

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046917**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.05.08

(51) Int. Cl. **C08F 4/659** (2006.01)
C08F 110/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
202293462

(22) Дата подачи заявки
2021.05.26

(54) **ПОЛИПРОПИЛЕНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ**

(31) **20176798.5**

(32) **2020.05.27**

(33) **EP**

(43) **2023.02.15**

(86) **PCT/EP2021/064072**

(87) **WO 2021/239822 2021.12.02**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:
**Ван Цзинбо, Галайтнер Маркус,
Бернрайтнер Клаус (AT), Лескинен
Паули (FI), Нидерзюсс Петер (AT),
Нуммила-Пакаринен Аули (FI)**

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

(56) EP-A1-1892264
EP-A1-2978782
EP-A1-3033389
WO-A1-2021110815

(57) Изобретение относится к применению полипропиленовой композиции, содержащей полипропилен, имеющий показатель текучести расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, от 10 до 40 г/10 мин, температуру плавления T_m, определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, от 149 до 160°C, и молекулярно-массовое распределение ММР от 2,4 до 4,5, определенное с помощью ГПХ, для экструзионного нанесения покрытия на изделие, к способу экструзионного нанесения покрытия на изделие и к изделию с экструзионным покрытием.

B1

046917

046917
B1

Настоящее изобретение относится к применению полипропиленовой композиции для экструзионного нанесения покрытия, к способу экструзионного нанесения покрытия на изделие, в котором применяется полипропиленовая композиция, и к изделию с покрытием, имеющему слой полипропиленовой композиции.

В целом, экструзионное нанесение на подложки, такие как бумага, картон, полотна и металлическая фольга, покрытия из тонкого слоя пластика практикуется в больших масштабах. Композицию покрытия экструдуют на первом этапе, посредством чего поток расплавленного полимерного материала проходит через плоскошелевую головку с получением пленки, имеющей толщину в несколько микрон. На втором этапе, т.е. этапе нанесения покрытия, пленку укладывают на подложку и пропускают по охлаждающему цилиндру. При охлаждении полимер сцепляется со своей подложкой. Высокоскоростное экструзионное нанесение покрытия требует относительно высоких показателей текучести расплава MFR₂, равных 10 г/10 мин или выше. Описание процесса экструзионного нанесения покрытия приведено, например, в Crystalline Olefin Polymers, Part II, за авт. R.A.V. Raff и K.W. Doak (Interscience Publishers, 1964), стр. 478-484, или в Vieweg, Schley and Schwarz: Kunststoff Handbuch, Band IV, Polyolefine, Carl Hanser Verlag (1969), 20, стр. 412-420.

В патенте США 3418396 раскрыты полипропиленовые/полиэтиленовые композиции для экструзионного нанесения покрытия, имеющие высокие показатели текучести расплава. Описано, что используемый полипропилен имеет высокую степень содержания экстрагируемых гексаном веществ, что нежелательно, особенно для нанесения покрытия на изделия для применений в пищевой отрасли. Кроме того, присутствие полиэтилена снижает способность композиций выдерживать высокие температуры. Однако, в области некоторых применений в пищевой отрасли, например, для реторт-пакетов, или некоторых медицинских применений необходима стерилизационная обработка, которая требует достаточной термической стабильности экструдированного покрытия.

Полипропилены также могут быть получены с использованием одноцентровых катализаторов, таких как металлоценовые катализаторы. Однако высокие показатели текучести расплава, необходимые для экструзионного нанесения покрытия, обычно получают с помощью контролируемой реологии, то есть путем обработки полипропилена после его получения, которая увеличивает показатель текучести расплава, например, с помощью пероксида или излучения (также называемой висбрекингом).

В WO 2012/109449 раскрыты составы с контролируемой реологией, содержащие полипропилен с высокой прочностью расплава для экструзионного нанесения покрытия, на основе процесса модификации излучением.

Однако эти модификации приводят к значительной деградации полипропилена, которая влечет, например, образование гелей, так что применение полипропиленовых композиций в областях с высокими требованиями, например, в области медицины, ограничено. Кроме того, висбрекинг приводит к образованию двойных связей на концах полимерных цепей, которые склонны к окислению, что вызывает нежелательный вкус и запах материала, подвергнутого висбрекингу. Это нежелательно для применений в пищевой отрасли.

Соответственно, по-прежнему сохраняется потребность в улучшенных пропиленовых полимерных композициях, подходящих для экструзионного нанесения покрытия для широкого спектра подложек с улучшенными свойствами сваривания и липкости в горячем состоянии, которые имеют низкое содержание геля, вызывают меньше проблем со вкусом и запахом и способны выдерживать высокие температуры. Для достижения этих свойств композиция не должна требовать добавления технологических добавок, таких как ПЭНП (полиэтилен низкой плотности), или содержать материалы с контролируемой реологией.

Таким образом, настоящее изобретение относится к применению полипропиленовой композиции, содержащей или состоящей из полипропилена, имеющего

показатель текучести расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, от 10 до 40 г/10 мин,

температуру плавления T_m, определенную с помощью ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) в соответствии с ISO 11357, от 149 до 160°C, и

молекулярно-массовое распределение ММР от 2,4 до 4,5, определенное с помощью ГПХ (гель-проникающая хроматография),

для экструзионного нанесения покрытия на изделие.

Полипропиленовая композиция, применяемая согласно изобретению, хорошо подходит для высокоскоростного экструзионного нанесения покрытия, демонстрирует улучшенные свойства сваривания и соответствует дополнительным требованиям для хорошей смолы для покрытий, как указано выше.

Предпочтительно полипропиленовая композиция не содержит каких-либо материалов, подвергнутых висбрекингу. Таким образом, особенно предпочтительно полипропилен не является материалом, подвергнутым висбрекингу.

Кроме того, предпочтительно полипропилен представляет собой гомополимер полипропилена, т.е. предпочтительно он состоит из пропиленовых мономерных звеньев и до 1 мас.% других олефиновых мономеров, таких как этилен, более предпочтительно он состоит из пропиленовых мономерных звеньев

и до 0,5 мас.% других олефиновых мономеров, таких как этилен, и наиболее предпочтительно он состоит из пропиленовых мономерных звеньев.

Катализатор, используемый для получения полипропилена, 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).

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 измеряют с использованием ^{13}C ЯМР, как более подробно описано ниже.

Термин "2,1 региодефекты", используемый в настоящем изобретении, определяет сумму 2,1-эритро региодефектов и 2,1-трео региодефектов.

Предпочтительно количество 2,1 и 3,1 региодефектов в полипропилене составляет от 0,01 до 1,2 мол.%, более предпочтительно от 0,4 до 0,85 мол.% и наиболее предпочтительно от 0,45 до 0,8 мол.%, согласно измерениям с помощью ^{13}C ЯМР.

Полипропилены, имеющие количество региодефектов, требуемое в пропиленовой композиции согласно изобретению, обычно и предпочтительно получают в присутствии одноцентрового катализатора.

Предпочтительно, чтобы полипропиленовая композиция, применяемая согласно изобретению, содержала по меньшей мере 80 мас.% полипропилена, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% полипропилена и наиболее предпочтительно полипропилен является единственным полимерным компонентом, присутствующим в композиции, т.е. полипропиленовая композиция состоит из полипропилена и, необязательно, содержит одну или более добавок, таких как описанные ниже в настоящем документе. Количество добавок, если они присутствуют, обычно составляет 5 мас.% или менее, предпочтительно 3 мас.% или менее.

Полипропилен, содержащийся в композиции согласно изобретению, предпочтительно имеет показатель текучести расплава MFR₂ (230°C/2,16 кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, от 15 до 37 г/10 мин, еще более предпочтительно от 20 до 35 г/10 мин.

Температура плавления T_m полипропилена, определенная с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, предпочтительно составляет от 150 до 158°C, еще более предпочтительно составляет от 153 до 157°C.

Кроме того, полипропилен имеет сравнительно небольшое молекулярно-массовое распределение, определенное с помощью ГПХ. Полипропилен предпочтительно имеет молекулярно-массовое распределение ММР от 2,5 до 4,5 и еще более предпочтительно от 2,7 до 4,0.

Кроме того, полипропилен имеет преимущество, состоящее в том, что он имеет лишь небольшое количество экстрагируемых гексаном веществ. Таким образом, предпочтительно, чтобы полипропилен имел содержание экстрагируемых гексаном веществ, измеренное в соответствии с тестом FDA (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США), менее 2,0 мас.%, более предпочтительно менее 1,5 мас.%.

Для облегчения обработки также желательно, чтобы полипропилен имел подходящую температуру кристаллизации даже в отсутствие каких-либо зародышеобразователей.

Таким образом, предпочтительно полипропилен имеет температуру кристаллизации T_c, определенную с помощью ДСК 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.

Полипропилен предпочтительно имеет фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), определенную в соответствии с ISO 16152, от 0,05 до менее 5 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 4 мас.% и наиболее предпочтительно от 0,2 до 3 мас.%.

Кроме того, полипропилен предпочтительно имеет модуль упругости при изгибе, определенный в соответствии с ISO 178 на образцах, отлитых под давлением, от 1200 до 1800 МПа, более предпочтительно в диапазоне от 1250 до 1650 МПа и наиболее предпочтительно в диапазоне от 1300 до 1600 МПа.

Предпочтительно полипропилен имеет индекс ветвления g' от более чем 0,8, еще более предпочтительно от более чем 0,9. В предпочтительном варианте осуществления индекс ветвления g' полипропилена составляет от более чем 0,8 до 1,0 и наиболее предпочтительно от более чем 0,9 до 1,0.

Индекс ветвления g' определяет степень ветвления и коррелирует с количеством ветвей полимера. Индекс ветвления g' определяется как $g' = [\text{IV}]_{\text{br}} / [\text{IV}]_{\text{lin}}$, где g' - индекс ветвления, $[\text{IV}]_{\text{br}}$ - характеристическая вязкость разветвленного полипропилена, а $[\text{IV}]_{\text{lin}}$ - характеристическая вязкость линейного полипропилена, имеющего ту же средневесовую молекулярную массу (в диапазоне $\pm 10\%$), что и разветвленный полипропилен. Таким образом, низкое значение g' является показателем высокоразветвленного полимера. Другими словами, если значение g' уменьшается, ветвление полипропилена увеличивается. В этом контексте можно сослаться на В.Н. Zimm and W.H. Stockmeyer, J. Chem. Phys. 17,1301 (1949). Этот документ настоящим включен посредством ссылки.

Характеристическую вязкость, необходимую для определения индекса ветвления g' , измеряют в соответствии с DIN ISO 1628/1, октябрь 1999 г. (в декалине при 135°C).

Предпочтительно полипропиленовая композиция для экструзионного нанесения покрытия имеет индекс ветвления g' от более чем 0,8, еще более предпочтительно от более чем 0,9. В предпочтительном варианте осуществления индекс ветвления g' полипропиленовой композиции составляет от более чем 0,8 до 1,0 и наиболее предпочтительно от более чем 0,9 до 1,0. В этом случае вся композиция используется для $[IV]_{br}$.

Предпочтительно полипропилен содержит или состоит из двух полимерных фракций (PPH-1) и (PPH-2). Соотношение между фракциями (PPH-1) и (PPH-2) предпочтительно составляет от 30:70 до 70:30, более предпочтительно составляет от 45:55 до 65:35 и наиболее предпочтительно составляет от 55:45 до 60:40.

Необязательно, небольшая фракция преполимера, обычно менее 5 мас.%, также может присутствовать в полипропилене.

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.

Предпочтительно полипропилен получают в присутствии металлоценового катализатора, который предпочтительно представляет собой металлоценовый катализатор, содержащий комплекс согласно любому из вариантов осуществления, описанных в WO 2013/007650, WO 2015/158790 и WO 2018/122134.

Чтобы образовать каталитически активную молекулу, обычно необходимо использовать сокатализатор, как хорошо известно в данной области техники. Сокатализаторы, содержащие одно или более соединений металлов группы 13, такие как алюминийорганические соединения или борсодержащие сокатализаторы или их комбинации, используемые для активации металлоценовых катализаторов, пригодны для применения в настоящем изобретении.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения используют систему сокатализатора, содержащую борсодержащий сокатализатор, например боратный сокатализатор, и алюмоксановый сокатализатор.

Подходящие сокатализаторы описаны в WO 2013/007650, WO 2015/158790 и WO 2018/122134, и предпочтительно использовать сокатализатор согласно любому из описанных в них вариантов осуществления.

Каталитическая система, используемая для производства полипропилена, в идеале выполнена в виде твердых частиц, нанесенных на внешний носитель.

В качестве материала-подложки в виде частиц используют диоксид кремния или смешанный оксид, такой как диоксид кремния-оксид алюминия. Предпочтительным является использование носителя из диоксида кремния.

Особенно предпочтительно подложка представляет собой пористый материал, так что комплекс может быть загружен в поры подложки в виде частиц, например, с использованием способа, аналогичного описанному в WO 94/14856, WO 95/12622 и WO 2006/097497.

Получение твердой каталитической системы также описано в WO 2013/007650, WO 2015/158790 и WO 2018/122134, и предпочтительно, чтобы каталитическая система была получена в соответствии с любым из описанных в них вариантов осуществления.

Полипропилен согласно любому из его вариантов осуществления, содержащий две фракции (PPH-1) и (PPH-2), предпочтительно получают способом, включающим следующие стадии:

- a) полимеризацию в первом реакторе (R1) пропилена с получением полимерной фракции (PPH-1),
- b) перенос указанной полимерной фракции (PPH-1) и непрореагировавших мономеров первого реактора во второй реактор (R2),
- c) подачу в указанный второй реактор (R2) пропилена,
- d) полимеризацию в указанном втором реакторе (R2) и в присутствии указанной полимерной фракции (PPH-1) пропилена с получением полимерной фракции (PPH-2) в однородной смеси с (PPH-1) и, следовательно, конечного полипропилена,

где предпочтительно полимеризацию проводят в присутствии металлоценовой каталитической системы согласно любому из вариантов осуществления, описанных в настоящем документе.

Таким образом, полипропилен предпочтительно получают полимеризацией пропилена путем процесса последовательной полимеризации, включающего или состоящего из по меньшей мере двух реакторов, соединенных последовательно, в присутствии металлоценового катализатора.

Каждая из двух стадий полимеризации может быть проведена в растворе, суспензии, псевдооживленном слое, объемной или газовой фазе.

Термин "реактор полимеризации" должен указывать на то, что в нем происходит основная полимеризация. Таким образом, в случае, если процесс состоит из одного или двух реакторов полимеризации,

это определение не исключает возможность того, что вся система включает, например, стадию предварительной полимеризации в реакторе предварительной полимеризации. Термин "состоять из" является ограничивающим выражением только с точки зрения основных реакторов полимеризации.

Термин "процесс последовательной полимеризации" указывает на то, что полипропилен получают по меньшей мере в двух реакторах, соединенных последовательно.

Соответственно, такая система полимеризации содержит, по меньшей мере, первый реактор полимеризации (R1) и второй реактор полимеризации (R2), и необязательно третий реактор полимеризации (R3).

Первый реактор полимеризации (R1) предпочтительно представляет собой суспензионный реактор и может представлять собой любой проточный или простой реактор с мешалкой или петлевой реактор, работающий в объеме или суспензии. Объемной полимеризацией является полимеризация в реакционной среде, которая содержит по меньшей мере 60% (мас./мас.) мономера. Согласно настоящему изобретению суспензионный реактор предпочтительно представляет собой (объемный) петлевой реактор.

Второй реактор полимеризации (R2) и необязательный третий реактор полимеризации (R3) предпочтительно представляют собой газофазные реакторы (GPR), т.е. первый газофазный реактор (GPR1) и второй газофазный реактор (GPR2). Газофазный реактор (GPR) согласно настоящему изобретению предпочтительно представляет собой реактор с псевдооживленным слоем, реактор с быстрым псевдооживленным слоем или реактор с неподвижным слоем, или любую их комбинацию.

Предпочтительный многостадийный процесс представляет собой "петлевой-газофазный" процесс, такой как разработанный Borealis (известный как технология BORSTAR®), описанный, например, в патентной литературе, например, в EP 0887379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 или в WO 00/68315.

Другим подходящим суспензионным-газофазным процессом является процесс Spheripol® от Basell.

Предпочтительно в способе получения полипропилена, как определено выше, условия для первого реактора (R1), т.е. суспензионного реактора (SR), такого как петлевой реактор (LR), для стадии (a) могут быть следующими:

температура находится в диапазоне от 40 до 110°C, предпочтительно от 60 до 100°C, более предпочтительно от 65 до 95°C,

давление находится в диапазоне от 20 до 80 бар, предпочтительно от 40 до 70 бар,

может быть добавлен водород для контроля молярной массы хорошо известным способом.

Затем реакционную смесь первого реактора (R1) переносят во второй реактор (R2), т.е. газофазный реактор (GPR1), где условия предпочтительно представляют собой следующие:

температура находится в диапазоне от 50 до 130°C, предпочтительно от 60 до 100°C,

давление находится в диапазоне от 5 до 50 бар, предпочтительно от 15 до 40 бар,

может быть добавлен водород для контроля молярной массы хорошо известным способом.

Полипропиленовая композиция может содержать одну или более обычных добавок, предпочтительно в общем количестве от 0,01 вплоть до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,05 до 3,0 мас.%, выбранных из группы, включающей скользящие добавки, антиблокировочные агенты, УФ-стабилизаторы, антистатические агенты, альфа-нуклеирующие агенты и антиоксиданты.

Скользящие добавки мигрируют на поверхность и действуют как смазочные материалы при контакте полимеров друг с другом и полимера с металлическими роликами, в результате чего снижается коэффициент трения (CoF). Примерами являются амиды жирных кислот, такие как эрукамид (CAS № 112-84-5), олеамид (CAS № 301-02-0), стеарамид (CAS № 124-26-5) или их комбинации.

Примерами антиоксидантов являются пространственно-затрудненные фенолы (например, CAS № 6683-19-8, торговое наименование Irganox 1010 FF™ от BASF), антиоксиданты на основе фосфора (например, CAS № 31570-04-4, торговое наименование Hostanox PAR 24 (FF)™ от Clariant, или Irgafos 168 (FF)™ от BASF), антиоксиданты на основе серы (например, CAS № 693-36-7, торговое наименование Irganox PS-802 FL™ от BASF), антиоксиданты на основе азота (например, 4,4'-бис(1,1'-диметилбензил)дифениламин) или смеси антиоксидантов.

Примерами поглотителей кислот являются стеараты кальция, стеараты натрия, стеараты цинка, оксиды магния и цинка, синтетический гидроталцит (например, SHT, CAS № 11097-59-9), лактаты и лактилаты, а также стеарат кальция (CAS № 1592-23-0) и стеарат цинка (CAS № 557-05-1).

Обычными антиблокировочными агентами являются природный диоксид кремния, такой как диатомовая земля (например, CAS № 60676-86-0 (SuperfFloss™), CAS № 60676-86-0 (SuperFloss E™) или CAS № 60676-86-0 (Celite 499™)), синтетический диоксид кремния (например, CAS № 7631-86-9, CAS № 112926-00-8, CAS № 7631-86-9 или CAS № 7631-86-9), силикаты (например, силикат алюминия (каолин) CAS № 1318-74-7, алюмосиликат натрия CAS № 1344-00-9, кальцинированный каолин CAS № 92704-41-1, силикат алюминия CAS № 1327-36-2 или силикат кальция CAS № 1344-95-2), синтетические цеолиты (например, гидратированный натрий-кальций-алюмосиликат CAS № 1344-01-0, CAS № 1344-01-0 или гидрат натрий-кальций-алюмосиликата CAS № 1344-01-0).

Подходящими УФ-стабилизаторами являются, например, бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат (CAS № 52829-07-9, Tinuvin 770); 2-гидрокси-4-н-октоксибензофенон (CAS № 1843-05-6, Chimassorb 81).

Также могут быть добавлены альфа-нуклеирующие агенты, такие как бензоат натрия (CAS № 532-32-1); смесь алюминий-гидрокси-бис[2,2'-метилден-бис(4,6-ди-трет-бутилфенил)фосфата] и миристана лития (доступная на рынке под названием Adekastab NA-21 от Adeka Palmarole, Франция) или 1,3:2,4-бис(3,4-диметилбензилиден)сорбит (CAS № 135861-56-2, доступный на рынке под названием Millad 3988 от Milliken, США).

Подходящими антистатическими агентами являются, например, сложные эфиры глицерина (CAS № 97593-29-8) или этоксилированные амины (CAS № 71786-60-2 или 61791-31-9) или этоксилированные амиды (CAS № 204-393-1).

Обычно эти добавки добавляют в количестве 100-1000 ppm для каждого отдельного компонента.

Предпочтительно в композицию согласно изобретению добавляют, по меньшей мере, антиоксидант.

Если явно не описано иное, описание настоящего изобретения следует понимать таким образом, что один или более из любых вышеописанных предпочтительных вариантов осуществления изобретения могут быть объединены с изобретением, описанным его наиболее общими признаками.

Настоящее изобретение также относится к способу экструзионного нанесения покрытия на изделие, в котором полипропиленовую композицию согласно любому из вышеописанных вариантов осуществления наносят в качестве покрытия на изделие путем экструзии, и к изделию с покрытием, имеющему слой покрытия, содержащий или состоящий из полипропиленовой композиции согласно любому из вышеописанных вариантов осуществления.

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

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°C. 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.

Основными конечными применениями для продуктов и изделий с экструзионным покрытием, полученных с использованием композиции согласно изобретению, являются применения в упаковке, например, упаковке для жидкостей, предназначенной для молока, сока, вина или других жидкостей, гибкой упаковке для закусок, кондитерских изделий, мяса, сыра и медицинских изделий, твердой упаковке, такой как картонные упаковки с моющими средствами, чашки и тарелки для использования в духовке или микроволновой печи, или в стерилизуемой упаковке для пищевых продуктов, а также для фотографической бумаги или промышленных применений, таких как катушки для рулонной бумаги и упаковка стоп бумаги, и технических ламинатов, предпочтительно со свойствами пригодности к стерилизации и/или выдерживания стерилизации.

Изделие может представлять собой любое изделие, на которое может быть нанесено покрытие путем экструзионного нанесения покрытия, такое как волокнистые подложки, такие как бумага, картон или крафт-бумага, или тканые или нетканые полотна, металлическая фольга, такая как алюминиевая фольга, или пластиковая пленка, такая как ориентированная полипропиленовая пленка, неориентированная полипропиленовая пленка, ПЭТ - (полиэтилентерефталатная) пленка, ПА - (полиамидная) пленка или целлофановая пленка, металлизированная пленка или их комбинации.

Предпочтительно изделие представляет собой бумагу, картон, волокнистую подложку и/или металлическую фольгу.

Далее приведены методы измерения и определения параметров, используемые в настоящем документе, и настоящее изобретение дополнительно проиллюстрировано в качестве примера и сравнительного примера со ссылкой на фигуры, где показано следующее:

фиг. 1: Кривая сваривания примера 1 согласно изобретению (IE1);

фиг. 2: Кривая сваривания сравнительного примера 2 (CE2).

Методы измерения и определения

а) Измерение показателя текучести расплава MFR_2

MFR_2 (230°C) измеряли в соответствии с ISO 1133 (230°C, нагрузка 2,16 кг).

б) Расчет показателя текучести расплава MFR_2 полимерной фракции РРН-2:

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

где

$w(A1)$ - массовая доля [в мас. %] полимерной фракции РРН-1,

$w(A2)$ - массовая доля [в мас. %] полимерной фракции РРН-2,

$MFR(A1)$ - показатель текучести расплава MFR_2 (230°C) [г/10 мин] полимерной фракции РРН-1,

$MFR(A)$ - показатель текучести расплава MFR_2 (230°C) [г/10 мин] всего полипропилена (РРН),

$MFR(A2)$ - рассчитанный показатель текучести расплава MFR_2 (230°C) [г/10 мин] полимерной фракции РРН-2.

с) Количественное определение микроструктуры методом ЯМР-спектроскопии

Дополнительно использовали количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для количественного определения содержания сомономера и распределения последовательностей сомономеров полимеров. Количественные спектры $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР регистрировали в растворе с помощью ЯМР-спектрометра Bruker Advance III 400, работающего при 400,15 и 100,62 МГц для ^1H и ^{13}C соответственно. Все спектры регистрировали с использованием оптимизированной для ^{13}C 10-миллиметровой удлиненной головки температурного зонда при 125°C с использованием газообразного азота для всех пневматических систем. Примерно 200 мг вещества растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (ТСЕ- d_2) вместе с ацетилацетонатом хрома (III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) с получением 65 мМ раствора релаксационного агента в растворителе (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Для обеспечения однородного раствора после первоначальной подготовки образца в термостате ампулу для ЯМР дополнительно нагревали в ротационной печи в течение по меньшей мере 1 ч. При введении в магнит ампула вращалась с частотой 10 Гц. Эта конфигурация была выбрана главным образом из-за высокого разрешения, необходимого для 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 WALTZ 16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1128). На каждый спектр было зарегистрировано в общей сложности 6144 (6 тыс.) импульсов.

Количественные спектры $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР были обработаны, интегрированы, и из интегралов были определены релевантные количественные свойства с использованием собственных компьютерных программ. Все химические сдвиги опосредованно эталонировали относительно центральной метиленовой группы этиленового звена (ЕЕЕ) при 30,00 ppm с использованием химического сдвига растворителя. Такой подход позволил провести сопоставимое эталонирование даже при отсутствии структурного звена. Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие включению этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

С характеристическими сигналами, соответствующим наблюдаемым 2,1-эритро региодефектам (как описано в L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Chem. Rev. 2000, 100 (4), 1253, в Cheng, H. N., Macromolecules 1984, 17, 1950, и в W.-J. Wang and S. Zhu, Macromolecules 2000, 33 1157), требовалась поправка на влияние региодефектов на определяемые свойства. Характеристических сигналов, соответствующих другим типам региодефектов, не наблюдалось.

Фракцию сомономера количественно определяли методом Wang et al. (Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules 33 (2000), 1157) путем интеграции множества сигналов по всей спектральной области в спектрах $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Этот метод был выбран за его надежность и способность при необходимости учитывать присутствие региодефектов. Интегральные области были незначительно скорректированы для увеличения возможности применения во всем диапазоне обнаруженных содержаний сомономера.

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

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

При использовании этого набора сайтов соответствующее интегральное уравнение приобретает вид:

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

где использованы те же обозначения, что и в статье Wang et al. (Wang, W.-J., Zhu, S., Macromolecules

33 (2000), 1157). Уравнения, используемые для расчета абсолютного содержания пропилена, не модифицировали.

Содержание сомономера в молярных процентах рассчитывали из мольной доли:

$$E [\text{мол. \%}] = 100 * fE$$

Содержание сомономера в массовых процентах рассчитывали из мольной доли:

$$E [\text{мас. \%}] = 100 * (fE * 28,06) / ((fE * 28,06) + ((1-fE) * 42,08))$$

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 были незначительно скорректированы для увеличения возможности применения к более широкому диапазону содержаний сомономера.

d) Растворимые в ксилоле (XCS, мас.%)

Растворимую в ксилоле (XS) фракцию, 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°C при перемешивании. Через 30 мин раствор оставляли остывать в течение 15 мин при температуре окружающей среды, а затем оставляли отстаиваться в течение 30 мин при 25 +/- 0,5°C. Раствор фильтровали через фильтровальную бумагу в две колбы по 100 мл. Раствор из первого сосуда на 100 мл упаривали в потоке азота и остаток сушили под вакуумом при 90°C до достижения постоянной массы. Растворимая в ксилоле фракция (в процентах) может быть определена следующим образом:

$$XS\% = (100 * m * V0) / (m0 * v);$$

m0 = начальное количество полимера (г);

m = масса остатка (г);

V0 = начальный объем (мл);

v = объем анализируемого образца (мл).

e) Анализ методом ДСК, температура плавления (T_m) и кристаллизации (T_c)

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

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.

f) Модуль упругости при изгибе

Модуль упругости при изгибе (FM) определяли в соответствии с ISO 178 на брусках для испытаний размером 80×10×4 мм³, отлитых под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2.

g) Экстрагируемые гексаном вещества

Экстрагируемую гексаном фракцию определяли по методу FDA (Федеральный реестр, титул 21, глава 1, часть 177, раздел 1520, s. Приложение B) на литых пленках толщиной 100 мкм, изготовленных на линии изготовления монослойной литой пленки с температурой плавления 220°C и температурой охлаждающего вала 20°C. Экстракцию проводили при температуре 50°C и продолжительности экстракции 30 мин.

h) Молекулярно-массовые свойства

Среднечисленную молекулярную массу (M_n), средневесовую молекулярную массу (M_w) и полидисперсность (M_w/M_n) определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) следующим методом:

Средневесовую молекулярную массу M_w и полидисперсность (M_w/M_n), где M_n - среднечисленная молекулярная масса, а M_w - средневесовая молекулярная масса) 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-HT) от TosoHaas и 1,2,4-трихлорбензолом (ТСВ, стабилизированный 200 мг/л 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) в качестве растворителя при 145°C и постоянной скорости потока 1 мл/мин. Вводили 216,5 мкл раствора образца на анализ. Набор колонок был откалиброван с использованием относительной калибровки 19 полистирольными (PS) стандартами с узким диапазоном ММР от 0,5 до 11500 кг/моль и набором хорошо охарактеризованных полипропиленовых стандартов с широким диапазоном. Все образцы получали путем растворения 5-10 мг полимера в 10 мл (при 160°C) стабилизированного ТСВ (того же, что и использованной для подвижной фазы) и выдерживания в течение 3 ч при непрерывном встряхивании перед вводом проб в прибор для ГПХ.

h) Характеристики сваривания

Характеристики сваривания покрытий определяли путем измерения силы липкости в горячем состоянии следующим образом:

Была определена и зарегистрирована максимальная сила липкости в горячем состоянии, то есть диаграмма зависимости максимальная 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 сваривания были следующими:

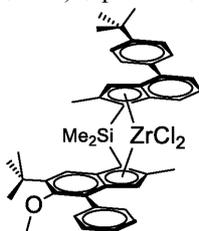
Давление сваривания:	1,5 Н/мм ²
Длительность сваривания:	0,5 с
Длительность охлаждения:	0,20 с
Скорость отрыва:	200 мм/с
Ширина:	15,0 мм

Примеры

Полипропилен в соответствии с изобретением (пример 1 согласно изобретению, IE1) с использованием одноцентрового металлоценового катализатора получали следующим образом:

Каталитическая система IE1:

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 (метилалюмоксан)-диоксида 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 мин. 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 2 ч. 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 SiO₂ сушили при 60° в потоке азота в течение 2 ч, а затем в течение 5 ч под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Подложку, обработанную MAO, собирали в виде сыпучего белого порошка, в котором было определено содержание Al 12,6 мас.%.

Готовую каталитическую систему получали следующим образом: 30 мас.% MAO в толуоле (2,2 кг) добавляли в стальной реактор под 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 мин при 20°C. Затем добавляли тритилтетра-кис(пентафторфенил)борат (336 г) из металлического цилиндра с последующей промывкой 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Полученный раствор добавляли к перемешиваемому осадку подложки MAO-диоксида кремния, полученной, как описано выше, в течение 1 ч. Осадок оставляли на 12 ч, после чего сушили в потоке N₂ при 60°C в течение 2 ч и в течение еще 5 ч под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Отбирали образцы высушенного катализатора в виде розового сыпучего порошка, содержащего 13,9 мас.% Al и 0,26 мас.% Zr.

Полимеризацию для получения полимера согласно изобретению IE1 проводили на экспериментальной установке Vorstar с 2-реакторной конфигурацией (петлевой - газофазный реактор (GPR 1)) и предварительным полимеризатором с использованием каталитической системы, как описано выше.

В табл. 1 приведены условия полимеризации для IE1 и конечные свойства смол IE1 и CE2.

Таблица 1

		IE1	CE2
Предварительный полимеризатор			
Температура	°С	25	
Давление	кПа	5153	
Петлевой			
Температура	°С	75	
Давление	кПа	5400	
Сырье H2/C3	моль/кмоль	0,48	
Соотношение	мас.%	62	
MFR	г/10 мин	26,2	
GPR1			
Температура	°С	80	
H2/C3	моль/кмоль	3	
Соотношение	мас.%	38	
MFR (конечный полипропилен)	г/10 мин	27	
Конечный полимер			
MFR	г/10 мин	27	27
XCS	мас.%	0,9	4,5
Tm	°С	153	158
Tc	°С	115	111
2,1e	мол.%	0,7	0
2,1t	мол.%	0	0
3,1	мол.%	0	0
FM	МПа	1450	1403
MMP		3,4	4,7
g'		1,0	н/о

Смола CE2 соответствует гомополимеру пропилена, полученному с помощью катализатора Циглера-Натта и используемому в примерах согласно изобретению в публикации WO 2017/118612, на которую приводится ссылка.

Порошковые полимеры смешивали в двухшнековом экструдере со шнеками, вращающимися в одном направлении, Sorregion ZSK 57 при 220°С: 0,1 мас.% антиоксиданта (Irgafos 168FF); 0,1 мас.% стерически-затрудненного фенола (Irganox 1010FF); 0,05 мас.% Са-стеарата).

Используя смолы IE1 и CE2, полученные, как описано выше, получали слой покрытия на бумаге путем экструзионного нанесения покрытия из смол следующим образом:

Циклы экструзионного нанесения покрытия были выполнены на линии нанесения покрытия соэкструзионным методом Beloit. Она была снабжена головкой EBR от Peter Cloegen и пятислойным подающим блоком. Ширина головки составляла 1000 мм, а оптимальная рабочая ширина - 600-800 мм. Спроектированная максимальная скорость линии составляла 1000 м/мин, при изготовлении испытуемых образцов скорость линии поддерживали на уровне 150 м/мин.

На вышеуказанной линии для нанесения покрытия на крафт-бумагу UG 70 г/м² наносили покрытие из соэкструдированной структуры, которая состояла из смолы IE1 или CE2 (слой 1, 9 г/м²), как описано выше, и слоя 2 (9 г/м²) полипропиленовой смолы WG341C (коммерчески доступной от Borealis, плотность: 910 кг/м³, показатель текучести расплава (230°С/2,16 кг): 25 г/10 мин, температура плавления (ДСК) 161°С, температура размягчения по Вика А, (10 Н) 132°С), прикрепленной к бумажной подложке.

Слой 1 покрытия, состоящего из смолы IE1, соответственно, имел индекс ветвления g', равный 1,0.

Температуру расплава полимера устанавливали равной 290°С, а температурный профиль экструдера составлял 200-240-290-290°С. Охлаждающий валок был матовым, а температура его поверхности составляла 15°С. Используемый диаметр головки составлял 0,65 мм, а величина зазора - 180 мм. Расплавленная пленка впервые коснулась подложки +10 мм от зазора до стороны подложки. Давление прижимного вала составляло 3,0 кгс/см². Скорость линии составляла 150 м/мин.

Устанавливали липкость в горячем состоянии каждого образца путем испытания сил липкости в горячем состоянии с температурами в диапазоне от 90°C до температуры, при которой измеренная сила липкости в горячем состоянии была ниже 1 Н. Стандарт требует проведения по меньшей мере 3 параллельных измерений. Температуру повышали с шагом 10 или 5°C.

Результаты измерений силы липкости в горячем состоянии покрытий IE1 и CE 2 приведены на фиг. 1 и 2, соответственно.

Из измерения липкости в горячем состоянии получены значения SIT и SET. В настоящем изобретении самая низкая температура сваривания (SIT) определена как температура (°C), при которой прочность липкости в горячем состоянии достигает 2 Н, а самая высокая температура сваривания (SET) - это температура (°C), при которой прочность липкости в горячем состоянии все еще составляет 2 Н.

Максимальная прочность липкости в горячем состоянии определена как максимальный уровень прочности (Н) в интервале сваривания 20°C.

Как видно из данных на фиг. 1 и 2, покрытие, полученное в IE1, обеспечивает более низкую температуру сваривания и более высокую прочность сваривания.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение полипропиленовой композиции, содержащей полипропилен, имеющий показатель текучести расплава MFR_2 (230°C/2,16 кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, от 10 до 40 г/10 мин, температуру плавления T_m , определенную с помощью ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) в соответствии с ISO 11357, от 149 до 160°C и молекулярно-массовое распределение ММР от 2,4 до 4,5, определенное с помощью ГПХ (гель-проницающая хроматография), для экструзионного нанесения покрытия на изделие, при этом полипропилен получен с использованием одноцентрового металлоценового катализатора на носителе из диоксида кремния.
2. Применение по п.1, где полипропилен представляет собой гомополимер пропилена.
3. Применение по п.1 или 2, где полипропилен имеет количество 2,1 и 3,1 региодефектов 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 ЯМР.
4. Применение по любому из пп.1-3, где полипропилен имеет показатель текучести расплава MFR_2 от 15 до 37 г/10 мин и/или температуру плавления T_m , определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, от 150 до 158°C.
5. Применение по любому из пп.1-4, где полипропилен имеет показатель текучести расплава MFR_2 от 20 до 35 г/10 мин и/или температуру плавления T_m , определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, от 153 до 157°C.
6. Применение по любому из пп.1-5, где полипропилен имеет ММР от 2,5 до 4,5, определенное с помощью ГПХ, и/или фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), определенную в соответствии с ISO 16152, от 0,05 до менее 5 мас.-%.
7. Применение по любому из пп.1-6, где полипропилен имеет ММР от 2,7 до 4,0, определенное с помощью ГПХ, и/или фракцию, растворимую в холодном ксилоле (XCS), определенную в соответствии с ISO 16152, от 0,1 до 4 мас.-%.
8. Применение по любому из пп.1-7, где полипропилен имеет температуру кристаллизации T_c , определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 100 до 130°C, и/или модуль упругости при изгибе, определенный в соответствии с ISO 178 на образцах, отлитых под давлением, от 1200 до 1800 МПа.
9. Применение по любому из пп.1-8, где полипропилен имеет температуру кристаллизации T_c , определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 105 до 125°C, и/или модуль упругости при изгибе, определенный в соответствии с ISO 178 на образцах, отлитых под давлением, от 1250 до 1650 МПа.
10. Применение по любому из пп.1-9, где полипропилен имеет температуру кристаллизации T_c , определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, в диапазоне от 110 до 120°C, и/или модуль упругости при изгибе, определенный в соответствии с ISO 178 на образцах, отлитых под давлением, от 1300 до 1600 МПа.
11. Применение по любому из пп.1-10, где полипропилен содержит две полимерные фракции (PPH-1) и (PPH-2), где соотношение между фракциями (PPH-1) и (PPH-2) составляет от 30:70 до 70:30, предпочтительно составляет от 45:55 до 65:35 и более предпочтительно составляет от 55:45 до 60:40.
12. Применение по любому из пп.1-11, где изделие представляет собой бумагу, картон, волокнистую подложку и/или металлическую фольгу.
13. Способ экструзионного нанесения покрытия на изделие, в котором полипропиленовую композицию, содержащую полипропилен, имеющий

показатель текучести расплава MFR_2 ($230^{\circ}C/2,16$ кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, от 10 до 40 г/10 мин,

температуру плавления T_m , определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, от 149 до $160^{\circ}C$ и

молекулярно-массовое распределение ММР от 2,4 до 4,5, определенное с помощью ГПХ,

наносит в качестве покрытия на изделие путем экструзии,

при этом полипропилен получен с использованием одноцентрового металлоценового катализатора на носителе из диоксида кремния.

14. Способ по п.13, где изделие представляет собой бумагу, картон, волокнистую подложку и/или металлическую фольгу.

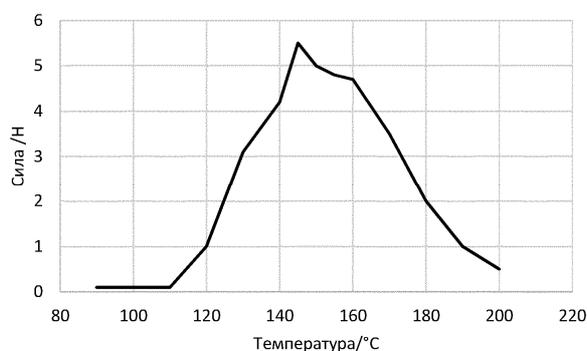
15. Изделие с покрытием, имеющее слой покрытия из полипропиленовой композиции, содержащей полипропилен, имеющий

показатель текучести расплава MFR_2 ($230^{\circ}C/2,16$ кг), измеренный в соответствии с ISO 1133, от 10 до 40 г/10 мин,

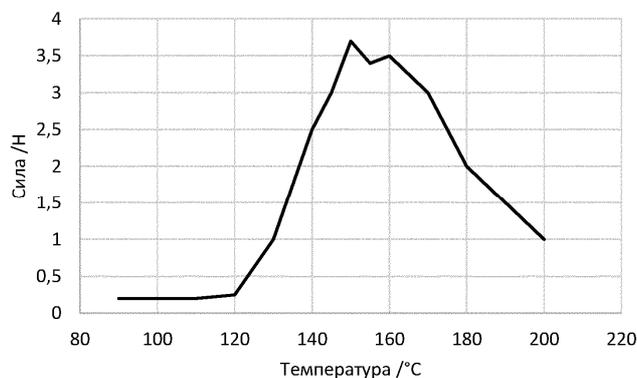
температуру плавления T_m , определенную с помощью ДСК в соответствии с ISO 11357, от 149 до $160^{\circ}C$, и

молекулярно-массовое распределение ММР от 2,4 до 4,5, определенное с помощью ГПХ,

при этом полипропилен получен с использованием одноцентрового металлоценового катализатора на носителе из диоксида кремния.



Фиг. 1



Фиг. 2

