

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202392112** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки
2024.02.02

(51) Int. Cl. **C08L 23/12** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2022.03.30

(54) **ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ПОДХОДЯЩАЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛЕНОК**

(31) **21166741.5**

(32) **2021.04.01**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2022/058468**

(87) **WO 2022/207738 2022.10.06**

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (АТ)

(72) Изобретатель:

**Ван Цзинбо, Галяйтнер Маркус,
Бернрайтнер Клаус (АТ), Лескинен
Паули (FI), Фридрих Карлхайнц (АТ),
Нуммила-Пакаринен Аули (FI)**

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к полимерной композиции, содержащей по меньшей мере следующие компоненты: (А) гетерофазный сополимер C_2C_3 (HECO), полученный с применением одноцентрового катализатора, в количестве от 30,0 до 80,0 мас.% в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный сополимер имеет температуру плавления от 150 до 162°C, определенную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ISO 11357-3; MFR₂ (230°C, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 5,0 до 40,0 г/10 мин; общее содержание C₂, составляющее от 1 до 10 мас.% в расчете на общую массу компонента (А); и содержит растворимую фракцию (SF), составляющую от 10 до 50 мас.% в расчете на общую массу компонента (А), определенную согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в настоящем документе; гомополимер пропилена в количестве от 20,0 до 70,0 мас.% в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный гомополимер пропилена имеет MFR₂ (190°C, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 1,0 до 20,0 г/10 мин; и прочность расплава F₃₀, определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 10 сН; при условии, что массовые доли компонентов А) и В) составляют в сумме 100 мас.%. Кроме того, настоящее изобретение относится к пленке, содержащей полимерную композицию согласно настоящему изобретению, и к изделиям с покрытием, содержащим по меньшей мере один слой, содержащий указанную полимерную композицию.

A1

202392112

202392112

A1

ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ПОДХОДЯЩАЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛЕНОК

Настоящее изобретение относится к полимерной композиции, содержащей
5 определенным C_2C_3 гетерофазный сополимер и определенным гомополимер пропилен, и к пленкам и изделиям с покрытием, содержащим слой, содержащий указанную полимерную композицию.

Полипропиленовые композиции, подходящие для нанесения покрытия, в частности, для нанесения покрытия экструзионным способом, уже известны в данной
10 области техники.

US 3418396 А относится к полиолефиновой композиции для экструзии, покрытия и формования различных изделий, содержащей в качестве преобладающей части смеси от примерно 40% до 99% по массе полипропилена со скоростью течения от примерно 12 дг/мин до 120 дг/мин и от примерно 1% до 60% полиэтилена с индексом расплава от
15 примерно 1 дг/мин до 15 дг/мин, плотностью более примерно 0,912 г/см³ и восстановлением индекса расплава более 50%.

В US 4378451 А описаны смеси, содержащие деградированный кристаллический полипропилен или сополимеры, содержащие пропилен, применимые в качестве композиций для нанесения покрытия экструзионным способом. Затем такие подложки с
20 покрытием можно использовать при изготовлении пакетов и других упаковочных изделий. В частности, указанные покрытия представляют собой смесь деградированного кристаллического полипропилена или сополимера, содержащего пропилен, и полиэтилена низкой плотности.

EP 1 638 695 А1 относится к подложке с экструзионным покрытием, содержащим
25 полиэтилен, полученный посредством полимеризации, катализируемой одноцентровым катализатором, и содержащим в качестве сомономеров этилен и по меньшей мере два C4-12 альфа-олефина.

В US 2014/031462 А1 описан способ экструзии смеси облученного первого пропиленового полимера и необлученного второго пропиленового полимера, при этом
30 первый пропиленовый полимер содержит нефенольный стабилизатор. Облучение экструдата первого пропиленового полимера проводят в среде с пониженным содержанием кислорода, и облученный первый пропиленовый полимер и необлученный второй пропиленовый полимер смешивают при температуре ниже их соответствующих температур плавления. Смесь характеризуется сохранением вязкости от 20 до 35%.

В EP2 492 293 A1 описана полипропиленовая композиция, подходящая для нанесения покрытия экструзионным способом или для вспенивания посредством экструзии для широкого ряда подложек, характеризующаяся высокой прочностью расплава и растяжимостью, превосходной обрабатываемостью, низким содержанием геля и способностью выдерживать высокие температуры, способ получения таких полипропиленовых композиций и изделий с экструзионным покрытием или вспененных изделий, полученным методом экструзии. Такая полипропиленовая композиция содержит полипропиленовую базовую смолу, при этом указанная полипропиленовая базовая смола имеет MFR₂ (2,16 кг, 230 °C, ISO 1133) от 5 до 35 г/10 мин и оптический показатель геля 1000 или менее, измеренный с помощью гелевого счетчика OCS (оптическая система управления) с применением тонких поливных пленок толщиной 70 мкм, полученных при температуре охлаждающего вала 40 °C, при этом коэффициент деформационного упрочнения (SHF) полипропиленовой базовой смолы составляет от 2,3 до 7,0 при измерении при скорости деформирования 3,0 сек⁻¹ и деформации Генки 2,5. Способ получения такой полипропиленовой композиции характеризуется тем, что полипропиленовую промежуточную базовую смолу, полученную с применением одноцентрового катализатора, MFR₂ (2,16 кг, 230 °C, ISO 1133) которой составляет 6,0 г/10 мин или менее, смешивают с композицией пероксидной маточной смеси и композицией олигомерной диеновой маточной смеси с получением предварительно смешанного материала; и такой предварительно смешанный материал смешивают в расплаве в устройстве для смешивания расплава при температуре цилиндра от 180 до 300 °C.

EP 2 877 535 A1 относится к способу получения полипропиленовой композиции, содержащей разветвленный полипропилен, в котором полипропилен со скоростью течения расплава MFR₂ (230 °C) более 1,0 г/10 мин подвергают взаимодействию с термически разлагающимся агентом, образующим свободные радикалы, и необязательно с бифункционально ненасыщенным мономером с получением, тем самым, разветвленного полипропилена, при этом прочность расплава F₃₀ указанной полипропиленовой композиции составляет более 5,8 сН и растяжимость расплава v₃₀ составляет более 200 мм/с.

Для нанесения пленок и покрытий требуется высокая прочность расплава, а для многих вариантов применения дополнительно требуется превосходный баланс герметизирующих свойств и оптических свойств. Кроме того, для применения с продуктами питания требуется низкое содержание материалов, экстрагируемых в

гексане. Известные из уровня техники композиции не обладают указанной комбинацией свойств и/или имеют высокое содержание экстрагируемых гексаном веществ. В целом, предпочтительными являются композиции, придающие низкую мутность и низкую температуру начала сваривания (SIT).

5 Таким образом, одной из задач настоящего изобретения было обеспечение полимерной композиции, обладающей высокой прочностью расплава и демонстрирующей превосходное сочетание герметизирующих свойств, в частности, низкой SIT, и оптических свойств, в частности, низкой мутности. Кроме того, задачей настоящего изобретения являлось обеспечение композиции, позволяющей получать
10 пленки и изделия с покрытием с низким содержанием экстрагируемых гексаном веществ.

Указанные задачи были решены с помощью полимерной композиции по п. 1, содержащей по меньшей мере следующие компоненты:

А) гетерофазный сополимер C_2C_3 (HECO), полученный с применением
15 одноцентрового катализатора, в количестве от 30,0 до 80,0% масс. в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный сополимер имеет

- температуру плавления от 150 до 162 °С, определенную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ISO 11357-3;
- MFR_2 (230 °С, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую
20 от 5,0 до 40,0 г/10 мин; и
- общее содержание C2, составляющее от 1 до 10% масс. в расчете на общую массу компонента (А); и содержит
- растворимую фракцию (SF), составляющую от 10 до 50% масс. в расчете на общую массу компонента (А), определенную согласно CRYSTEX QC, Polymer Char,
25 как описано в настоящем документе;

В) гомополимер пропилена в количестве от 20,0 до 70,0% масс. в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный гомополимер пропилена имеет

- MFR_2 (190 °С, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую
30 от 1,0 до 20,0 г/10 мин; и
- прочность расплава F_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 10 сН;

при условии, что массовые доли компонентов А) и В) составляют в сумме 100% масс.

Преимущественные варианты реализации полимерной композиции согласно настоящему изобретению описаны в зависимых пунктах 2-7. Пункт 8 настоящего изобретения относится к пленке, содержащей по меньшей мере один слой, содержащий полимерную композицию согласно настоящему изобретению, а пункты 8-11 относятся к предпочтительным вариантам реализации указанной пленки. Пункты 12-13 относятся к изделию с покрытием, содержащему по меньшей мере один слой, содержащий указанную полимерную композицию, пункт 14 относится к способу получения указанного изделия, и пункт 15 относится к применению покрытия для конкретных конечных вариантов применения.

10

Определения

Показатели количества

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению обязательно содержит компоненты (А) и (В) и необязательно добавки (С). В настоящем изобретении действует требование, согласно которому компоненты (А) и (В) и при наличии добавки (С) составляют в сумме 100% масс. Фиксированные диапазоны показаний количества отдельных компонентов (А) и (В) и необязательно добавок (С) следует понимать таким образом, что произвольное количество каждого из отдельных компонентов можно выбирать в пределах указанных диапазонов при условии, что соблюдается строгое условие, что сумма всех компонентов (А), (В) и необязательно добавок (С) составляет 100% масс.

20

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), pages 1316-1327. Указанные дефекты измеряют с применением ¹³C ЯМР, как более подробно описано ниже.

25

В настоящем изобретении термин «2,1 региодефекты» означает сумму 2,1-эритро региодефектов и 2,1-трео региодефектов. Статистические сополимеры пропилена или гомополимеры полипропилена, имеющие несколько региодефектов, необходимых в пропиленовой композиции согласно настоящему изобретению, обычно и предпочтительно получают в присутствии одноцентрового катализатора.

30

Такой катализатор влияет, в частности, на микроструктуру полимера. Соответственно, полипропилены, полученные с применением одноцентрового металлоценового катализатора, обеспечивают иную микроструктуру по сравнению с полипропиленами, полученными с применением катализаторов Циглера-Натта (ZN).

5 Наиболее существенным отличием является наличие региодефектов в полипропиленах, полученных с применением металлоцена, что не характерно для полипропиленов, полученных с помощью катализаторов Циглера-Натта (ZN).

10 Полимер, «полученный с применением одноцентрового катализатора», представляет собой полимер, который был получен в присутствии одноцентрового катализатора.

Если в настоящем описании и формуле изобретения используют термин «содержащий», такой термин не исключает других неуказанных элементов, имеющих важное или незначительное функциональное значение. Для целей настоящего изобретения считается, что термин «состоящий из» является предпочтительным
15 вариантом реализации термина «содержащий». Если далее определено, что группа содержит по меньшей мере определенное количество вариантов реализации, это также следует понимать как описание группы, которая предпочтительно состоит только из указанных вариантов реализации.

20 Всякий раз при применении терминов «включающий» или «имеющий», подразумевается, что указанные термины эквивалентны термину «содержащий», определенному выше.

При применении существительного в единственном числе в общем смысле или в конкретном смысле, например, «один из», «определенный» или «указанный», такое выражение включает множественное число данного существительного, если специально
25 не указано иное.

Компонент (A)

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит в качестве компонента (A) гетерофазный сополимер C₂C₃ (HECO), полученный с применением
30 одноцентрового катализатора, в количестве от 30,0 до 80,0% масс. в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный сополимер имеет температуру плавления от 150 до 162 °C, определенную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ISO 11357-3; MFR₂ (230 °C, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 5,0 до 40,0 г/10 мин; общее содержание C₂, составляющее от 1

до 10% масс. в расчете на общую массу компонента (A); и содержит растворимую фракцию (SF), составляющую от 10 до 50% масс. в расчете на общую массу компонента (A), определенную согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в экспериментальном разделе.

5 Ниже будут рассмотрены предпочтительные варианты реализации компонента (A).

10 В предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения указано, что температура плавления компонента (A), определенная с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ISO 11357-3, составляет от 151 до 160 °C, предпочтительно от 151 до 155 °C и более предпочтительно от 151 до 154 °C.

 Согласно другому предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением MFR₂ (230 °C, 2,16 кг) компонента (A), определенная согласно ISO 1133, составляет от 10,0 до 30,0 г/10 мин, предпочтительно от 15,0 до 25,0 г/10 мин и более предпочтительно от 20,0 до 23,0 г/10 мин.

15 В еще одном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что общее содержание C2 в компоненте (A) составляет от 1,0 до 8,0% масс., предпочтительно от 1,5 до 6% масс. и более предпочтительно от 2,5 до 4,0% масс. в расчете на общую массу компонента (A).

20 В другом предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения компонент (A) содержит растворимую фракцию (SF) в количестве от 15 до 40% масс. в расчете на общую массу компонента (A), предпочтительно от 20 до 30% масс. и более предпочтительно от 24 до 28% масс., определенную согласно QC CRYSTEX, Polymer Char, как описано в экспериментальном разделе.

25 Согласно дополнительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением компонент (A) имеет содержание C2 в растворимой фракции (SF) от 5 до 40% масс. в расчете на общую массу растворимой фракции, предпочтительно от 8 до 30% масс., более предпочтительно от 8 до 25% масс. и еще более предпочтительно от 9 до 12% масс., определенное согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в экспериментальном разделе.

30 В еще одном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что компонент (A) имеет содержание C2 в кристаллической фракции (CF), составляющее менее 4% масс. в расчете на общую массу кристаллической фракции, предпочтительно менее 2% масс., более предпочтительно от 0 до 1% масс. и

еще более предпочтительно составляющее 0% масс., определенное согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в экспериментальном разделе.

5 Согласно другому предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением компонент (A) имеет характеристическую вязкость (IV) растворимой фракции (SF), составляющую от 1,0 до 5,0 дл/г, предпочтительно от 2,0 до 4,0 дл/г, более предпочтительно от 2,2 до 3,4 дл/г и еще более предпочтительно от 3,0 до 3,3 дл/г, определенную согласно QC CRYSTEX, Polymer Char, как описано в экспериментальном разделе.

10 В дополнительном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что компонент (A) имеет характеристическую вязкость (IV) кристаллической фракции (CF), составляющую от 0,5 до 4,0 дл/г, предпочтительно от 0,8 до 2,0 дл/г и более предпочтительно от 1,0 до 1,2 дл/г, определенную согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в экспериментальном разделе.

15 Согласно другому предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением компонент (A) имеет T_{g1} , определенную посредством динамического механического анализа (DMA) согласно ISO 6721-7, составляющую от -10 до 10 °C, предпочтительно от -5 до 5 °C и более предпочтительно от -2 до 2 °C.

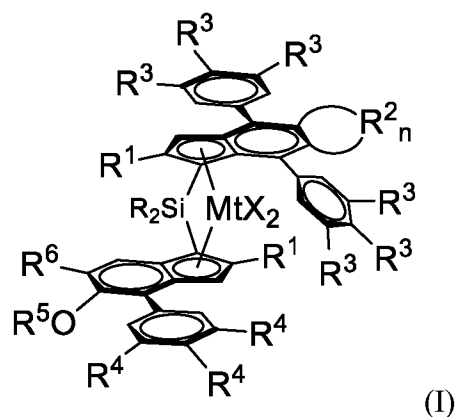
20 Согласно другому предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением компонент (A) имеет T_{g2} , определенную посредством динамического механического анализа (DMA) согласно ISO 6721-7, составляющую от -70 до -10 °C, предпочтительно от -45 до -20 °C и более предпочтительно от -26 до -22 °C.

25 В дополнительном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что компонент (A) имеет динамический модуль упругости G' , определенный посредством динамического механического анализа (DMA) согласно ISO 6721-7, составляющий от 250 до 600 МПа, предпочтительно от 300 до 550 МПа и более предпочтительно от 420 до 470 МПа.

30 Температуру стеклования T_g и динамический модуль упругости G' (23 °C) определяли с помощью динамического механического анализа (DMA) согласно ISO 6721-7.

В другом предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению компонент (A) получали в присутствии одноцентрового катализатора металлоценового катализатора.

Предпочтительный металлоценовый катализатор имеет формулу (I), показанную ниже.



где

5 Mt представляет собой Hf или Zr;

каждый X представляет собой сигма-лиганд,

все R^1 независимо являются одинаковым или могут быть различными и представляют собой CH_2-R^7 группу, где R^7 представляет собой H или линейную или разветвленную C_{1-6} -алкильную группу, C_{3-8} циклоалкильную группу, C_{6-10} арильную группу,

каждый R^2 независимо представляет собой $-CH=$, $-CY=$, $-CH_2-$, $-CHY-$ или $-CY_2-$ группу, где Y представляет собой C_{1-10} гидрокарбильную группу и где n составляет от 2 до 6,

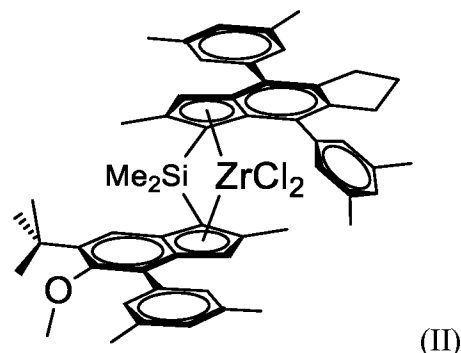
каждый R^3 и R^4 независимо являются одинаковыми или могут быть различными и представляют собой водород, линейную или разветвленную C_1-C_6 -алкильную группу, OY группу или C_{7-20} арилалкильную, C_{7-20} алкиларильную группу или C_{6-20} арильную группу, при этом по меньшей мере один R^3 на фенильную группу и по меньшей мере один R^4 не является водородом, и необязательно две соседние R^3 или R^4 группы могут быть частью кольца, содержащего фенильные атомы углерода, к которым они

присоединены, R^5 представляет собой линейную или разветвленную C_1-C_6 -алкильную группу, C_{7-20} арилалкильную, C_{7-20} алкиларильную группу или C_6-C_{20} -арильную группу,

R^6 представляет собой группу $C(R^8)_3$, при этом R^8 представляет собой линейную или разветвленную C_1-C_6 алкильную группу,

каждый R независимо представляет собой C_1-C_{20} -гидрокарбил, C_6-C_{20} -арил, C_7-C_{20} -арилалкил или C_7-C_{20} -алкиларил.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации металлоценовый катализатор имеет формулу (II), показанную ниже.



Компонент (A) предпочтительно получают способом последовательной полимеризации, включающим по меньшей мере два реактора полимеризации (R1) и (R2), при этом в первом реакторе полимеризации (R1) получают первую полимерную фракцию a1), которую затем переносят во второй реактор полимеризации (R2). Далее во втором реакторе полимеризации (R2) получают вторую полимерную фракцию a2) в присутствии первой полимерной фракции a1).

Способы полимеризации, которые подходят для получения компонента (A), в общем случае включают по меньшей мере две стадии полимеризации, при этом каждую стадию можно провести в растворе, суспензии, псевдооживленном слое, объемной или газовой фазе.

Предпочтительный многостадийный способ получения компонента (A) представляет собой «петлевой-газофазный» способ, такой как способ, разработанный компанией Borealis (также известный как технология Borstar®), описанный, например, в патентной литературе, например, в EP 0887379 A1, WO 92/12182 A1, WO 2004/000899 A1, WO 2004/111095 A1, WO 99/24478 A1, WO 99/24479 A1 или в WO 00/68315 A1. Дополнительный подходящий суспензионно-газофазный способ представляет собой способ Spheripol® от компании Basell.

Компонент (B)

Полимерная композиция согласно настоящему изобретению содержит в качестве компонента (B) гомополимер пропилена в количестве от 20,0 до 70,0% масс. в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный гомополимер пропилена имеет MFR₂ (190 °C, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 1,0 до 20,0 г/10 мин; и; и F₃₀, определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 10 сН.

Ниже будут рассмотрены предпочтительные варианты реализации компонента (B).

5 Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации в соответствии с настоящим изобретением компонент (B) имеет MFR_2 (230 °C, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 1,0 до 15,0 г/10 мин, предпочтительно от 3,0 до 15,0 г/10 мин, более предпочтительно от 6,0 до 14,0 г/10 мин и еще более предпочтительно от 8,0 до 12,0 г/10 мин.

10 В еще одном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что компонент (B) имеет F_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 20 сН, предпочтительно по меньшей мере 30 сН и более предпочтительно от 30 до 60 сН.

15 В дополнительном предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения компонент (B) имеет растяжимость расплава v_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 200 мм/с, предпочтительно по меньшей мере 250 мм/с и более предпочтительно от 250 до 300 мм/с.

20 В дополнительном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что компонент (B) имеет плотность, определенную согласно ISO 1183, составляющую от 895 до 920 кг/м³, предпочтительно от 900 до 910 кг/м³ и более предпочтительно от 904 до 906 кг/м³.

Полимерная композиция

25 Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации в соответствии с настоящим изобретением предложенная полимерная композиция имеет MFR_2 (230 °C, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 4,0 до 30,0 г/10 мин, предпочтительно от 8,0 до 20,0 г/10 мин и более предпочтительно от 12,0 до 16,0 г/10 мин.

30 В другом предпочтительном варианте реализации указано, что предложенная полимерная композиция имеет F_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 2 сН, предпочтительно по меньшей мере 3 сН и более предпочтительно от 3 до 5 сН.

В дополнительном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что предложенная полимерная композиция имеет растяжимость расплава v_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 200

мм/с, предпочтительно по меньшей мере 230 мм/с, более предпочтительно от 240 до 300 мм/с и еще более предпочтительно от 240 до 260 мм/с.

Согласно дополнительному предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением полимерная композиция имеет MFR_2 (230 °C, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 12,0 до 16,0 г/10 мин, и F_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую от 3 до 5 сН.

В дополнительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что предложенная полимерная композиция содержит растворимую в ксилоле фракцию (XCS), определенную согласно ISO 16152, составляющую от 10 до 20 % масс., предпочтительно от 12 до 18 % масс. и более предпочтительно от 14 до 16 % масс.

Согласно дополнительному предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением полимерная композиция имеет модуль упругости при изгибе, определенный согласно ISO 178, составляющий от 1000 до 1600 МПа, предпочтительно от 1100 до 1400 МПа и более предпочтительно от 1200 до 1300 МПа.

В еще одном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что полимерная композиция имеет характеристическую вязкость XCS, измеренную в соответствии с DIN ISO 1628/1 и /3, составляющую от 2,5 до 3,6 дл/г, предпочтительно от 2,7 до 3,3 дл/г и более предпочтительно от 3,05 до 3,15 дл/г.

Согласно дополнительному предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением полимерная композиция имеет ударную вязкость по Шарпи с надрезом, определенную согласно ISO 179 1eA при 23 °C, составляющую от 4 до 20 кДж/м², предпочтительно от 4,5 до 8 кДж/м² и более предпочтительно от 5 до 6 кДж/м².

В еще одном предпочтительном варианте реализации согласно настоящему изобретению указано, что полимерная композиция имеет мутность, определенную с применением испытательного образца толщиной 1 мм, как описано в экспериментальном разделе, составляющую от 5 до менее 60%, предпочтительно от 40 до 55% и более предпочтительно от 45 до 51%.

Согласно дополнительному предпочтительному варианту реализации в соответствии с настоящим изобретением содержание в полимерной композиции растворимых горячем гексане веществ (C6 FDA, % масс.), определенное в соответствии с разделом 177.1520 FDA (Управление по контролю за качеством пищевых продуктов и медикаментов), составляет менее 2,1% масс., предпочтительно от 0,5 до 2,0% масс.,

более предпочтительно от 0,5 до 1,8% масс. и еще более предпочтительно от 1,2 до 1,6% масс. Кроме того, предпочтительно, если соотношение С6 FDA/XCS составляет менее 0,20 и более предпочтительно менее 0,10.

5 В другом предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения
указано, что предложенная полимерная композиция содержит по меньшей мере одну
добавку С), предпочтительно выбранную из группы, состоящей из добавок,
понижающих трение, поглотителей кислоты, УФ-стабилизаторов, пигментов,
антиоксидантов, добавочных носителей, зародышеобразователей и их смесей, при этом
указанные добавки предпочтительно присутствуют в количестве от 0,1 до 5,0% масс. и
10 более предпочтительно в количестве от 0,1 до 4,0% масс. в расчете на общую массу
полимерной композиции.

Пленка

15 Настоящее изобретение также относится к пленке, содержащей полимерную
композицию согласно настоящему изобретению, при этом согласно одному из
предпочтительных вариантов реализации указанная пленка состоит из полимерной
композиции.

В еще одном предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения
указано, что предложенная пленка имеет модуль упругости при растяжении,
20 определенный согласно ISO 527-3 при 23 °С с применением поливной пленки толщиной
50 мкм в машинном направлении, а также в поперечном направлении, составляющий от
200 до 1000 МПа, предпочтительно от 300 до 700 МПа и более предпочтительно от 400
до 500 МПа.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации настоящего
25 изобретения предложенная пленка имеет температуру начала сваривания,
определенную, как описано в экспериментальном разделе, с применением поливной
пленки толщиной 50 мкм, составляющую от 100 °С до менее 140 °С, предпочтительно от
120 °С до 135 °С, более предпочтительно от 120 °С до 132 °С и еще более
предпочтительно от 128 до 130 °С.

30 В дополнительном предпочтительном варианте реализации настоящего
изобретения предложенная пленка имеет мутность, определенную согласно ASTM
D1003-00 с применением поливной пленки толщиной 50 мкм, составляющую от 5 до
менее 20%, предпочтительно от 8 до 16% и более предпочтительно от 10 до 15%.

Все предпочтительные аспекты и варианты реализации, описанные выше применительно к предложенной композиции, также относятся к пленке согласно настоящему изобретению.

5 Изделие с покрытием

Настоящее изобретение также относится к изделию с покрытием, содержащему по меньшей мере один слой, содержащий полимерную композицию согласно настоящему изобретению, при этом указанный слой предпочтительно состоит из указанной полимерной композиции.

10 Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации в соответствии с настоящим изобретением изделие с покрытием представляет собой изделие с экструзионным покрытием. Указанное изделие можно получить любым способом, включающим стадию нанесения покрытия экструзионным способом.

15 Процесс нанесения покрытия экструзионным способом можно осуществлять с применением обычных методов нанесения экструзионных покрытий. Следовательно, композицию согласно настоящему изобретению можно подавать, обычно в форме гранул, в экструзионное устройство. Из экструдера полимерный расплав предпочтительно направляют через плоскую матрицу к подложке, подлежащей покрытию. Покрытую подложку охлаждают на охлаждающем валке, после чего ее
20 подают на кромкообрезные станки и наматывают.

Ширина матрицы обычно зависит от размера применяемого экструдера. Соответственно, в 90 мм экструдерах подходящая ширина может составлять от 600 до 1200 мм, в 115 мм экструдерах от 900 до 2500 мм, в 150 мм экструдерах от 1000 до 4000 мм и в 200 мм экструдерах от 3000 до 5000 мм. Линейная скорость (скорость вытяжки)
25 предпочтительно составляет 75 м/мин или более, более предпочтительно по меньшей мере 100 м/мин. В большинстве применяемых в промышленности машинах линейная скорость предпочтительно составляет более 300 м/мин или более 500 м/мин. Современные машины предназначены для работы при линейных скоростях до 1000 м/мин, например, от 300 до 800 м/мин.

30 Температура расплава полимера обычно составляет от 240 до 330 °С. Полипропиленовую композицию согласно настоящему изобретению можно экструдировать на подложку в виде монослойного покрытия или в виде одного или нескольких слоев в процессе совместной экструзии, предпочтительно в виде наружного слоя. При нанесении многослойного экструзионного покрытия полимерную слоистую

структуру, определенную выше, и необязательно другие полимерные слои можно экструдировать совместно. При желании или необходимости с помощью известного способа можно дополнительно провести обработку озоном и/или коронным разрядом.

5 Все предпочтительные аспекты и варианты реализации, описанные выше применительно к предложенной композиции, также относятся к изделию с покрытием согласно настоящему изобретению.

Применение

10 Настоящее изобретение также относится к применению полимерной композиции, пленки или изделия с покрытием согласно настоящему изобретению в качестве упаковочного материала, предпочтительно в качестве термостойкого упаковочного материала для пищевых продуктов и/или медицинских изделий.

Далее настоящее изобретение будет описано со ссылкой на следующие неограничивающие примеры.

15

Экспериментальная часть

А. Методы измерения

20 Следующие определения терминов и способов определения применимы к приведенному выше общему описанию настоящего изобретения, а также к приведенным ниже примерам, если не указано иное.

Скорость течения расплава

25 Скорость течения расплава (MFR) определяли согласно ISO 1133 - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics -- Part 1: Standard method и указывали в г/10 мин. MFR является показателем текучести и, следовательно, обрабатываемости полимера. Чем выше скорость течения расплава, тем ниже вязкость полимера. MFR₂ полипропилена определяли при температуре 230 °C и нагрузке 2,16 кг.

30

Количественное определение микроструктуры с помощью ЯМР-спектроскопии (содержание сомомера и региодефекты)

Количественную спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дополнительно использовали для количественного определения содержания сомомера

и распределения сомономерных последовательностей в полимерах. Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры регистрировали в состоянии раствора 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 применением ^{13}C -оптимизированной 10 мм измерительной головки с расширенным температурным диапазоном при 125 °С, используя газообразный азот во всех пневматических устройствах. Примерно 200 мг материала растворяли в 3 мл 1,2-тетрахлорэтана- d_2 (TCE- 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 однородности раствора, после получения в термоблоке исходного образца, ампулу для ЯМР спектроскопии дополнительно нагревали в печи с круглым вращающимся подом в течение по меньшей мере 1 часа. После установки в магнит ампулу вращали при 10 Гц. Такая настройка была выбрана, главным образом, для обеспечения высокого разрешения и необходимости точного количественного определения содержания этилена. Применяли стандартное одноимпульсное возбуждение без NOE (ядерный эффект Оверхаузера), используя оптимизированный угол наклона, время ожидания восстановления 1 сек и двухуровневую схему развязки WALTZ16 (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Vaugh, 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). В общей сложности получили 6144 (6 тыс.) переходов на спектр.

Количественные $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры обрабатывали, интегрировали и с помощью интегралов определяли соответствующие количественные свойства, используя специальные компьютерные программы. Все химические сдвиги косвенно относили к центральной метиленовой группе этиленового блока (EEE) при 30,00 ppm, используя химический сдвиг растворителя. Такой подход позволял провести сравнение с эталоном даже при отсутствии данной структурной единицы. Наблюдали характеристические сигналы, соответствующие включению этилена (Cheng, H. N., Macromolecules 17 (1984), 1950).

При наличии характеристических сигналов, соответствующих 2,1-эритро региодефектам (описанным 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), была необходима поправка для учета влияния

региодефектов на определяемые свойства. Характеристические сигналы, соответствующие другим типам региодефектов, не наблюдались.

Фракцию сомомера количественно определяли способом, описанном в Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157), путем интегрирования
5 нескольких сигналов по всей спектральной области в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектре. Указанный способ был выбран вследствие его надежности и возможности учитывать наличие региодефектов, при необходимости. Интегральные области немного корректировали для улучшения применимости ко всему диапазону содержания обнаруженного сомомера.

Для систем, в которых наблюдали только изолированный этилен в
10 последовательностях PPEPP (полипропилен-этилен-полипропилен), способ Wang et al. модифицировали для уменьшения влияния ненулевых интегралов заведомо отсутствующих участков. Такой подход позволял уменьшить завышенную оценку содержания этилена в указанных системах и был реализован посредством уменьшения количества участков, применяемых для определения абсолютного содержания этилена,
15 с помощью формулы:

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

При использовании такого набора участков, соответствующее интегральное уравнение принимает вид:

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

20 при применении обозначений, принятых в статье Wang et al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33 (2000), 1157). Уравнения, применяемые для определения абсолютного содержания пропилена, не модифицировали.

Мольный процент включения сомомера рассчитывали на основании мольной доли:

$$25 \quad E [\% \text{ мол.}] = 100 \times fE$$

Массовый процент включения сомомера рассчитывали на основании мольной доли: $E [\% \text{ масс.}] = 100 \times (fE \times 28,06) / ((fE \times 28,06) + ((1-fE) \times 42,08))$

Распределение сомомерных последовательностей на уровне триад определяли с помощью способа анализа, разработанного Kakugo et al. (Kakugo, M., Naito, Y.,
30 Mizunuma, K., Miyatake, T. *Macromolecules* 15 (1982) 1150). Указанный способ был выбран вследствие его надежности, при этом области интегрирования немного корректировали для улучшения применимости к более широкому диапазону содержания сомомера.

Растворимые в ксилоле вещества (XCS, % масс.)

Растворимую в ксилоле (XCS) фракцию, определенную и описанную в настоящем изобретении, определяли согласно 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 комнатной температуре и затем позволяли отстаиваться в течение 30 минут при 25 +/- 0,5 °С. Раствор фильтровали через фильтровальную бумагу в две колбы объемом 100 мл. Раствор из первой колбы объемом 100 мл выпаривали в потоке азота и высушивали остаток под вакуумом при 90 °С до достижения постоянной массы. Затем можно было определить растворимую в ксилоле фракцию (процент) следующим образом:

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

m_0 = исходное количество полимера (г);

m = масса остатка (г);

V_0 = начальный объем (мл);

v = объем анализируемого образца (мл).

Анализ методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия), температура плавления ($T_{пл}$) и кристаллизации ($T_{кр}$)

Данные получали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) TA Instrument Q2000 с применением образцов массой от 5 до 7 мг. Анализ методом ДСК проводили согласно ISO 11357/part 3/method C2 в цикле нагревания/охлаждения/нагревания со скоростью сканирования 10 °С/мин в температурном диапазоне от -30 до +225 °С.

Температуру кристаллизации ($T_{кр}$) и энтальпию кристаллизации ($H_{кр}$) определяли на стадии охлаждения, тогда как температуру плавления ($T_{пл}$) и энтальпию плавления ($H_{пл}$) определяли на второй стадии нагревания.

Температура начала сваривания (SIT)

Указанный способ позволяет определить диапазон температур сваривания (диапазон сваривания) полипропиленовых пленок, в частности, пленок, полученных экструзией с раздувом, или поливных пленок. Диапазон температур сваривания представляет собой температурный диапазон, в котором указанные пленки можно сваривать в соответствии с условиями, приведенными ниже. Нижний предел (температура начала сваривания (SIT)) представляет собой температуру сваривания, при

которой достигается прочность сваривания $5\pm 0,5$ Н. Верхний предел (конечная температура сваривания (SET)) достигается, когда пленки прилипают к устройству для сваривания. Диапазон сваривания определяли с помощью универсальной сварочной машины J&B типа 3000 с применением пленки толщиной 50 мкм, полученной на

5 созэкструзионной линии по производству трехслойных поливных пленок, как описано ниже, при следующих дополнительных параметрах:

Ширина образца: 25 мм

Давление при сваривании: $0,67 \text{ Н/мм}^2$

Время сваривания: 1 сек

10 Время охлаждения: 30 сек

Скорость отслаивания: 42 мм/сек

Начальная температура: $80 \text{ }^\circ\text{C}$

Конечная температура: $150 \text{ }^\circ\text{C}$

Приращения: $5 \text{ }^\circ\text{C}$

15 Образец сваривали по типу «А к А» при каждой температуре запаивающей пластины, и на каждой стадии определяли прочность (силу) соединения. Определяли температуру, при которой прочность соединения достигала $5\pm 0,5$ Н.

Модуль упругости при растяжении (ТМ)

20 Модуль упругости при растяжении в машинном направлении (MD) и поперечном направлении (TD) определяли согласно ISO 527-3 при $23 \text{ }^\circ\text{C}$ с применением 50 мкм поливных пленок, полученных, как описано ниже. Испытание проводили при скорости ползуна 1 мм/мин для линейного диапазона модуля и при 10 мм/мин для более сильных деформаций.

25

Мутность

Мутность определяли согласно ASTM D1003-00 с применением поливных пленок толщиной 50 мкм, полученных, как описано ниже, которую обозначали как мутность (пленки), или с применением образца толщиной 1 мм, полученного литьем под давлением, которую обозначали как мутность (1 мм). Применяемый образец размером $60 \times 60 \times 1 \text{ мм}^3$ получали согласно EN ISO 1873-2.

30

Прочность расплава F_{30} и растяжимость расплава V_{30}

Испытание, описанное в настоящем документе, проводили согласно ISO 16790:2005. Характеристики деформационного упрочнения определяли способом, описанным в статье “Rheotens-Mastercurves and Drawability of Polymer Melts”, M. H. Wagner, Polymer Engineering and Science, Vol. 36, pages 925 to 935. Характеристики деформационного упрочнения полимеров анализировали с применением прибора Rheotens (продукт компании Göttfert, Siemensstr.2, 74711 Бухен, Германия), в котором нить из расплава удлиняли путем вытягивания с определенным ускорением. Эксперимент Rheotens имитировал промышленные процессы прядения и экструзии. По сути, расплав прессовали или экструдировали через круглую матрицу и вытягивали полученную нить. Нагрузку на экструдат регистрировали как функцию свойств расплава и измеряемых параметров (в частности, соотношения между производительностью и скоростью вытягивания, фактически, показателем скорости растяжения). Для получения результатов, представленных ниже, материалы экструдировали с помощью системы лабораторного экструдера HAAKE PolyLab и шестеренчатого насоса с цилиндрической матрицей ($L/D = 6,0/2,0$ мм). Шестеренчатый насос предварительно регулировали для обеспечения скорости экструзии нити 5 мм/сек и устанавливали температуру расплава на уровне 200 °С. Длина прядильной линии между матрицей и колесами Rheotens составляла 80 мм. В начале эксперимента скорость намотки колес Rheotens регулировали для достижения скорости экструдированной полимерной нити (нулевая сила натяжения). Далее эксперимент начинали с медленного увеличения скорости намотки колес Rheotens до тех пор, пока не произошел обрыв полимерной нити. Ускорение колес было достаточно небольшим, так что силу натяжения измеряли в квазиустановившихся условиях. Ускорение вытянутой нити из расплава составляло 120 мм/сек². Прибор Rheotens работал в комбинации с компьютерной программой EXTENS. Указанная программа представляла собой программу сбора данных в режиме реального времени, которая отображала и хранила измеренные данные о силе натяжения и скорости вытяжки. Конечные точки кривой Rheotens (сила в зависимости от скорости вращения шкива) брали в качестве значений прочности F_{30} и растяжимости расплава.

30 **Содержание кристаллической и растворимой фракций, содержание сомономера и характеристическая вязкость**

Содержание кристаллической (CF) и растворимой фракций (SF) полипропиленовых (PP) композиций, а также содержание сомономера и характеристическую вязкость (IV) соответствующих фракций анализировали с помощью

прибора CRYSTEX QC, Polymer Char (Валенсия, Испания). Кристаллическую и аморфную фракции разделяли посредством температурных циклов растворения при 160 °С, кристаллизации при 40 °С и повторного растворения в 1,2,4-трихлорбензоле (1,2,4-TCB) при 160 °С. Количественное измерение растворимой фракции и кристаллической фракции, а также определение содержания этилена (C2) осуществляли с помощью инфракрасного детектора (IR4) и встроенного 2-капиллярного вискозиметра, который применяли для определения характеристической вязкости (IV). Детектор IR4 представляет собой многоволновой детектор, с помощью которого определяли поглощение ИК-излучения при двух различных полосах (CH₃ и CH₂) для определения концентрации и содержания этилена в сополимерах этилена и пропилена. Детектор IR4 калибровали с применением серии из 8 сополимеров этилена и пропилена с известным содержанием этилена в диапазоне от 25% масс. до 69% масс. (определенным посредством ¹³C-ЯМР-спектроскопии) и различными концентрациями, составляющими от 2 до 13 мг/мл, для каждого сополимера этилена и пропилена, применяемого для калибровки. Количество растворимой фракции (SF) и кристаллической фракции (CF) сопоставляли посредством калибровки на основе растворимой в ксилоле фракции (XS) с количеством фракции, «растворимой в холодном ксилоле» (XCS), и, соответственно, с количеством фракции, нерастворимой в холодном ксилоле (XCI), определенным согласно стандартному гравиметрическому способу, описанному в ISO 16152. Калибровку XCS проводили путем исследования различных сополимеров этилена и пропилена с содержанием растворимой в ксилоле фракции в диапазоне от 2 до 31% масс. Характеристическую вязкость (IV) исходного сополимера этилена и пропилена и его растворимой и кристаллической фракций определяли с помощью встроенного 2-капиллярного вискозиметра и сопоставляли с соответствующими IV, определенными стандартным способом в декалине согласно ISO 1628. Калибровку проводили с применением различных PP сополимеров этилена и пропилена с IV = от 2 до 4 дл/г. Анализируемый образец полипропиленовой композиции взвешивали при концентрациях от 10 мг/мл до 20 мг/мл. После автоматического заполнения флакона 1,2,4-трихлорбензолом, содержащим 250 мг/л 2,6-трет-бутил-4-метилфенола (BHT) в качестве антиоксиданта, образец растворяли при 160 °С до достижения полного растворения, обычно в течение 60 минут, при постоянном перемешивании со скоростью 800 об/мин. Определенный объем раствора образца вводили в колонку, наполненную инертным носителем, в которой происходила кристаллизация образца и отделение растворимой фракции от кристаллической части. Указанный процесс повторяли два раза.

Во время первого введения проводили измерение всего образца при высокой температуре с определением IV [дл/г] и C2 [% масс.] полипропиленовой композиции. Во время второго введения проводили измерение содержания растворимой фракции (при низкой температуре) и кристаллической фракции (при высокой температуре) посредством цикла кристаллизации (% масс. SF, (% масс. C2, IV). EP означает сополимер этилена и пропилена. PP означает полипропилен.

Вещества, растворимые в горячем гексане (С6 FDA, % масс.)

Раздел FDA 177.1520

10 1 г полимерной пленки толщиной 50 мкм, как описано в экспериментальной части, добавляли к 400 мл гексана при 50 °С в течение 2 часов при одновременном перемешивании с применением дефлегматора. Через 2 часа смесь сразу же отфильтровывали на фильтровальной бумаге № 41. Осадок собирали в алюминиевой емкости и выпаривали остаточный гексан на паровой бане в потоке N₂.

15 Количество растворимых в гексане веществ определяли по следующей формуле:
$$((\text{масса образца} + \text{масса тигля}) - (\text{масса тигля})) / (\text{масса образца}) \cdot 100.$$

Температура стеклования (T_g) и динамический модуль упругости (G')

20 Температуру стеклования T_g и динамический модуль упругости G' (23 °С) определяли с помощью динамического механического анализа (DMA) согласно ISO 6721-7. Измерения проводили в режиме кручения с применением прессованных формованных образцов (40 × 10 × 1,0 мм³) в диапазоне температур от -100 °С до +150 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин и частотой 1 Гц.

25 Характеристическая вязкость

Характеристическую вязкость измеряли согласно DIN ISO 1628/1 и /3, октябрь 1999 г. (в декалине при 135 °С). Значение характеристической вязкости (IV) увеличивалось с молекулярной массой полимера.

30 Модуль упругости при изгибе

Модуль упругости при изгибе определяли согласно ISO 178. Испытательные образцы размером 80 × 10 × 4,0 мм³ (длина × ширина × толщина) получали посредством литьевого формования согласно EN ISO 1873-2. Длина пролета между опорами: 64 мм и скорость при испытании 2 мм/мин.

Ударная вязкость по Шарпи с надрезом

Ударную вязкость по Шарпи с надрезом определяли согласно ISO 179 1eA при 23 °C с применением испытательных стержней размером 80×10×4 мм³, полученных литьем под давлением в соответствии с EN ISO 1873-2.

В. Применяемые материалы

АО представляет собой Irganox® В 215, коммерчески доступный в компании BASF (синергетическая технологическая и долгосрочная система термостабилизатора. Irganox® В 215 представляет собой смесь Irgafos® 168 и Irganox® 1010).

CaSt представляет собой стеарат кальция, коммерчески доступный под торговым названием CEASIT AV FI от компании Bärlocher.

Реакционная модификация LCB PP (длинноцепочечный разветвленный полипропилен) (Компонент В)

В качестве основного полимера использовали гомополимер полипропилена с MFR₂ 0,23 г/10 мин, полученный компанией Borealis с применением Advant ZN180M в однопетлевом реакторе. Конечную MFR₂ корректировали с помощью H₂, применяя способы, хорошо известные специалисту в данной области техники. Типичные применяемые настроечные параметры полимеризации была следующими: температура реактора 70 °C, 125 ppm H₂, TEAL(триэтилалюминий)/C3 180 г/т C3, TEAL/донор 6/1% масс./% масс.

Реакционную модификацию полимерных порошков проводили в соответствии с технологическим описанием, приведенным в EP 2520425. Как бутадиен (BD), так и пероксид (POX) предварительно смешивали с полимерным порошком перед стадией смешивания в расплаве в горизонтальном смесителе с лопастной мешалкой при температуре 65 °C, поддерживая среднее время пребывания на уровне 15 минут. Предварительную смесь переносили в инертной атмосфере в двухшнековый экструдер с вращением в одном направлении типа Theyson TSK60, диаметр цилиндра которого составлял 60 мм, а отношение длины к диаметру составляло 48, оборудованный смесительным шнеком высокой интенсивности, содержащим три зоны замешивания, и двухступенчатой установкой дегазации. Был выбран профиль температуры расплава с начальной температурой T1 = 240 °C в зоне подачи, максимальной температурой T2 = 280 °C в последней зоне замешивания и конечной температурой T3 = 230 °C в зоне матрицы, при этом все указанные температуры определяли как температуры цилиндра.

Скорость вращения шнека устанавливали на уровне 350 об/мин. Химический состав был следующим: 0,45% масс. TRIGONOX ВРІС-С75 (трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, 75% раствор в изододекане), 0,1% масс. ВD, 0,13% масс. АO и 0,1% масс. СаSt. LCB PP имел плотность = 905 кг/м³, определенную согласно ISO 1183, скорость течения расплава (230 °C/2,16 кг) = 10 г/10 мин, определенную согласно ISO 1133, F₃₀ = 31,2 сН и v₃₀ = 266 мм/с, определенные согласно ISO 16790.

Полипропилен (**PP HECO1**, гетерофазный статистический сополимер пропилена) получали следующим образом.

Каталитическая система для получения PP HECO1

10 Каталитический комплекс

Следующий металлоценовый комплекс использовали, как описано в WO 2019/179959 в IE2.

Получение MAO(метилалюмоксан)-кремнеземного носителя

15 Стальной реактор, оборудованный механической мешалкой и фильтрующей сеткой, промывали азотом **10?** и устанавливали температуру реактора на уровне 20 °C. Далее из подающего барабана добавляли диоксид кремния марки DM-L-303 от компании AGC Si-Tech Co, предварительно прокаленный при 600 °C (5,0 кг), с последующим осторожным увеличением давления и сбросом давления с помощью азота с применением ручных клапанов. Затем добавляли толуол (22 кг). Смесь перемешивали в течение 15

20 минут. Далее по линии подачи в верхней части реактора добавляли в течение 70 минут 30 % масс. раствор MAO в толуоле (9,0 кг) от компании Lanxess. Затем реакционную смесь нагревали до 90 °C и перемешивали при указанной температуре в течение дополнительных двух часов. Суспензию оставляли отстаиваться и отфильтровывали маточный раствор. Катализатор дважды промывали толуолом (22 кг) при 90 °C, с

25 последующим отстаиванием и фильтрованием. Реактор охлаждали до 60 °C и промывали твердое вещество гептаном (22,2 кг). В заключении, SiO₂, обработанный MAO, высушивали при 60° в потоке азота в течение 2 часов, а затем в течение 5 часов в вакууме (-0,5 бар изб.) при перемешивании. Носитель, обработанный MAO, собирали в виде свободнотекущего порошка белого цвета, который, как было установлено, содержал

30 12,2% масс. Al.

Получение системы одноцентрового катализатора

В стальной реактор с азотной подушкой добавляли через бюретку 30% масс. MAO в толуоле (0,7 кг) при 20 °C. Затем при перемешивании добавляли толуол (5,4 кг). Из металлического цилиндра добавляли описанный выше металлоценовый комплекс (93 г),

а затем промывали с применением 1 кг толуола. Полученную смесь перемешивали в течение 60 минут при 20 °С. Затем из металлического цилиндра добавляли тритилтетраakis(пентафторфенил)борат (91 г), после чего промывали с применением 1 кг толуола. Смесь перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Полученный раствор добавляли в течение 1 часа при перемешивании к фильтрационному осадку МАО-кремнеземного носителя, полученному, как описано выше. Осадок оставляли отстаиваться в течение 12 часов с последующей сушкой в потоке азота при 60 °С в течение 2 часов и дополнительно в течение 5 часов под вакуумом (-0,5 бар изб.) при перемешивании.

10 Полимеризацию для получения полимера PP НЕСО1 согласно настоящему изобретению проводили на пилотной установке Vorstar, содержащей три реактора (петлевой газофазный реактор (GPR 1), газофазный реактор (GPR 2) и предполимеризатор), используя каталитическую систему, описанную выше.

15 В таблице 1 приведены условия полимеризации для получения PP НЕСО1 и конечные свойства смолы.

Таблица 1: Условия полимеризации для получения PP НЕСО1 и конечные свойства.

Предполимеризатор	Единица		GPR2	Единица	
Температура	°С	20,0	Температура	°С	70
H2/C3	моль/кмоль	0,07		% масс.	
	кг/ч		Давление	бар изб.	25
Давление	бар изб.	53	C2/C3	моль/кмоль	457
	г/час	6,5	H2/C2	моль/кмоль	3,1
Петлевой реактор			Разделение в GPR	%	25
MFR	г/10 мин.	278,0	Конечный порошок		
Температура	°С	75	Растворимая фракция	% масс.	26,37
H2/C3	моль/кмоль	0,76	Содержание C2	% масс.	3,32
	моль/кмоль		C2 (растворимая фракция)	% масс.	10,5
Растворимая в ксилоле фракция	% масс.	1,20	C2 (кристаллическая фракция)	% масс.	0
T _{пл} при ДСК	°С	153	IV (растворимая фракция)	дл/г	3,15
T _{кр} при ДСК	°С	117	IV (кристаллическая фракция)	дл/г	1,08
Разделение матрицы	%	42	T _{пл}	°С	152
GPR1			MFR	г/10 мин	21,6
MFR	г/10 мин.	172	G	МПа	450
Температура	°С	80	T _{g1}	°С	0

Давление	бар изб.	22	T _{g2}	°C	-22
H ₂ /C ₃	моль/кмоль	2,86			
Растворимая в ксилоле фракция	% масс.	0,80			
T _{пл} при ДСК	°C	152			
T _{кр} при ДСК	°C	115			
Разделение матрицы	%	33			

Полипропилен (**PP НЕСО2**, гетерофазный статистический сополимер пропилена) получали, как описано в WO 2016/066453 A2. Согласно WO 2016/066453 A2 PP НЕСО2 представляет собой СЕ2 (см. страницу 36, где дано описание катализатора (катализатор Циглера-Натта), и таблицу 4 на странице 39, где дано описание условий полимеризации). Полимерные порошки (PP НЕСО1 и PP НЕСО2) компаундировали в двухшнековом экструдере Coregion ZSK 57 с вращением в одном направлении при 220 °С, используя рецептуру, приведенную в таблице 2.

10 С. Производство пленки

Поливные пленки согласно изобретательскому примеру (IE1) и сравнительным примерам (CE1 и CE2) получали на линии Collin 30 по производству поливных пленок при температуре расплава 240 °С, температуре охлаждающего вала 20 °С. Все полученные пленки имели общую толщину 50 мкм.

15

D. Результаты и обсуждение

Таблица 2: Композиции, пленки и свойства.

Компонент	Единица	IE1	CE1	CE2
НЕСО1 (А)	% масс.	49,7	1,75*	99,7
НЕСО2	% масс.	-	39,75	-
LCB PP (B)	% масс.	50	58,20	-
АО	% масс.	0,25	0,25	0,25
CaSt	% масс.	0,05	0,05	0,05
Свойства композиции				
MFR ₂	г/10 мин.	14	10	19
F ₃₀	сН	4	4	1

v ₃₀	мм/сек	247	244	146
Фракция, растворимая в холодном ксилоле	% масс.	14,97	13,35	не изм.
IV (фракция, растворимая в холодном ксилоле)	дл/г	3,11	2,48	не изм.
Модуль упругости при изгибе	МПа	1272	1448	730
NIS (ударная вязкость с надрезом)/23 °С	кДж/м ²	5,3	7,1	5,8
Мутность (1 мм)	%	49,7	93	45,5
C6 FDA	% масс.	1,4	2,2	1,1
C6 FDA/XCS ¹		0,09	0,16	н/д
Свойства 50 мкм поливной пленки				
Модуль упругости при растяжении (в машинном направлении)	МПа	441	770	146
Модуль упругости при растяжении (в поперечном направлении)	МПа	456	713	166
Температура начала сваривания	°С	129	133	123
Мутность (пленки)	%	14,7	37	43

не изм. = не измерялось; н/д = нет данных; *применяли в качестве носителя для АО и CaSt. ¹ C6 FDA/XCS представляет собой соотношение между C6 FDA и XCS

5 Как можно видеть из таблицы 2, полимерная композиция согласно изобретательскому примеру IE1, полученная с применением одноцентрового катализатора, четко указывает на длинноцепочечную разветвленность (LCB), выраженную посредством прочности расплава F₃₀ и растяжимости расплава v₃₀. Другим преимуществом, полученным за счет добавления компонента (B) в изобретательском примере, является жесткость (1272 МПа относительно 730 МПа) полимерной композиции, которая значительно увеличивается при лишь незначительной потере механической вязкости (5,3 кДж/м² относительно 5,8 кДж/м²), тогда как снижение механической вязкости полимерной композиции согласно CE1 при добавлении компонента (B) составляло примерно 80% (7,1 кДж/м² относительно 33 кДж/м², см. ссылку выше CE2 в WO 2016/066453 A2). Полимерная композиция согласно IE также имеет более высокую чистоту и гораздо более низкое содержание экстрагируемых веществ. Об этом свидетельствует общее количество экстрагируемых веществ (C6 FDA), а также соотношение между C6 FDA и XCS. Кроме того, пленка, изготовленная из

10

15

полимерной композиции согласно настоящему изобретению, демонстрирует очень низкую мутность, очень хорошую температуру начала сваривания и превосходный баланс между прочностью расплава и мутностью.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимерная композиция, содержащая по меньшей мере следующие компоненты:

- 5 А) гетерофазный сополимер C_2C_3 (HECO), полученный с применением одноцентрового катализатора, в количестве от 30,0 до 80,0% масс. в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный сополимер имеет
- температуру плавления от 150 до 162 °С, определенную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ISO 11357-3;
 - 10 • MFR_2 (230 °С, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 5,0 до 40,0 г/10 мин;
 - общее содержание C_2 , составляющее от 1,0 до 10,0% масс. в расчете на общую массу компонента (А); и содержит
 - растворимую фракцию (SF), составляющую от 10,0 до 50,0% масс. в
 - 15 расчете на общую массу компонента (А) и определенную согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в настоящем документе;
- В) гомополимер пропилена в количестве от 20,0 до 70,0% масс. в расчете на общую массу полимерной композиции; при этом указанный гомополимер пропилена имеет
- 20 • MFR_2 (190 °С, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 1,0 до 20,0 г/10 мин; и
 - прочность расплава F_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 10 сН;
- при условии, что массовые доли компонентов А) и В) составляют в сумме 100%
- 25 масс.

2. Полимерная композиция по п. 1, отличающаяся тем, что компонент (А) имеет температуру плавления, определенную с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии согласно ISO 11357-3, составляющую

30 от 151 до 160 °С, предпочтительно от 151 до 155 °С и более предпочтительно от 151 до 154 °С; и/или

компонент (А) имеет MFR_2 (230 °С, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 10,0 до 30,0 г/10 мин, предпочтительно от 15,0 до 25,0 г/10 мин и более предпочтительно от 20,0 до 23,0 г/10 мин; и/или

компонент (А) имеет общее содержание С2, составляющее от 1,0 до 8,0% масс., предпочтительно от 1,5 до 6,0% масс. и более предпочтительно от 2,5 до 4,0% масс. в расчете на общую массу компонента (А); и/или

5 компонент (А) содержит растворимую фракцию (SF), составляющую от 15,0 до 40,0 % масс. в расчете на общую массу компонента (А), предпочтительно от 20,0 до 30,0 % масс. и более предпочтительно от 24,0 до 28,0 % масс., определенную согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в настоящем документе.

3. Полимерная композиция по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что
10 компонент (А) имеет содержание С2 в растворимой фракции (SF) от 5 до 40% масс. в расчете на общую массу растворимой фракции, предпочтительно от 8 до 30% масс., более предпочтительно от 8 до 25% масс. и еще более предпочтительно от 9 до 12% масс., определенное согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в настоящем документе; и/или

15 компонент (А) имеет содержание С2 в кристаллической фракции (CF), составляющее менее 4% масс. в расчете на общую массу кристаллической фракции, предпочтительно менее 2% масс., более предпочтительно от 0 до 1% масс. и еще более предпочтительно составляющее 0% масс., определенное согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в настоящем документе; и/или

20 компонент (А) имеет характеристическую вязкость (IV) растворимой фракции (SF), составляющую от 1,0 до 5,0 дл/г, предпочтительно от 2,0 до 4,0 дл/г, более предпочтительно от 2,2 до 3,4 дл/г и еще более предпочтительно от 3,0 до 3,3 дл/г, определенную согласно QC CRYSTEX, Polymer Char, как описано в настоящем документе; и/или

25 компонент (А) имеет характеристическую вязкость (IV) кристаллической фракции (CF), составляющую от 0,5 до 4,0 дл/г, предпочтительно от 0,8 до 2,0 дл/г и более предпочтительно от 1,0 до 1,2 дл/г, определенную согласно CRYSTEX QC, Polymer Char, как описано в настоящем документе.

30 4. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что

компонент (В) имеет MFR₂ (230 °С, 2,16 кг), определенную согласно ISO 1133, составляющую от 1,0 до 15,0 г/10 мин, предпочтительно от 3,0 до 15,0 г/10 мин, более

предпочтительно от 6,0 до 14,0 г/10 мин и еще более предпочтительно от 8,0 до 12,0 г/10 мин; и/или

компонент (В) имеет прочность расплава F_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 20 сН, предпочтительно по меньшей мере 30 сН и более
5 предпочтительно от 30 до 60 сН; и/или

компонент (В) имеет растяжимость расплава v_{30} , определенную согласно ISO 16790, составляющую по меньшей мере 200 мм/с, предпочтительно по меньшей мере 250 мм/с и более предпочтительно от 250 до 300 мм/с; и/или

компонент (В) имеет плотность, определенную согласно ISO1183, составляющую
10 от 895 до 920 кг/м³, предпочтительно от 900 до 910 кг/м³ и более предпочтительно от 904 до 906 кг/м³.

5. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что

15 MFR_2 указанной полимерной композиции (230 °С, 2,16 кг), определенная согласно ISO 1133, составляет от 4,0 до 30,0 г/10 мин, предпочтительно от 8,0 до 20,0 г/10 мин и более предпочтительно от 12,0 до 16,0 г/10 мин; и/или

прочность расплава F_{30} указанной полимерной композиции, определенная
20 согласно ISO 16790, составляет по меньшей мере 2 сН, предпочтительно по меньшей мере 3 сН и более предпочтительно от 3 до 5 сН; и/или

растяжимость расплава v_{30} указанной полимерной композиции, определенная
согласно ISO 16790, составляет по меньшей мере 200 мм/с, предпочтительно по меньшей
мере 230 мм/с, более предпочтительно от 240 до 300 мм/с и еще более предпочтительно
от 240 до 260 мм/с; и/или

25 MFR_2 указанной полимерной композиции (230 °С, 2,16 кг), определенная согласно ISO 1133, составляет от 12,0 до 16,0 г/10 мин, и F_{30} указанной полимерной композиции, определенная согласно ISO 16790, составляет от 3 до 5 сН.

6. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов,
30 отличающаяся тем, что

компонент (А) был получен в присутствии металлоценового катализатора.

7. Полимерная композиция по любому из предшествующих пунктов, отличающаяся тем, что

указанная полимерная композиция содержит по меньшей мере одну добавку С), предпочтительно выбранную из группы, состоящей из добавок, понижающих трение, поглотителей кислоты, УФ-стабилизаторов, пигментов, антиоксидантов, добавочных носителей, зародышеобразователей и их смесей, при этом указанные добавки
5 предпочтительно присутствуют в количестве от 0,1 до 5,0% масс. и более предпочтительно в количестве от 0,1 до 4,0% масс. в расчете на общую массу полимерной композиции.

8. Пленка, содержащая полимерную композицию по любому из п.п. 1-7 и
10 предпочтительно состоящая из такой полимерной композиции.

9. Пленка по п. 8, отличающаяся тем, что
указанная пленка имеет модуль упругости при растяжении, определенный согласно ISO 527-3 при 23 °С с применением поливной пленки толщиной 50 мкм в
15 машинном направлении, а также в поперечном направлении, составляющий от 200 до 1000 МПа, предпочтительно от 300 до 700 МПа и более предпочтительно от 400 до 500 МПа.

10. Пленка по п. 8 или 9, отличающаяся тем, что
20 указанная пленка имеет температуру начала сваривания, определенную, как описано в настоящем документе, с применением поливной пленки толщиной 50 мкм, составляющую от 100 °С до менее 140 °С, предпочтительно от 120 °С до 135 °С, более предпочтительно от 120 °С до 132 °С и еще более предпочтительно от 128 до 130 °С.

25 11. Пленка по любому из п.п. 8-10, отличающаяся тем, что
указанная пленка имеет мутность, определенную согласно ASTM D1003-00 с применением поливной пленки толщиной 50 мкм, составляющую от 5 до менее 20%, предпочтительно от 8 до 16% и более предпочтительно от 10 до 15%.

30 12. Изделие с покрытием, содержащее по меньшей мере один слой, содержащий полимерную композицию по любому из п.п. 1-7, при этом такой слой предпочтительно состоит из указанной полимерной композиции.

13. Изделие с покрытием по п. 12, отличающееся тем, что

указанное изделие представляет собой изделие с экструзионным покрытием.

14. Способ изготовления изделия с покрытием по п. 12, включающий стадию нанесения покрытия экструзионным способом.

5

15. Применение изделия с покрытием по п. 12 или 13 в качестве упаковочного материала, предпочтительно в качестве термостойкого упаковочного материала для пищевых продуктов и/или медицинских изделий.