

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202392299** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
**2023.10.06**

(51) Int. Cl. **B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/32** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2022.02.11**

---

(54) **ИЗДЕЛИЕ С ПОКРЫТИЕМ**

---

(31) **21157177.3**

(32) **2021.02.15**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/053375**

(87) **WO 2022/171800 2022.08.18**

(71) Заявитель:  
**БОРЕАЛИС АГ (АТ)**

(72) Изобретатель:

**Ван Цзинбо, Галайтнер Маркус,  
Бернрайтнер Клаус (АТ), Лескинен  
Паули (FI), Нидерзюсс Петер (АТ),  
Нуммила-Пакаринен Аули (FI),  
Ортнер Штефан (АТ)**

(74) Представитель:

**Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.,  
Галухина Д.В., Алексеев В.В. (RU)**

---

(57) Настоящее изобретение относится к изделию с покрытием, содержащему по меньшей мере слой подложки (SL), первый слой покрытия (CL1) и второй слой покрытия (CL2), где CL2 содержит полипропиленовую композицию, содержащую (А) гомополимер полипропилена, имеющий скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 10 до 40 г/10 мин; температуру плавления  $T_m$ , определенную DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия) в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 149 до 162°C; и молекулярно-массовое распределение MWD в диапазоне от 2,4 до 4,5, как определено с помощью GPC (гель-проникающая хроматография); и/или (В) статистический сополимер этилена и пропилена, имеющий скорость течения расплава  $MFR_2$  (230°C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 4 до 40 г/10 мин; температуру плавления  $T_m$ , определенную с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 115 до 145°C; и количество региодефектов 2,1 и 3,1 в диапазоне от 0,01 до 1,2 мол.%, как измерено с помощью  $^{13}C$  NMR (спектроскопия ядерного магнитного резонанса); и где SL и CL1 представляют собой слои на основе полипропилена. Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения изделия с покрытием и к его применению. Другой аспект настоящего изобретения относится к способу переработки изделия с покрытием с получением переработанного полипропилена и к применению указанного переработанного полипропилена.

---

**A1**

**202392299**

**202392299**

**A1**

## ИЗДЕЛИЕ С ПОКРЫТИЕМ

Настоящее изобретение относится к изделию с покрытием на основе полипропилена, способу получения изделия с покрытием и его применению.

Одним из распространенных способов нанесения покрытия является нанесение покрытия экструзией. В целом, в больших масштабах практикуется нанесение покрытия экструзией на подложки, такие как бумага, картон, ткани, металлическая фольга тонким слоем пластика. Композицию покрытия экструдировали на первой стадии, посредством чего поток расплавленного полимерного материала проходит через плоскошелевую головку с получением пленки, имеющей толщину в несколько микрон. На второй стадии, т. е. стадии нанесения покрытия, пленку наносили на подложку и пропускали по охлаждающему цилиндру. При охлаждении полимер сцепляется со своей подложкой. Нанесение покрытия высокоскоростной экструзией требует относительно высоких показателей текучести расплава  $MFR_2$ , составляющих 10 г/10 мин или выше.

Полипропиленовые композиции, подходящие для покрытия, особенно для покрытия, нанесенного экструзией, уже известны в данной области техники.

EP 2492293 A1 относится к полипропиленовой композиции, подходящей для покрытия, наносимого экструзией или экструзионного вспенивания для широкого спектра подложек, имеющих высокую прочность расплава и способность к вытяжке, превосходную обрабатываемость, низкое содержание геля и способность выдерживать высокие температуры, способу получения таких полипропиленовых композиций и изделий с покрытием, наносимого экструзией или изделий, полученных экструзионным вспениванием.

EP 3018154 A1 относится к гомополимеру или сополимеру пропилена, имеющему сомономер в сополимере, выбранном из этилена, C4-C20-альфа-олефина, причем указанный гомополимер или сополимер пропилена не содержит фталевого соединения. Оно также относится к длинноцепочечному разветвленному гомополимеру или сополимеру пропилена (b-PP), имеющему сомономер в сополимере, выбранном из этилена, C4-C20-альфа-олефинов, причем указанный длинноцепочечный разветвленный гомополимер или сополимер пропилена (b-PP) не содержит фталевого соединения.

WO 2012/109449 A1 относится к способу экструдирования смеси облученного первого полимера пропилена и необлученного второго полимера пропилена, где первый полимер пропилена содержит нефенольный стабилизатор. Облучение первого экструдата пропиленового полимера проводили в среде с пониженным содержанием кислорода, а облученный первый пропиленовый полимер и необлученный второй пропиленовый

полимер смешивали при температуре ниже их соответствующих температур плавления. Смесь имеет вязкость от 20 до 35%.

Изделия с полипропиленовым покрытием широко используются в упаковке, ключевыми требованиями являются стерилизуемость и герметичность. Тем не менее, все еще существует потребность в изделиях с покрытием, обладающих очень хорошими герметизирующими свойствами.

Следовательно, одной из целей настоящего изобретения было обеспечение нового типа полипропилена с улучшенными герметизирующими свойствами, такими как более высокая сила липкости в горячем состоянии (HTF) и более низкая температура липкости в горячем состоянии. Еще одной проблемой является переработка изделий с покрытием после их первого использования. Гораздо сложнее перерабатывать изделия с покрытием из различных материалов, например, бумаги и пластмасс, чем перерабатывать мономатериальные растворы. С другой стороны, использование различных материалов необходимо для получения приемлемых свойств, таких как герметизирующие свойства и механические свойства. Следовательно, еще одной целью настоящего изобретения является обеспечение раствора мономатериала на основе полипропилена, который демонстрирует хорошую герметичность.

Эти задачи были решены с помощью изделия с покрытием по п. 1, содержащего по меньшей мере слой подложки (SL), первый слой покрытия (CL1) и второй слой покрытия (CL2), где CL2 содержит полипропиленовую композицию, содержащую

(A) гомополимер полипропилена, имеющий

- скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 10 до 40 г/10 мин;

- температуру плавления  $T_m$ , определенную с помощью DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия) в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 149 до 162 °C и

- молекулярно-массовое распределение MWD в диапазоне от 2,4 до 4,5, как определено с помощью GPC (гель-проникающая хроматография); и/или

(B) статистический сополимер этилена и пропилена, имеющий

- скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 4 до 40 г/10 мин;

- температуру плавления  $T_m$ , определенную с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 115 до 145 °C и

- количество 2,1 и 3,1 региодефектов в диапазоне от 0,01 до 1,2 мол.%, измеренных с помощью  $^{13}C$  NMR (спектроскопия ядерного магнитного резонанса); и где

SL и CL1 представляют собой слои на основе полипропилена.

Предпочтительные варианты осуществления изделия с покрытием в соответствии с настоящим изобретением указаны в зависимых пунктах 2-11. Пункт 12 по настоящему изобретению относится к способу получения изделия с покрытием, а пункт 13 относится к применению изделия с покрытием в качестве упаковочного материала. Пункт 14 формулы настоящего изобретения относится к способу переработки изделия с покрытием с получением переработанного полипропилена, а пункт 15 относится к применению указанного переработанного полипропилена.

#### Определения

##### Региодефекты

Региодефекты пропиленовых полимеров могут быть трех различных типов, а именно, 2,1-эритро (2,1e), 2,1-трео (2,1t) и 3,1 дефекты. Подробное описание структуры и механизма образования региодефектов в полипропилене можно найти в Chemical Reviews 2000, 100(4), стр. 1316-1327. Эти дефекты измеряли с использованием  $^{13}\text{C}$  NMR, как более подробно описано ниже.

Термин «2,1 региодефекты», используемый в настоящем изобретении, определяет сумму 2,1-эритро региодефектов и 2,1-трео региодефектов. Статистические сополимеры или гомополимеры полипропилена, имеющие количество региодефектов, требуемое в пропиленовой композиции согласно изобретению, обычно и предпочтительно получали в присутствии катализатора с единым центром.

Катализатор влияет, в частности, на микроструктуру полимера. Соответственно, полипропилены, полученные с использованием металлоценового катализатора, имеют другую микроструктуру по сравнению с полипропиленами, полученными с использованием катализаторов Циглера-Натта (ZN). Наиболее существенным отличием является наличие региодефектов в полипропиленах, полученных с использованием металлоценов, которые отсутствуют в полипропиленах, полученных с использованием катализаторов Циглера-Натта (ZN).

При использовании в настоящем описании и формуле изобретения термина "содержащий" указанный термин не исключает другие не указанные элементы большой или небольшой функциональной значимости. Для целей настоящего изобретения термин "состоящий из" считается предпочтительным вариантом осуществления термина "содержащий". Если далее определено, что группа содержит по меньшей мере определенное количество вариантов осуществления, это также следует понимать как

раскрытие группы, которая предпочтительно состоит только из этих вариантов осуществления.

Всякий раз, когда используются термины "включающий" или "имеющий", эти термины означают эквивалент "содержащий", как определено выше.

Если признак указан в единственном числе, это включает множественное число этого признака, если специально не указано что-то нечто иное.

#### Гомополимер полипропилена (A)

Второй слой (CL2) покрытия изделия с покрытием в соответствии с настоящим изобретением может содержать полипропиленовую композицию, содержащую гомополимер полипропилена (A), имеющую скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 10 до 40 г/10 мин; температуру плавления T<sub>m</sub>, определенную DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 149 до 162 °C; и молекулярно-массовое распределение MWD в диапазоне от 2,4 до 4,5, определенное GPC.

Предпочтительные варианты осуществления гомополимера полипропилена (A) будут обсуждаться ниже.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления в соответствии с настоящим изобретением полипропиленовый гомополимер (A) имеет одну или более из следующих характеристик:

- количество 2,1 и 3,1 региодефектов в диапазоне от 0,01 до 1,2 мол.%, предпочтительно от 0,4 до 0,85 мол.% и более предпочтительно от 0,45 до 0,8 мол.%, измеренное с помощью <sup>13</sup>C NMR;
- его получали в присутствии катализатора с единым центром, предпочтительно в присутствии металлоценового катализатора;
- скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C/2,16 кг), измеренная в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 15 до 37 г/10 мин, предпочтительно от 20 до 35 г/10 мин, и температура плавления T<sub>m</sub>, определенная с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 150 до 158 °C, предпочтительно от 153 до 157 °C;
- MWD в диапазоне от 2,5 до 4,5, как определено с помощью GPC;
- фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), как определено в соответствии с ISO 16152, в диапазоне от 0,05 до менее 5 мас.% и предпочтительно от 0,1 до 4 мас.%.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления в соответствии с настоящим изобретением гомополимер полипропилена (A) содержит две полимерные

фракции (PPH-1) и (PPH-2), где распределение между фракциями (PPH-1) и (PPH-2) находится в диапазоне от 30:70 до 70:30, предпочтительно от 45:55 до 65:35 и более предпочтительно от 55:45 до 60:40. Кроме того, предпочтительно, чтобы (PPH-1) имел показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 10 до 50 г/10 мин, более предпочтительно от 15 до 40 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 35 г/10 мин и/или чтобы (PPH-2) имел показатель текучести расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 10 до 50 г/10 мин, более предпочтительно от 15 до 40 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 20 до 35 г/10 мин.

Другой предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением предусматривает, что гомополимер полипропилена (А) имеет преимущество в том, что имеет только низкое количество экстрагируемых гексаном веществ. Таким образом, предпочтительно, чтобы гомополимер полипропилена (А) имел содержание экстрагируемых гексаном веществ, измеренное в соответствии с испытанием FDA (Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств), менее 2,0 мас.%, более предпочтительно менее 1,5 мас.%.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения гомополимер полипропилена (А) имеет температуру кристаллизации  $T_c$ , определенную с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 100 до 130 °C, более предпочтительно в диапазоне от 105 до 125 °C, например, в диапазоне от 110 до 120 °C.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения предусмотрено, что гомополимер полипропилена (А) получали в присутствии металлоценового катализатора, который предпочтительно представляет собой металлоценовый катализатор, содержащий комплекс в любом из вариантов осуществления, описанных в WO 2013/007650 A1, WO 2015/158790 A2 и WO 2018/122134 A1. В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения использовали систему сокатализатора, содержащую борсодержащий сокатализатор, например, боратный сокатализатор, и алюмоксановый сокатализатор.

Гомополимер полипропилена (А) согласно любому из его вариантов осуществления, содержащий две фракции (PPH-1) и (PPH-2), предпочтительно получали способом, включающим следующие стадии:

- a) полимеризации в первом реакторе (R1) пропилена с получением полимерной фракции (PPH-1),
- b) переноса указанной полимерной фракции (PPH-1) и непрореагировавших мономеров первого реактора во второй реактор (R2),

c) подачи в указанный второй реактор (R2) пропилена,

d) полимеризации в указанном втором реакторе (R2) и в присутствии указанной полимерной фракции (PPH-1) пропилена с получением полимерной фракции (PPH-2) в замкнутой смеси с (PPH-1) и, следовательно, конечным полипропиленом, причем предпочтительно полимеризация происходит в присутствии металлоценовой каталитической системы в любом из вариантов осуществления, описанных в настоящем документе.

Дополнительные аспекты гомополимера полипропилена (A) и способы получения указанного гомополимера, среди прочего, описаны в неопубликованной на момент подачи настоящей заявки европейской патентной заявке на (номер заявки: 20176798.5, поданной 27 мая 2020 г.) того же заявителя, что и настоящая заявка.

#### Статистический сополимер этилена и пропилена (B)

Второй слой (CL2) покрытия изделия с покрытием в соответствии с настоящим изобретением может содержать полипропиленовую композицию, содержащую статистический сополимер этилена и пропилена (B), имеющий скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 4 до 40 г/10 мин; температуру плавления  $T_m$ , определенную с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 115 до 145 °C; и количество 2,1 и 3,1 региодефектов в диапазоне от 0,01 до 1,2 мол.%, измеренных с помощью  $^{13}C$  NMR.

Предпочтительные варианты осуществления статистического сополимера этиленпропилена (B) будут обсуждаться ниже.

В одном предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения указано, что статистический сополимер этилена и пропилена (B) имеет одну или более из следующих характеристик:

- его получали в присутствии катализатора с единым центром;
- молекулярно-массовое распределение MWD, определенное с помощью GPC, в диапазоне от 2,4 до 5,5, предпочтительно от 2,5 до 4,5;
- содержание экстрагируемых гексаном веществ, измеренное в соответствии с испытанием FDA, менее 2,0 мас.%, предпочтительно менее 1,5 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 1,5 мас.%;
- скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренная в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 17 до 35 г/10 мин или от 4 до 7 г/10 мин, и температура плавления  $T_m$ , определенная с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, от 120 до 140 °C;

- количество 2,1 и 3,1 региодефектов в диапазоне от 0,1 до 1,0 мол.%, измеренных с помощью  $^{13}\text{C}$  NMR.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления в соответствии с настоящим изобретением статистический сополимер этилена и пропилена (B) представляет собой статистический сополимер этилена и пропилена, имеющий содержание этилена в диапазоне от 2,0 до 5,5 мас.% или в диапазоне от 2,2 до 4,5 мас.% в расчете на массу статистического сополимера этилена и пропилена (B).

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения статистический сополимер этилена и пропилена (B) имеет температуру кристаллизации  $T_c$ , определенную с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 75 до 110 °C, предпочтительно от 80 до 105 °C.

Другое предпочтительное осуществление изобретения предусматривает, что статистический сополимер этилена и пропилена (B) имеет фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), определенную в соответствии с ISO 16152, от 0,1 до менее 15 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.% в расчете на массу статистического сополимера пропилена (B).

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения статистический сополимер этилена и пропилена (B) содержит или состоит из двух полимерных фракций (RACO-1) и (RACO-2), и распределение между фракциями (RACO-1) и (RACO-2) предпочтительно составляет от 30:70 до 70:30. Необязательно, небольшая доля предполимера, обычно менее 5 мас.%, также может присутствовать в статистическом сополимере пропилена (B).

Еще один предпочтительный вариант осуществления в соответствии с настоящим изобретением предусматривает, что предпочтительно (RACO-1) имеет содержание этилена в диапазоне от 1,5 до 5,5 мас.%, более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 2,5 до 4,0 мас.% и/или предпочтительно (RACO-2) имеет содержание этилена в диапазоне от 2,0 до 6,0 мас.%, более предпочтительно от 2,0 до 5,0 мас.% и наиболее предпочтительно от 3,0 до 5,0 мас.%. Содержание этилена во фракции (RACO-1) предпочтительно ниже, чем содержание этилена во фракции (RACO-2). Кроме того, предпочтительно, чтобы (RACO-1) имела скорость течения расплава  $\text{MFR}_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 3,0 до 20,0 г/10 мин, более предпочтительно от 5,0 до 17,0 г/10 мин или от 3,0 до 7,0 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 7,0 до 15,0 г/10 мин или от 4,0 до 6,0 и/или чтобы (RACO-2) имела скорость течения расплава  $\text{MFR}_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133,

в диапазоне от 5,0 до 50,0 г/10 мин, более предпочтительно от 10 до 40 г/10 мин и наиболее предпочтительно от 15 до 30 г/10 мин.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения предусмотрено, что статистический сополимер этилена и пропилена (B) получали в присутствии металлоценового катализатора, который предпочтительно представляет собой металлоценовый катализатор, содержащий комплекс в любом из вариантов осуществления, описанных в WO 2013/007650 A1, WO 2015/158790 A2 и WO 2018/122134 A1. В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения использовали систему сокатализатора, содержащую борсодержащий сокатализатор, например, боратный сокатализатор, и алюмоксановый сокатализатор.

Статистический сополимер этилена и пропилена (B) в любом из его вариантов осуществления, содержащий две фракции (RACO-1) и (RACO-2), предпочтительно получали способом

включающий следующие этапы:

a) полимеризации в первом реакторе (R1) пропилена и сомономера этилена, с получением полимерной фракции (RACO-1),

b) переноса указанной полимерной фракции (RACO-1) и непрореагировавших сомономеров первого реактора во второй реактор (R2),

c) подачи в указанный второй реактор (R2) сомономера пропилена и этилена,

d) полимеризации в указанном втором реакторе (R2) и в присутствии указанной полимерной фракции (RACO-1) пропилена и сомономера с получением полимерной фракции (RACO-2) в однородной смеси с (RACO-1) и, следовательно, конечным статистическим сополимером этилена и пропилена, причем предпочтительно полимеризация происходит в присутствии металлоценовой каталитической системы в любом из вариантов осуществления, описанных в настоящем документе.

Дополнительные аспекты статистического сополимера этилена и пропилена (B), способы получения указанного сополимера, среди прочего, описаны в неопубликованной на момент подачи настоящей заявки европейской патентной заявке (номер заявки: 20176795.5, поданной 27 мая 2020 г.) того же заявителя, что и настоящая заявка.

Полипропиленовая композиция

Второй слой покрытия (CL2) изделия с покрытием согласно настоящему изобретению CL2 содержит полипропиленовую композицию, содержащую гомополимер полипропилена (A) или статистический сополимер этилена и пропилена (B).

Полипропиленовая композиция может содержать одну или более обычных добавок, предпочтительно в общем количестве от 0,01 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,05 до 3,0 мас.% в расчете на общую массы полипропиленовой композиции, выбранной из группы, состоящей из скользящего агента, антиадгезивов, УФ-стабилизаторов (УФ - ультрафиолетовое излучение), антистатических агентов, альфа-нуклеирующих агентов, антиоксидантов и их смесей. Предпочтительно в композицию согласно изобретению добавляли по меньшей мере антиоксидант.

#### Изделие с покрытием

Изделие с покрытием по настоящему изобретению содержит по меньшей мере слой подложки (SL), первый слой покрытия (CL1) и второй слой покрытия (CL2).

Согласно предпочтительному варианту осуществления в соответствии с настоящим изобретением слои на основе полипропилена SL и CL1 содержат более 90 мас.% полипропилена, предпочтительно от 95 до 100 мас.% полипропилена, более предпочтительно от 99 до 100 мас.% полипропилена, каждый в расчете на общую массу слоя, и наиболее предпочтительно состоят из полипропилена.

Еще один предпочтительный вариант осуществления в соответствии с изобретением предусматривает, что полипропилен в слое SL представляет собой двухосноориентированный полипропилен и/или

полипропилен в слое CL1 выбран из группы, состоящей из сополимеров и гомополимеров полипропилена и их смесей, предпочтительно гомополимера (A) или статистического сополимера (B), более предпочтительно гетерофазного сополимера, представляющего собой конкретный тип статистического сополимера.

В случае, если полипропилен в слое CL1 представляет собой гетерофазный сополимер, указанное соединение предпочтительно обладает одним из следующих свойств:

- плотность в диапазоне от 890 до 900 кг/м<sup>3</sup>;
- MFR<sub>2</sub> (230 °C, 2,16 кг) в диапазоне от 10 до 16 г/10 мин);
- температура плавления в диапазоне от 160 до 164 °C;
- температура кристаллизации в диапазоне от 120 до 128 °C;
- а температура размягчения по Вика А (10 Н, определенная в соответствии с

ISO 306) в диапазоне от 140 до 155 °C.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления в соответствии с настоящим изобретением изделие с покрытием содержит менее 10 мас.%, предпочтительно менее 5 мас.%, более предпочтительно менее 1 мас.% материалов,

отличных от полипропилена, еще более предпочтительно изделие с покрытием состоит из полипропилена.

Для определения других материалов, отличных от полипропилена, подходят любые известные способы, например, NMR, IR (инфракрасная спектроскопия) и т.д. Одним из предпочтительных способов является конфокальная рамановская микроскопия, которая обеспечивает более высокое пространственное разрешение вплоть до микрометрового масштаба. Рамановская спектроскопия чувствительна как к химическим, так и к физическим свойствам, создавая "отпечаток" молекул, который хорошо подходит для идентификации материала (см., например, Paulette Guillory at al., *Materials Today*, 2009, 12, 38-39).

В еще одном предпочтительном варианте осуществления изобретения изделие с покрытием не содержит каких-либо слоев, которые не основаны на полипропилене, предпочтительно изделие с покрытием состоит из слоев SL, CL1 и CL2, это означает, что изделие с покрытием представляет собой идеальный раствор мономатериала, состоящий из полипропилена.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления CL2 содержит и предпочтительно состоит из гомополимера полипропилена (A), и температура начала сваривания изделия находится в диапазоне от 105 до 118 °C, предпочтительно от 110 до 116 °C и более предпочтительно от 113 до 115 °C.

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения CL2 содержит и предпочтительно состоит из статистического сополимера этилена и пропилена (B)? и температура начала сваривания изделия находится в диапазоне от 60 до 100 °C, предпочтительно от 78 до 87 °C, более предпочтительно от 80 до 86 °C и еще более предпочтительно от 81 до 85 °C.

Еще один предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения предусматривает, что общая толщина изделия с покрытием находится в диапазоне от 10 до 200 м, предпочтительно от 12 до 170 мкм и более предпочтительно в диапазоне от 15 до 100 мкм.

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения толщина слоя SL находится в диапазоне от 5 до 40 мкм, предпочтительно от 10 до 30 мкм и более предпочтительно в диапазоне от 15 до 25 мкм.

Согласно еще одному предпочтительному варианту осуществления изобретения плотность нанесения слоя CL1 находится в диапазоне от 1 до 20 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 3 до 18 г/м<sup>2</sup>, более предпочтительно от 5 до 15 г/м<sup>2</sup> и еще более предпочтительно от 7 до 12 г/м<sup>2</sup>.

Еще один предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения предусматривает, что плотность нанесения слоя CL2 находится в диапазоне от 1 до 20 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 3 до 18 г/м<sup>2</sup>, более предпочтительно от 5 до 15 г/м<sup>2</sup> и еще более предпочтительно от 7 до 12 г/м<sup>2</sup>.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления в соответствии с изобретением изделие с покрытием представляет собой изделие с покрытием, нанесенного экструзией.

#### Технологический процесс

Настоящее изобретение также относится к способу получения изделия с покрытием в соответствии с настоящим изобретением, и указанный способ включает стадию нанесения покрытия экструзией.

Способ нанесения покрытия экструзией покрытия может быть осуществлен с использованием обычных методов нанесения покрытия экструзией. Следовательно, композиция согласно настоящему изобретению может быть подана, как правило, в форме гранул, в экструзионное устройство. Из экструдера расплав полимера пропускали предпочтительно через плоскощелевую головку на подложку, на которую необходимо нанести покрытие. Подложку с покрытием охлаждали на охлаждающем цилиндре, после чего ее пропускали на кромкообрезной станок и наматывали.

Ширина головки обычно зависит от размера используемого экструдера. Таким образом, при 90-миллиметровых экструдерах ширина соответственно может находиться в диапазоне от 600 до 1200 мм, при 115-миллиметровых экструдерах – от 900 до 2500 мм, при 150-миллиметровых экструдерах – от 1000 до 4000 мм и при 200-миллиметровых экструдерах – от 3000 до 5000 мм. Скорость линии (скорость нанесения) предпочтительно составляет 75 м/мин или более, более предпочтительно по меньшей мере 100 м/мин. В большинстве коммерчески эксплуатируемых установок скорость линии предпочтительно составляет более 300 м/мин или более 500 м/мин. Современные установки предназначены для работы при скоростях линий до 1000 м/мин, например, от 300 до 800 м/мин.

Температура расплава полимера обычно составляет от 240 до 330 °С. Полипропиленовая композиция согласно изобретению может быть экструдирована на подложку в виде монослойного покрытия или в виде внешнего слоя в процессе соэкструзии. В многослойном экструзионном покрытии структура полимерного слоя, как определено выше, и, необязательно, другие полимерные слои могут быть соэкструдированы. При желании или необходимости можно дополнительно выполнить обработку озоном и/или коронным разрядом известным способом.

## Применение

Настоящее изобретение также относится к применению изделия с покрытием в качестве упаковочного материала, предпочтительно в качестве термостойкого упаковочного материала для пищевых продуктов и/или медицинских изделий.

Предпочтительными видами упаковки являются упаковка для жидкостей, таких как молоко, сок, вино или другие жидкости. Изделие с покрытием может быть использовано для гибкой упаковки, предпочтительно для закусок, кондитерских изделий, мяса, сыра, или для жесткой упаковки, или в стерилизуемой пищевой упаковке.

## Переработка

Другой аспект настоящего изобретения относится к способу переработки изделия с покрытием с получением переработанного полипропилена и к применению указанного переработанного полипропилена для получения формованных изделий и пленок.

Далее изобретение будет описано со ссылкой на следующие неограничивающие примеры.

## Экспериментальная часть

### A. Способы измерений

Следующие определения терминов и методы определения применяются для приведенного выше общего описания изобретения, а также к приведенным далее примерам, если не указано иное.

### Скорость течения расплава

Скорость течения расплава (MFR) определяли в соответствии с ISO 1133 - Определение массовой скорости течения расплава (MFR) и объемной скорости течения расплава (MVR) термопластов - Часть 1: Стандартный метод и указывается в г/10 мин. MFR является показателем текучести и, следовательно, технологичности полимера. Чем выше показатель текучести расплава, тем ниже вязкость полимера. MFR<sub>2</sub> полипропилена определяли при температуре 230 °C и нагрузке 2,16 кг.

### Содержание сомономера второй полимерной фракции (RACO-2)

Рассчитывали содержание сомономера второй полимерной фракции (RACO-2) по формуле (I)

$$\frac{C(A) - w(A1) \times C(A1)}{w(A2)} = C(A2) \quad (I)$$

где

w(A-1) представляет собой массовую долю [в мас. %] первой полимерной фракции (RACO-1),

w(A-2) представляет собой массовую долю [в мас. %] второй полимерной фракции (RACO-2),

C(A-1) представляет собой содержание сомономера [в мас. %] первой полимерной фракции (RACO-1),

C(A) представляет собой содержание сомономера [в мас. %] статистического сополимера C<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (RACO),

C(A-2) представляет собой рассчитанное содержание сомономера [мас. %] второй полимерной фракции (RACO-2).

Расчет скорости течения расплава MFR<sub>2</sub> полимерной фракции (RACO-2)

MFR второй полимерной фракции (RACO-2) рассчитывали по формуле (II)

$$MFR(A2) = 10^{\left[ \frac{\log(MFR(A)) - w(A1) \times \log(MFR(A1))}{w(A2)} \right]} \quad (II)$$

где

w(A1) представляет собой массовую долю [в мас. %] первой полимерной фракции (RACO-1),

w(A2) представляет собой массовую долю [в мас. %] полимерной фракции RACO-2,

MFR(A1) представляет собой скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) [г/10 мин] полимерной фракции RACO-1,

MFR(A) представляет собой скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) [г/10 мин] всего статистического сополимера пропилена (RACO),

MFR(A2) представляет собой рассчитанную скорость течения расплава MFR<sub>2</sub> (230 °C) [г/10 мин] полимерной фракции RACO-2.

Количественное определение микроструктуры методом NMR-спектроскопии (содержание сомономера и региодефекты)

Количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (NMR) дополнительно использовали для количественного определения содержания сомономеров и распределения последовательностей сомономеров в полимерах. Количественные

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR-спектры фиксировали в растворе с помощью спектрометра Bruker Advance III 400 NMR, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соответственно. Все спектры регистрировали с использованием оптимизированной для  $^{13}\text{C}$  10-миллиметровой удлиненной головки температурного зонда при 125 °С с использованием газообразного азота для всех пневматических систем. Примерно 200 мг вещества растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтан- $d_2$  (TCE- $d_2$ ) вместе с хром-(III)-ацетилацетонатом ( $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ) с получением раствора 65 мМ релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., *Polymer Testing* 28 5 (2009), 475). Для обеспечения гомогенного раствора, после первоначальной подготовки образца в термостате трубку для NMR дополнительно нагревали в ротационной печи в течение по меньшей мере 1 часа. При введении в магнит трубка вращалась с частотой 10 Гц. Указанная установка была выбрана главным образом вследствие высокого разрешения и необходимости точной количественной оценки содержания этилена. Стандартное одноимпульсное возбуждение применялось без NOE (ядерный эффект Оверхаузера) с использованием оптимизированного угла наклона, временем ожидания восстановления 1 с и двухуровневой схемой развязки WALTZ16 (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., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1128). Для каждого спектра потребовалось 6144 (6k) импульсов.

Количественные  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR спектры были обработаны, интегрированы, и определены соответствующие количественные свойства из интегралов с использованием специальных компьютерных программ. Все химические сдвиги косвенно указывали на центральную метиленовую группу этиленового блока (EEE) при 30,00 млн $^{-1}$  при использовании химического сдвига в растворителе. Такой подход позволил провести сравнение с эталоном даже при отсутствии структурной единицы. Характерные сигналы, соответствующие включению этилена, описаны Cheng, H.N., *Macromolecules* 17 (1984), 1950).

С характерными сигналами, соответствующим наблюдавшимся 2,1 эритро-региодефектам (как описано в L.Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* 2000, 100 (4), 1253, в Cheng, HN, *Macromolecules* 1984, 17, 1950 и в WJ. Wang and S. Zhu, *Macromolecules*, 2000, 33, 1157) требовалась поправка на влияние региодефектов на определенные свойства. Характерных сигналов, соответствующих другим типам региодефектов, не наблюдалось.

Фракцию сомономера определяли количественно, используя метод Wang et. al. (Wang, WJ., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157) путем интеграции множества

сигналов по всей спектральной области спектра  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ . Данный способ был выбран за его надежность и способность при необходимости учитывать присутствие региодефектов. Интегральные области были незначительно отрегулированы для увеличения возможности применения во всем диапазоне содержания сомономеров.

Для систем, в которых наблюдался только изолированный этилен в последовательностях PPEPP, метод Wang et. al. был модифицирован для уменьшения влияния ненулевых интегралов центров, о которых известно, что они не присутствуют. Указанный подход сократил завышенную оценку содержания этилена для таких систем и был достигнут путем сокращения числа центров, используемых для определения абсолютного содержания этилена:

$$E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

При использовании этого набора центров соответствующее интегральное уравнение приобретает вид:

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0,5(I_C + I_D))$$

используя те же обозначения, что и в статье Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для абсолютного содержания пропилена, не изменяли.

Включение сомономера в молярных процентах рассчитывали по молярной фракции:

$$E [\text{мол.}\%] = 100 * fE$$

Массовый процент включения сомономера рассчитывали по молярной доле:  
 $E[\text{масс.}\%] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$

Распределение последовательности сомономеров в триадах определяли с использованием метода анализа Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y., Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Этот метод был выбран за его надежность, интегральные области незначительно регулировали для увеличения возможности применения к более широкому диапазону содержания сомономера.

Вещества, растворимые в холодном ксилоле (XCS, мас.%)

Фракцию, растворимую в ксилоле (XCS), как определено и описано в настоящем изобретении, определяли в соответствии с ISO 16152 следующим образом: 2,0 г полимера растворяли в 250 мл п-ксилола при 135 °С при перемешивании. Через 30 минут раствор оставляли остывать в течение 15 минут при температуре окружающей среды, а затем оставляли отстаиваться в течение 30 минут при 25 +/- 0,5 °С. Раствор фильтровали через фильтровальную бумагу в две колбы по 100 мл. Раствор из первого сосуда объемом 100 мл выпаривали в потоке азота и сушили остаток под вакуумом при 90 °С до достижения постоянной массы. Фракцию, растворимую в ксилоле (в процентах) затем можно определить следующим образом:

$$\text{XCS}\% = (100 * m * V_0) / (m_0 * v)$$

$m_0$  = начальное количество полимера (г);

$m$  = масса остатка (г);

$V_0$  = начальный объем (мл);

$v$  = объем анализируемого образца (мл).

Анализ методом DSC, температура плавления ( $T_m$ ) и кристаллизации ( $T_c$ )

Данные измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) на приборе TA Instrument Q2000 на образцах массой 5-7 мг. DSC проводили в соответствии с ISO 11357/часть 3/метод C2 в цикле нагрев/охлаждение/нагрев со скоростью сканирования 10 °С/мин в диапазоне температур от -30 до 225 °С.

Температуру кристаллизации ( $T_c$ ) и энтальпию кристаллизации ( $H_c$ ) определяли из стадии охлаждения, а температуру плавления ( $T_m$ ) и энтальпию плавления ( $H_m$ ) определяли из второй стадии нагрева.

Модуль упругости при изгибе

Модуль упругости при изгибе определяли в соответствии с ISO 178 на брусках для испытаний размером 80×10×4 мм<sup>3</sup>, отлитых под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2.

Экстрагируемые гексаном вещества

Экстрагируемую гексаном фракцию определяли по методу FDA (Федеральный реестр, титул 21, глава 1, часть 177, раздел 1520, s. Приложение В) на литых пленках толщиной 100 мкм, полученных на линии получения монослойной литой пленки с

температурой плавления 220 °С и температурой охлаждающего вала 40 °С. Экстракцию проводили при температуре 50 °С и продолжительности экстракции 30 мин.

#### Молекулярно-массовые свойства

Среднечисловую молекулярную массу ( $M_n$ ), средневесовую молекулярную массу ( $M_w$ ) и полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (GPC) следующим методом.

Среднемассовую молекулярную массу  $M_w$  и полидисперсность ( $M_w/M_n$ ), где  $M_n$  представляет собой среднечисловую молекулярную массу, а  $M_w$  представляет собой среднемассовую молекулярную массу) измеряли методом на основе ISO 16014-1:2003 и ISO 16014-4:2003. Прибор Waters Alliance GPCV 2000, оснащенный рефрактометрическим детектором и онлайн-вискозиметром, использовали с тремя колонками TSK-gel (GMHXL-NT) от TosoHaas и 1,2,4-трихлорбензолом (ТСВ, стабилизированный 200 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в качестве растворителя при 145 °С и постоянной скорости потока 1 мл/мин. Вводили 216,5 мкл раствора образца на анализ. Набор колонок был откалиброван с использованием относительной калибровки с 19 узкими стандартами MWD полистирола (PS) в диапазоне от 0,5 кг/моль до 11 500 кг/моль и набором хорошо охарактеризованных широких стандартов полипропилена. Все образцы получали путем растворения 5-10 мг полимера в 10 мл (при 160 °С) стабилизированного ТСВ (того же, что и подвижная фаза) и выдерживания в течение 3 часов при непрерывном встряхивании перед отбором проб в GPC хроматограф.

#### Характеристики герметизация

Характеристики сваривания покрытий определяли путем измерения силы липкости в горячем состоянии следующим образом. Была определена и зарегистрирована сила липкости в горячем состоянии, то есть диаграмма зависимости максимальной сила/температура. Измерения липкости в горячем состоянии проводили с помощью тестера липкости в горячем состоянии J&B в соответствии с методом ASTM F 1921. Стандарт требует, чтобы образцы были разрезаны на срезы шириной 15 мм. Образцы помещали в тестер липкости в горячем состоянии в вертикальном направлении, при этом оба конца были прикреплены к механическому фиксатору. Затем тестер сваривал и растягивал горячий шов, и измерялась сила сопротивления.

Параметры герметизации были следующими:

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| Давление герметизации: | 1,5 Н/мм <sup>2</sup> |
|------------------------|-----------------------|

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| Длительность герметизации: | 0,5 сек  |
| Длительность охлаждения:   | 0,20 с   |
| Скорость отрыва:           | 200 мм/с |
| Ширина:                    | 15,0 мм  |

## В. Используемый материал

Крафт-бумага представляет собой крафт-бумагу UG (масса покрытия: 70 г/м<sup>2</sup>), коммерчески доступную от Billerud-Korsnäs.

БОРР представляет собой соэкструдированную биориентированную полипропиленовую пленку толщиной 20 мм, коммерчески доступную под торговым названием RINCEL® MXM от CASFIL®.

WG341C представляет собой сополимер полипропилена (плотность = 910 кг/м<sup>3</sup>, определенная в соответствии с ISO 1183, скорость потока расплава (230 °C/2,16 кг) = 25 г/10 мин, определенная в соответствии с ISO 1133), коммерчески доступный от Borealis AG (Австрия)

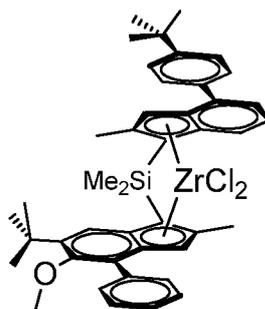
Daploy™ WF420HMS представляет собой структурно изомерно модифицированный гомополимер пропилена (плотность = 900 кг/м<sup>3</sup>, определенная в соответствии с ISO 1183, скорость потока расплава (230 °C/2,16 кг) = 26 г/10 мин, определенная в соответствии с ISO 1133), коммерчески доступный от Borealis AG (Австрия)

Daploy™ SF313HMS представляет собой структурно изомерно модифицированный гомополимер пропилена (плотность = 900 кг/м<sup>3</sup>, определенная в соответствии с ISO 1183, скорость течения расплава (230 °C/2,16 кг) = 15 г/10 мин, определенная в соответствии с ISO 1133), коммерчески доступный от Borealis AG (Австрия)

Полипропилен (РРН, гомополипропилен) получали следующим образом.

Каталитическая система

Металлоцен (MC1) (рац-анти-диметилсиландиил(2-метил-4-фенил-5-метокси-6-трет-бутил-инденил)(2-метил-4-(4-трет-бутилфенил)инденил)цирконий дихлорид)



синтезировали в соответствии с процедурой, описанной в WO 2013/007650, E2. Подложку из MAO-диоксид кремния (MAO - метилалюминоксан) получали следующим образом.

Стальной реактор, оснащенный механической мешалкой и фильтрующей сеткой, продували азотом и устанавливали температуру реактора на 20 °C. Затем диоксид кремния марки DM-L-303 от AGC Si-Tech Co, предварительно прокаленный при 600 °C (7,4 кг), добавляли из барабана подачи с последующим осторожным нагнетанием и сбросом давления азотом с использованием клапанов с ручным приводом. Затем добавляли толуол (32 кг). Смесь перемешивали в течение 15 минут. Затем добавляли 30 мас.% раствор MAO в толуоле (17,5 кг) от Lanxess через линию подачи сырья в верхней части реактора в течение 70 мин. Затем реакционную смесь нагревали до 90 °C и перемешивали при 90 °C в течение еще двух часов. Суспензии давали отстояться, и маточный раствор отфильтровывали. Обработанную MAO подложку дважды промывали толуолом (32 кг) при 90 °C, после чего осаждали и фильтровали. Реактор охлаждали до 60 °C и промывали твердое вещество гептаном (32,2 кг). Наконец, обработанный MAO SiO<sub>2</sub> сушили при 60° в потоке азота в течение 2 часов, а затем в течение 5 часов под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Подложку, обработанную MAO, собирали в виде сыпучего белого порошка, в котором было определено содержание 12,6 мас.% Al.

Конечную каталитическую систему получали следующим образом: 30 мас.% MAO в толуоле (2,2 кг) добавляли в стальной реактор с азотной подушкой через бюретку при 20 °C. Затем при перемешивании добавляли толуол (7 кг). Добавляли металлоцен MC1 (286 г) из металлического цилиндра с последующей промывкой 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 60 минут при 20 °C. Затем добавляли тритилтетракис(пентафторфенил)борат (336 г) из металлического цилиндра с последующей промывкой 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Полученный раствор добавляли к перемешиваемому осадку подложки MAO-диоксид кремния, полученной, как описано выше, в течение 1 часа. Осадок оставляли на 12 часов, затем сушили в потоке N<sub>2</sub> при 60 °C в течение 2 часов и дополнительно в течение 5 часов под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании.

Высушенный катализатор отбирали в виде розового свободно текучего порошка, содержащего 13,9 мас.% Al и 0,26 мас.% Zr.

Полимеризацию для получения полимера РРН согласно изобретению проводили на экспериментальной установке Vorstar с 2-реакторной конфигурацией (петлевой – газофазный реактор (GPR 1)) и предполимеризатором с использованием каталитической системы, как описано выше.

В таблице 1 приведены условия полимеризации для РРН и конечные свойства смолы.

Таблица 1: Условия полимеризации для РРН и конечных свойств.

|   | Ед. изм.   | РРН  |
|---|------------|------|
| Предполимеризатор                             |            |      |
| Температура                                   | °С         | 25   |
| Давление                                      | кПа        | 5153 |
| Петля   |            |      |
| Температура                                   | °С         | 75   |
| Давление                                      | кПа        | 5400 |
| Сырье H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>          | моль/кмоль | 0,48 |
| Распределение                                 | мас.%      | 62   |
| MFR <sub>2</sub>                              | г/10 мин   | 26,2 |
| GPR 1   |            |      |
| Температура                                   | °С         | 80   |
| H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>                | моль/кмоль | 3    |
| Распределение                                 | мас.%      | 38   |
| MFR <sub>2</sub> (конечный РР (полипропилен)) | г/10 мин   | 27   |
| Конечный полимер                              |            |      |
| MFR   | г/10 мин   | 27   |
| XCS   | мас.%      | 0,9  |
| T <sub>m</sub>                                | °С         | 153  |
| T <sub>c</sub>                                | °С         | 115  |
| 2,1e  | мол.%      | 0,7  |
| 2,1t  | мол.%      | 0    |

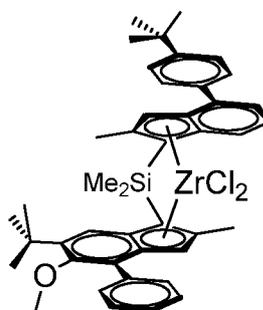
|     |                      |      |
|-----|----------------------|------|
| 3,1 | мол. %               | 0    |
| FM  | МПа                  | 1450 |
| MWD | n.m. (не измерялось) | 3,4  |

n.m. = не измерялось

Полипропилен (PP1, статистический сополимер пропилена) получали следующим образом.

Каталитическая система для PP1

Металлоцен (MC1) (рац-анти-диметилсиландиил(2-метил-4-фенил-5-метокси-6-трет-бутил-инденил)(2-метил-4-(4-трет-бутилфенил)инденил)цирконий дихлорид)



синтезировали в соответствии с процедурой, описанной в WO 2013/007650, E2. Подложку из MAO-диоксид кремния получали следующим образом: стальной реактор, оснащенный механической мешалкой и фильтрующей сеткой, продували азотом и устанавливали температуру реактора на 20 °C. Затем диоксид кремния марки DM-L-303 от AGC Si-Tech Co, предварительно прокаленный при 600 °C (7,4 кг), добавляли из барабана подачи с последующим осторожным нагнетанием и сбросом давления азотом с использованием клапанов с ручным приводом. Затем добавляли толуол (32 кг). Смесь перемешивали в течение 15 минут. Затем добавляли 30 мас.% раствора MAO в толуоле (17,5 кг) от Lanxess через линию подачи сырья в верхней части реактора в течение 70 мин. Затем реакционную смесь нагревали до 90 °C и перемешивали при 90 °C в течение еще двух часов. Суспензии давали отстояться, и маточный раствор отфильтровывали. Обработанную MAO подложку дважды промывали толуолом (32 кг) при 90 °C, после чего осаждали и фильтровали. Реактор охлаждали до 60 °C и промывали твердое вещество гептаном (32,2 кг). Наконец, обработанный MAO SiO<sub>2</sub> сушили при 60° в потоке азота в течение 2 часов, а затем в течение 5 часов под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Подложку, обработанную MAO, собирали в виде сыпучего белого порошка, в котором было определено содержание 12,6 мас.% Al.

Готовую каталитическую систему получали следующим образом: 30 мас.% MAO в толуоле (2,2 кг) добавляли в стальной реактор с азотной подушкой через бюретку при 20 °С. Затем при перемешивании добавляли толуол (7 кг). Добавляли металлоцен MC1 (286 г) из металлического цилиндра с последующей промывкой 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 60 минут при 20 °С. Затем добавляли тритилтетраakis(пентафторфенил)борат (336 г) из металлического цилиндра с последующей промывкой 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Полученный раствор добавляли к перемешиваемому осадку подложки MAO-диоксид кремния, полученной, как описано выше, в течение 1 часа. Осадок оставляли на 12 часов, затем сушили в потоке N<sub>2</sub> при 60 °С в течение 2 часов и дополнительно в течение 5 часов под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Высушенный катализатор отбирали в виде розового свободно текучего порошка, содержащего 13,9 мас.% Al и 0,26 мас.% Zr.

#### Каталитическая система для PP2

Применяемый катализатор представлял собой анти-диметилсиландиил[2-метил-4,8-ди(3,5-диметилфенил)-1,5,6,7-тетрагидро-s-индацен-1-ил][2-метил-4-(3,5-диметилфенил)-5-метокси-6-трет-бутилинден-1-ил]дихлорид циркония, описанный в WO 2020/239602 A1 как ICS3.

#### Получение подложки MAO-диоксид кремния

Стальной реактор, оснащенный механической мешалкой и фильтрующей сеткой, продували азотом и устанавливали температуру реактора на 20 °С. Затем диоксид кремния марки DM-L-303 от AGC Si-Tech Co, предварительно кальцинированный при 600 °С (5,0 кг), добавляли из барабана подачи с последующим осторожным нагнетанием и сбросом давления азотом с использованием клапанов с ручным приводом. Затем добавляли толуол (22 кг). Смесь перемешивали в течение 15 минут. Затем добавляли 30 мас.% раствор MAO в толуоле (9,0 кг) от Lanxess через линию подачи сырья в верхней части реактора в течение 70 мин. Затем реакционную смесь нагревали до 90 °С и перемешивали при 90 °С в течение еще двух часов. Суспензии давали отстояться, и маточный раствор отфильтровывали. Катализатор дважды промывали толуолом (22 кг) при 90 °С, затем отстаивали и фильтровали. Реактор охлаждали до 60 °С и промывали твердое вещество гептаном (22,2 кг). Наконец, обработанный MAO SiO<sub>2</sub> сушили при 60° в потоке азота в течение 2 часов, а затем в течение 5 часов под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Подложку, обработанную MAO, собирали в виде сыпучего белого порошка, в котором было определено содержание 12,2 мас.% Al.

### Получение катализатора

30 мас.% MAO в толуоле (0,7 кг) добавляли в стальной реактор с азотной подушкой через бюретку при 20 °С. Затем при перемешивании добавляли толуол (5,4 кг). Катализатор, как указано выше (93 г), добавляли из металлического цилиндра с последующей промывкой 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 60 минут при 20 °С. Затем добавляли тритилтетракис(пентафторфенил)борат (91 г) из металлического цилиндра с последующей промывкой 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Полученный раствор добавляли к перемешиваемому осадку подложки MAO-диоксид кремния, полученной, как описано выше, в течение 1 часа. Осадок оставляли на 12 часов, после чего сушили в потоке N<sub>2</sub> при 60 °С в течение 2 часов и в течение еще 5 часов под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Высушенный катализатор отбирали в виде розового свободно текучего порошка, содержащего 13,9 мас.% Al и 0,11 мас.% Zr.

Полимеризацию для получения статистического сополимера PP1 и PP2 проводили на экспериментальной установке Vorstar с 2-реакторной конфигурацией (петлевой – газофазный реактор (GPR 1)) и предполимеризатором с использованием каталитической системы, как описано выше.

В таблице 2 приведены условия полимеризации для PP1 и PP2 и конечные свойства смол.

Таблица 2: Условия полимеризации для PP1 и PP2 и конечные свойства.

|                   |            | PP1   | PP2   |
|-------------------|------------|-------|-------|
| Предполимеризатор |            |       |       |
| Температура       | °С         | 25    | 25    |
| Давление          | кПа        | 5154  | 5008  |
| Петля             |            |       |       |
| Температура       | °С         | 70    | 70    |
| Давление          | кПа        | 5405  | 4875  |
| Сырье H2/C3       | моль/кмоль | 0,4   | 0,21  |
| Сырье C2/C3       | моль/кмоль | 42,07 | 40,87 |
| Распределение     | мас.%      | 56    | 61    |
| C2                | мас.%      | 2,9   | 2,5   |
| MFR               | г/10 мин   | 11    | 4,6   |

|                                |            |     |      |
|--------------------------------|------------|-----|------|
| GPR1                           |            |     |      |
| Температура                    | °C         | 80  | 80   |
| H2/C3                          | моль/кмоль | 8,4 | 3,3  |
| C2/C3                          | моль/кмоль | 177 | 132  |
| Распределение                  | мас.%      | 44  | 39   |
| C2 (вся смола)                 | мас.%      | 3,8 | 3,1  |
| MFR <sub>2</sub> (общая смола) | г/10 мин   | 25  | 5,2  |
| Конечные полимеры              |            |     |      |
| MFR                            | г/10 мин   | 25  | 5    |
| C2                             | мас.%      | 3,8 | 3,1  |
| XCS                            | мас.%      | 2,7 | 1,2  |
| T <sub>m</sub>                 | °C         | 128 | 129  |
| T <sub>c</sub>                 | °C         | 91  | 94   |
| 2,1e                           | мол.%      | 0,4 | 0,4  |
| 2,1t                           | мол.%      | 0   | 0    |
| 3,1e                           | мол.%      | 0   | 0    |
| FM                             | МПа        | 778 | 759  |
| MWD                            |            | 3,4 | 2,4  |
| C6 FDA                         | мас.%      | 1.1 | n.m. |

n.n = не измерялось

Полимерные порошки (PPH, PP1 и PP2) смешивали в совместно вращающемся двухшнековом экструдере Coripion ZSK 70 при 220 °C с 0,2 мас.% антиадгезива (синтетический диоксид кремния; № CAS 7631-86-9); 0,1 мас.% антиоксиданта (Irgafos 168FF); 0,1 мас.% стерически затрудненного фенола (Irganox 1010FF); 0,02 мас.% Са-стеарат) и 0,02 мас.% (каждый в расчете на общую массу полимера) несмазывающего стеарата (Синтетический гидротальцит; № CAS 11097-59-9).

### С. Изделия с покрытием

Используя смешанные смолы PPH, PP1 и PP2, как описано выше, изделия с покрытием, приведенные в таблице 3, получали путем покрытия экструзией смол следующим образом.

Циклы нанесения покрытия экструзией были выполнены на линии нанесения покрытия соэкструзионным методом Beloit. Она была снабжена головкой EBR от Peter Cloeren и блоком пятислойной подачи. Ширина линии составляла от 850 до 1000 мм, а максимально возможная скорость линии составляла 1000 м/мин. Скорость линии поддерживали на уровне 150 м/мин.

В линии покрытия, как описано выше, крафт-бумагу (сравнительные примеры 1 и 2) или BOPP (примеры по изобретению 1-3) покрывали соэкструдированной структурой, которая состояла из двух слоев покрытия (слой покрытия 1 и 2), оба из которых имели плотность нанесения  $9 \text{ г/м}^2$  (общая плотность нанесения =  $18 \text{ г/м}^2$ ).

Температуру расплава полимера устанавливали равной  $290 \text{ }^\circ\text{C}$ , а температурный профиль экструдеров составлял  $200\text{-}240\text{-}290\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$ . Охлаждающий цилиндр был матовым, а температура его поверхности составляла  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Используемый диаметр головки составляет  $0,65 \text{ мм}$ , а величина зазора составляет  $180 \text{ мм}$ . Расплавленная пленка впервые коснулась подложки  $+10 \text{ мм}$  от зазора до стороны подложки. Давление прижимного вала составляло  $3,0 \text{ кгс/см}^2$ . Скорость линии составляла  $150 \text{ м/мин}$ .

Таблица 3: Композиция и SIT (температура начала сваривания) изделий с покрытием, нанесенным экструзией.

|   | CE1          | IE1    | CE2          | IE2      | IE3      |
|---|--------------|--------|--------------|----------|----------|
| Слой подложки (SL)                          | Крафт-бумага | BOPP   | Крафт-бумага | BOPP     | BOPP     |
| Толщина [мкм]                               | -            | 20     | -            | 20       | 20       |
| Плотность нанесения [г/м <sup>2</sup> ]     | 70           | -      | 70           | -        | -        |
| Слой покрытия 1 (CL1)                       | WG341C       | WG341C | WG341C       | WF420HMS | SF313HMS |
| Плотность нанесения CL1 [г/м <sup>2</sup> ] | 9            | 9      | 9            | 9        | 9        |
| Слой покрытия 2 (CL2)                       | PPH          | PPH    | PP1          | PP1      | PP2      |
| Плотность нанесения CL2 [г/м <sup>2</sup> ] | 9            | 9      | 9            | 9        | 9        |

|          |     |     |    |    |    |
|----------|-----|-----|----|----|----|
| SIT [°C] | 120 | 114 | 88 | 85 | 81 |
|----------|-----|-----|----|----|----|

Значения температуры начала сваривания (SIT) получали путем измерения липкости в горячем состоянии. В настоящем изобретении самая низкая температура сваривания (SIT) определена как температура (°C), при которой сила липкости в горячем состоянии достигает 1 Н, а самая высокая температура сваривания (SET) представляет собой температуру (°C), при которой сила липкости в горячем состоянии все еще составляет 1 Н.

#### D. Обсуждение результатов

Как можно видеть из приведенной выше таблицы 3, полные изделия на основе полипропилена в соответствии с примерами 1-3 по настоящему изобретению демонстрируют значительно более низкие значения SIT, чем изделия с покрытием, содержащие слой подложки из крафт-бумаги в соответствии со сравнительными примерами 1 и 2. Кроме того, изделия с покрытием согласно изобретению имеют то преимущество, что их легко перерабатывать, поскольку кроме полипропилена не содержится никаких других материалов. Кроме того, как видно из данных в таблице 2, PP1, используемый в изделии с покрытием IE2, имеет очень низкое количество экстрагируемых гексаном веществ в соответствии с испытанием FDA (1,1 мас.%) и, таким образом, очень хорошо подходит для любого вида применения в пищевой промышленности.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Изделие с покрытием, содержащее по меньшей мере слой подложки (SL), первый слой покрытия (CL1) и второй слой покрытия (CL2), где

CL2 содержит полипропиленовую композицию, содержащую

(A) гомополимер полипропилена, имеющий

- скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 10 до 40 г/10 мин;

- температуру плавления  $T_m$ , определенную с помощью DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия) в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 149 до 162 °C и

- молекулярно-массовое распределение MWD в диапазоне от 2,4 до 4,5, как определено с помощью GPC (гель-проникающая хроматография); и/или

(B) статистический сополимер этилена и пропилена, имеющий

- скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренную в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 4 до 40 г/10 мин;

- температуру плавления  $T_m$ , определенную с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 115 до 145 °C и

- количество 2,1 и 3,1 региодефектов в диапазоне от 0,01 до 1,2 мол.%, измеренное с помощью  $^{13}C$  NMR (спектроскопия ядерного магнитного резонанса); и где

SL и CL1 представляют собой слои на основе полипропилена.

2. Изделие с покрытием по п. 1, где

CL2 содержит и предпочтительно состоит из гомополимера полипропилена (A), имеющего одну или более из следующих характеристик:

- количество 2,1 и 3,1 региодефектов в диапазоне от 0,01 до 1,2 мол.%, предпочтительно от 0,4 до 0,85 мол.% и более предпочтительно от 0,45 до 0,8 мол.%, измеренное с помощью  $^{13}C$  NMR;

- его получают в присутствии катализатора с единым центром, предпочтительно в присутствии металлоценового катализатора;

- скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренная в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 15 до 37 г/10 мин, предпочтительно от 20 до 35 г/10 мин, и температура плавления  $T_m$ , определенная с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 150 до 158 °C, предпочтительно от 153 до 157 °C;

- MWD в диапазоне от 2,5 до 4,5, как определено с помощью GPC;

- фракция, растворимая в холодном ксилоле (XCS), как определено в соответствии с ISO 16152, в диапазоне от 0,05 до менее 5 мас.% и предпочтительно от 0,1 до 4 мас.%.

3. Изделие с покрытием по п. 1 или 2, где

CL2 содержит и предпочтительно состоит из гомополимера полипропилена (A), где указанный полипропилен содержит две полимерные фракции (PPH-1) и (PPH-2), где распределение между фракциями (PPH-1) и (PPH-2) находится в диапазоне от 30:70 до 70:30, предпочтительно от 45:55 до 65:35 и более предпочтительно от 55:45 до 60:40.

4. Изделие с покрытием по п. 1, где

CL2 содержит и предпочтительно состоит из статистического сополимера этилена и пропилена (B), имеющего одну или более из следующих характеристик:

- его получают в присутствии катализатора с единым центром;
- молекулярно-массовое распределение MWD, определенное с помощью GPC, в диапазоне от 2,4 до 5,5, предпочтительно от 2,5 до 4,5;
- содержание экстрагируемых гексаном веществ, измеренное в соответствии с испытанием FDA (Управление по контролю качества пищевых продуктов и лекарственных средств), менее 2,0 мас.%, предпочтительно менее 1,5 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 1,5 мас.%;
- скорость течения расплава  $MFR_2$  (230 °C/2,16 кг), измеренная в соответствии с ISO 1133, в диапазоне от 17 до 35 г/10 мин или от 4 до 7 г/10 мин, и температура плавления  $T_m$ , определенная с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, от 120 до 140 °C;
- количество 2,1 и 3,1 региодефектов в диапазоне от 0,1 до 1,0 мол.%, измеренное с помощью  $^{13}C$  NMR.

5. Изделие с покрытием по п. 4, где

статистический сополимер этилена и пропилена (B) представляет собой статистический сополимер этилена и пропилена, имеющий содержание этилена в диапазоне от 2,0 до 5,5 мас.% или в диапазоне от 2,2 до 4,5 мас.% в расчете на массу статистического сополимера этилена и пропилена; и/или

статистический сополимер пропилена (B) имеет температуру кристаллизации  $T_c$ , определенную с помощью DSC в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 75 до 110 °C, предпочтительно от 80 до 105 °C; и/или

статистический сополимер этилена и пропилена (B) имеет фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), определенную в соответствии с ISO 16152, от 0,1 до менее 15

мас.%; предпочтительно от 0,5 до 5 мас.% в расчете на массу статистического сополимера этилена и пропилена (B).

6. Изделие с покрытием по п. 4 или 5, где

статистический сополимер этилена и пропилена (B) содержит или состоит из двух полимерных фракций (RACO-1) и (RACO-2), и распределение между фракциями (RACO-1) и (RACO-2) предпочтительно составляет от 30:70 до 70:30.

7. Изделие с покрытием по любому из пп. 1-6, которое представляет собой изделие с покрытием, нанесенным экструзией.

8. Изделие с покрытием по любому из пп. 1-7, где

слои на основе полипропилена SL и CL1 содержат более 90 мас.% полипропилена, предпочтительно от 95 до 100 мас.% полипропилена, более предпочтительно от 99 до 100 мас.% полипропилена, каждый в расчете на общую массу слоя, и наиболее предпочтительно состоят из полипропилена; и/или

предпочтительно полипропилен в слое SL представляет собой двухосноориентированный полипропилен и/или

полипропилен в слое CL1 выбран из группы, состоящей из сополимеров и гомополимеров полипропилена и их смесей, предпочтительно гомополимера (A) или статистического сополимера (B), более предпочтительно гетерофазного сополимера.

9. Изделие с покрытием по любому из пп. 1-8, где

изделие с покрытием содержит менее 10 мас.%, предпочтительно менее 5 мас.%, более предпочтительно менее 1 мас.% материалов, отличных от полипропилена, еще более предпочтительно изделие с покрытием состоит из полипропилена, и/или

изделие с покрытием не содержит каких-либо слоев, которые не основаны на полипропилене, предпочтительно изделие с покрытием состоит из слоев SL, CL1 и CL2.

10. Изделие с покрытием по любому из пп. 1-9, где

CL2 содержит и предпочтительно состоит из гомополимера полипропилена (A), и температура начала сваривания изделия находится в диапазоне от 105 до 118 °C, предпочтительно от 110 до 116 °C и более предпочтительно от 113 до 115 °C, или

CL2 содержит и предпочтительно состоит из статистического сополимера этилена и пропилена (B), и температура начала сваривания изделия находится в диапазоне от 60 до 100 °C, предпочтительно от 78 до 87 °C, более предпочтительно от 80 до 86 °C и еще более предпочтительно от 81 до 85 °C.

11. Изделие с покрытием по любому из пп. 1-10, где

общая толщина изделия с покрытием находится в диапазоне от 10 до 200 мкм, предпочтительно от 12 до 170 мкм и более предпочтительно в диапазоне от 15 до 100 мкм; и/или

толщина слоя SL находится в диапазоне от 5 до 40 мкм, предпочтительно от 10 до 30 мкм и более предпочтительно в диапазоне от 15 до 25 мкм; и/или

плотность нанесения слоя CL1 находится в диапазоне от 1 до 20 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 3 до 18 г/м<sup>2</sup>, более предпочтительно от 5 до 15 г/м<sup>2</sup> и еще более предпочтительно от 7 до 12 г/м<sup>2</sup>, и/или

плотность нанесения слоя CL2 находится в диапазоне от 1 до 20 г/м<sup>2</sup>, предпочтительно от 3 до 18 г/м<sup>2</sup>, более предпочтительно от 5 до 15 г/м<sup>2</sup> и еще более предпочтительно от 7 до 12 г/м<sup>2</sup>.

12. Способ получения изделия с покрытием по любому из пп. 1-11, включающий стадию нанесения покрытия экструзией.

13. Применение изделия с покрытием по любому из пп. 1-11 в качестве упаковочного материала, предпочтительно в качестве термостойкого упаковочного материала для пищевых продуктов и/или медицинских изделий.

14. Способ переработки изделия с покрытием по любому из пп. 1-11 с получением переработанного полипропилена.

15. Способ по п. 14, где переработанный полипропилен используют для получения формованных изделий и пленок.