу антиоксиданты и стабилизаторы предпочтительно не содержат фосфорсодержащие вторичные антиоксиданты, такие как трис(2,4-дитрет-бутилфенил)фосфит, поскольку такие соединения увеличивают потери конечного конденсатора.

Поглотители кислот, как правило, представляют соли органических кислот, такие как стеараты. Они могут иметь функцию нейтрализующих кислот в полимере. Примерами таких соединений являются стеарат кальция, стеарат цинка и оксид цинка. Поглотители кислот, как правило, используют в количестве от 50 чнм до 2000 чнм, более предпочтительно от 50 чнм

до 1000 чнм.

Композиция полимера

Композиция полимера содержит от 90 до 99,99 % по массе, предпочтительно от 90 до 99,9 % по массе, более предпочтительно от 95 до 99,9 % по массе и по существу от 99 до 99,9% по массе высокоизотактического гомополимера пропилена (i). Дополнительно, композиция полимера содержит от 0,0000001 до 1 % по массе полимерного α -нуклеирующий агент (ii). Композиция полимера также содержит от 0,01 до 1,0 % по массе традиционных добавок (iv).

Необязательно и предпочтительно композиция полимера содержит от 0 до 9,99 % по массе гомо- или сополимера пропилена (iii), иного чем (i). В случае, когда присутствует гомо- или сополимер пропилена (iii), предпочтительно полимерный α -нуклеирующий агент содержится в количестве от 0,1 до 200 чнм, предпочтительно от 0,5 до 100 чнм и по существу от 1 до 50 чнм, от общего количества гомо- или сополимера пропилена (iii). Количество гомо- или сополимера пропилена (iii), содержащее полимерный α -нуклеирующий агент (ii), в таком случае предпочтительно составляет от 0,1 до 10 % по массе, более предпочтительно от 0,1 до 5 % по массе и по существу от 0,1 до 1 % по массе.

Если ясно не указано иное, все указанные выше проценты приведены от общего количества композиции пропиленового полимера.

Композиция предпочтительно имеет скорость течения расплава MFR_2 от 0,5 до 10 г/10 минут, предпочтительно от 1 до 7 г/10 минут.

Предпочтительно композиция пропиленового полимера содержит только линейный полипропилен. Следовательно, гомополимер пропилена (i) и гомо- или сополимер пропилена (iii) не содержит длинноцепочечные разветвления. Дополнительно, в композицию пропиленового полимера не добавлен дополнительный полимер, содержащий длинноцепочечные разветвления.

В частности, предпочтительно композиция пропиленового полимера состоит из высокоизотактического гомополимера пропилена (i), полимерного α -нуклеирующего агента (ii), гомо- или сополимера пропилена (iii) и традиционных добавок (iv) в приведенных выше количествах.

Согласно одному по существу предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения композиция пропиленового полимера (A) содержит, предпочтительно состоит из от 95 до 99,9 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена (i), от 0,1 до 5 % по массе гомо- или сополимера пропилена (iii), содержащего полимерный α -нуклеирующий агент (ii) в количестве от 0,5 до 100 чнм по массе гомо- или сополимер пропилена (iii), и от 0,05 до 0,8 % по массе традиционных добавок (iv).

Согласно еще более предпочтительному варианту осуществления настоящего

изобретения композиция пропиленового полимера (А) содержит, предпочтительно состоит из от 98,2 до 99,8 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена (i), от 0,1 до 1 % по массе гомо- или сополимера пропилена (iii), содержащего полимерный α -нуклеирующий агент (ii) в количестве от 0,5 до 100 чнм, или более предпочтительно от 1 до 50 чнм, по массе гомо- или сополимера пропилена (iii), и от 0,1 до 0,8 % по массе традиционных добавок (iv).

БОПП пленка

Двухосноориентированная полипропиленовая пленка содержит по меньшей мере один слой, содержащий композицию пропиленового полимера (А). Дополнительно, пленка также может включать дополнительные слои, такие как слои металла, в случае, когда пленка металлизирована.

Предпочтительно слой, содержащий композицию пропиленового полимера (А), содержит от 90 до 100 % по массе композиции пропиленового полимера (А) от общей массы слоя пленки. Более предпочтительно слой содержит от 95 до 100 % по массе композиции пропиленового полимера (А) и еще более предпочтительно от 98 до 100 % по массе, такое как от 99 до 100 % по массе. В частности, предпочтительно слой пленки состоит из композиции сополимера пропилена (А).

Как указано выше, пленка может включать дополнительные слои. Следовательно, возможно, чтобы пленка содержала другие слои, содержащие, например, высокоизотактический гомополимер пропилена (i). Пленка также может включать слой металла. Слои металла присутствуют, в частности, если пленку используют для получения конденсаторов.

Согласно одному подходящему способу слой пленки экструдировать через плоскощелевой мундштук. Экструдат охлаждают на охлаждающем валу, отверждая таким образом пленку. Температуру регулируют до 145 – 150 °С, пропуская пленку по нагретым валам. Когда пленка имеет заданную температуру, ее пропускают через один или более ряд вытяжных валов, таким образом, что соотношение вытяжения в конце составляет от 4:1 до 10:1, предпочтительно от 4:1 до 6:1.

Например, расплав сначала экструдировать через мундштук на охлаждающий вал. Охлаждающий вал охлаждается водой, как правило, до температуры поверхности от 10 до 100 °С, предпочтительно от 20 до 98 °С. Толщина полосы составляет от 50 до 1000 μm , предпочтительно от 100 до 500 μm .

После охлаждающего вала полоса предпочтительно содержит максимально 15 % по массе, более предпочтительно максимально 12 % по массе и еще более предпочтительно максимально 10 % по массе β -кристаллического полипропилена от общего количества кристаллического полипропилена в композиции пропиленового полимера.

После этого пленку пропускают через серию отжигающих валов, где ее нагревают до

такой температуры, что пленка не усаживается в продольном направлении. Например, полосу пропускают через сушильную камеру через ряд нагревающих и охлаждающих валов. Например, полосу пропускают через два нагревающих вала, вращающихся на относительно низкой скорости, и с них через два охлаждающих вала, вращающихся на относительно высокой скорости.

Температура в сушильной камере, как правило, составляет от 120 до 150 °С, и температура поверхности нагревающих валов составляет от 100 до 160 °С, предпочтительно от 110 до 150 °С. Соотношение скорости нагревающего вала к скорости охлаждающего вала, как правило, составляет от 1:3 до 1:10, предпочтительно от 1:4 до 1:6.

Затем пленку пропускают через конвейерную цепь с зажимами, которые закрепляются на пленке. Пленку нагревают до температуры, несколько превышающей 160 °С, после чего конвейерная цепь расходится в соотношении от 5:1 до 10:1, предпочтительно от 8:1 до 10:1 (конечная ширина: оригинальная ширина). После чего пленку выравнивают при температуре в пределах около 155 °С до 160 °С или более для снижения усадки. Затем края пленки обрезают, пленку разрезают и наматывают.

Возможные дополнительные полимерные слои могут быть получены при использовании средств, известных из предшествующего уровня техники. Следовательно, они могут быть, предпочтительно они представляют коэкструдированные со слоем пленки по настоящему изобретению. В качестве альтернативы, они могут быть заламинированы с получением пленочной структуры.

Также пленка может содержать, и предпочтительно содержит слой металла. Слой металла может быть нанесен на поверхность пленки способом, известным из предшествующего уровня техники, таким как вакуумная металлизация с электроплавкой, вакуумная металлизация с ионным пучком, металлизация напылением или нанесением покрытия ионным осаждением. Толщина такого слоя металла, как правило, составляет от 100 Å (0,01 μm) до 5000 Å (0,5 μm).

Толщина БОПП пленки, как правило, составляет от 0,5 до 10 μm, предпочтительно от 1 до 6 μm, такую как от 1 до 3 μm.

ПРЕИМУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Композиция пропиленового полимера позволяет получить тонкие пленки. Пленки имеют хорошие электрические свойства. Они могут быть получены при использовании простого и экономичного процесса. Они могут иметь хорошую термическую стабильность и стойкость к старению.

ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ

Напряжение пробоя

Напряжение пробоя (BDV) определили согласно DIN IEC 60243-2. (Voltage-type: DC; Electrode-setup: Sphere / Plate with aluminium foil) (Класс напряжения: DC; конфигурация электрода: сфера / пластина с алюминиевой фольгой).

Количественное определение микроструктуры при использовании ЯМР спектроскопии

Количественную спектроскопию ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) используют для оценки изотактичности, региорегулярности и содержания в гомополимерах пропилена.

Количественный анализ $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра записывают в состоянии раствора при использовании ЯМР спектрометра Bruker Advance III 400, работающего на частотах в пределах от 400,15 до 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C , соответственно. Весь спектр записывают при использовании ^{13}C оптимизированного 10 мм датчика измерения линейных величин при расширенном диапазоне температур при 125°C при использовании во всей пневматике газообразного азота.

Для гомополимеров пропилена около 200 мг материала растворяют в 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (TCE- d_2). Для обеспечения однородности раствора после получения начального образца в термоблоке ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревали в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 часа. При установке в магнит ампулу подвергали воздействию 10 Гц. Такая схема была выбрана в первую очередь в виду необходимости высокого разрешения количественного анализа регулярности молекулярной структуры (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Создали стандартное одноимпульсное возбуждение без использования NOE при оптимизированном угле наклона с 1 секундной задержкой повтора цикла и двухуровневой WALTZ16 схемой развязки (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Всего для спектра потребовалось 8192 (8k) импульсов.

Провели количественный анализ на основе $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектра с определенным средним значением и определили соответствующие количественные значения при использовании интеграла с использованием специальных собственных компьютерных программ.

Для гомополимеров пропилена все химические сдвиги внутренне привязаны к метиловой изотактической пентаде (mmmm) при 21,85 частей на миллион.

Наблюдались характерные сигналы, соответствующие региодефектам или сомономерам (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253;; Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157; Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

Провели количественную оценку регулярности распределения через интеграцию метильной области в пределах 23,6-19,7 частей на миллион с поправкой для любых участков, не связанных с интересующей стереопоследовательностью (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251).

Изотактичность пентад означает фракцию изотактических пентад (mmm).

Реология: Динамические реологические измерения образцов, полученных литьем под давлением, провели при использовании Rheometrics RDA-II QC в атмосфере азота при температуре 230°C при использовании плиты диаметром 25 мм и геометрии «плита». Эксперименты по измерению пульсирующего сдвига провели в пределах линейной вязкоэластичной деформации при частоте в пределах от 0,015 до 300 рад/секунду (ISO 6721-10).

Показатели динамического модуля упругости (G'), модуля механических потерь при сдвиге (G''), суммарного модуля (G^*) и комплексной вязкости (η^*) получили, как функцию частоты (ω).

Вязкость при нулевом сдвиге (η_0) рассчитывали при использовании комплексной текучести, определенной, как обратная величина комплексной вязкости. Его реальная и мнимая части определялись таким образом:

$$f'(\omega) = \eta'(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2] \text{ и}$$

$$f''(\omega) = \eta''(\omega) / [\eta'(\omega)^2 + \eta''(\omega)^2].$$

Из следующих уравнений:

$$\eta' = G'' / \omega \quad \text{и} \quad \eta'' = G' / \omega$$

$$f'(\omega) = G''(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2]$$

$$f''(\omega) = G'(\omega) * \omega / [G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2].$$

Соотношение комплексной вязкости $\eta^*(0,05 \text{ рад/секунду})/\eta^*(300 \text{ рад/ секунду})$ представляет соотношение комплексной вязкости (η^*) при 0,05 рад/сек к комплексной вязкости (η^*) при 300 рад/ секунду.

Коэффициент полидисперсности PI,

$PI = 10^5/G_c$, рассчитывали из точки пересечения $G'(\omega)$ и $G''(\omega)$ для каждой $G'(\omega_c) = G''(\omega_c) = G_c$ выдержки.

Скорость течения расплава

Скорость течения расплава (MFR, MFR₂) определили согласно ISO 1133 при температуре 230 °C при нагрузке 2,16 кг.

Температура плавления и кристалличность пленки

Температуру плавления определили при использовании образцов пленки от 5 до 7 мг и устройства TA Instrument Q2000 для проведения дифференциальной сканирующей

калориметрии (DSC). DSC провели согласно ISO 11357/ часть 3 /method C2 в цикле нагревание /охлаждение/ нагревание при показателе сканирования 10 °C/минуту в 30 температурных пределах x от -30 до +225°C. Кристалличность получили делением измеренной энтальпии плавления (в Дж/г) на энтальпию плавления 100 % кристаллического полипропилена, которая составила 209 Дж/г.

Широкоугольное рассеяние рентгеновских лучей (WAXS)

Дифрактограммы получили в геометрии отражения при использовании Bruker D8 Discover, снабженного рентгеновской трубкой с вращающимся анодом, медный анод, работающей при 40 кВ и 40 мА и 2-D детектором GADDS. Провели 3 измерения каждого образца с различным временем исследования от 300 секунд вплоть до 1 часа в зависимости от толщины образца для обеспечения хорошего соотношения сигнал/шум. В случае проведения анализа на гранулах, образцы для DSC получают с охлаждением расплава с контролируемой и стандартной скоростью охлаждения 10°C/минуту. 2-мерный спектр интегрировали между $2\theta = 10^\circ$ и $2\theta = 32,5^\circ$ с получением 1-мерной кривой интенсивности относительно 2θ . Аморфное гало, полученное от атактического полипропилена, надлежащим образом отмасштабировали и вычли из каждой интенсивности относительно 2θ кривой, полученной на фактических образцах, и вывели этот результат в виде кривой кристалличности.

Степень кристалличности X_c определяли, как соотношение площади под кривой кристалличности и оригинальной кривой при использовании способа, предложенного Challa et al. (Makromol. Chem. vol.56 (1962), страницы 169-178), как:

$$X_c = \frac{\text{Area under crystalline curve}}{\text{Area under original curve}} \cdot 100 \%$$

area under crystalline curve – площадь под кривой кристалличности

area under original curve – площадь под оригинальной кривой

Количество β -кристаллического полимера из общего кристаллического полимера (K_β) рассчитали при использовании способа, предложенного Turner-Jones et al. (Macromol. Chem. Vol 75 (1964), страницы 134-158), как:

$$K_\beta = \frac{I^\beta(300)}{I^\alpha(110) + I^\alpha(040) + I^\alpha(130) + I^\beta(300)} \cdot 100$$

где $I^\beta(300)$ - интенсивность $\beta(300)$ отражения, $I^\alpha(110)$ - интенсивность $\alpha(110)$ отражения, $I^\alpha(040)$ - интенсивность $\alpha(040)$ отражения и $I^\alpha(130)$ - интенсивность $\alpha(130)$ отражения.

Индекс пожелтения

Индекс пожелтения определили согласно ASTM E-313.

Содержание золы

Содержание золы в полимере определили сжиганием полимера во взвешенном платиновом тигле. Около 100 грамм полимера отвесили в тигель. Затем тигель нагрели в горелке Бунзена, таким образом, чтобы полимер медленно сгорел. После полного сгорания полимера тигель охладил, высушили и взвесили. В таком случае содержание золы представляет массу остатка, деленную на массу образца полимера. Проводят по меньшей мере два измерения, и если разница между измерениями составляет более чем 7 чнм, то проводят третье измерение.

Фракция, растворимая в холодном ксилоле

Количество фракции, растворимой в холодном ксилоле, определили согласно ISO 16152. Количество полимера, которое осталось растворенным при температуре 25 °C после охлаждения, принимается за количество полимера, растворенного в ксилоле и, соответственно, остальная часть представляет полимер, нерастворимый в холодном ксилоле.

ПРИМЕРЫ

Справочный пример 1

Получение высокоизотактического гомополимера пропилена (i)

В Примере по настоящему изобретению 1 для полимеризации пропилена используют процесс полимеризации, описанный в EP-A-2543684. Водород и пропилен подают в реактор, таким образом, чтобы получить в каждом реакторе полимеризации гомополимер пропилена с MFR_2 около 3,9 г/10 минут. В полимер добавляют Irganox 1010 в количестве 4500 чнм, ВНТ в количестве 1000 чнм и 70 чнм стеарата кальция. Гомополимер пропилена имеет индекс полидисперсности 5,5 Pa^{-1} , индекс разжижения при сдвиге 14, содержание золы 8 чнм и изотактичность пентад 96,2 %.

Справочный пример 2

Процедуру для Справочного примера 1 повторили за исключением того, что гомополимер пропилена имел MFR_2 3,9 г/10 минут.

Справочный пример 3

Получение гомополимера пропилена (iii), содержащего полимерный нуклеирующий агент (ii)

(a) Получение твердого каталитического компонента

Сначала в реакторе при атмосферном давлении суспендировали в 250 мл декана 0,1 моль $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$ в инертных условиях. Раствор охладил до температуры $-15^\circ C$ и добавили 300 мл холодного $TiCl_4$ с поддержанием температуры на указанном уровне. Затем медленно повысили температуру суспензии до $20^\circ C$. При этой температуре в суспензию

добавили 0,02 моль диоктилфталата (DOP). Затем добавили фталат, температуру повысили до 135 °С в течение 90 минут и оставили суспензию на 60 минут. Затем добавили другие 300 мл TiCl_4 и поддерживали температуру 135 °С в течение 120 минут. После этого катализатор отфильтровали от жидкости и промыли шесть раз 300 мл гептана при температуре 80 °С. Затем твердый каталитический компонент отфильтровали и высушили.

(b) Предварительная полимеризация с винилциклогексаном

Триэтилалюминий (TEAL), дициклопентилдиметоксисилан (DCPDMS) в качестве донора (Do), катализатор, полученный, как указано выше, и винилциклогексан (VCH) добавили в масло, например, Technol 68, обеспеченное в таких количествах, чтобы Al/Ti составило 3- 4 моль/моль, Al/Do также составило 3-4 моль/моль, и массовое соотношение $\text{VCH/твердый катализатор}$ составило 1/1. Смесь нагрели до температуры 60 – 65 °С и провели реакцию до достижения содержания непрореагировавшего винилциклогексана в реакционной смеси менее чем 1000 чнм. Концентрация катализатора в конечной суспензии масло-катализатор составило 10 – 20 масс. %.

(c) Полимеризация

Реактор представляет реакторный танк с мешалкой объемом 45 дм^3 , работающий как жидкостно-заполненный при температуре 28 °С и давлении 54 бар. В реактор подали пропилен (70 кг/час), среднее время пребывания в реакторе составило 0,3 часа, и подали водород, скорость подачи водорода в пропилен составила 0,1 моль/кмоль и 2,6 грамм/час катализатора полимеризации, полученного по приведенному выше описанию с триэтилалюминием (TEA) в качестве сокатализатора и дициклопентилдиметоксисиланом (DCPDMS) в качестве внешнего донора, таким образом, что молярное соотношение TEA/Ti составило около 130 моль/моль, и TEA/DCPDMS составило 130 моль/моль.

Суспензию из реактора предварительной полимеризации направили в циркуляционный реактор объемом 150 дм^3 вместе с 145 кг/час пропилена и водородом с получением, таким образом, сополимера пропилена с MFR_2 3 г/10 минут. Циркуляционный реактор работал при температуре 80 °С и давлении 54 бар. Производительность гомополимера пропилена составила 25 кг/час.

Полимерную суспензию из циркуляционного реактора напрямую подали в первый газофазный реактор, работавший при температуре 75°С и давлении 27 бара. В реактор подали дополнительный пропилен и водород. Производительность реактора составила 22 кг/час, сополимер, выгруженный из реактора, имел скорость течения расплава MFR_2 3 г/10 минут. XCS сополимера составила 1,8 %. Разделение потока (split) полимера, полученного в циркуляционном реакторе, к полимеру, полученному в газофазном реакторе, составило 53:47.

Полимер выгрузили из реактора и смешали с эффективными количествами Irgafos 168, Irganox 1010 и стеаратом кальция.

Полученную согласно приведенному выше описанию смесь полимера и добавок

экструдировали с получением гранул при использовании экструдера ZSK70 (продукт Coperion) с L/D 35. Подводимая удельная энергия составила 180 кВт.ч/тону. Температура расплава в плоскощелевом мундштуке составила 265 °С.

Гранулы извлекли, высушили и проанализировали. Гранулированный сополимер имел MFR₂ 3,8 г/10 минут. Полимер содержал около 20 чнм поли(винилциклогексана) (PVCH).

Справочный пример 4

100 частей по массе гомополимера пропилена в порошкообразной форме с MFR₂ 0,2 г/10 минут загрузили в миксер непрерывного действия, работавший при температуре 45 °С, вместе с 0,1 частей по массе стеарата кальция и 0,5 частей по массе бис(трет-бутилперокси)-2,5,-диметилгексана и 1,1 частей по массе бутадиена. Компоненты пропустили в применяемом в настоящее время по существу пробковом потоке через миксер в атмосфере азота, таким образом, что среднее время пребывания в миксере составило 6 минут. Из миксера порошок, пропитанный перекисью и бутадиеном, подали в двухшнековый экструдер вместе с 0,1 частей по массе тетракис(метилена(3,5-ди-трет-бутилгидроксилгидроциннамат)метана) и 0,1 частей по массе трис(2,4,-ди-трет-бутилфенил)фосфита. Температура расплава в экструдере составила около 235 °С. Расплав дегазировали на выходном по ходу конце экструдера при использовании воды в качестве десорбирующего агента для удаления непрореагировавшего бутадиена.

Полученный в результате полимер содержал 1,0 % по массе введенных единиц бутадиена и имел MFR₂ 0,85 г/10 минут.

Пример 1

Смесь из гранул из 99,5 % по массе полимера, полученного по Справочному примеру 1, и 0,5 % по массе полимера, полученного по Справочному примеру 3, экструдировали в гранулы. Полученные, таким образом, гранулы экструдировали и ориентировали с получением БОПП пленки на линии для получения и ориентирования пленки Brückner Maschinenbau (Karo IV лабораторное устройство для вытяжения пленки: температура 159 °С, скорость деформации 400%/с). Пленку ориентировали в продольном направлении с соотношением 7:1 и в поперечном направлении с соотношением 7:1. Толщина пленки составила 6 мкм.

Композиция пропиленового полимера содержала 0,1 чнм PVCH. Полимер пленки подвергли анализу, данные приведены в Таблице 1.

Пример 2

Повторили процедуру по Примеру 1 за исключением того, что полимер по Справочному примеру 2 использовали вместо полимера по Справочному примеру 1.

Сравнительный пример 1

Повторили процедуру по Примеру 2 за исключением того, что полимер, полученный по Справочному примеру 3, не присутствовал в композиции, которая, следовательно,

содержала только полимер, полученный по Справочному примеру 2.

Сравнительный пример 2

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 1 за исключением того, что в полимер добавили 4 чнм по массе Quinacridonequinone (квин акридонхинон) CGNA-7588, доступный от BASF в качестве β -нуклеирующего агента.

Сравнительный пример 3

Повторили процедуру по Примеру 1 за исключением того, что вместо полимера, полученного по Справочному примеру 3, использовали полимер, полученный по Справочному примеру 4, в количестве 2 % по массе от общего количества композиции.

Сравнительный пример 4

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 2 за исключением того, что количество Quinacridonequinone CGNA-7588, доступного от BASF, составило 1 чнм по массе.

Сравнительный пример 5

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 4 за исключением того, что вместо полимера, полученного по Справочному примеру 2, использовали смесь, содержащую 99,5 % по массе полимера, полученного по Справочному примеру 2, и 0,5 % по массе полимера, полученного по Справочному примеру 4.

Сравнительный пример 6

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 5 за исключением того, что смесь содержала 99,75 % по массе полимера, полученного по Справочному примеру 2, и 0,25 % по массе полимера, полученного по Справочному примеру 4.

Пленки по Примеру 1 и Сравнительным примерам 1 - 6 подвергли тестированию для определения напряжения пробоя (BDV). Данные приведены в Таблице 2.

Таблица 1: Анализ композиции полимера гранул

Пример	MFR ₂ , г/10 минут	T _c , °C	T _m , °C	X _c , %	K β , %	Содержание PVCH, чнм
E1	3,8	125,3	165,4	71,7	0	0,1
E2	3,3	124,8	165,6	N,M	N,M	0,1
CE1	3,3	113,7	163,9	68,7	10	0
CE5	3,9	124,4	165,7	68,0	40	0

Забор образцов провели во время получения пленки Примеров 1 и 2 и Сравнительных примеров 1 и 5 из 250 μ m полосы после охлаждающего вала перед ориентированием. Данные приведены в Таблице 2.

Таблица 2: Свойства 250 μ m наливной пленки после охлаждающего вала (охлажденный до 90 °C) перед ориентированием

Пример	Хс, %	Кβ, %
E1	71,2	7
E2	69,3	10
CE1	69,2	21
CE5	69,9	38
E1	71,2	7

Таблица 3: Напряжение пробоя 6 мкм БОПП пленок

Пример	BDV, V/μm
CE1	498
CE2	544
CE3	654
CE4	618
CE5	600
CE6	430
E1	736

Пример 3

Повторили процедуру по Примеру 2 за исключением того, что стадии ориентирования изменили, таким образом, что конечная пленка имела толщину 3 мкм. Данные приведены в Таблице 4.

Сравнительный пример 7

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 5 за исключением того, что стадии ориентирования изменили, таким образом, что конечная пленка имела толщину 3 мкм. Данные приведены в Таблице 4.

Сравнительный пример 8

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 1 за исключением того, что стадии ориентирования изменили, таким образом, что конечная пленка имела толщину 3 мкм. Данные приведены в Таблице 4.

Таблица 4: Прочность при растяжении, модули, усадка и напряжение пробоя 3 мкм БОПП пленок

При- меры	Прочность при растя- жении MD (продол- льное напра-	Прочность при растя- жении TD (поперечное напра- вление),	Модули MD, Н/мм ²	Модули TD, Н/мм ²	Усадка, MD,%	Усадка, TD,%	BDV, объем/μm

	вление), Н/мм ²	Н/мм ²					
E3	172	365	2470	4760	3,8	1,2	216
CE7	183	354	2620	4550	4,5	0,7	206
CE8	176	356	2530	4640	4,5	1,1	214

Пример 4

Повторили процедуру по Примеру 1 за исключением того, что стадии ориентирования изменили, таким образом, что конечная пленка имела толщину 3 $\mu\text{м}$.

Сравнительный пример 9a

Для полимеризации пропилена использовали процесс полимеризации по Сравнительному примеру 2 EP-A-2543684. Количество внешнего донора уменьшили с получением изотактичности пентад 96 %.

Полученные, таким образом, гранулы экструдировали и ориентировали с получением БОПП пленки на линии для получения и ориентирования пленки Brückner Maschinenbau (Karo IV лабораторное устройство для вытяжения пленки: температура 159 °C, скорость деформации 400%/с). Пленку ориентировали в продольном направлении с соотношением 7:1 и в поперечном направлении с соотношением 7:1. Толщина пленки составила 6 $\mu\text{м}$.

Сравнительный пример 9b

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 9a за исключением того, что стадии ориентирования изменили, таким образом, что конечная пленка имела толщину 3 $\mu\text{м}$.

Сравнительный пример 10a

Полимер по Справочному примеру 1 смешали с WB140HMS полипропилен с высокой прочностью расплава, коммерчески доступный от Borealis, и с бета-нуклеирующим агентом гамма-квинакридоном, таким образом, что конечное количество WB140HMS составляет 1 масс.%, и гамма-квинакридон составил 1 чнм.

Полученные, таким образом, гранулы экструдировали и ориентировали с получением БОПП пленки на линии для получения и ориентирования пленки Brückner Maschinenbau (Karo IV лабораторное устройство для вытяжения пленки: температура 159 °C, скорость деформации 400%/с). Пленку ориентировали в продольном направлении с соотношением 7:1 и в поперечном направлении с соотношением 7:1. Толщина пленки составила 6 $\mu\text{м}$.

Сравнительный пример 10b

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 10a за исключением того, что стадии ориентирования изменили, таким образом, что конечная пленка имела толщину 3 $\mu\text{м}$.

Сравнительный пример 11a

Повторили Справочный пример 1 с регулировкой концентрации водорода, таким образом, чтобы получить индекс полидисперсности 5,43 Па^{-1} .

Полученные, таким образом, гранулы экструдировали и ориентировали с получением БОПП пленки на линии для получения и ориентирования пленки Brückner Maschinenbau (Karo IV лабораторное устройство для вытяжения пленки: температура 159 °С, скорость деформации 400%/с). Пленку ориентировали в продольном направлении с соотношением 7:1 и в поперечном направлении с соотношением 7:1. Толщина пленки составила 6 мкм.

Сравнительный пример 11b

Повторили процедуру по Сравнительному примеру 11a за исключением того, что стадии ориентирования изменили, таким образом, что конечная пленка имела толщину 3 мкм.

Свойства приведены в следующих Таблицах, усадку определили через 1 час после получения пленки

Примеры 6 мкм пленки	Прочность при растяжении Н/мм ²	Прочность при разрыве Н/мм ²	Модули MD, Н/мм ²	Усадка MD, %
Пример 1	114,57	114,56	2788	2,93
CE9a	н.с.	н.с.	н.с.	3,68
CE10a	102,93	102,68	2815	3,67
CE11a	103,77	103,24	2687	3,13

н.с. - нет сведений

Примеры 3 мкм пленки	Прочность при растяжении Н/мм ²	Прочность при разрыве Н/мм ²	Модули MD, Н/мм ²	Усадка MD, %
Пример 4	88,59	88,29	2301	3,80
CE9b	н.с.	н.с.	н.с.	5,60
CE10b	85,00	84,43	2310	4,52
CE11b	71,93	71,11	2066	4,48

Дополнительно для Примера 1 и Сравнительных примеров 9a, 10a и 11a также провели измерение изменения усадки пленки после двух и четырех недель. Результаты приведены, как отклонения от показателей, полученных после одного часа, то есть, как Δ (усадка) в %.

Примеры	Усадка MD, %	Δ(усадка) в %	
	Через 1 час после получения	Через 2 недели после получения	Через 4 недели после получения
Пример 1	2,93	-6,1	0
CE9a	3,68	-9,8	-0,6
CE10a	3,67	-26	-17
CE11a	3,13	-3	-0,8

Как видно из приведенного выше, пленки по настоящему изобретению не только

имеют улучшенные свойства прочности при растяжении и пониженную усадку, но также пленки по настоящему изобретению имеют более короткое время отжига. Следовательно, пленка может быть быстрее подвергнута технологической обработке после получения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Двухосноориентированная пленка, содержащая слой, содержащий композицию пропиленового полимера (А), содержащую (i) от 90 до 99,99 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена с содержанием фракции изотактических пентад от 93 до 98 % и скоростью течения расплава MFR_2 от 0,5 до 10 г/10 минут; и (ii) от 0,0000001 до 1 % по массе полимерного α -нуклеирующего агента; необязательно (iii) от 0 до 9,99 % по массе гомо- или сополимера пропилена иного, чем (i); и (iv) от 0,01 до 1,0 % по массе традиционных добавок, проценты приведены от общей массы композиции пропиленового полимера (А).

2. Двухосноориентированная пленка по п. 1, где композиция пропиленового полимера (А) содержит (i) от 95 до 99,99 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена; (ii) от 0,0000001 до 0,01 % по массе полимерного α -нуклеирующего агента; и необязательно (iii) от 0 до 4,99 % по массе гомо- или сополимера пропилена иного, чем (i), проценты приведены от общей массы композиции пропиленового полимера (А).

3. Двухосноориентированная пленка по п. 2, где композиция пропиленового полимера (А) содержит от 98,2 до 99,8 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена (i); от 0,1 до 1,0 % по массе гомо- или сополимера пропилена (iii) иного, чем (i), гомо- или сополимер пропилена (iii), содержащий от 0,5 до 100 чнм по массе гомо- или сополимера пропилена (iii) полимерного α -нуклеирующего агента (ii); и от 0,1 до 0,8 % по массе традиционных добавок; проценты приведены от общей массы композиции пропиленового полимера (А).

4. Двухосноориентированная пленка по любому из предшествующих пунктов, где полимерный α -нуклеирующий агент представляет выбранный из группы, состоящей из поливинилциклогексана, поли(3-метил-1-бутена) и их смесей.

5. Двухосноориентированная пленка по любому из предшествующих пунктов, где композиция пропиленового полимера (А) имеет содержание золы не более чем 30 чнм по массе.

6. Двухосноориентированная пленка по любому из предшествующих пунктов, где пленка содержит слой, состоящий из композиции пропиленового полимера (А).

7. Двухосноориентированная пленка по любому из предшествующих пунктов, где традиционные добавки представляют выбранные из антиоксидантов, стабилизаторов и поглотителей кислот.

8. Двухосноориентированная пленка по любому из предшествующих пунктов, где пленка также содержит слой металла.

9. Двухосноориентированная пленка по любому из предшествующих пунктов, где толщина пленки составляет от 1 до 10 μm .

10. Применение пленки по любому из предшествующих п.п. 1 - 9 для получения

конденсаторов.

11. Конденсатор, содержащий пленку по любому из предшествующих п.п. 1 - 9.
12. Композиция полимера, содержащая от 90 до 99,99 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена с содержанием фракции изотактических пентад от 93 до 98 %, от 0,01 до 1,0 % по массе традиционных добавок (iv) и от 0,01 до 1 чнм, предпочтительно от 0,01 до 0,5 чнм полимерного α -нуклеирующего агента, все проценты и чнм приведены от общей массы гомополимера пропилена, традиционных добавок и полимерного α -нуклеирующего агента.
13. Композиция полимера по п. 12, где полимерный α -нуклеирующий агент представляет выбранный из группы, состоящей из поливинилциклогексан, поли(3-метил-1-бутена) и их смесей.
14. Наливная пленка, экструдированная из композиции пропиленового полимера по п. 12 или п. 13, с толщиной от 100 до 500 $\mu\text{м}$ и с общим содержанием кристаллического вещества при температуре 25 °C по меньшей мере 67 % и дополнительно с содержанием β -кристаллов максимально 15 % от общего содержания кристаллического вещества.
15. Способ получения двухосноориентированной пленки, включающий стадии комбинирования от 90 до 99,9 % по массе высокоизотактического гомополимера пропилена с содержанием фракции изотактических пентад от 93 до 98 % и скоростью течения расплава MFR_2 от 0,5 до 10 г/10 минут с от 0,1 до 10 % по массе гомо- или сополимера пропилена, содержащего от 0,1 до 200 чнм полимерного α -нуклеирующего агента; экструдирования композиции в форме полосы; растягивания полосы в продольном и поперечном направлении, таким образом, что соотношение вытяжения в продольном направлении составляет от 4:1 до 10:1 и соотношение вытяжения в поперечном направлении составляет от 5:1 до 10:1 и толщина пленка составляет от 1 $\mu\text{м}$ до 10 $\mu\text{м}$.