

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202190934 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.04(22) Дата подачи заявки
2019.11.05(51) Int. Cl. B32B 7/04 (2019.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 37/00 (2006.01)
B32B 38/00 (2006.01)

(54) СОЭКСТРУДИРОВАННАЯ МНОГОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) 18382787.2

(32) 2018.11.05

(33) EP

(86) PCT/EP2019/080242

(87) WO 2020/094643 2020.05.14

(71) Заявитель:

КЛОНЕР С.Л. (ES)

(72) Изобретатель:

Кампос Бесейро Альберто (ES)

(74) Представитель:

Нилова М.И. (RU)

(57) Изобретение относится к новой соэкструдированной многослойной структуре, которая имеет степень вытяжки, превышающую предельную степень вытяжки каждого из полимерных слоев, экструдированных по отдельности. Настоящее изобретение также относится к способу получения соэкструдированной многослойной структуры. Соэкструдированная многослойная структура, получаемая способом, описанным в настоящей заявке, позволяет получать с высокой скоростью пленки, филаментные нити или нетканые материалы, полученные прядением из расплава, с низким весом с использованием обычного экструзионного оборудования. Соэкструдированная многослойная структура, в частности, пригодна в качестве внешних слоев подгузника или покрытий гибкой упаковки.

A1

202190934

202190934

A1

СОЭКСТРУДИРОВАННАЯ МНОГОСЛОЙНАЯ СТРУКТУРА И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к области экструзии, в частности, к экструзии полимерных расплавов.

Настоящее изобретение относится к новой соэкструдированной многослойной структуре, а также к способу получения соэкструдированной многослойной структуры.

Настоящее изобретение также относится к соэкструдированной многослойной структуре для применения в качестве покрытия. Это покрытие может представлять собой внешний слой подгузника или покрытие гибкой упаковки.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Процессы экструзии полимеров, такие как плоскощелевая экструзия пленок, нанесение покрытия методом экструзии, получение пленок экструзией с раздувкой, экструзия профилей или прядение филаментных нитей подвержены серьезным ограничениям либо по скорости и утоньшению толщины пленки, либо по диаметру волокон из-за нестабильностей процесса, связанных со скоростью экструзии и вытяжкой.

Ограничения по скорости экструзии связаны с нестабильностями сдвигового потока. Предельное напряжение сдвига приводит к хорошо известным недостаткам: "акуля шкура" расплава или прилипание щеки, и, наконец, разрушение расплава. В условиях сдвигового потока ограничение по скорости экструзии вызвано напряжением сдвига на зазоре головки; помимо самой реологии полимера, наличия смазок и условий процесса, напряжение сдвига сильно зависит от площади поперечного сечения зазора головки и скорости расплава на выходе из головки или капилляре фильеры.

Ограничения по вытяжке связаны с нестабильностями потока растяжения. Эти нестабильности являются хорошо известными недостатками: резонанс при вытяжке из расплава и полное разрушение расплава. Свойства потока растяжения полимерного расплава зависят от его вязкости при растяжении.

Степень вытяжки можно определить как безразмерное отношение площади поперечного сечения зазора экструзионной головки к конечной площади поперечного сечения пленки, деленное на скорость выдува в случае пленки, полученной экструзией с раздувкой, или отношение площади поперечного сечения капилляра фильеры к

конечному поперечному сечению филаментной нити в случае прядения филаментных нитей. Степень вытяжки также можно определить как отношение скорости в конечном положении съема к скорости на выходе из головки.

В случае потока растяжения свойства полимерных расплавов резко отличаются от свойств при сдвиговом потоке из-за природы напряжений, связанных с взаимодействием молекулярных цепей при деформации.

Экструзия полимерных расплавов в основном определяется свойствами их потока растяжения, а не свойствами их сдвигового потока, поэтому нестабильности расплава при экструзии в основном связаны с свойствами расплава при растяжении.

Свойства потока растяжения полимерного расплава зависят от его вязкости при растяжении, а вязкость при растяжении λ (также известная как вязкость растяжения, вязкость при напряжении, натяжении или вытягивании) определяется отношением напряжения растяжения к скорости растяжения: $\lambda = \sigma / (d\varepsilon/dt)$, где σ - напряжение растяжения, а ε - деформация растяжения или степень вытяжки, определяемая как отношение увеличения длины к начальной длине: $\Delta\varepsilon = \Delta l / l_0$; причем для мгновенной деформации: $d\varepsilon = dl / l$.

В стационарных состояниях потока ε постоянна.

Из-за экспериментальных и физических ограничений трудно достичь стационарных условий при измерениях вязкости растяжения; вместо этого обычно имеется график данных переходных процессов, демонстрирующий изменение вязкости растяжения во времени для различных скоростей деформации.

В данной области техники доступны промышленные реометры растяжения, основанные либо на постоянной, либо на переменной скорости расплавленного полимера. Также очень распространены приспособления для измерения растяжения с использованием сдвиговых реометров. См., например, "Polymer Melt Rheology and the Rheotens Test" автора Anka Bernnat, Institut für Kunststofftechnologie, Universität Stuttgart, 2001. Реологический эксперимент представляет собой эксперимент по квазиизотермическому прядению волокон. Полимерный расплав, предварительно разрезанный в капиллярной фильере, вытягивают под действием постоянной силы вытяжки до разрыва филаментной нити. Результатом эксперимента является диаграмма растяжения, которая описывает свойства полимерного расплава при удлинении и, следовательно, является актуальной для многих процессов в полимерах, таких как литье с раздувом, получение пленки экструзией с раздувкой и прядение

волокна. Также может быть рассчитано разрывное напряжение полимерного расплава, что важно для данных промышленных применений. В целом, прочность расплава и способность к вытяжке зависят от свойств материала расплава и от условий обработки эксперимента. Наличие реолого-тензометрических обобщенных кривых позволяет
 5 отделить свойства полимерного расплава от условий обработки и, таким образом, упрощает описание свойств при удлинении в случае деформации с постоянной силой. Реолого-тензометрическая обобщенная кривая отражает структурные различия полимерных расплавов.

В качестве примера определения вязкости полимера при растяжении см. статью
 10 "Determination of elongational viscosity of polymer melts by RME and Rheotens experiments" автора Manfred H. Wagner, Rheol Acta (2002) 41: 316–325, DOI 10.1007/s00397-002-0228-0, приложенную к настоящей заявке.

Можно наблюдать три типа свойств чистого потока удлинения:

1. Вязкость при растяжении не зависит от растягивающего напряжения при
 15 удлинении, эти материалы называются трутоновскими материалами, и вязкость часто называют трутоновской вязкостью.
2. Вязкость при растяжении непрерывно увеличивается с увеличением растягивающего напряжения. Такое свойство известно как повышение жесткости при натяжении, загущение при деформации, загущение при растяжении или загущение
 20 при удлинении. Это является аналогом дилатантности в сдвиговом потоке.
3. Вязкость при растяжении достигает максимального значения, а затем уменьшается с увеличением напряжения при растяжении. Такое свойство известно как разжижение при натяжении, разжижение при деформации, разжижение при растяжении или разжижение при удлинении. Это является аналогом
 25 псевдопластичности или разжижения при сдвиге.

Трутоновские материалы, то есть вязкость при растяжении в целом не зависит от скорости потока. Они включают полиметилметакрилат (PMMA), полистирол (PS), полиэтилентерефталат (PETE), поликарбонат (PC) и полисульфон (PES), а также все ньютоновские жидкости.

30 Загущение при растяжении наблюдалось для по существу длинных разветвленных полимерных структур, таких как полиэтилен низкой плотности (LDPE), полипропилен с высокой прочностью расплава (HMSP), этиленвинилацетат (EVA).

Линейные или по существу короткие разветвленные полимеры, такие как полиэтилен высокой плотности (HDPE) и полипропилен (PP), проявляют разжижение при растяжении при воздействии на них потока растяжения.

Таким образом, в зависимости от свойств вязкости при растяжении полимерных расплавов, вышеупомянутыми недостатками неустойчивости в случае потока растяжения являются:

1. Резонанс при вытяжке из расплава
2. Полное разрушение расплава

Резонанс при вытяжке из расплава

10 Это явление было впервые описано Кристенсеном (1962) при обсуждении покрытия методом экструзии с помощью полипропилена как колебания или резонанс при вытяжке, затем, среди множества других работ, в патенте US 4339507 Курта и др. и в US4486377 Лучесси и др. резонанс при вытяжке описывается как устойчивое случайное или периодическое колебание, изменение или пульсация полимерного расплава по
15 отношению к скорости и площади поперечного сечения процесса вытяжки из расплава, который происходит между головкой и положением съема, когда граничными условиями являются фиксированная скорость на выходе из головки и фиксированная скорость в положении съема. Резонанс при вытяжке имеет место для разжижающихся при растяжении полимерных расплавов, когда степень вытяжки превышает предельное
20 значение скорости съема для конкретного полимера. Резонанс при вытяжке представляет собой нестабильность потока расплава в условиях потока растяжения, которая проявляется в виде неоднородностей конечных размеров пленки или волокна. Дальнейшая вытяжка выше критической скорости вызывает разрушение расплава.

Разжижающиеся при растяжении полимеры демонстрируют резонанс при вытяжке при
25 их предельной степени вытяжки.

Полимеры, являющиеся по существу линейными или разветвленными с короткой цепью, обладают свойством разжижения при растяжении. Некоторыми распространенными примерами являются линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, гомо- и сополимеры полипропилена, термопластичные полиуретаны,
30 полиэфир-эфирные сополимеры, линейные полиамиды, полиамид-эфирные сополимеры или полимеры на основе полимолочной кислоты.

Предельные степени вытяжки для распространенных промышленных полимеров, разжижающихся при растяжении, составляют от 20 до 40.

Полное разрушение расплава

- В условиях потока растяжения загустевающие при растяжении и трутоновские полимерные расплавы демонстрируют внезапное полное разрушение расплава при своей предельной степени вытяжки. Полное разрушение расплава происходит при определенной предельной степени вытяжки для каждого полимера и сильно зависит от локального напряжения, распределения дефектов, размера трещин и роста трещин. В расплавленных полимерах с сильным переплетением сила притяжения отдельной молекулы к ее соседям очень велика из-за огромной длины молекул. Кроме того, при деформации полимерные молекулы ориентируются и часто вытягиваются в зависимости от поля деформации. Эта наведенная анизотропия приводит к большим разностям нормальных напряжений, а также к неоднородностям материала, зависящим от этих разностей напряжений.
- Полимеры, имеющие структуру по существу длинных разветвленных цепей, как правило, обладают свойством загущения при растяжении. Примерами могут быть полиэтилен низкой плотности и его сополимеры, такие как этиленвинилацетат или акрилат, или полистирол; полиолефиновые эластомеры и пластоммеры; полипропилен с высокой прочностью расплава; линейный полиэтилен низкой плотности, частично сшитый пероксидами; иономеры; сополимеры акриловой или метакриловой кислоты; или разветвленные полиэферы с удлинённой цепью, полимеры полимолочной кислоты и полиамиды.

Полимеры, обладающие свойством загущения при растяжении в условиях потока растяжения, обычно имеют предельную степень вытяжки от 30 до 80.

- Роль дефектов или неоднородностей материала в качестве центров зародышеобразования для полостей и трещин важна для механики разрушения. Чен (Chen) и др. в "shear fracture of polystyrene melts and solutions- Rheol. Acta 1994" исследовали возможную роль центров зародышеобразования в разрыве расплава, поддерживая гипотезу, что рост полости необходим для разрыва. Они также наблюдали, что добавление растворителя снижает предельное напряжение разрушения. Они пришли к выводу, что размер дефектов является неотъемлемым свойством полимерного расплава или раствора при данной температуре. Внутренний размер дефекта также был отмечен Кинлоком и Янгом (Kinlock, Young) в "Fracture behaviour of

polymers- New York Elsevier 1983" для объяснения разрушения каучуков и стеклообразных полимеров.

В US 5688457 объясняется эффект нитрида бора при экструзии фторполимеров и полиолефинов. Частицы нитрида бора обеспечивают множество центров
5 зародышеобразования для множества очень маленьких трещин, уменьшая, таким образом, напряжения, которые вызывают масштабный разрыв до достижения предельного значения.

Общим выводом является, что полное разрушение расплава происходит при определенной предельной степени вытяжки для каждого полимера и сильно зависит от
10 локального напряжения, распределения дефектов, размера трещин и роста трещин.

Наиболее точное исследование для предсказания свойств полимерных расплавов при растяжении было разработано компанией Dow Chemical только для полимеров этилена с помощью DRI (реологического индекса Дай), представленного в докладах Antec в 1993 г. DRI не зависит от вязкости при сдвиге и должен быть рассчитан для каждого
15 конкретного полимера методом нелинейной регрессии экспериментальных данных с использованием общего уравнения: $DRI = (3,65 * 10^6 * \frac{\tau_0}{\eta_0} - 1)/10$

Здесь:

τ_0 = Характерное время релаксации

η_0 = Вязкость при нулевом сдвиге

20 Индекс находится в диапазоне от 0 (полимеры без длинноцепного разветвления) до 30.

Несмотря на все эти исследования, свойства полимерного расплава при растяжении не могут быть предсказаны для конкретного полимера и по-прежнему должны быть измерены с помощью вискозиметра удлинения (RME rheometrics) или с помощью
25 реолого-тензометрической системы Göttfert, которая является распространенной установкой, доступной в данной области техники для квалифицированного специалиста в области экструзии.

Нестабильность вытяжки также влияет на производительность в процессах нанесения покрытия методом экструзии, в которых подложка обеспечивает требуемые механические эксплуатационные свойства изделия, в данном случае требуются высокая
30 скорость и небольшой вес покрытия. Чрезвычайно узкие зазоры головки, необходимые для получения целевого небольшого веса покрытия, существенно увеличивают

напряжение сдвига в полимере, что требует работы экструзионной линии на низкой скорости, если она не может работать при более высоких степенях вытяжки.

Были также раскрыты значительные разработки в процессе, оборудовании или композициях расплава с целью улучшения предельных резонансных степеней вытяжки для линейных полимеров, также с помощью механических устройств на экструзионном оборудовании, см., например, US4668463, US4608221 или US4626574; перегрева или быстрого охлаждения расплава в US4859379 и US4486377; инкапсулирования линейного полиэтилена низкой плотности по краю полиэтиленом низкой плотности в US4348346 или инкапсулирования по всей ширине в "Tension in multilayer film casting of polymer melts" Baigui B. 1998; разложения полимера в US3247290 и US4378451; смесей расплава линейного полиэтилена низкой плотности с полиэтиленом низкой плотности, US4339507, US 5582923, US 4780264, US 5773155, US5674342, US4339507, US5395471, US7846551 US33836694A и US 5863665.

J.Z Liang в "Melt elongation strength and drawability of LDPE/LLDPE blends", Institute of plastics machinery and plastics engineering, Beijing University of chemical technology, 15 раскрывает улучшения способности к вытяжке расплавов для 60% содержания LDPE в расплавленных смесях LLDPE и LDPE.

Joo Sung Lee в "Stabilization of film casting by an encapsulation method", Department of Chemical and Biological Engineering, Applied rheology center, Korea University, февраль 20 2003, раскрывает некоторые улучшения вытяжки и сужения за счет инкапсулирования краев расплава HDPE с помощью LDPE в установке нанесения покрытия методом экструзии.

Хотя в предшествующем уровне техники раскрыто улучшение предельных степеней вытяжки по сравнению с предельной степенью вытяжки отдельного свойства 25 компонентов, все еще существует необходимость создания практического способа, который может существенно улучшить предельную степень вытяжки в многослойных структурах по сравнению с предельной степенью вытяжки отдельного свойства полимеров, образующих слои экструдированного многослойного материала, причем этот способ должен быть пригодным для многих полимеров простым, безопасным и 30 воспроизводимым образом.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение было создано с учетом предшествующего уровня техники, описанного выше, и задача настоящего изобретения заключается в создании

созэкструдированной многослойной структуры, обладающей улучшенной предельной степенью вытяжки по сравнению с предельной степенью вытяжки каждого из полимеров слоя, присутствующих в многослойном материале и экструдированных отдельно. Таким образом, настоящее изобретение обеспечивает созэкструдированную многослойную структуру, которая, в условиях потока растяжения, способна к большему удлинению или растяжению без возникновения нестабильностей потока удлинения.

Для решения указанной задачи, поставленной изобретением, в первом аспекте настоящее изобретение обеспечивает созэкструдированную многослойную структуру, содержащую первый композитный слой, расположенный над вторым композитным слоем, и дополнительно содержащую промежуточный слой, расположенный между первым и вторым композитным слоем,

причем первый композитный слой содержит первый полимер, второй композитный слой содержит второй полимер, а промежуточный слой химически или физически взаимодействует с первым полимером и вторым полимером, склеивая оба слоя либо в расплавленном состоянии, либо после затвердевания полимеров,

при этом первый полимер и второй полимер отличаются друг от друга, по меньшей мере, своей вязкостью при растяжении, один полимер сохраняет или увеличивает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, а другой полимер уменьшает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, причем промежуточный слой может быть получен способом созэкструзии, использующим одну общую головку, при этом способ включает следующие этапы:

- подача первого и второго композитных слоев к одной общей головке под действием температуры для одновременной созэкструзии расплавленных слоёв, причем промежуточный слой образуют в результате химического взаимодействия между первым и вторым полимером или, опционально, промежуточный слой образуют в результате физического взаимодействия между первым и вторым полимером, если одновременно подают третий адгезионный слой между первым и вторым композитными слоями к одной общей головке,

- после выхода созэкструдированных слоев из головки, вытягивание расплавленных созэкструдированных слоев под действием растягивающего напряжения, в результате чего полученная созэкструдированная многослойная структура имеет степень вытяжки, большую предельной степени вытяжки каждого из первого и второго полимеров, экструдированных по-отдельности, с уменьшением, таким образом, площади

поперечного сечения соэкструдированной многослойной структуры до меньшего значения,

- охлаждение соэкструдированной многослойной структуры до комнатной температуры, и

- 5 - опционально выполняют этапы вытягивания и охлаждения, изолируя соэкструдированную многослойную структуру от окружающего воздуха.

Согласно настоящему изобретению соэкструдированная многослойная структура может иметь плоскую, трубчатую или профилированную форму в зависимости от того, используется ли плоская головка, трубчатая головка или выбранная профилированная
10 головка в качестве одной общей головки в обычной методике экструзии.

То есть, авторы настоящего изобретения обнаружили, что выбор первого и второго полимеров с различными свойствами вязкости при растяжении, при условии, что при их отдельных предельных степенях вытяжки один полимер уменьшает свою вязкость при
15 растяжении, а другой полимер увеличивает свою вязкость при растяжении, приводит к расплавленной соэкструдированной многослойной структуре с большей величиной растяжения/удлинения под действием растягивающего напряжения.

В одном варианте реализации первый и/или второй полимер могут независимо представлять собой смесь полимера.

Согласно настоящему изобретению смесь первого и/или второго полимера имеет те же
20 свойства, что и первый и/или второй полимер, соответственно.

Следовательно, в объем настоящего изобретения входит замена первого полимера на первую смесь полимера и/или замена второго полимера на вторую смесь полимера при условии, что смесь полимера имеет свойства соответствующего замененного первого и/или второго полимера.

25 В предпочтительном варианте реализации полученная соэкструдированная многослойная структура имеет предельную степень вытяжки, на 10%, 20%, 50%, 90%, 100% 150%, 200%, 250%, 275% или 300% большую предельной степени вытяжки каждого из первого и второго полимера, экструдированных по отдельности.

Тот факт, что полученная соэкструдированная многослойная структура имеет
30 улучшенную предельную степень вытяжки, основан на различных свойствах выбранных слоев, присутствующих в соэкструдированной многослойной структуре, образованной таким образом. При этих свойствах разжижающийся при растяжении слой

поддерживается загустевающим при растяжении слоем при его резонансной предельной степени вытяжки за счет прочности его расплава, а загустевающий при растяжении слой поддерживается разжижающимся при растяжении слоем при его предельной степени вытяжки из-за того, что небольшие трещины, образующиеся в начале разрыва расплава, не растут из-за поддержки разжижающегося при растяжении слоя, что приводит к ослаблению напряжений загустевающего при растяжении слоя вместо того, чтобы вызывать распространение разрыва по слою и полное разрушение этого расплава. Как следствие, предельная вытяжка для полного разрушения расплава существенно улучшается за счет наличия разжижающегося при растяжении слоя в наборе выбранных свойств слоев.

В первом аспекте настоящее изобретение относится к соэкструдированной многослойной структуре, обеспечивающей преимущество, заключающееся в меньшей толщине или меньших диаметрах, а также меньшем весе, что делает соэкструдированную многослойную структуру пригодной в качестве более тонкого покрытия и, следовательно, с меньшим весом.

Полимеры, уменьшающие свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, представляют собой полимеры, структура которых является по существу линейной или содержит короткие разветвленные цепи, так что при воздействии на них растягивающего напряжения их молекулярные цепи становятся в общем ориентированными в направлении сдвига, после чего молекулярные цепи распутываются до определенной степени, что снижает их сопротивление потоку.

Полимеры со свойствами разжижения при растяжении могут быть выбраны, без ограничения этим списком, из: линейного полиэтилена низкой плотности; полиэтилен- и полибутилентерефталата; полиэфир-эфирных блок-сополимеров; полиэфирамидных блок-сополимеров; термопластичных полиуретанов; гомо- и сополимеров полипропилена; полиэтилена высокой плотности; линейных полиамидов полиэтилена средней плотности; полимеров полимолочной кислоты, и их сополимеров или смесей и их смесей с минеральными наполнителями.

Полимеры, увеличивающие свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, представляют собой полимеры, структура которых является по существу длинной разветвленной цепью, так что при воздействии на них растягивающего напряжения их молекулярные цепи

запутываются, что, так образом, предотвращает относительное движение между молекулярными цепями, что увеличивает их сопротивление потоку.

Расплавы *трутоновских* полимеров демонстрируют резкое полное разрушение расплава при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, поэтому в настоящем изобретении в качестве загустевающего при растяжении полимера может быть использован трутоновский полимер.

Полимеры со свойствами загущения при растяжении или трутоновские полимеры могут быть выбраны, без ограничения этим списком, из: полиэтилена низкой плотности; сополимеров этиленвинилацетата и акрилата; полистирола; полиолефиновых пластомеров и эластомеров; полипропилена с высокой прочностью расплава; сшитого полипропилена с пероксидным или цинковым катализатором (например, dymalink 9200 от Cray Valley); частично сшитого линейного полиэтилена низкой плотности и его сополимеров; сополимера полиолефиновой кислоты; иономеров; разветвленных полиамидов, полимеров полимолочной кислоты и полиэфиров с удлинителями цепи; и их сополимеров или смесей, и их смесей с минеральными наполнителями.

Предпочтительно первый полимер и/или второй полимер выбраны так, что они имеют скорость пропускания водяного пара, равную или большую $1 \text{ г мм/м}^2 \text{ день}$.

В одном варианте реализации соэкструдированная многослойная структура представляет собой пленку с толщиной не более 1 мкм .

В другом варианте реализации соэкструдированная многослойная структура представляет собой филаментную нить с диаметром не более 1 мкм .

В варианте реализации соэкструдированная многослойная структура имеет скорость пропускания водяного пара в диапазоне от 1000 до $20000 \text{ г/м}^2 \text{ день}$.

Созэкструдированная многослойная структура, получаемая способом, описанным в настоящей заявке, позволяет получать с высокой скоростью пленки, филаментные нити или нетканые материалы, полученные прядением из расплава, с низким весом с использованием обычного экструзионного оборудования.

Созэкструзионный способ, описанный в настоящей заявке, может быть выбран из любого одного из следующих: плоскощелевая экструзия, экструзия с выдуванием пленки, нанесение покрытия методом экструзии, ламинирование методом экструзии, экструзия с нанесением наливных покрытий, экструзия профилей, прядение филаментных нитей или экструзия нетканых материалов, полученных прядением из расплава.

Во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ, с помощью которого может быть получена соэкструдированная многослойная структура согласно первому аспекту изобретения.

Таким образом, во втором аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ

5 получения соэкструдированной многослойной структуры, содержащей первый композитный слой, расположенный над вторым композитным слоем, и дополнительно содержащей промежуточный слой, расположенный между первым и вторым композитным слоем, с использованием обычной методики соэкструзии с одной общей головкой, причем способ включает следующие этапы:

- 10 - выбор первого полимера и второго полимера при условии, что первый полимер и второй полимер отличаются друг от друга, по меньшей мере, своей вязкостью при растяжении, при этом один полимер увеличивает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, а другой полимер уменьшает свою вязкость при растяжении при своей предельной
- 15 степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, причем вязкость при растяжении определена как отношение напряжения при растяжении к скорости растяжения в обычной методике экструзии,

- подача первого и второго композитных слоев к одной общей головке под действием температуры для одновременной соэкструзии расплавленных слоёв, причем
- 20 промежуточный слой образуют в результате химического взаимодействия между первым и вторым полимером или, опционально, промежуточный слой образуют в результате физического взаимодействия между первым и вторым полимером, если одновременно подают третий адгезионный слой между первым и вторым композитными слоями к одной общей головке,

- 25 - после выхода соэкструдированных слоев из головки, вытягивание расплавленных соэкструдированных слоев под действием растягивающего напряжения, в результате чего полученная соэкструдированная многослойная структура имеет степень вытяжки, большую предельной степени вытяжки каждого из первого и второго полимеров, экструдированных по-отдельности, с уменьшением, таким образом, площади
- 30 поперечного сечения соэкструдированной многослойной структуры до меньшего значения,

- охлаждение соэкструдированной многослойной структуры до комнатной температуры,
- и

- опционально выполняют этапы вытягивания и охлаждения, изолируя соэкструдированную многослойную структуру от окружающего воздуха.

Способ, определенный во втором аспекте настоящего изобретения, обеспечивает преимущество, состоящее в экономии на стоимости сырьевых материалов, уменьшении
5 веса как обрабатываемых сырьевых материалов, которые могут быть меньшего размера, так и готовых материалов, обычно прокатываемых, и, кроме того, производит меньше отходов из-за того, что в целом предотвращаются нестабильности потока растяжения, так что образуется меньшее количество отбракованных экструдированных полимеров.

10 Предельная степень вытяжки расплавленных соэкструдированных слоев может быть определена как максимальное значение растяжения/удлинения под действием растягивающего напряжения без возникновения нестабильностей потока удлинения.

В третьем аспекте изобретение обеспечивает соэкструдированную многослойную структуру, определенную в первом и/или втором аспекте изобретения, для применения
15 в качестве покрытия на подложке, причем подложка может быть выбрана из группы, состоящей из полимера, бумаги, текстильного материала, нетканого материала или металлической пленки, при этом подложка покрыта соэкструдированной многослойной структурой с использованием обычного экструзионного способа, выбранного из нанесения покрытия методом экструзии, экструзии с нанесением наливных покрытий,
20 ламинирования методом экструзии, плоскощелевой экструзии, экструзии с выдуванием пленки, экструзии профилей, прядения филаментных нитей и экструзии нетканых материалов, полученных прядением из расплава.

Настоящее изобретение также относится к внешнему слою подгузника, содержащему соэкструдированную многослойную структуру.

25 В настоящей заявке также рассматриваются покрытия упаковки, содержащие соэкструдированную многослойную структуру, описанную в настоящем изобретении, такие как нетканые пакеты или картонные упаковки.

Способ, описанный в настоящей заявке, для получения соэкструдированной многослойной структуры в частности пригоден для получения толщины от 1 до 14
30 микрон для пленок, филаментных нитей и нетканых материалов с низким весом, полученных прядением из расплава. Таким образом, полученное полимерное покрытие с толщиной или диаметром от 1 до 14 микрон пригодно для использования в качестве

покрытия на подложках, выбранных из целлюлозы, полимерных пленок, нетканых материалов, металлов или текстильных материалов.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

5 На фиг.1 показан вид в разрезе соэкструдированной многослойной структуры, полученной согласно примеру 1 изобретения, которая имеет общую толщину 2,5 мкм и нанесена на нетканую основу из полипропилена, полученную прядением из расплава, плотностью 15 г/м².

10 На фиг.2 показан вид в разрезе соэкструдированной многослойной структуры, полученной согласно примеру 2 изобретения, которая имеет общую толщину 1,5 мкм и нанесена на нетканую основу из полипропилена, полученную прядением из расплава, плотностью 15 г/м².

15 На фиг.3 представлен схематичный вид обычного оборудования для нанесения покрытия методом экструзии. В этом варианте реализации обычное оборудование для нанесения покрытия методом экструзии имеет общую головку (D), из которой выходит соэкструдированная многослойная структура (1), которую затем вытягивают и охлаждают в воздушном зазоре (A), и после этого применяют в качестве покрытия подложки (S), затем покрытую подложку прокатывают в охлаждающем ролике (C-R).

20 На фиг.4 представлен схематичный вид обычного оборудования для нанесения покрытия методом экструзии, показанного на фиг.3, которое дополнительно имеет вакуумную камеру (V). Вакуумная камера (V) изолирует расплавленную соэкструдированную многослойную структуру (1) от окружающего воздуха для целей обеспечения стабильности. В этом варианте реализации расплавленную соэкструдированную многослойную структуру (1) охлаждают в контакте с охлаждающим роликом (C-R). После этого соэкструдированную многослойную структуру (1) применяют
25 в качестве покрытия подложки (S), затем покрытую подложку прокатывают в охлаждающем ролике (C-R).

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Хорошая адгезия промежуточного слоя с первым и вторым композитными слоями получается, когда промежуточный слой связывают с первым и со вторым
30 композиционными слоями как в расплавленном состоянии, так и после, когда многослойная структура затвердела. Прочность адгезии промежуточного слоя должна быть, по меньшей мере, на уровне прочности расплава самого прочного слоя; недостаточный уровень адгезии может обеспечить только небольшие улучшения

вытяжки и быстро создавать поверхностные нестабильности из-за частичного или полного отслаивания слоев, вызванного значительной разницей реологических свойств между слоями.

Промежуточный слой может быть получен тремя различными способами:

- 5 - Промежуточный слой может быть образован в результате химического взаимодействия между первым и вторым полимерами. В этом варианте реализации первый и второй полимеры выбирают так, чтобы они были совместимыми полимерами между собой, то есть, полимерами, которые вместе образуют непрерывную фазу в расплавленном состоянии и после, когда многослойная структура затвердела. При
 - 10 температурах экструзии как первый, так и второй полимеры образуют матрицу смеси, таким образом, промежуточный слой образуется в течение осуществления экструзионного способа, в частности, когда они контактируют под действием температуры в одной общей головке.
 - Промежуточный слой может быть образован в результате химического
 - 15 взаимодействия между первым и вторым полимерами, при условии, что первый композитный слой и/или второй композитный слой дополнительно содержат адгезионный материал, диспергированный в них. При температурах экструзии адгезионный материал смешивается с первым полимером и/или со вторым полимером. Адгезионный материал, диспергированный в первом композитном слое и/или во втором
 - 20 композитном слое, улучшает совместимость между первым и вторым полимерами. В зависимости от степени совместимости между первым и вторым полимерами, адгезионный материал может быть добавлен в количестве от 0,5 до 10% по весу от общего веса полимера, если первый и второй полимеры имеют склонность к однородному смешиванию друг с другом при контакте в расплавленном состоянии, либо
 - 25 в концентрации от 10 до 60% по весу от общего веса полимера, если первый и второй полимеры не смешиваются однородно друг с другом при контакте в расплавленном состоянии.
 - Промежуточный слой может быть образован в результате физического
 - 30 взаимодействия между первым и вторым полимером. В этом варианте реализации дополнительный слой, представляющий собой адгезионный слой, одновременно подают между первым и вторым композитными слоями к одной общей головке. Адгезионный слой может представлять собой связующий слой, изготовленный из адгезионного материала. В случае разнородных несовместимых полимеров предпочтительно использовать этот дополнительный связующий слой. Связующий слой

должен быть выбран так, чтобы он обладал свойствами сильной адгезии по отношению к обоим композитным слоям.

Предпочтительно адгезионный слой представляет собой связующий слой, изготовленный из адгезионного материала.

- 5 В одном варианте реализации созэкструдированную многослойную пленку экструдировать на подложку с использованием оборудования для нанесения покрытия методом экструзии, нанесения наливных покрытий или ламинирования методом экструзии. Предпочтительно обеспечить остывание созэкструдированной многослойной пленки до комнатной температуры перед контактом с подложкой, чтобы избежать чрезмерного
- 10 потребления полимера при создании шероховатости подложки.

- Созэкструдированная многослойная пленка содержит три слоя, один из полимера со свойствами разжижения при растяжении, опционально содержащего адгезионный материал, диспергированный в нем, и другой из полимера со свойствами загущения при растяжении, опционально содержащего адгезионный материал, диспергированный в
- 15 нем. Предпочтительно этот же адгезионный материал также может быть использован для связывания созэкструдированной многослойной пленки на подложке, с предотвращением, таким образом, использования второго адгезионного материала для связывания покрытия с подложкой.

- В другом варианте реализации созэкструдированная многослойная пленка содержит три
- 20 слоя, один из полимера со свойствами разжижения при растяжении, другой из полимера со свойствами загущения при растяжении и третий слой из адгезионного материала. Предпочтительно этот же адгезионный материал также может быть использован для связывания созэкструдированной многослойной пленки на подложке, с предотвращением, таким образом, использования второго адгезионного материала в
- 25 качестве слоя для связывания покрытия с подложкой.

В одном варианте реализации комбинация полимеров и слоев может привести к предельной степени вытяжки 260 в экструзионном процессе, обеспечивая, таким образом, пленку общей толщины менее 3 мкм при скорости съема оборудования более 500 м/мин.

- 30 Толщина покрытия поперечных сечений покрытых образцов может быть измерена с помощью оптического микроскопа, оснащенного линзовой шкалой.

Предпочтительно загустевающий при растяжении слой не расположен в положении между адгезионным слоем и роликами оборудования, чтобы предотвратить

непосредственный контакт адгезионного слоя с этим роликом, что может привести к наматыванию вокруг него и к остановке оборудования.

В одном варианте реализации применяют способ нанесения наливных покрытий для покрытия подложки (S) соэкструдированной многослойной структурой (1) и одновременно с образованием соэкструдированной многослойной структуры (1) (фиг.3). Когда толщина завесы расплава составляет менее 2 мкм, она возмущается потоками воздуха, образуемыми вокруг охлаждающего ролика (C-R). Для улучшения стабильности завесы расплава может быть использована вакуумная камера (V) для поддержки завесы расплава на поверхности охлаждающего ролика (C-R) (фиг. 4).

- 10 Предпочтительными композициями для получения соэкструдированной многослойной структуры могут быть:

Композиция 1)

- Базовый полимер Полиэтилен:

- 15 Разжижающийся при растяжении слой: линейный полиэтилен низкой плотности, MFI (индекс текучести расплава) предпочтительно от 2 до 30; толщина слоя от 0,5 до 6 мкм.

- Загустевающий при растяжении слой: полиэтилен низкой плотности, MFI от 2 до 30, смешанный с углеводородным усилителем клейкости, который полностью совместим со смешанным полимером. Углеводородный усилитель клейкости предпочтительно выбран из группы со средним молекулярным весом от 600 до 3000 в количестве от 15% до 60% по весу, предпочтительно от 20 до 40% по весу от общего веса загустевающего при растяжении слоя; толщина слоя составляет от 0,1 до 6 мкм.

Композиция 2)

- Базовый полимер Полипропилен:

- 25 Разжижающийся при растяжении слой: гомополимер или сополимер PP, MFI от 2 до 30; толщина слоя от 0,5 до 6 мкм.

- Загустевающий при растяжении слой: длинный разветвленный полипропилен с высокой прочностью расплава или длинный полипропилен, разветвленный на месте посредством сшивания, MFI от 2 до 30; смешанный с углеводородным усилителем клейкости, который полностью совместим со базовым полимером. Углеводородный усилитель клейкости предпочтительно выбран из группы со средним молекулярным весом от 1000 до 3000 в количестве от 15% до 60% по весу, предпочтительно от 20 до

40% по весу от общего веса загустевающего при растяжении слоя; толщина слоя составляет от 0,1 до 6 мкм.

Эта вторая композиция в частности пригодна для покрытых подложек для изготовления воздухо непроницаемых внешних слоев для подгузников, когда подложка представляет собой нетканый материал или комплексные покрытия упаковки. Подложка может представлять собой бумагу из целлюлозы, металлический слой, в частности алюминий, или полимерный слой, и упаковочный материал для пакетов, когда подложка представляет собой текстильный материал, и частности тканое волокно "рафия".

Предпочтительные композиции для получения покрытого нетканого материала из полипропилена, пропускающего водяной пар, с экструзией соэкструдированной многослойной пленки в оборудовании для нанесения покрытия методом экструзии, нанесения наливных покрытий или ламинирования методом экструзии на полипропиленовую нетканую подложку могут представлять собой:

- разжижающийся при растяжении слой, опционально содержащий адгезионный материал, диспергированный в нем, выбранный из группы, имеющей значение водопаропроницаемости, измеренной способом ASTM E96B, большее $1 \text{ г мм/м}^2 \text{ день}$, и основанный на механизме абсорбции-десорбции (отсутствие пористости), например, но не исключительно: эластомер полиэфир-эфирного блок-сополимера (коммерчески известный как Hytel от Dupont или Arnitel от DSM); блок-сополимеры стирола; полиамиды 6 или 6,6; полиэтилен и полибутилентерефталат; блок-сополимеры полиэтиленоксида; ABS; термопластичные полиуретаны; полиэфирблокамида (например, Pebax от Arkema); биополимеры, такие как PLA; акриловые сополимеры; или его смеси или сополимеры. Толщина слоя составляет от 0,5 до 6 мкм.

И

- загустевающий при растяжении слой, опционально содержащий адгезионный материал, диспергированный в нем, выбранный из группы:

- Сополимеров полиэтиленметил- или этилакрилата низкой плотности или эти же сополимеры, модифицированные ангидридом или кислотой. Толщина слоя составляет от 0,1 до 2 мкм.
- Сополимер акриловой или метакриловой кислоты полиолефина. Толщина слоя составляет от 0,1 до 2 мкм.
- Иономер. Толщина слоя составляет от 0,1 до 2 мкм.

- Сополимер этилена и винилацетата с содержанием винилацетата более 18%, смешанный с совместимым усилителем клейкости в массовом соотношении 20-60% по весу усилителя клейкости. Толщина слоя составляет от 0,1 до 2 мкм.

5

Эта комбинация полимеров и слоев может достигать предельных степеней вытяжки выше 150, а проницаемость водяного пара Moson ASTM 1249 составляет от 3000 до 20000 г/м² день.

10 В другом варианте реализации полиолефиновые волокна ekstrудируют в оборудовании для ekstrузии двухкомпонентной филаментной нити с сердцевинной и оболочкой или оборудовании для получения нетканых материалов прядением из расплава со следующими композициями:

Композиция 3)

15 - Сердцевина филаментной нити: от 10% до 90% по весу общего сечения филаментной нити.

Загустевающий при растяжении полиолефин (полипропилен с высокой прочностью расплава или полиэтилен низкой плотности) от 40% до 90% по весу; MFI от 2 до 30; усилитель клейкости, совместимый с углеводородом, предпочтительно со средним молекулярным весом от 1000 до 3000, от 10% до 60% по весу.

20 - Оболочка филаментной нити: от 10% до 90% по весу общего сечения филаментной нити.

Разжижающийся при растяжении полиолефин, гомополимер или сополимер полипропилена, или линейный полиэтилен низкой плотности, MFI от 2 до 30.

25 Сходный вариант реализации выполняют путем использования ekstrузии простой филаментной нити (вместо двухкомпонентной филаментной нити) и полимера более высокой вязкости с меньшим объемным процентом в сердечнике, чем вязкость полимера и объемный процент в оболочке.

Композиция 4)

- Композиция филаментной нити:

Загустевающий при растяжении полиолефин, полипропилен с высокой прочностью расплава или полиэтилен низкой плотности, MFI от 2 до 10; от 10% до 30% от общего веса.

- 5 Разжижающийся при растяжении полиолефин, гомо или сополимер полипропилена, или линейный полиэтилен низкой плотности, MFI от 10 до 30; от 60% до 85% от общего веса; совместимый усилитель клейкости от 5% до 10% по весу.

- 10 В случае этой композиции, в оборудовании для экструзии одного компонента, компонент с меньшим объемным процентом и с большей вязкостью переходит к сердцевине, и компонент с большим объемным процентом и с меньшей вязкостью переходит к оболочке, обеспечивая самоструктурирование филаментной нити с сердцевиной и оболочкой.

В другом варианте реализации три слоя экструдировали одновременно с получением соэкструдированной с раздувкой многослойной пленки с улучшенной устойчивостью пузырьков при высокой вытяжке.

- 15 В этом варианте реализации композиция слоев включает:

- внутренний слой, выполненный из: вышеупомянутого загустевающего при растяжении слоя, такого как полиэтилен низкой плотности или полипропилен с высокой прочностью расплава, или линейные полимеры, разветвленные на месте посредством сшивания от 90% до 50%, смешанные с углеводородным усилителем клейкости от 10% до 50%; и
- 20 - внешний слой, выполненный из: вышеупомянутого разжижающегося при растяжении слоя, такого как линейный полиэтилен низкой плотности, гомо- и сополимеры полипропилена.

Примеры:

Пример 1: см. вид в разрезе на фиг. 1.

- 25 – Изделие: воздухонепроницаемый внешний слой для подгузников.
- Оборудование: установка нанесения покрытия методом экструзии шириной 1,5 м.
 - Подложка: фильтерный нетканый материал из гомополимера полипропилена 15 г/м².
 - структура слоя: подложка A-B
 - Композиция слоя A: разжижающийся при растяжении полимер линейный полиэтилен
 - 30 низкой плотности Dowlex 2552E MFI 25.

- Композиция слоя В (связующий слой): разжижающийся при растяжении полимер 75% по весу полиэтилен низкой плотности Dow LDPE PG7008 MFI 7, 7; углеводородный усилитель клейкости молекулярный вес 1200 Eastman Regalite R1125, 25% по весу.
- Технологические уставки при стабильной работе:
- 5– Температура экструзии обоих слоев 220 °С.
- Зазор головки (в горячем состоянии) 0,4 мм
- Скорость выхода 400 м/мин
- Воздушный зазор: 345 мм
- Общая толщина покрытия: (фиг.1) 2,5 мкм
- 10– Толщина слоя А: 1,5 мкм.
- Толщина слоя В: 1 мкм
- Вытяжка: 160

Пример 2: см. вид в разрезе на фиг.2. Те же изделие и композиция, что и в примере 1, но с использованием вакуумной камеры и охлаждения на поверхности прокатного вала (фиг.4).

- Скорость выхода 550 м/мин
- Общая толщина покрытия: (фиг.2) 1,5 мкм
- Толщина слоя А: 0,9 мкм
- Толщина слоя В: 0,6 мкм
- 20– Вытяжка: 266.

Пример 3:

- Изделие: воздухопроницаемый внешний слой для подгузников.
- То же оборудование, что и в примере 1.
- Подложка: фильерный нетканый материал из гомополимера полипропилена 15 г/м².
- 25– Структура слоя: подложка А-В
- Композиция слоя А: разжижающийся при растяжении полимер, полиэфир-эфирный блок-сополимер Dupont Hytrel DYM350 NC010 MFI 15.
- Композиция слоя В-связующего слоя: разжижающийся при растяжении полимер сополимерная смола низкой плотности из полиэтилен-этилена и акриловой кислоты
- 30 Dupont Bynel 22E804
- Технологические уставки при стабильной работе.
- Температура экструзии обоих слоев 270 °С.
- Зазор головки (в горячем состоянии) 0,4 мм.
- Вакуумная камера (охлаждение на прокатном валке).

- Общая толщина покрытия 3 мкм.
 - Толщина слоя А: 2 мкм.
 - Толщина слоя В: 1 мкм
 - Линейная скорость: 550 м/мин.
- 5– Вытяжка: 133.
- Воздухопроницаемость (тест Мосон ASTM1249): 5200 г/м² день

Пример 4:

- Изделие: воздухопроницаемый внешний слой для подгузников.
 - То же оборудование, что и в примере 1.
- 10– Подложка: фильтрующий нетканый материал из гомополимера полипропилена 15 г/м².
- Структура слоя: подложка А-В
 - Композиция слоя А: Разжижающийся при растяжении полимер, полиамид 6 Zytel ST7301 NC010.
 - Композиция слоя В-связующего слоя: разжижающийся при растяжении полимер
- 15 сополимерная смола низкой плотности из этилена, модифицированного на основе полиэтилен-ангидрида, и акриловой кислоты Dupont Bynel 21E830.
- Технологические уставки при стабильной работе.
 - Температура экструзии обоих слоев 265 °С.
 - Зазор головки (в горячем состоянии) 0,4 мм.
- 20– Вакуумная камера (охлаждение на прокатном валке).
- Общая толщина покрытия 2,5 мкм.
 - Толщина слоя А: 1,5 мкм
 - Толщина слоя В: 1 мкм
 - Линейная скорость: 550 м/мин.
- 25– Вытяжка: 160.
- Воздухопроницаемость (тест Мосон ASTM1249): 4200 г/м² день

Пример 5:

- Изделие: Волокно "раффия" с покрытием РР для пакетов.
 - То же оборудование, что и в примере 1.
- 30– Подложка: тканое волокно "раффия" с РР 220 г/м².
- Структура: Подложка А-В
 - Композиция слоя А: разжижающийся при растяжении полимер, гомополимер полипропилена Repsol Isplen PP086Y3E MFI 25.

- Композиция слоя В: 89,5% по весу загустевающий при растяжении полимер Repsol Isplen PP086Y3E MFI 25; сшитый с 0,5% по весу Cray valley Dymalink 9200 и 10% по весу усилитель клейкости Eastman Regalite R1125.
- Технологические уставки при стабильной работе:
- 5– Температура экструзии обоих слоев 260 °С.
- Зазор головки (в горячем состоянии) 0,4 мм.
- Воздушный зазор 400 мм.
- Общая толщина покрытия 3 мкм.
- Толщина слоя А: 2 мкм.
- 10– Толщина слоя В: 1 мкм
- Линейная скорость: 550 м/мин.
- Вытяжка: 133.

Пример 6:

- Изделие: фильерный нетканый материал РР
- 15– Оборудование: установка скрепления двух компонентов прядением с использованием технологии Reicofil.
- Структура слоя: А/В филаментная нить с сердцевинной/оболочкой
- Слой А сердцевины: 90% по весу полипропилен с высокой прочностью расплава Daploy WS420 HMS MFI 22+ 10% по весу усилитель клейкости Eastman Plastolyn R1140.
- 20– Слой В оболочки: гомополимер полипропилена Repsol Isplen PP086Y3E MFI 25.
- Технологические уставки при стабильной работе:
- Температура экструзии: 260 °С
- Диаметр оболочки капилляра фильеры: 0,6 мм
- Диаметр сердечника капилляра фильеры: 0,3 мм
- 25– Линейная скорость 300 м/мин
- Весовой номер получаемой филаментной нити: 0,35
- Степень вытяжки: 105

Manfred H. Wagner
 Heike Bastian
 Anka Bernnat
 Stefan Kurzbeck
 Choon K. Chai

Determination of elongational viscosity of polymer melts by RME and Rheotens experiments

Received: 25 July 2001
 Accepted: 5 November 2001
 Published online: 14 May 2002
 © Springer-Verlag 2002

M.H. Wagner (✉)
 Polymertechnik/Polymerphysik,
 Institut für Werkstoffwissenschaften
 und -technologien, TU Berlin, Germany
 E-mail: Manfred.Wagner@tu-berlin.de

H. Bastian · A. Bernnat
 Institut für Kunststofftechnologie,
 Universität Stuttgart, Germany

S. Kurzbeck
 INA Werk Schaeffler oHG,
 Herzogenaurach, Germany

C.K. Chai
 BP Amoco Chemicals, Lavéra, France

Abstract Several linear (LLDPE, HDPE, PS) and long-chain-branched (LDPE, PP) polymer melts were investigated by an elongational rheometer (RME Rheometrics) and by Rheotens (Göttfert). The Molecular Stress Function (MSF) theory is briefly reviewed and used to extrapolate the steady-state elongational viscosity. To evaluate Rheotens experiments, a new process model is introduced which assumes that the elongational viscosity in the Rheotens test is a function of the draw ratio only. The apparent elongational viscosities extracted from Rheotens curves are found to lie in

between the steady-state elongational viscosity and three times the shear viscosity.

Keywords Polymer melts · Elongational viscosity · RME · Rheotens · Molecular Stress Function theory · Similarity model

Introduction

In many processing operations like melt spinning, film blowing and blow moulding, polymer melts experience an elongational deformation. For simulation of these processes, a constitutive equation is necessary to describe the connection between stress and deformation. The prediction of elongational data provides material parameters which can be used for simulation and optimisation of polymer processing. While transient elongational viscosity data can be obtained by a commercial elongational rheometer (RME Rheometrics) (Meissner and Hostettler 1994), draw-down experiments assessing elongational properties can be performed by use of the Rheotens (Göttfert) (Meissner 1971). The connection between the true elongational viscosity and the apparent elongational viscosity derived from Rheotens experiments will be investigated.

Experimental set-up

The elongational rheometer RME. The elongational experiments were performed with an elongational rheometer RME. Details of the experimental set-up are described by Meissner and Hostettler (1994). A sample of rectangular cross-section is elongated between two rotating clamps as shown in Fig. 1. A constant rotational speed of the clamps allows one to deform the melt homogeneously and to apply a constant strain-rate in the polymer melt. Instead of using a silicone oil bath to keep the temperature constant and to compensate the sample weight, the polymer melt is suspended by nitrogen flow. The extensional force produced by the sample is measured directly by a displacement transducer linked to the right clamp.

Rheotens. The experimental set-up for Rheotens measurements is shown in Fig. 2. A pressure controlled extruder (manufacturer Extrudex), a cross head and a capillary die are used to extrude the polymer strand continuously. Dies have an entrance cone of 50°, a diameter of 2 mm and vary in die length. The extrusion pressure p is measured upstream of the extrusion die. From the mass flow rate of the extruded polymer, the extrusion velocity v_0 can be derived, which is the average velocity of the

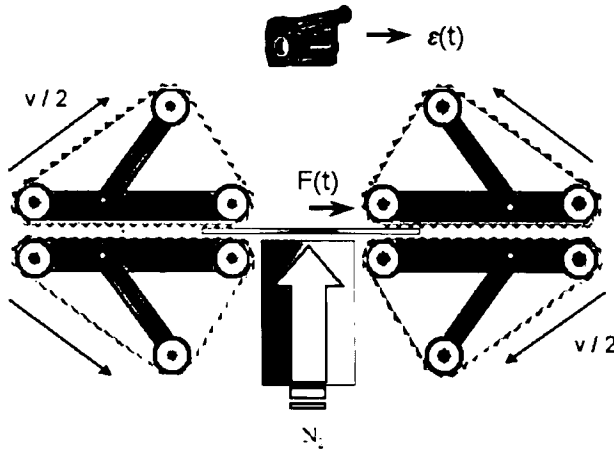


Fig. 1. Experimental set-up for RME measurements

melt inside the die. After a spinline length $l = 100$ mm, the strand is pulled down by the wheels of the Rheotens (manufacturer Göttert). The velocity of the wheels v and the force F needed to elongate the strand are measured and result in an extension diagram. At the start of the measurement, the force is set equal to zero by adjusting the start velocity v_s of the Rheotens wheels to the real strand velocity at the take-up, which is smaller than the extrusion velocity due to extrudate swell. During the experiment, the wheels of the Rheotens are accelerated slowly (thus achieving quasi-stationary conditions), and the increasing force is measured until rupture of the strand. The Rheotens experiment is extended by means of a Laser-Doppler Velocimeter (LDA) for a direct measurement of the local velocity of the polymer melt along the spinline between the extrusion die and the take-up device of the Rheotens. This additional information is the basis of the new process model called the "similarity model" presented to calculate the apparent elongational viscosity from Rheotens curves.

The molecular stress function theory

By generalising the Doi-Edwards (DE) model to the Molecular Stress Function (MSF) theory (Wagner and Schaeffer 1993), the extensional viscosities of polymer melts in uniaxial, equibiaxial and planar constant strain-rate experiments can be described quantitatively (Wagner et al. 1998a, 2000).

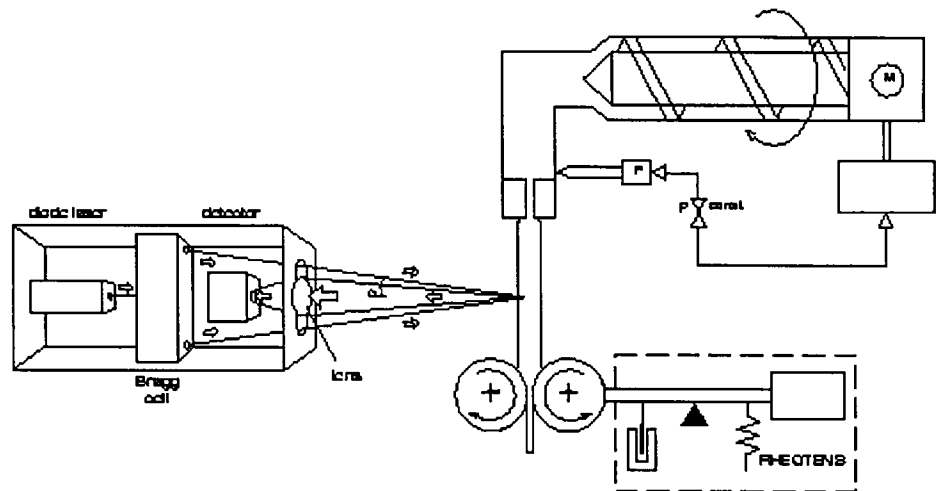
Intermolecular interaction of concentrated systems of monodisperse linear polymer chains is modelled by the tube concept. The mesh of constraints caused by surrounding chains confines the macromolecular chain laterally to a tubelike region. Doi and Edwards assumed that the diameter a_0 of the tube is not changed even by large non-linear deformations, or equivalently that the tension in the deformed macromolecular chain remains constant and equal to its equilibrium value. However, from an analysis of stress-strain data of many polymer melts and rubbers, it was found that the tension in the molecular chains increases and the tube diameter decreases with increasing deformation (Wagner et al. 1998a). The relative tension (relative to its equilibrium value) in the macromolecular chain is expressed by a molecular stress function f , which is the inverse of the relative tube diameter:

$$f = a_0/a \quad (1)$$

The extra stress tensor $\sigma(t)$ of Molecular Stress Function (MSF) theory is then given by

$$\sigma(t) = 5 \int_{-\infty}^t m(t-t') f^2 \left\langle \frac{u'u'}{u^2} \right\rangle_o dt' = 5 \int_{-\infty}^t m(t-t') f^2 S dt' \quad (2)$$

Fig. 2. Experimental set-up for Rheotens measurements



ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Созэкструдированная многослойная структура, содержащая первый композитный слой, расположенный над вторым композитным слоем, и дополнительно содержащая промежуточный слой, расположенный между первым и вторым композитным слоем,

5 причем первый композитный слой содержит первый полимер, второй композитный слой содержит второй полимер, а промежуточный слой химически или физически взаимодействует с первым полимером и вторым полимером,

при этом первый полимер и второй полимер отличаются друг от друга, по меньшей мере, своей вязкостью при растяжении, один полимер увеличивает свою вязкость при
10 растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, а другой полимер уменьшает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, причем вязкость при растяжении определена как отношение напряжения при растяжении к скорости растяжения в обычной методике экструзии,

15 при этом промежуточный слой может быть получен способом экструзии, использующим одну общую головку, причем способ включает следующие этапы:

- подача первого и второго композитных слоев к одной общей головке под действием температуры для одновременной созэкструзии расплавленных слоёв, при этом промежуточный слой образуют в результате химического взаимодействия между
20 первым и вторым полимерами или, опционально, промежуточный слой образуют в результате физического взаимодействия между первым и вторым полимером, если одновременно подают третий адгезионный слой между первым и вторым композитными слоями к одной общей головке,

- после выхода созэкструдированных слоев из головки, вытягивание расплавленных
25 созэкструдированных слоев под действием растягивающего напряжения, в результате чего полученная созэкструдированная многослойная структура имеет степень вытяжки, большую предельной степени вытяжки каждого из первого и второго полимеров, экструдированных по-отдельности, с уменьшением, таким образом, площади поперечного сечения созэкструдированной многослойной структуры до меньшего
30 значения,

- охлаждение созэкструдированной многослойной структуры до комнатной температуры,
и

- опционально выполняют этапы вытягивания и охлаждения, изолируя соэкструдированную многослойную структуру от окружающего воздуха.

2. Созэкструдированная многослойная структура по п.1, в которой первый композитный слой и/или второй композитный слой содержит адгезионный материал, диспергированный соответственно в первом полимере и/или во втором полимере.

3. Созэкструдированная многослойная структура по п.2, в которой адгезионный материал присутствует либо в концентрации от 0,5 до 10% по весу, если первый и второй полимеры имеют склонность к однородному смешиванию друг с другом при контакте в расплавленном состоянии, либо в концентрации от 10 до 60% по весу, если первый и второй полимеры не смешиваются однородно друг с другом при контакте в расплавленном состоянии.

4. Созэкструдированная многослойная структура по п.1, в которой адгезионный слой представляет собой связующий слой, изготовленный из адгезионного материала.

5. Созэкструдированная многослойная структура по любому из предыдущих пунктов, в которой по меньшей мере один из первого полимера и второго полимера имеет скорость пропускания водяного пара, равную или большую $1 \text{ г мм/м}^2 \text{ день}$.

6. Созэкструдированная многослойная структура по любому из предыдущих пунктов, имеющая скорость пропускания водяного пара в диапазоне от 1000 до 20000 $\text{г/м}^2 \text{ день}$.

7. Созэкструдированная многослойная структура по любому из пп.1-6, в которой соэкструдированная многослойная структура представляет собой пленку толщиной не более 1 мкм.

8. Созэкструдированная многослойная структура по любому из пп.1-6, в которой соэкструдированная многослойная структура представляет собой филаментную нить толщиной не более 1 мкм.

9. Созэкструдированная многослойная структура по любому из предыдущих пунктов, в которой экструзионный способ включает плоскощелевую экструзию, экструзию с выдуванием пленки, нанесение покрытия методом экструзии, ламинирование методом экструзии, экструзию с нанесением наливных покрытий, экструзию профилей, прядение филаментных нитей и экструзию нетканых материалов, полученных прядением из расплава.

10. Созэкструдированная многослойная структура по любому из предыдущих пунктов, в которой полимеры, уменьшающие свою вязкость при растяжении при своей собственной

предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, представляют собой полимеры, структура которых является по существу линейной или содержит короткие разветвленные цепи, так что при воздействии на них растягивающего напряжения их молекулярные цепи становятся в целом ориентированными в направлении сдвига, после чего молекулярные цепи распутываются до определенной степени, что снижает их сопротивление потоку.

11. Созэкструдированная многослойная структура по любому из предыдущих пунктов, в которой полимеры, увеличивающие свою вязкость при растяжении при своей собственной предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, представляют собой полимеры, структура которых является по существу длинной разветвленной цепью, так что при воздействии на них растягивающего напряжения их молекулярные цепи запутываются, что предотвращает относительное движение между молекулярными цепями, что увеличивает их сопротивление потоку.

12. Способ получения созэкструдированной многослойной структуры, содержащей первый композитный слой, расположенный над вторым композитным слоем, и дополнительно содержащей промежуточный слой, расположенный между первым и вторым композитным слоем, по любому из пп. 1-11 с использованием обычной методики экструзии с одной общей головкой, причем способ включает следующие этапы:

- выбор первого полимера и второго полимера при условии, что первый полимер и второй полимер отличаются друг от друга, по меньшей мере, своей вязкостью при растяжении, при этом один полимер увеличивает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, а другой полимер уменьшает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, причем вязкость при растяжении определена как отношение напряжения при растяжении к скорости растяжения в обычной методике экструзии,

- подача первого и второго композитных слоев к одной общей головке под действием температуры для одновременной созэкструзии расплавленных слоев, причем промежуточный слой образуют в результате химического взаимодействия между первым и вторым полимером или, опционально, промежуточный слой образуют в результате физического взаимодействия между первым и вторым полимером, если одновременно подают третий адгезионный слой между первым и вторым композитными слоями к одной общей головке,

- после выхода соэкструдированных слоев из головки, вытягивание расплавленных соэкструдированных слоев под действием растягивающего напряжения, в результате чего полученная соэкструдированная многослойная структура имеет степень вытяжки, большую предельной степени вытяжки каждого из первого и второго полимеров,
 - 5 экструдированных по-отдельности, с уменьшением, таким образом, площади поперечного сечения соэкструдированной многослойной структуры до меньшего значения,
 - охлаждение соэкструдированной многослойной структуры до комнатной температуры,
 - и
 - 10 - опционально выполняют этапы вытягивания и охлаждения, изолируя соэкструдированную многослойную структуру от окружающего воздуха.
13. Способ по п. 12, в котором степень вытяжки на 10% превосходит предельную степень вытяжки каждого из первых полимеров и второго полимера, экструдированных по отдельности.
- 15 14. Соэкструдированная многослойная структура по любому из предыдущих пунктов для применения в качестве покрытия на подложке, причем подложка выбрана из группы, состоящей из полимера, бумаги, текстильного материала, нетканого материала или металлической пленки, при этом подложка покрыта соэкструдированной многослойной структурой с использованием обычного экструзионного способа, выбранного из
 - 20 нанесения покрытия методом экструзии, экструзии с нанесением наливных покрытий, ламинирования методом экструзии, плоскощелевой экструзии, экструзии с выдуванием пленки, экструзии профилей, прядения филаментных нитей и экструзии нетканых материалов, полученных прядением из расплава.
 - 15. Внешний слой подгузника, содержащий соэкструдированную многослойную
 - 25 структуру по любому из предыдущих пунктов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

(по ст. 34 РСТ в ответ на запрос от 01.10.2021 г., не для рассмотрения)

1. Созэкструдированная многослойная структура, имеющая улучшенную предельную экструзионную степень вытяжки по сравнению с предельной степенью вытяжки каждого из полимеров слоя, присутствующих в многослойном материале, экструдированных по отдельности, и дополнительно содержит промежуточный слой, расположенный между первым и вторым композитным слоем,

причем первый композитный слой содержит первый полимер, второй композитный слой содержит второй полимер, а промежуточный слой химически или физически взаимодействует с первым полимером и вторым полимером,

при этом первый полимер и второй полимер отличаются друг от друга по меньшей мере своей вязкостью при растяжении, один полимер увеличивает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, а другой полимер уменьшает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, причем вязкость при растяжении определена как отношение напряжения при растяжении к скорости растяжения в обычной методике экструзии,

при этом промежуточный слой может быть получен способом экструзии, использующим одну общую головку, причем способ включает следующие этапы:

- подача первого и второго композитных слоев к одной общей головке под действием температуры для одновременной созэкструзии расплавленных слоёв, при этом промежуточный слой образуют в результате химического взаимодействия между первым и вторым полимерами или, опционально, промежуточный слой образуют в результате физического взаимодействия между первым и вторым полимером, если одновременно подают третий адгезионный слой между первым и вторым композитными слоями к одной общей головке,

- после выхода созэкструдированных слоев из головки, вытягивание расплавленных созэкструдированных слоев под действием растягивающего напряжения, в результате чего полученная созэкструдированная многослойная структура имеет степень вытяжки, большую предельной степени вытяжки каждого из первого и второго полимеров, экструдированных по отдельности, с уменьшением, таким образом, площади поперечного сечения созэкструдированной многослойной структуры до меньшего значения,

- охлаждение соэкструдированной многослойной структуры до комнатной температуры, и

- опционально выполняют этапы вытягивания и охлаждения, изолируя соэкструдированную многослойную структуру от окружающего воздуха.

2. Созкструдированная многослойная структура по п. 1, в которой указанные полимеры, уменьшающие свою вязкость при растяжении, выбраны из линейного полиэтилена низкой плотности; полиэтилен- и полибутилентерефталата; полэфир-эфирных блок-сополимеров; полиэфирамидных блок-сополимеров; термопластичных полиуретанов; гомо- и сополимеров полипропилена; полиэтилена высокой плотности; линейных полиамидов полиэтилена средней плотности; полимеров полимолочной кислоты, и их сополимеров или смесей, или их смесей с минеральными наполнителями.

3. Созкструдированная многослойная структура по п. 1 или 2, в которой указанные полимеры, увеличивающие свою вязкость при растяжении, выбраны из полиэтилена низкой плотности; сополимеров этиленвинилацетата и акрилата; полистирола; полиолефиновых пластомеров и эластомеров; полипропилена с высокой прочностью расплава; поперечно-сшитого полипропилена с пероксидным или цинковым катализатором; частично поперечно-сшитого линейного полиэтилена низкой плотности и его сополимеров; сополимера полиолефиновой кислоты; иономеров; разветвленных полиамидов, полимеров полимолочной кислоты и сложных полиэфиров с удлинителями цепи; и их сополимеров или смесей, и их смесей с минеральными наполнителями.

4. Созкструдированная многослойная структура по любому из пп. 1-3, в которой адгезионный материал присутствует либо в концентрации от 0,5 до 10% по массе, если первый и второй полимеры имеют склонность к однородному смешиванию друг с другом при контакте в расплавленном состоянии, либо в концентрации от 10 до 60% по весу, если первый и второй полимеры не смешиваются однородно друг с другом при контакте в расплавленном состоянии.

5. Созкструдированная многослойная структура по любому из пп. 1-3, в которой адгезионный слой представляет собой связующий слой, изготовленный из адгезионного материала.

6. Созкструдированная многослойная структура по любому из п.п. 1-5, отличающаяся тем, что по меньшей мере один из первого полимера и второго полимера имеет скорость пропускания водяного пара, равную или большую $1 \text{ г мм/м}^2 \text{ день}$, измеренную в соответствии с ASTM E96B.

7. Созкструдированная многослойная структура по любому из п.п. 1-6, имеющая

скорость пропускания водяного пара в диапазоне от 1000 до 20000 г/м² день, измеренную в соответствии с ASTM 1249.

8. Созэкструдированная многослойная структура по любому из пп. 1-6, в которой указанная созэкструдированная многослойная структура представляет собой пленку толщиной не более 1 мкм.

9. Созэкструдированная многослойная структура по любому из пп. 1-6, в которой указанная созэкструдированная многослойная структура представляет собой филаментную нить толщиной не более 1 мкм.

10. Созэкструдированная многослойная структура по любому из п.п. 1-9, в которой методика экструзии включает плоскощелевую экструзию, экструзию с выдуванием пленки, нанесение покрытия методом экструзии, ламинирование методом экструзии, экструзию с нанесением наливных покрытий, экструзию профилей, прядение филаментных нитей и экструзию нетканых материалов, полученных прядением из расплава.

11. Способ получения созэкструдированной многослойной структуры, содержащей первый композитный слой, расположенный над вторым композитным слоем, и дополнительно содержащей промежуточный слой, расположенный между первым и вторым композитным слоями по любому из пп. 1-10 с использованием обычной методики экструзии с одной общей головкой, причем способ включает следующие этапы:

- выбор первого полимера и второго полимера, при условии, что первый полимер и второй полимер отличаются друг от друга по меньшей мере своей вязкостью при растяжении, при этом один полимер увеличивает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, а другой полимер уменьшает свою вязкость при растяжении при своей предельной степени вытяжки под действием растягивающего напряжения, причем вязкость при растяжении определена как отношение напряжения при растяжении к скорости растяжения в обычной методике экструзии,

- подача первого и второго композитных слоев к одной общей головке под действием температуры для одновременной созэкструзии расплавленных слоев, причем промежуточный слой образуют в результате химического взаимодействия между первым и вторым полимером или, опционально, промежуточный слой образуют в результате физического взаимодействия между первым и вторым полимером, если одновременно подают третий адгезионный слой между первым и вторым композитными слоями к одной общей головке,

- после выхода созэкструдированных слоев из головки, вытягивание расплавленных созэкструдированных слоев под действием растягивающего напряжения, в результате чего

полученная соэкструдированная многослойная структура имеет степень вытяжки, большую предельной степени вытяжки каждого из первого и второго полимеров, экструдированных по отдельности, с уменьшением, таким образом, площади поперечного сечения соэкструдированной многослойной структуры до меньшего значения,

- охлаждение соэкструдированной многослойной структуры до комнатной температуры, и

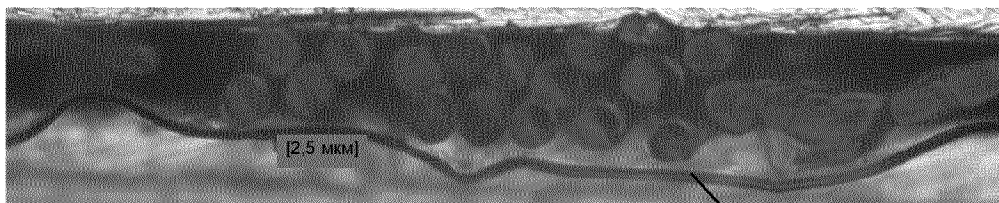
- опционально выполняют этапы вытягивания и охлаждения, изолируя соэкструдированную многослойную структуру от окружающего воздуха с использованием вакуумной камеры.

12. Способ по п.11, в котором степень вытяжки на 10% превосходит предельную степень вытяжки каждого из первых полимеров и второго полимера, экструдированных по отдельности.

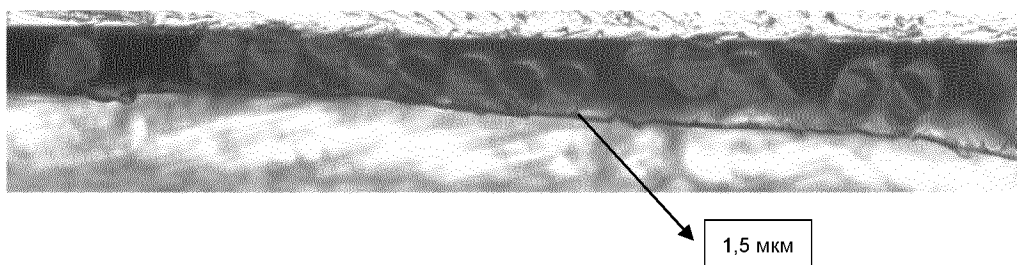
13. Соэкструдированная многослойная структура по любому из пп. 1-10 для применения в качестве покрытия на подложке, причем подложка выбрана из группы, состоящей из полимера, бумаги, текстильного материала, нетканого материала или металлической пленки, при этом подложка покрыта соэкструдированной многослойной структурой с использованием обычного экструзионного способа, выбранного из нанесения покрытия методом экструзии, экструзии с нанесением наливных покрытий, ламинирования методом экструзии, плоскощелевой экструзии, экструзии с выдуванием пленки, экструзии профилей, прядения филаментных нитей и экструзии нетканых материалов, полученных прядением из расплава.

14. Внешний слой подгузника, содержащий соэкструдированную многослойную структуру по любому из пп. 1-10.

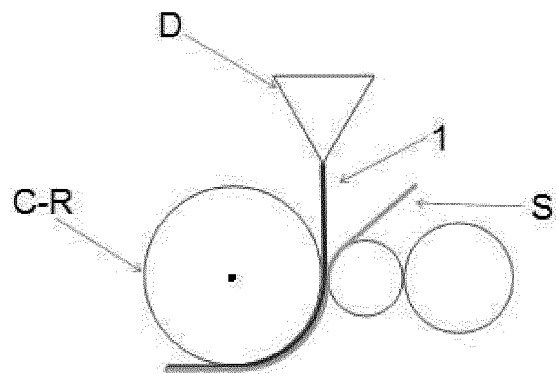
ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4

