

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037263**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.01

(21) Номер заявки
201700505

(22) Дата подачи заявки
2016.05.04

(51) Int. Cl. **C09D 123/08** (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(54) **ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЭКСТРУЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ**

(31) **15166779.7**

(32) **2015.05.07**

(33) **EP**

(43) **2018.03.30**

(86) **PCT/EP2016/059986**

(87) **WO 2016/177773 2016.11.10**

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

(72) Изобретатель:
**Нуммила-Пакаринен Аули,
Пелтовуори Микко (FI)**

(74) Представитель:
Шилан К.А. (RU)

(56) **WO-A1-2005019333
WO-A1-2013079654**

(57) Изобретение относится к полимерной композиции, подходящей для использования в изделиях с экструзионным покрытием в качестве термосвариваемого слоя. Композиция полимера включает от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности и от 90 до 40 мас.% пластимера, где полиэтилен низкой плотности имеет скорость течения расплава (MFR₂), измеренную согласно ISO1133 при 190°C, нагрузке 2,16 кг от 2,5 до 10 г/10 мин, плотность 920 кг/м³ или менее. Также настоящее изобретение относится к изделиям с экструзионным покрытием и их получению, изделие включает слой подложки, по меньшей мере один термосвариваемый слой (Н), где термосвариваемый слой (Н) расположен по меньшей мере на одной поверхности изделия с экструзионным покрытием.

B1

037263

037263

B1

Настоящее изобретение относится к полимерным композициям с улучшенными технологическими свойствами и свойствами сварного соединения. В частности, настоящее изобретение относится к композициям полиэтилена, используемым в качестве экструзионного покрытия. Также настоящее изобретение относится к изделиям с экструзионным покрытием и их получению, где изделия включают слой подложки и по меньшей мере один слой пленки из указанной композиции полиэтилена с хорошей технологической обрабатываемостью в процессе нанесения экструзионного покрытия и улучшенными свойствами сварного соединения, такими как свойства сварного соединения в горячем состоянии.

Ламинаты и одно- или многослойные пленки представляют упаковочные материалы, которые часто выступают в роли термосвариваемого слоя(ев). Ламинаты часто получают нанесением экструзией покрытия из термосвариваемого слоя на подложку, такую как волокнистая подложка, такая как бумага, картон или крафт-бумага, или тканые или нетканые материалы; металлическая фольга, такая как алюминиевая фольга, или пластиковая пленка, такая как ориентированная полипропиленовая пленка, PET пленка, PA пленка или целлофановая пленка, металлизированные пленки или их комбинации. Термосвариваемый слой в таких изделиях позволяет сваривать материал с получением структур, таких как мешок или другие упаковочные или используемые в качестве мембраны материалы. Для облегчения сваривания, как правило, термосвариваемую пленку используют как таковую или в качестве внешнего или внутреннего слоя в случае многослойных структур. В качестве дополнительных слоев может быть использован волокнистый, полимерный, металлический или любой материал, необходимый для получения заданной структуры и свойств.

При получении изделия с экструзионным покрытием полимер экструдирован на движущуюся подложку через плоскую матрицу. Когда расплав выходит из матрицы, расплавленная пленка натягивается в полосу контакта, образованную между двумя валами, прижимным валом и охлаждающим валом, расположенными ниже матрицы. Подложка движется при такой скорости, которая выше, чем таковая расплавленной пленки, вытягивая пленку требуемой толщины. Сдавливание между двумя вальцами спрессовывает пленку с подложкой. Далее пленку охлаждают и отверждают за счет низкой температуры охлаждающего вала. Коэффициент вытяжения, который является одним из характеристических параметров нанесения покрытия экструзией, представляет соотношение зазора матрицы к толщине полимерной пленки на подложке.

При типичном нанесении покрытия экструзией подложка проходит на высокой скорости, как правило, более чем 100 м/мин. Современные машины разработаны для работы при линейных скоростях вплоть до 1000 м/мин. Используемые в описании настоящей патентной заявки термины "линейная скорость" и "скорость вытяжения" считаются синонимами, определяющими скорость подложки на линии нанесения покрытия.

Описание нанесения покрытия экструзией приведено, например, в Crystalline Olefina Polymers, Part II, by R.A.V. Raff and K.W. Doak (Interscience Publishers, 1964), страницы 478-484, или в Vieweg, Schley and Schwarz: Kunststoff Handbuch, Band IV, Polyolefine, Carl Hanser Verlag (1969), 20, стр. 412-420.

Для определения технологических свойств полимерных композиций в процессе нанесения экструзионного покрытия используют множество определений. В процессе нанесения экструзионного покрытия, когда расплав полимера из матрицы натягивается в полосу контакта, образованную между валами, толщина полимера очень сильно уменьшается. Соотношение зазора матрицы к массе конечного покрытия называется "коэффициентом вытяжения", который является одним из характеристических параметров нанесения покрытия экструзией.

Явление резонанса при вытяжении экструдата описывает изменение толщины полимерного полотна в продольном направлении наряду с поперечным направлением, вызванным неоднородной и нестабильной ответной реакцией расплавленной пленки при вытяжении. Вытяжение указывает на способность полимера выдерживать высокую скорость без разрыва. Признаками плохой технологической обрабатываемости являются неровность боковых кромок полотна (волнистость краев) и неравномерность массы покрытия (rumping перекачиваемость, явление резонанса при вытяжении экструдата). Разрыв кромок или разрушение краев полотна вызывает необходимость ограничения скорости вытяжения. Наоборот, хорошая технологическая обрабатываемость означает стабильность при высоких скоростях вытяжения и коэффициентах, приводя в результате к равномерной массе покрытия по всей кромке полотна. Из-за внутреннего напряжения в полимерах рабочая ширина покрытия всегда уже, чем фактическая ширина зазора матрицы. Эта разница называется сужением. Желательно слабое сужение. Высокая линейная скорость, используемая в процессе нанесения экструзионного покрытия, устанавливает высокие требования к материалу.

Для достижения высококачественного материала экструзионного покрытия и изделия с экструзионным покрытием, полученным из него, должны быть на высоком уровне не только технологические свойства, но также конечный полимер и материал должны иметь заданные свойства. Существенными признаками многих материалов для экструзионного покрытия являются хорошие свойства сварного соединения, в частности свойства соединения в горячем состоянии и низкая температура начала сваривания. Точка плавления полимера является существенным признаком для свойств сварного соединения.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) представляет полимер, главным образом используемый в качестве экструзионного покрытия за счет простоты его технологической обработки. Однако некоторые другие свойства не всегда являются удовлетворительными для заданных применений. Например, барьерные свойства и органолептические свойства могут не полностью отвечать заданным свойствам. Дополнительно продолжает существовать потребность в улучшении свойства сварного соединения, такого как свойство соединения в горячем состоянии по сравнению с ПЭНП материалами экструзионного покрытия.

Некоторые примеры экструзионного покрытия и изделий с экструзионным покрытием описаны, например, в EP 1777238, WO 2000/78859 и WO 2013/124221, оба на основе композиций на основе полиэтилена.

Следовательно, даже несмотря на то, что ПЭНП как таковой представляет материал, используемый во многих экструзионных покрытиях, продолжает существовать потребность в улучшении свойств на основе ПЭНП, в частности его свойств сварного соединения. Хотя технологическая обрабатываемость ПЭНП находится, по меньшей мере, на достаточно хорошем уровне, также желательно увеличение скорости пропускания материала.

Свойства сварного соединения, как правило, определяются измерением свойств соединения в горячем состоянии и окна сваривания, как будет приведено ниже.

Однако очень важными указателями технических характеристик сварного соединения на высокоскоростных упаковочных линиях являются свойства соединения в горячем состоянии, то есть свойства сваривания при температурах после образования сварного соединения, в то время пока сварное соединение все еще теплое.

Существует множество различных свойств сварного соединения в горячем состоянии, являющихся важными для термосвариваемых пленок. Одним из важных свойств сварного соединения в горячем состоянии является "температура начала сваривания". Температура начала сваривания представляет первую температуру выше комнатной, при которой может быть осуществлено сваривание приложением заданного давления к пленке заданной толщины в течение заданного периода времени. Как правило, желательна более низкая температура начала, поскольку требуется меньше энергии для образования сварного соединения и также требуется меньший период времени для начала сваривания при заданной температуре сварного зажима. Следовательно, может быть повышена производительность.

Другим важным свойством сварного соединения в горячем состоянии является высшая прочность сварного соединения в горячем состоянии или максимальная прочность сварного соединения в горячем состоянии, термин, который в описании настоящей патентной заявки имеет одно и то же значение. Максимальная прочность сварного соединения в горячем состоянии представляет наибольшую прочность сварного соединения при температуре выше температуры начала. Как правило, желательно, чтобы максимальная прочность сварного соединения в горячем состоянии была при максимально возможной низкой температуре.

Кроме того, дополнительным свойством сварного соединения в горячем состоянии, которое также является обычно желательным, является широкое окно технологической обработки, чтобы пленка демонстрировала подходящую прочность сваривания в широких пределах температур.

Также желательно, чтобы прочность сварного соединения в горячем состоянии при высокой температуре, такая как прочность сварного соединения, оставалась достаточной даже при повышенных температурах.

Как указано выше, композиции ПЭНП, которые широко используют в области нанесения покрытия экструзией, имеют свойства сварного соединения в горячем состоянии, которые для многих применений не удовлетворительны.

Известно, что полиэтилен с низкой плотностью может быть смешан с другими полимерами. В частности, преимущественно полиэтилен с низкой плотностью смешивают с олефиновыми полимерами, полученными полимеризацией олефинов в присутствии катализаторов полимеризации, включающих переходные металлы. Примеры таких полимеров представляют гомо- и сополимеры пропилена и гомо- и сополимеры 1-бутена. Дополнительно также известно смешивание ПЭНП, например, с пластимерами как таковыми.

Недостатками использования пластимеров в экструзионном покрытии является технологическая обрабатываемость пластимеров, которая вызывает проблемы в процессе нанесения экструзионного покрытия и ограничивает производительность. Однако очень ценной будет композиция, в которой преимущества пластимеров могут быть скомбинированы со свойствами ПЭНП.

Следовательно, очень желательно будет обеспечение новой композиции, обладающей комбинацией хороших свойств сварного соединения, в частности хороших свойств соединения в горячем состоянии, и обладающих хорошими технологическими свойствами в процессе нанесения экструзионного покрытия.

Дополнительно будет очень желательно обеспечить изделие с экструзионным покрытием, такое как ламинат, включающее слой подложки, по меньшей мере один слой с хорошими свойствами сварного соединения, в частности хорошими свойствами соединения в горячем состоянии. Дополнительно, более широкое окно сваривания, как указано выше, является дополнительным желательным полезным призна-

ком.

Также, в частности, желательно иметь изделие с экструзионным покрытием, включающее слой подложки и слой полимерной структуры, обладающий хорошими свойствами сварного соединения, как указано выше, хорошими технологическими свойствами.

Краткое описание

Неожиданно авторы настоящего изобретения обнаружили, что комбинация хорошей технологической обрабатываемости и хорошего свойства сварного соединения для процесса нанесения покрытия экструзией и изделия с экструзионным покрытием может быть достигнута обеспечением оптимальной композиции, содержащей определенный полиэтилен низкой плотности и определенный пластиomer для процесса нанесения покрытия экструзией. Следовательно, настоящее изобретение относится к полимерной композиции, содержащей определенный полиэтилен низкой плотности и определенный пластиomer. Подробности композиции будут приведены далее ниже в описании настоящей патентной заявки.

Другой объект настоящего изобретения относится к применению полимерной композиции, содержащей определенный полиэтилен низкой плотности и определенный пластиomer в процессе нанесения покрытия экструзией, содержащего подложку со слоем указанной композиции.

Дополнительно настоящее изобретение относится к изделию с экструзионным покрытием, содержащим по меньшей мере слой подложки и по меньшей мере один слой композиции, содержащей определенный полиэтилен низкой плотности и определенный пластиomer. Изделие также может содержать дополнительные слои.

Также настоящее изобретение относится к способу получения изделия с экструзионным покрытием.

Подробное описание

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что обеспечение оптимальной композиции из определенного полиэтилена низкой плотности с определенным пластиomerом позволяет улучшить свариваемость, измеренную свойством соединения полимера в горячем состоянии, и также композиция имеет хорошие технологические свойства для применения в процессе нанесения экструзионного покрытия.

Полиэтилен низкой плотности содержит длинноцепочечные разветвленные цепи и следовательно отличается от линейных сополимеров этилена и сомономеров альфа-олефина, полученных в присутствии катализатора Циглера или металлоценового катализатора. В частности, присутствие указанных длинноцепочечных разветвленных цепей вызывает явное различие в реологии полимеров.

Пластиомеры, как правило, определяют, как полимерный материал, который комбинирует свойства эластомеров и пластиков, такие как резиноподобные свойства, с технологической обрабатываемостью пластика. Характерные пластиомеры выбирают из сополимеров этилена и альфа-олефина.

Следовательно, настоящее изобретение относится к новой композиции полимера (А) для экструзионного покрытия, содержащей:

а) от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности;

б) от 90 до 40 мас.% пластиомера, где

а) представляет полиэтилен низкой плотности с скоростью течения расплава (MFR_2), измеренной согласно ISO 1133 (190°C, нагрузка 2,16 кг), от 2,5 до 10 г/10 мин, плотностью 920 кг/м³ или менее,

б) представляет пластиomer из сополимера этилена по меньшей мере с одним сомономером α -олефина с от 4 до 10 атомов С, при условии, что по меньшей мере один сомономер представляет мономер по меньшей мере с 6 атомами С и имеющим плотность от 880 до 915 кг/м³, и где количества а) и б) приведены от общей массы композиции (А). Дополнительно настоящее изобретение относится к изделию с экструзионным покрытием, включающим:

1) слой подложки (S) и

2) по меньшей мере один термосвариваемый слой (H) композиции полимера (А), включающий:

а) от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности;

б) от 90 до 40 мас.% пластиомера, где

а) полиэтилен низкой плотности имеет скорость течения расплава (MFR_2), измеренную согласно ISO1133 /190°C, нагрузка 2,16 кг) от 2,5 до 10 г/10 мин,

плотность 920 кг/м³ или менее;

б) пластиomer представляет сополимер этилена по меньшей мере с одним сомономером α -олефина с от 4 до 10 атомами С, при условии, что по меньшей мере один сомономер представляет мономер по меньшей мере с 6 атомами С и имеющим плотность от 880 до 915 кг/м³, и где количества а) и б) приведены от общей массы композиции (А).

Изделие с экструзионным покрытием может включать дополнительно к слою подложки (S) и по меньшей мере одному термосвариваемому слою (H) из композиции полимера (А) один или более дополнительных слои (L).

Дополнительно настоящее изобретение относится к способу получения изделия с экструзионным покрытием нанесением экструзией покрытия на слой подложки (S), экструдированием по меньшей мере

одного слоя полимерной композиции (А) в расплавленном состоянии через плоскую матрицу на указанную подложку. Слой полимерной композиции (А) образует слой термосвариваемого полимера (Н) изделия с экструзионным покрытием.

Дополнительно настоящее изобретение относится к применению композиции (А) в качестве термосвариваемого слоя (Н) в изделии с экструзионным покрытием.

Более подробное описание настоящего изобретения и предпочтительные варианты его осуществления приведены ниже в описании и формуле изобретения.

Изделия с экструзионным покрытием могут включать дополнительно к слою подложки (S) и по меньшей мере одному термосвариваемому слою (Н) полимерной композиции (А) один или более дополнительный слой (L), при условии, что слой полимерной композиции (А), то есть термосвариваемый слой (Н), образует всегда поверхностный слой изделия с экструзионным покрытием. Термосвариваемый слой может быть расположен на одном или обоих поверхностях изделия с экструзионным покрытием. Такие необязательные слои (L) могут представлять любой материал, подходящий для использования в изделии с экструзионным покрытием, такой как любой полимерный слой, металлическая фольга, металлизированный полимерный слой, тканый материал или их комбинация. Слои (L) могут служить для множества целей, таких как адгезивные слои, как правило, представляющие полимерные материалы, склеивающие слои, барьерные слои или структурные слои.

Следовательно, согласно одному варианту осуществления настоящее изобретение относится к изделию с экструзионным покрытием включающему:

- 1) слой подложки (S)
- 2) по меньшей мере один термосвариваемый слой (Н) полимерной композиции (А), как указано выше, и
- 3) по меньшей мере один дополнительный слой (L) при условии, что термосвариваемый слой (Н) полимерной композиции (А) расположен по меньшей мере на одной поверхности изделия с экструзионным покрытием.

Слой подложки (S)

В изделиях по настоящему изобретению слой подложки (S) может включать по меньшей мере один слой, среди прочего, из волокнистых подложек, таких как бумага, картон или крафт-бумага, или тканых или нетканых материалов, тканых пластических материалов, пластиковой пленки, такой как ориентированная полипропиленовая пленка, PET пленка, PA пленка или целлофановая пленка, или металлической фольги. В предпочтительных вариантах воплощения настоящего изобретения слой подложки (S) выбирают из бумаги, картона или крафт бумаги, пластиковой пленки, представляющей двуосноориентированную полипропиленовую пленку, ориентированную PET пленку, ориентированную PA пленку, металлизированную двуосноориентированную полипропиленовую пленку, тканного материала или пластика и металлической фольги, представляющей алюминиевую фольгу.

Этиленовые полимеры

Этиленовый полимер, используемый в композиции (А) по настоящему изобретению, представляет этиленовый полимер низкой плотности (ПЭНП). Полиэтилен низкой плотности содержит длинноцепочечные разветвленные цепи и следовательно отличается от линейных сополимеров этилена и сомономеров альфа-олефина, полученных в присутствии катализатора Циглера или металлоценового катализатора. В частности присутствие указанных длинноцепочечных разветвленных цепей вызывает явное различие в реологии полимеров.

Термин полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) хорошо известен и задокументирован в литературе. Хотя термин ПЭНП представляет аббревиатуру для полиэтилена низкой плотности, этот термин не подразумевает ограничение пределов плотности, а включает в объем понятия полиэтилены ВД (высокого давления) с низкой, средней и высокой плотностью. Как правило, в процессе полимеризации этилена ВД используют автоклавный и трубчатый реакторы. Термин ПЭНП описывает и отличает только природу полиэтилена ВД с типичными признаками, такими как отличающаяся архитектура разветвления, по сравнению с полиэтиленом, полученным в присутствии катализатора полимеризации олефинов. Дополнительно, указанный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) может представлять не насыщенный. Предпочтительно полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), используемый в настоящем изобретении, представляет гомополимер этилена.

В случае, когда полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) представляет сополимер, он содержит сомомеры, как правило, выбираемые без ограничения из акрилатов, акриловых кислот, метакрилатов, метакриловых кислот и ацетатов.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) состоит из молекулярных цепей различной длины, следствием чего является распределение молекулярной длины или молекулярной массы (MWD). MWD представляет соотношение среднечисловой молекулярной массы (M_w) и среднечисловой молекулярной массы (M_n), следовательно, MWD представляет M_w/M_n. Полиэтилены, используемые в настоящем изобретении, могут быть унимодальными или мультимодальными в зависимости от формы их кривой молекулярно-массового распределения (MWD), то есть внешнего вида графика молекулярной массы фракции как функции его молекулярной массы.

В случае, когда полимер получают при использовании последовательного процесса, то есть при использовании реакторов, соединенных в серию, и при использовании различных условий в каждом реакторе, различные полимерные фракции, полученные в различных реакторах, каждая, имеет свое собственное молекулярно-массовое соединение, которое может значительно отличаться друг от друга с получением в результате би- или мультимодального полимера. Униmodalные полимеры не имеют такого внешнего вида графика, как максимумы молекулярных масс би- или мультимодального полимеров. Полиэтилен низкой плотности, используемый в экструзионном покрытии по настоящему изобретению, имеет широкое MWD благодаря разветвленной структуре полимеров.

ПЭНП, используемый в композициях (А) по настоящему изобретению, предпочтительно получают в автоклавных реакторах, как указано в EP 1777283 Borealis.

Плотность ПЭНП, используемого в настоящем изобретении, максимально составляет 920 кг/м³, предпочтительно 918 кг/м³ или менее, более предпочтительно 917 кг/м³ или менее. Нижний предел плотности не имеет критического значения, но может быть определен, как 910 кг/м³. Следовательно, плотность может быть определена в пределах от 910 до 920 кг/м³, предпочтительно в пределах от 912 до 918 кг/м³.

Индекс расплава (или скорость течения расплава) MFR₂, измеренная согласно ISO1133, 190°C/нагрузка 2,16 кг, ПЭНП, подходящего для настоящего изобретения составляет от 2,5 до 10 г/10 минут, предпочтительно от 2,5 до 8,0 г/10 мин и, в частности, от 3,5 до 6,5 г/10 мин.

В одном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения MFR₂ составляет в пределах от 3,5 до 6,5 г/10 мин и плотность составляет 918 кг/м³ или менее.

ПЭНП, используемый в композициях (А) по настоящему изобретению, может быть дополнительно определен его реологическими свойствами.

Следовательно, в предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения дополнительно к указанной MFR₂ и показателям плотности, ПЭНП, используемый в настоящем изобретении, имеет динамическую вязкость при сдвиговом усилии 0,05 рад/с ($\eta_{0,05}$), и динамическую вязкость при сдвиговом усилии 300 рад/с (η_{300}), удовлетворяя следующему соотношению:

$$\eta_{300} \leq 108 + 0.0253 \cdot \eta_{0,05}.$$

Согласно второму предпочтительному варианту воплощения настоящего изобретения ПЭНП, используемый в настоящем изобретении, имеет дополнительно к плотности и MFR₂, как указано выше, $\tan \delta_{0,5}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 0,5 рад/с, и $\tan \delta_{300}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 300 рад/с, удовлетворяя следующему соотношению:

$$\tan \delta_{300} \geq 0.45 + 0.164 \cdot \tan \delta_{0,5}$$

Согласно третьему предпочтительному варианту воплощения настоящего изобретения ПЭНП, используемый в настоящем изобретении, имеет плотность и MFR₂, как указано выше, и динамическую вязкость при сдвиговом усилии 0,05 рад/с ($\eta_{0,05}$), и динамическую вязкость при сдвиговом усилии 300 рад/с (η_{300}), удовлетворяя следующему соотношению:

$$\eta_{300} \leq 108 + 0.0253 \cdot \eta_{0,05}$$

и дополнительно $\tan \delta_{0,5}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 0,5 рад/с, и $\tan \delta_{300}$ согласно второму предпочтительному варианту воплощения настоящего изобретения 300 рад/с, удовлетворяя следующему соотношению:

$$\tan \delta_{300} \geq 0.45 + 0.164 \cdot \tan \delta_{0,5}$$

Хотя не совсем ясно, что является причиной соотношения между $\eta_{0,05}$ и η_{300} и $\tan \delta_{0,5}$ и $\tan \delta_{300}$, считается, что полиэтилен низкой плотности, используемый в настоящем изобретении, имеет более высокое содержание длинноцепочечных разветвленных цепей на 1000 атомов основной цепи полимера по сравнению с традиционным полиэтиленом низкой плотности по предшествующему уровню техники.

Следующие утверждения применимы ко всем вариантам осуществления настоящего изобретения.

Предпочтительно полиэтилен низкой плотности имеет динамическую вязкость при сдвиговом усилии 0,05 рад/с, $\eta_{0,05}$, от 1000 до 10000 Па·с, более предпочтительно от 1500 до 7000 Па·с и в частности от 2000 до 5000 Па·с.

Дополнительно полиэтилен низкой плотности имеет показатель $\tan \delta_{0,5}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 0,5 рад/с от 1,5 до 3,0, более предпочтительно от 1,9 до 2,8, и показатель $\tan \delta_{300}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 300 рад/с от 0,8 до 1,0, более предпочтительно от 0,85 до 0,95.

Еще более предпочтительно этиленовый компонент с низкой плотностью имеет индекс снижения вязкости при сдвиге SHI_{1/100} от 20 до 60, более предпочтительно от 30 до 50.

Также предпочтительно полиэтилен низкой плотности имеет среднечисловую молекулярную массу, M_n , от 8000 до 30000 г/моль, более предпочтительно от 10000 до 25000.

Также он предпочтительно имеет среднемассовую молекулярную массу, M_w , от 400000 до 600000 г/моль, предпочтительно от 470000 до 540000 г/моль. Также предпочтительно он имеет z - среднюю молекулярную массу, M_z , от 2000000 до 4000000 г/моль, более предпочтительно от 2500000 до 3500000 г/моль. Также предпочтительно имеет распределение молекулярной массы, определенное, как соотноше-

ние среднемассовой молекулярной массы к среднечисловой молекулярной массе, M_w/M_n , от 20 до 50, более предпочтительно от 25 до 40.

Предпочтительно полиэтилен низкой плотности, используемый в настоящем изобретении, имеет динамический модуль упругости $G'(5 \text{ kPa})$, измеренный при модуле механических потерь $G'' 5 \text{ KPa}$, в пределах от 3000 до 3700 Па, более предпочтительно от 3200 до 3600 Па.

Пластомер

Пластомеры, используемые в настоящем изобретении, представляют сополимеры этилена низкой плотности, содержащие этиленовые полимеры по меньшей мере с одним олефиновым сомономером. Сополимеры представляют сополимеры α -олефина с от 4 до 10 С-атомами, при условии, что по меньшей мере один сомономер представляет мономер по меньшей мере с 6 С-атомами. То есть, в случае, когда пластомер представляет терполимер этилена, то по меньшей мере один мономер имеет 6 или более С-атомов. Предпочтительно сополимеры в сополимерах этилена выбирают из α -олефинов с от 6 до 10 С-атомами, предпочтительно от 6 до 8 С атомами и более предпочтительно представляют сополимеры этилена с одним α -олефином с от 6 до 8 С-атомами, в частности сополимеры этилена-октена.

Пластомеры, используемые в настоящем изобретении, имеют низкую плотность, как правило, в пределах от 880 до 915 кг/м^3 , предпочтительно от 880 до 910 кг/м^3 и, в частности, в пределах от 882 до 908 кг/м^3 .

MFR_2 (190°C/2,16 кг) пластомеров, используемых в настоящем изобретении, составляет в пределах от 3 до 25 г/10 мин, предпочтительно составляет в пределах от 5 до 20 г/10 мин.

Пластомер (b) получен в процессе полимеризации в растворе в присутствии металлоценового катализатора.

В одном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения пластомер имеет MFR_2 (190°C/2,16 кг) в пределах от 5 до 20 г/10 мин и плотность в пределах от 880 до 910 кг/м^3 , в частности в пределах от 882 до 908 кг/м^3 .

Необязательные дополнительные слои (L)

Слои (L) могут представлять любые другие материалы, подходящие для использования в изделии с экструзионным покрытием, такие как любой другой полимерный слой, металлическая фольга, волокнистый материал или их комбинации.

Слои (L) могут содержать, например, бумагу, картон или крафт-бумагу или тканый или нетканый материал, пластиковую пленку, такую как ориентированная полипропиленовая пленка, такую как двуосноориентированная полипропиленовая пленка, металлизированная двуосноориентированная полипропиленовая пленка, опционально ориентированная PET пленка, опционально ориентированная PA пленка или целлофановая пленка, или металлическую фольгу, представляющую алюминиевую фольгу.

Композиции необязательно могут быть модифицированы другими компонентами для получения заданных свойств.

Предпочтительная композиция (A) по настоящему изобретению включает:

a) от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности;

b) от 90 до 40 мас.% пластомера, где

a) полиэтилен низкой плотности имеет скорость течения расплава (MFR_2), измеренную согласно ISO1133/190°C, нагрузка 2,16 кг) от 3,5 до 6,5 г/10 мин и плотность 918 кг/м^3 или менее,

b) пластомер представляет сополимер этилена по меньшей мере с одним сомономером α -олефина с от 4 до 10 атомами С, при условии, что по меньшей мере один сомономер представляет мономер по меньшей мере с 6 атомами С и имеющим плотность от 880 до 910 кг/м^3 ,

где количества a) и b) приведены от общей массы композиции (A). Дополнительная предпочтительная композиция полимера (A) по настоящему изобретению включает:

a) от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности;

b) от 90 до 40 мас.% пластомера, где

a) полиэтилен низкой плотности имеет скорость течения расплава (MFR_2), измеренную согласно ISO1133 /190°C, нагрузка 2,16 кг) от 2,5 до 10 г/10 мин,

плотность 920 кг/м^3 или менее, и

динамическую вязкость при сдвиговом усилии 0,05 рад/с ($\eta_{0,05}$), и динамическую вязкость при сдвиговом усилии 300 рад/с (η_{300}), удовлетворяя следующему соотношению:

$$\eta_{300} \leq 108 + 0.0253 \cdot \eta_{0,05}$$

b) пластомер представляет сополимер этилена по меньшей мере с одним сомономером α -олефина с от 4 до 10 атомами С, при условии, что по меньшей мере один сомономер представляет мономер по меньшей мере с 6 атомами С и имеющим плотность от 880 до 915 кг/м^3 ,

где количества a) и b) приведены от общей массы композиции (A).

В дополнительном предпочтительном варианте воплощения настоящего изобретения композиция полимера (A) включает:

а) от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности;

б) от 90 до 40 мас.% пластомера, где

а) полиэтилен низкой плотности имеет

скорость течения расплава (MFR_2), измеренную согласно ISO1133 /190°C, нагрузка 2,16 кг) от 2,5 до 10 г/10 мин,

плотность 920 кг/м³ или менее и

$\tan \delta_{0,5}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 0,5 рад/с, и $\tan \delta_{300}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 300 рад/с, удовлетворяя следующему соотношению:

$$\tan \delta_{300} \geq 0.45 + 0.164 \cdot \tan \delta_{0,5}$$

б) пластомер представляет сополимер этилена по меньшей мере с одним сомономером α -олефина с от 4 до 10 атомами С, при условии, что по меньшей мере один сомономер представляет мономер по меньшей мере с 6 атомами С и имеющим плотность от 880 до 915 кг/м³,

где количества а) и б) приведены от общей массы композиции (А).

Согласно более предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения композиция полимера (А) включает:

а) от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности;

б) от 90 до 40 мас.% пластомера, где

а) полиэтилен низкой плотности имеет

скорость течения расплава (MFR_2), измеренную согласно ISO1133 /190°C, нагрузка 2,16 кг) от 2,5 до 10 г/10 мин,

плотность 920 кг/м³ или менее, и

динамическую вязкость при сдвиговом усилии 0,05 рад/с ($\eta_{0,05}$) и динамическую вязкость при сдвиговом усилии \ 300 рад/с (η_{300}), удовлетворяя следующему соотношению:

$$\eta_{300} \leq 108 + 0.0253 \cdot \eta_{0,05}$$

и $\tan \delta_{0,5}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 0,5 рад/с, и $\tan \delta_{300}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 300 рад/с, удовлетворяя следующему соотношению:

$$\tan \delta_{300} \geq 0.45 + 0.164 \cdot \tan \delta_{0,5}$$

б) пластомер представляет сополимер этилена по меньшей мере с одним сомономером α -олефина с от 4 до 10 атомами С, при условии по меньшей мере один сомономер представляет мономер по меньшей мере с 6 атомами С и имеющим плотность от 880 до 915 кг/м³,

где количества а) и б) приведены от общей массы композиции (А).

Дополнительно предпочтительные показатели скорости течения расплава (MFR_2) от 3,5 до 6,5 г/10 мин и/или плотности 918 кг/м³ или менее полиэтилена низкой плотности и/или предпочтительных пределов плотности от 880 до 910 кг/м³ или от 882 до 908 кг/м³ пластомера могут быть скомбинированы с любым предпочтительным из приведенных выше вариантов осуществления настоящего изобретения. Пластомер во всех вариантах осуществления настоящего изобретения наиболее предпочтительно представляет сополимер этилена-октена.

Во всех предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения полимерную композицию (А) применяют в качестве предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения для изделия с экструзионным покрытием, включающим слой подложки (S), по меньшей мере один слой композиции полимера (А) в качестве термосвариваемого слоя (Н) и необязательно по меньшей мере один дополнительный слой (L).

Полимерные композиции (А) по настоящему изобретению могут быть получены из компонентов (а) и (б) при использовании любой традиционной технологии, такой как смешивание в расплаве или сухое смешивание. В случае использования технологии смешивания в расплаве для получения композиций (А) полимерные компоненты смешивают в расплаве в экструдере-смесителе, как правило, двухшнековом экструдере. Также возможно применение сухого смешивания компонентов на линии нанесения экструзионного покрытия. Опционально в расплавленные или сухие смеси могут быть введены дополнительные добавки, такие как наполнители, агенты, снижающие трение, и агенты, препятствующие слипанию, антиоксиданты, агенты-разделители от охлаждающего вала и технологические добавки для проведения процесса полимеризации.

Композиция (А) по настоящему изобретению неожиданно хорошо подходит для термосвариваемой пленки с улучшенными свойствами прочности горячего сварного соединения для применения в изделиях с экструзионным покрытием. Использование пленки, полученной из композиции (А), в качестве единственного слоя на подложке или в качестве внешнего слоя многослойного изделия с экструзионным покрытием делает изделия с экструзионным покрытием очень подходящими для упаковочных материалов, где требуются в широких температурных пределах хорошие свойства сварного соединения, такие хорошие свойства, как свойства горячего сварного соединения.

Дополнительно к хорошим свойствам сварного соединения также достигается очень хорошая технологическая обрабатываемость при использовании слоя из композиции полимера (А) в процессе нанесения экструзионного покрытия.

Как указано выше, свойство термосваривания является одним из основных индексов, используемых при оценке упаковочных материалов. Свойство термосваривания включает без ограничения прочность горячего сварного соединения и пределы температуры термосваривания. Прочность горячего сварного соединения относится к усилию отслаивания на участке сваривания, когда он еще не полностью охлажден.

Композиция (А) по настоящему изобретению, используемая в качестве термосвариваемого слоя в изделии с экструзионным покрытием, где крафт-бумагу используют в качестве подложки, имеет максимальную прочность горячего сварного соединения более чем 4 Н, предпочтительно по меньшей мере 4,5 Н, еще более предпочтительно по меньшей мере 5 Н. Максимальная прочность горячего сварного соединения определяется, как максимальный уровень прочности в 20°C интервале пределов сваривания.

Другими важными характеристиками свариваемых материалов являются показатели SIT и SET. Самую низкую температуру сваривания (SIT) в настоящем изобретении при использовании в качестве слоя подложки крафт-бумаги определяют, как температуру, когда прочность горячего сварного соединения достигает 2 Н, и самая высокая температура сваривания (SET) представляет температуру, когда прочность горячего сварного соединения все еще составляет 2 Н.

Важными свойствами сварного соединения в упаковочной индустрии являются, в частности, низкий показатель SIT и широкое окно сваривания, при этом линейная скорость и целостность процесса являются основными существенными элементами.

Процесс нанесения покрытия экструзией может быть осуществлено при использовании традиционных технологий нанесения покрытия экструзией. Следовательно, по меньшей мере композицию полимера (А) по настоящему изобретению подают в экструдированное устройство, как правило, в форме гранул, опционально, содержащих добавки. Из экструдера расплав полимера проходит предпочтительно через плоскую матрицу на покрываемую им подложку. Подложку с нанесенным покрытием охлаждают на охлаждающем валу, после чего ее пропускают через кромкообрезочное устройство и сматывают. Ширина матрицы, как правило, зависит от размера используемого экструдера. Следовательно, при использовании 90 мм экструдеров ширина, соответственно, составляет в пределах от 600 до 1,200 мм, при использовании 115 мм экструдеров ширина составляет от 900 до 2,500 мм, при использовании 150 мм экструдеров ширина составляет от 1,000 до 4,000 мм и при использовании 200 мм экструдеров ширина составляет от 3,000 до 5,000 мм. Линейная скорость (скорость вытяжения) предпочтительно составляет 75 м/мин или более, предпочтительно по меньшей мере 100 м/мин, более предпочтительно по меньшей мере 150 м/мин. В большинстве коммерческих устройств линейная скорость предпочтительно составляет более чем 300 м/мин или более чем 500 м/мин. Современные устройства разработаны с возможностью работы при линейных скоростях вплоть до 1,000 м/мин, например от 300 до 800 м/мин. Температура расплава полимера, как правило, составляет от 240 до 310°C, такая как от 250 до 290°C. Композиция полимера (А) по настоящему изобретению может быть экструдирована на подложку как монослой покрытия или как внешний слой в процессе соэкструзии. При нанесении многослойного экструзионного покрытия структура полимерного слоя, как указано выше, и опционально другие полимерные слои могут быть соэкструдированны. Если требуется или возникает необходимость, может быть проведена дополнительная обработка озоном и/или коронным разрядом при использовании известного способа.

Основными конечными применениями продуктов с экструзионным покрытием и изделий, полученных при использовании композиции полимера (А) по настоящему изобретению, являются применения в индустрии упаковки, такой как упаковка для жидкостей, таких как молоко, сок, вино или другие жидкости, гибкая упаковка для сэндвичей, кондитерских изделий, мяса, сыра и медицинских препаратов и изделий, жесткая упаковка, такая как картонные коробки для моющих средств, чаши и лотки для духовых или микроволновых печей или стерилизуемая упаковка пищевых продуктов, но также для фотографической бумаги или таких промышленных применений, как для рулонов бумаги и стоп бумаги, и технических ламинатов.

Следовательно, настоящее изобретение, как указано выше, также относится к подложке, соответственно, изделию, которое имеет по меньшей мере один слой по меньшей мере на одной поверхности с превосходными свойствами сварного соединения, представляющий композицию на основе композиции полимера (А) по настоящему изобретению.

Дополнительно настоящее изобретение также относится к применению изделия по настоящему изобретению в качестве упаковочного или укупорочного материала, в частности в качестве упаковочного или укупорочного материала для пищевых продуктов и/или медицинских препаратов и изделий.

В некоторых вариантах воплощения настоящего изобретения изделие с экструзионным покрытием подвергают различным технологическим операциям по обработке и формованию далее при последующих технологических процессах. Такие операции включают, например, продельвание отверстий, штамповка и сгибание.

Полимерный слой подложки с экструзионным покрытием предпочтительно имеет толщину в пределах от 5 до 1,000 мкм, более предпочтительно в пределах от 5 до 100 мкм, такую как от около 7 до 50 мкм. Конкретную толщину определяют согласно природе подложки, предполагаемым последующим ус-

ловиям транспортной обработки и наиболее важно последующему применению конечного продукта. Обычно толщину подложки выбирают произвольно, и она не оказывает влияния на процесс нанесения покрытия. Как правило, она составляет от 1 до 10,000 μm , например от 10 до 600 μm .

Температура расплава полимера, то есть расплава композиции, как правило, составляет от 240 до 330°C, предпочтительно от 250 до 310°C.

Также возможно использовать линию по нанесению покрытия по меньшей мере с двумя экструдерами, что позволяет получить многослойные покрытия с различными полимерами.

Следовательно, в одном варианте воплощения настоящего изобретения изделие с экструзионным покрытием (ЕС) получают нанесением экструзионного покрытия на подложку (S) со скоростью вытяжения по меньшей мере 150 м/мин экструдированием по меньшей мере одного слоя композиции полимера (А) в расплавленном состоянии через плоскую матрицу на указанную подложку при температуре от 240 до 310°C, предпочтительно от 250 до 290°C, где слой композиции полимера (А), как указано выше, образует термосвариваемый полимерный слой.

Также возможно наличие устройства для обработки расплава полимера, выходящего из матрицы, для улучшения адгезии, например обработка озоном, и/или обработка подложки коронным разрядом, или обработка пламенем. Например, для обработки коронным разрядом подложку пропускают между двумя проводящими элементами, служащими электродами, с таким высоким напряжением, как правило, переменным напряжением (от около 10000 В до 10000 Гц), прилагаемым между электродами, при котором имеет место дуга или коронный разряд. Из-за дуги или коронного разряда воздух над поверхностью подложки ионизируется и реагирует с молекулами поверхности подложки.

Изделия с экструзионным покрытием при использовании композиций по настоящему изобретению и их получение более подробно описаны в следующих приведенных ниже примерах. Если ясно не указано иное, все части и проценты приведены по массе.

Примеры

Для приведенного выше описания настоящего изобретения, включая формулу изобретения, если ясно не указано иное, наряду с приведенными ниже примерами применяют следующие определения терминов и методы определения.

Методы измерения:

Молекулярная масса и распределение молекулярной массы

Среднемассовую молекулярную массу M_w и распределение молекулярной массы ($MWD=M_w/M_n$, где M_n представляет среднечисловую молекулярную массу и M_w представляет среднемассовую молекулярную массу) измерили согласно ISO 16014-4:2003 и ASTM D 6474-99. Использовали устройство Waters Alliance GPCV 2000 с рефрактометрическим детектором с индексом 10 и 2 онлайн вискозиметрами GMHXL-NT и 1 хроматографом G 7000HXL-NT с колонками для гельпроникающей хроматографии TSK от Tosoh Bioscience и 1,2,4-трихлорбензолом (ТХБ, стабилизированным 250 мг/л 2,6-дитретбутил-4-метилфенола) в качестве растворителя при температуре 140°C и постоянном массовом расходе, равном 1 мл/мин. Для анализа ввели 209,5 μl раствора образца. Набор колонок калибровали при использовании универсальной калибровки (согласно ISO 16014-2:2003) по меньшей мере с 15 полистирольными (ПС) стандартами с узким MWD в диапазоне от 1 кг/моль до 12000 кг/моль. Использовали постоянные Марка Хоуинка (Mark Houwink), как приведено в ASTM D 6474-99. Все образцы получили растворением 0,5-4,0 мг полимера в 4 мл (при 140°C) стабилизированного ТХБ (совпадающего с подвижной фазой) и максимальном выдерживанием в течение 3 часов при максимальной температуре 160°C с непрерывным легким встряхиванием до момента помещения в пробозаборник устройства ГПХ.

Скорость течения расплава

Скорость течения расплава (или индекс расплава) (MFR) определяют согласно ISO 1133 при температуре 190°C. Нагрузка, при которой проводят измерения, приведена как нижний индекс. Следовательно, MFR при нагрузке 2,16 кг определяют, как MFR_2 . Соответственно, скорость течения расплава MFR_{21} определяют при температуре 190°C при нагрузке 21,6 кг.

Плотность

Плотность полимера измерили согласно ISO 1183-1987.

Температура плавления

Температуру плавления T_m и температуру кристаллизации T_c измерили при использовании устройства для проведения дифференциальной сканирующей калориметрии TA Instruments Q2000 (DSC) согласно ISO 11357/3 5-10 мг образцов. Температуру кристаллизации и температуру плавления определили проведением цикла нагревание/охлаждение/нагревание со скоростью сканирования 10°C/мин в пределах от 30 до 180°C. Температуру плавления и температуру кристаллизации брали, как пики эндотерм и экзотерм в цикле охлаждения и во втором цикле нагревания, соответственно.

Динамическая вязкость и индекс снижения вязкости при сдвиге

Динамические реологические измерения образцов, полученных литьем под давлением, провели при использовании Rheometrics RDA-II QC в атмосфере азота при температуре 190°C при использовании пластины диаметром 25 мм и геометрией пластины с зазором 1,2 мм. Эксперименты по измерению пуль-

сирующего сдвига провели в пределах линейной вязкоэластичной деформации при частоте в пределах от 0,05 до 300 рад/с (ISO 6721-1). Измерения проводили по пяти точкам на декаду.

Показатели динамического модуля упругости (G'), модуля механических потерь (G''), суммарного модуля (G^*) и комплексной вязкости (η^*) получили как функцию частоты (ω), η_{100} использовали, как сокращение для комплексной вязкости при частоте 100 рад/с.

Индекс снижения вязкости при сдвиге (SHI), который коррелирует с MWD и является независимым от Mw, рассчитали согласно Heino ("Rheological characterization of polyethylene fractions" Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner I, Seppälä, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1, 360-362, и "The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene", Heino E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.)

Показатель SHI получили расчетом комплексных вязкостей $\eta^*(1 \text{ КПа})$ и $\eta^*(100 \text{ КПа})$ при постоянном значении суммарного модуля 1 и 100 КПа соответственно. Индекс снижения вязкости при сдвиге SHI1/100 определили, как соотношение двух вязкостей $\eta^*(1 \text{ КПа})$ и $\eta^*(100 \text{ КПа})$, то есть, $\eta(1)/\eta(100)$.

Определения и условия измерений также более подробно приведены на странице 8, строка 29, странице 11, строка 25 WO 00/22040.

Как правило, нецелесообразно измерять комплексную вязкость при показателе частоты 0,05 рад/с напрямую. Показатель может быть экстраполирован проведением измерений вплоть до частоты 0,126 рад/с, с построением графика комплексной вязкости по сравнению с частотой построения наилучшей прямой через пять точек, соответствующих самым низким значениям частоты и получения показателя вязкости по этой прямой.

Фазовый сдвиг δ указывает на то, как сильно динамический отклик сдвинут относительно входного сигнала. Фазовый сдвиг приведен в радианах. Частота, при которой проводят измерения, приведена, как нижний индекс. Следовательно, $\delta_{0,5}$ указывает на то, что фазовый сдвиг измерен при частоте 0,5 рад/с. Как правило, показатель $\tan\delta$, то есть тангенс фазового сдвига, используют вместо δ .

Сужение

Сужение определили, как разницу между шириной матрицы и шириной покрытия на подложке.

Основная масса

Основную массу определили, как следующее: от бумаги, покрытой экструзионным покрытием, отрезали параллельно пять образцов в направлении, поперечном экструзионному покрытию. Размер образцов составил 100 см². От пластика отделили бумагу. Затем образцы взвесили и рассчитали среднее. Результат привели, как массу пластика на метр квадратный.

Прочность горячего сварного соединения

Определили и указали максимальную прочность горячего сварного соединения, то есть, максимум диаграммы прочность/температура.

Измерения горячего сварного соединения провели при использовании J&V устройства для тестирования горячего сварного соединения по следующему методу ASTM F 1921. Согласно стандартным требованиям образец был нарезан на кусочки 15 мм шириной. Образцы вертикально поместили в устройство для тестирования горячего сварного соединения, оба конца закрепили механическими замками. Далее устройство для тестирования провело сварку и начало растягивать горячее сварное соединение, измеряя силу сопротивления.

Давления сваривания, Н/мм² 1,5

Время сваривания, с 0,5

Время охлаждения, с 0,2

Скорость отслаивания, мм/с 200

Горячее сварное соединение каждого образца тестировали на прочность при температурах в пределах от 90°C до температуры, когда измеренная прочность горячего сварного соединения составляет менее 1 Н. Согласно стандартным требованиям провели по меньшей мере 3 параллельных измерения. Шаг повышения температуры составлял 5°C.

SIT и SET

Из измерений прочности горячего сварного соединения получили показатели SIT и SET. Самую низкую температуру сваривания (SIT) в настоящем изобретении при использовании в качестве слоя подложки крафт-бумаги определяют как температуру (°C), когда прочность горячего сварного соединения достигает 2 Н, и самая высокая температура сваривания (SET) представляет температуру (°C), когда прочность горячего сварного соединения все еще составляет 2 Н.

Максимальная прочность горячего сварного соединения

Максимальную прочность горячего сварного соединения определяют, как самый высокий уровень прочности (Н) в 20°C интервале пределов сваривания.

Слой материалов изделия с экструзионным покрытием

Полиэтилен низкой плотности (а):

Полиэтилен низкой плотности (а) получили в автоклавном реакторе согласно процедуре, описанной

в примере 1 в EP1777238.

ПЭНП имел MFR₂ 4,5 г/10 мин и плотность 917 кг/м³. Дополнительно он имел $\eta_{0,05}$ 3690 Па·с и η_{300} 180 Па·с. Показатель tan δ при частотах 0,5 и 300 рад/с составил 2,3 и 0,88 соответственно. G' (5КПа) составил 3433 Па. Дополнительно он имел M_n 17500 г/моль, M_w 629000 г/моль и M_z 3520000 г/моль. Следовательно, индекс полидисперсности, M_w/M_n составил 36.

Пластомер (b):

В качестве пластомера использовали пластомер (b), полученный в процессе полимеризации в растворе в присутствии металлоценового катализатора и имеющий плотность 902 кг/м³ и MFR₂ (190°C/2,16 кг) 10 г/10 мин.

Композиция полимера (A):

Композицию (A) получили при использовании сухого смешивания ПЭНП (a), как указано выше, с пластомером этилена-октена (b), как указано выше.

В A1 массовое соотношение ПЭНП (a)/пластомер (b) составило 20/80

В A2 массовое соотношение ПЭНП (a)/пластомер (b) составило 60/40

Полиэтилен низкой плотности (C):

В качестве сравнительного ПЭНП полимера использовали коммерческий ПЭНП SA7230 от Borealis с плотностью 923 кг/м³ и MFR₂ 4,5 г/10 мин.

Термосвариваемый слой (H)

В качестве термосвариваемого слоя использовали полимеры и полимерные композиции по настоящему изобретению и сравнительным примерам.

Слой подложки

В качестве слоя подложки (S) в изделии с экструзионным покрытием во всех примерах использовали крафт бумагу UG Kraft paper с плотностью бумаги 70 г/м².

Дополнительный слой (L)

В качестве дополнительного слоя (L) между слоем подложки (S) и термосвариваемым слоем (H) в примерах IE1, IE2 и SE2 использовали коммерческий полиэтилен низкой плотности (C).

Изделия с экструзионным покрытием имели структуру слоя H-L-S, основная масса ight термосвариваемого слоя (H) составила 10 г/м², основная масса слоя (L) составила 10 г/м², и основная масса слоя подложки (S) составила 70 г/м².

В структуре слоя H-S основная масса слоя H в изделии с экструзионным покрытием составила 30 г/м² или 10 г/м², как указано в примерах.

Пример по настоящему изобретению 1 (IE1).

Композицию полимера (A1) использовали в качестве термосвариваемого слоя в изделии с экструзионным покрытием по настоящему изобретению со структурой слоя (H-L-S).

Пример по настоящему изобретению 2 (IE2).

Композицию полимера (A2) использовали в качестве термосвариваемого слоя в изделии с экструзионным покрытием по настоящему изобретению со структурой слоя (H-L-S).

Пример по настоящему изобретению 3 (IE3).

Композицию полимера (A1) использовали в качестве термосвариваемого слоя в изделии с экструзионным покрытием по настоящему изобретению со структурой слоя (H-S) с основной массой слоя (H) 10 г/м².

Пример по настоящему изобретению 4 (IE4).

Композицию полимера (A2) использовали в качестве термосвариваемого слоя в изделии с экструзионным покрытием по настоящему изобретению со структурой слоя (H-S) с основной массой слоя (H) 10 г/м².

Сравнительный пример 1 (SE1).

В качестве термосвариваемого слоя использовали тот же ПЭНП (a), что и в примерах по настоящему изобретению, но без добавления в композицию пластомера. Структура слоя представляла (H-S), с основной массой слоя (H) 30 г/м².

Сравнительный пример 2 (SE2).

В качестве термосвариваемого слоя использовали только пластомер, то есть не смешивали с ПЭНП. Структура слоя представляла (H-L-S).

Сравнительный пример 3 (SE3).

В качестве термосвариваемого слоя использовали композицию ПЭНП (C) (20 мас.%) и пластомер (b) (80 мас.%). Структура слоя представляла (H-S), с основной массой слоя (H) 10 г/м².

Сравнительный пример 4 (SE4).

В качестве термосвариваемого слоя композицию ПЭНП (C) (60 мас.%) и пластомер (b) (40 мас.%). Структура слоя представляла (H-S), с основной массой слоя (H) 10 г/м².

Сравнительный пример 5 (SE5).

В качестве термосвариваемого слоя использовали только пластомер, то есть, не смешивали с ПЭНП. Структура слоя представляла (H-S) с основной массой слоя (H) 10 г/м².

Получение изделий с экструзионным покрытием:

Изделия с экструзионным покрытием включало тот же самый слой подложки (S) и слои полимеров, слои полимеров представляли таковые, указанные в IE1-IE4 и CE1-CE5. Изделие получили согласно следующему методу:

Экструзионное покрытие наносят соэкструзией при использовании линии для нанесения экструзионного покрытия Beloit. Она имеет матрицу Peter Cloeren's EBR и распределительный блок для пяти слоев. Ширина полосы составляет от 850 до 1,000 мм, и максимально возможная линейная скорость составляет 1,000 м/мин. Поддерживали линейную скорость 150 м/мин.

В матрице EBR (EBR станина "уменьшение кромки") два декеля, верхний и нижний декель, отрегулированы для минимизации кромок. Обрезка кромки показана, как положение декелей в мм от исходного положения, открытого положения, обычного положения. Первое число указывает положение верхнего декеля, а второе число указывает положение нижнего декеля. Например, обрезка кромки 70/30 означает, что верхний декель был передвинут в положение 70 мм от края матрицы, а нижний декель 30 мм от края матрицы.

На линии нанесения покрытия на указанную выше крафт бумагу UG kraft paper были нанесены слои. Температуру расплава полимера установили 290°C, и профиль температуры экструдера составил 200-240-290-290°C. Охлаждающий вал был матирован, и температура его поверхности составила 15°C. Используемый диаметр матрицы составил 0,65 мм, и ширина полосы контакта составила 160 мм. В первый момент времени расплавленная пленка соприкасается с подложкой +10 мм от полосы контакта со стороны подложки. Давление прижимного вала составило 3,0 кгс/см². Линейная скорость составила 150 м/мин.

Для всех образцов провели обработку озоном расплава (Wedeco) и обработку подложки коронным разрядом (Vetaphone). Точка пластической деформации для озона составила 2,0 кВт и, следовательно, концентрация озона составила 25 г/м³. Шаг устройства для нанесения расплавленной пленки составил 70 мм, и угол составил 45°C. В качестве устройства для обработки коронным разрядом использовали Vetaphone ET5 corona treater с мощностью на выходе 12 кВт и частотой от 18 до 35 кГц. Оно имело усилитель ВЧ с напряжением на выходе от 15 до 25 кВ и многопрофильный алюминиевый электрод. Точка пластической деформации для используемого коронного разряда составила 12,0 кВт.

Свойства сварного соединения изделия с экструзионным покрытием по примеру по настоящему изобретению IE1, IE2 и сравнительным примерам CE1 и CE2 приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства сварного соединения изделий с экструзионным покрытием

Пример	IE1	IE2	CE1	CE2
Мак прочность горячего сварного соединения/Н	5	4,5	2	5,5
SIT/°C	93	100	110	90
SET/°C	75	70	30	65

Как видно из примеров, пример по настоящему изобретению показал улучшенную максимальную прочность горячего сварного соединения и самую низкую SIT по сравнению с композициями без пластимера (CE1). Также SET остался на явно более высоком уровне. Следовательно, при использовании композиции по настоящему изобретению окно сваривания расширяется. В сравнительном примере CE2 (только пластимер в качестве термосвариваемого слоя) показатель SIT очень низкий из-за очень низкой температуры плавления (Tm) пластимера. Однако использование композиции, где в качестве полимерного компонента в слое полимера использован только пластимер, с точки зрения технологической обрабатываемости невозможно, как видно из табл. 2 ниже.

Технологическая обрабатываемость полимерных композиции может быть оценена измерением показателей сужения, скорости вытяжения и температур плавления (DSC) композиции полимеров, используемых в качестве термосвариваемого слоя. Скорость вытяжения составила >500 м/мин во всех измеренных примерах за исключением сравнительного примера CE5 (только пластимер), где процесс был вообще не стабильным.

Таблица 2. Tm и сужение

Пример	IE3	IE4	CE3	CE4	CE5
массовое соотношение ПЭНП(тип)/пластомер	20(a)/80	60(a)/40	20(C)C/80	60(C)/40	0/100
Tm (DSC)/°C композиции	100,3	103,8	103,4	107,4	97,3
Сужение/мм (в 200 м/мин)	108	65	163	88	нм
Вытяжение/м/минуту	>500	>500	>500	>500	нс

нм не измеряли

нс не стабильно

Сравнивая показатели сужения IE3 и CE3 и показатели сужения IE4 и CE4, которые имели те же самые соотношения ПЭНП/Пластомер в термосвариваемом слое соответственно, но с использованием различных ПЭНП, можно видеть, что сужение явно ниже в примере по настоящему изобретению по сравнению с соответствующими сравнительными примерами. Использование только пластомера почти невозможно с точки зрения технологической обрабатываемости.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция полимера (А) для экструзионного покрытия, содержащая:

а) от 10 до 60 мас.% полиэтилена низкой плотности,

б) от 90 до 40 мас.% пластомера, где

полиэтилен низкой плотности (а) имеет

скорость течения расплава (MFR₂), измеренную согласно ISO1133 при 190°C и нагрузке 2,16 кг, от 2,5 до 10 г/10 мин,

плотность 920 кг/м³ или менее,

распределение молекулярной массы, определенное как соотношение между среднечисловой молекулярной массой и среднечисловой молекулярной массой, Mw/Mn, от 20 до 50,

динамическую вязкость при сдвиговом усилии 0,05 рад/с ($\eta_{0,05}$) и динамическую вязкость при сдвиговом усилии 300 рад/с (η_{300}), удовлетворяющие следующему соотношению:

$$\eta_{300} \leq 108 + 0.0253 \cdot \eta_{0,05},$$

пластомер (б) представляет собой сополимер этилена-октена, имеющий плотность от 880 до 915 кг/м³,

где количества а) и б) приведены от общей массы композиции (А).

2. Композиция полимера (А) по п.1, где пластомер (б) имеет MFR₂, измеренную согласно ISO1133 при 190°C и нагрузке 2,16 кг, от 3 до 25 г/10 мин, предпочтительно от 5 до 20 г/10 мин.

3. Композиция полимера (А) по п.1 или 2, где пластомер (б) имеет плотность от 880 до 910 кг/м³.

4. Композиция полимера (А) по любому из пп.1-3, где пластомер (б) получен в процессе сополимеризации в растворе в присутствии металлоценового катализатора.

5. Композиция полимера (А) по любому из пп.1-4, где полиэтилен низкой плотности (а) имеет $\tan \delta_{0,5}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 0,5 рад/с и $\tan \delta_{300}$, показатель тангенса фазового сдвига при частоте 300 рад/с, удовлетворяющие следующему соотношению:

$$\tan \delta_{300} \geq 0.45 + 0.164 \cdot \tan \delta_{0,5}$$

6. Композиция полимера (А) по любому из пп.1-5, где полиэтилен низкой плотности (а) имеет скорость течения расплава (MFR₂), измеренную согласно ISO1133 при 190°C и нагрузке 2,16 кг, от 3,5 до 6,5 г/10 мин, плотность 918 кг/м³ или менее.

7. Изделие с экструзионным покрытием, включающее:

1) слой подложки (S),

2) по меньшей мере один термосвариваемый полимерный слой (Н), где композиция полимера (А) по любому по пп.1-6 входит в состав по меньшей мере одного термосвариваемого полимерного слоя (Н), при условии, что термосвариваемый полимерный слой (Н) расположен по меньшей мере на одной поверхности изделия с экструзионным покрытием.

8. Изделие с экструзионным покрытием по п.7, где слой подложки (S) выбран из бумаги, картона, крафт-бумаги, пластиковой пленки, металлизированной пластиковой пленки, металлической фольги, тканного или пластикового материала или их комбинации.

9. Изделие с экструзионным покрытием по п.7 или 8, где изделие с экструзионным покрытием включает по меньшей мере один дополнительный слой (L), где слой (L) представляет собой бумагу, картон, или крафт-бумагу, или тканые или нетканые материалы, пластиковую пленку, целлофановую

пленку или металлическую фольгу, представляющую алюминиевую фольгу.

10. Способ получения изделия с экструзионным покрытием, включающий нанесение экструзионного покрытия на подложку (S) со скоростью вытяжения по меньшей мере 150 м/мин экструдированием по меньшей мере одного слоя из композиции полимера (A) по любому из пп.1-6 в расплавленном состоянии через плоскую матрицу на указанную подложку при температуре от 240 до 310°C.

11. Применение композиции полимера (A) по любому из пп.1-6 в качестве термосвариваемого слоя в изделии с экструзионным покрытием.

