

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 80 14062**

---

⑮ Compositions de polyéthylène radicalaire et de copolymères éthylène-propylène et films obtenus à partir desdites compositions.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 L 23/16; B 29 D 7/02, 23/03, 23/04;  
C 08 J 5/18.

⑰ Date de dépôt..... 25 juin 1980.

⑱ ⑳ ㉑ Priorité revendiquée :

㉒ Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 12-2-1982.

---

㉓ Déposant : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, résidant en France.

㉔ Invention de : Florent Raviola et Armand Haas.

㉕ Titulaire : *Idem* ㉓

㉖ Mandataire : Thierry Dubost, CDF Chimie, service de Propriété Industrielle,  
BP n° 1, 62160 Bully-les-Mines.

La présente invention a pour objet des compositions de polyéthylène radicalaire et de copolymères éthylène-propylène ainsi que des films obtenus à partir desdites compositions.

On connaît déjà des compositions de polyéthylène radicalaire (obtenu par le procédé haute pression) et de copolymères d'éthylène (obtenus par le procédé basse pression). Par exemple la demande de brevet européen publiée sous le N° 6110 décrit des films, d'épaisseur supérieure ou égale à 100 microns, extrudés à partir de compositions comprenant de 1 à 20 % en poids de polyéthylène radicalaire d'indice de fluidité compris entre 0,2 et 5 et de 80 à 99 % en poids d'un copolymère éthylène/ $\alpha$ -oléfine de densité 0,915 à 0,940 et d'indice de polydispersité (défini par le rapport  $M_w/M_n$  de la masse moléculaire moyenne en poids à la masse moléculaire moyenne en nombre) compris entre 2,7 et 4,1.

On connaît également des films extrudés à partir de polyéthylène radicalaire et dont l'épaisseur est généralement au moins égale à 25 microns.

De manière surprenante, on a trouvé selon la présente invention des copolymères éthylène-propylène qui, en mélange avec le polyéthylène radicalaire, permettent la fabrication de films d'épaisseur inférieure ou égale à 20 microns et de propriétés améliorées par rapport à au moins l'un des constituants du mélange.

Un premier objet de la présente invention consiste donc en des compositions comprenant de 5 à 70 % en poids d'au moins un polymère radicalaire d'éthylène de densité comprise entre 0,91 et 0,94 et de 30 à 95 % en poids d'au moins un copolymère éthylène-propylène de densité  $P$  comprise entre 0,900 et 0,935, d'indice de fluidité compris entre 0,4 et 3 dg/mm environ, dont le taux  $m$  de groupes méthyles est compris entre 22 et 62 pour 1000 atomes de carbone et est tel que :

$$0,9530 \leq P + 0,83 m \leq 0,9568$$

Par copolymère radicalaire d'éthylène au sens de la présente invention on entend un produit obtenu par polymérisation sous haute pression (généralement 1000 à 4000 bars) et à haute température (140° à 350°C), en présence d'un initiateur de radicaux libres (tel que l'oxygène, les peroxydes ou les peresters), de l'éthylène et éventuellement de faibles quantités d'au moins un monomère copolymérisable avec l'éthylène tel que par exemple l'oxyde de carbone, les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés, les esters dérivés desdits acides et d'un alcool ayant de 1 à 8 atomes de carbone, l'anhydride maléique, l'acétate de vinyle, etc... Dans le cadre de la présente invention on choisit de préférence un polymère radicalaire d'éthylène ayant un indice de fluidité

en copolymérisant l'éthylène et le propylène dans un réacteur maintenu sous pression de 1000 bars et à une température de 250°C, au moyen d'un système catalytique comprenant du trioctylaluminium comme activateur et un composé de formule  $TiCl_3, \frac{1}{3} AlCl_3, 6 MgCl_2$  comme catalyseur, en quantités respectives telles que le rapport atomique Al/Ti soit égal à 3, la composition du flux d'alimentation du réacteur en régime stationnaire étant de 62 % en poids d'éthylène et 38 % en poids de propylène. Le taux de groupes méthyles de ce copolymère est de 60 pour 1000 atomes de carbone.

On considère d'autre part un homopolymère d'éthylène de masse volumique 0,923 g/cm<sup>3</sup> et d'indice de fluidité 2 dg/mm obtenus par polymérisation sous une pression de 1500 bars et à une température de 240°C en présence d'un peroxyde initiateur de radicaux libres. On considère enfin un mélange à parties égales de ce polymère radicalaire et du copolymère préparé comme indiqué ci-dessus, ce mélange ayant une masse volumique de 0,913 g/cm<sup>3</sup> et un indice de fluidité 2,5 dg/mm.

On extrude le copolymère (exemple 1 comparatif), le polymère radicalaire (exemple 2 comparatif) et leur mélange (exemple 3 selon l'invention) en films en recherchant la limite d'étirabilité industrielle, c'est-à-dire l'épaisseur la plus faible qui permette de maintenir une fabrication continue sans rupture de la gaine de film pendant une durée de 2 heures. Puis on mesure sur les films obtenus d'une part des propriétés mécaniques telles que la résistance à l'impact exprimée en g/μ (selon la norme ASTM D 1709-67) et d'autre part des propriétés optiques telles que la clarté et la brillance exprimées en pourcentage (selon respectivement les normes E 2412 et E 2431). Les valeurs de ces différentes propriétés sont indiquées dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

Exemple	Etirabilité industrielle (μ)	Résistance à l'impact	Clarté %	Brillance %
1	8	1,95	31	65
2	25	1,90	62	90
3	17	2,60	40	81

EXEMPLES 4 à 6

On prépare un copolymère de masse volumique 0,925 g/cm<sup>3</sup> et d'indice de fluidité 1,4 dg/mm (selon norme ASTM D 1238-73) en copolymérisant l'éthylène et le propylène dans un réacteur maintenu sous pression de

compris entre 0,2 et 5 dg/mn.

Les copolymères éthylène-propylène utilisés dans les compositions selon l'invention sont obtenus par copolymérisation de l'éthylène et du propylène, sous une pression de 300 à 2 500 bars et à une température de 180 à 320°C, en présence d'un système catalytique de type Ziegler comprenant d'une part un activateur organométallique (hydrure ou dérivé alkylé d'un métal des groupes I à III de la Classification Périodique) et d'autre part un composé halogéné de métal de transition éventuellement supporté sur un composé anhydre de magnésium ou de manganèse, de manière telle que le flux alimentant le réacteur en régime stationnaire soit constitué de 60 à 85 % en poids d'éthylène et de 15 à 40 % en poids de propylène. Les copolymères ainsi obtenus ont généralement une masse moléculaire  $M_n$  comprise entre 10 000 et 28 000 et un indice de polydispersité (tel que défini précédemment) compris entre 6 et 14 .

Les deux types de polymères entrant comme constituants dans les compositions selon l'invention sont très facilement miscibles pour former des mélanges homogènes. Les compositions selon l'invention peuvent donc être préparées sans difficultés par l'une quelconque des techniques de mélange des polymères, notamment le mélange des granulés à l'état solide à température ambiante et le mélange à l'état fondu sous l'effet de la chaleur.

Les compositions selon l'invention permettent la fabrication, par la méthode d'extrusion-soufflage, de films d'épaisseur inférieure ou égale à 20 microns, c'est-à-dire inférieure à celle des films de polyéthylène radicalaire, ayant des propriétés intéressantes. Ces films se distinguent en effet par une résistance à l'impact remarquable et par une clarté optique améliorée. Bien entendu il est également possible de fabriquer, grâce aux copolymères selon l'invention, des films d'épaisseur supérieure à 20 microns et pouvant atteindre jusqu'à 80 microns. De tels films présentent de bonnes propriétés dynamométriques ainsi que de résistance au déchirement et à l'impact.

Les films obtenus à partir des compositions selon l'invention trouvent de nombreuses applications dans l'industrie de l'emballage ainsi que pour la confection de couches pour bébés.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif.

#### EXEMPLES 1 à 3

On prépare un copolymère de masse volumique 0,903 g/cm<sup>3</sup> et d'indice de fluidité 3 dg/mn (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73)

800 bars et à une température de 230°C, au moyen d'un système catalytique comprenant du diméthyléthyl-diéthylsiloxalane comme activateur et un composé de formule  $TiCl_3$ ,  $\frac{1}{3} AlCl_3$ ,  $6 MgCl_2$  comme catalyseur, en quantités respectives telles que le rapport atomique Al/Ti soit égal à 3, la composition du flux d'alimentation du réacteur en régime stationnaire étant de 78 % en poids d'éthylène et 22 % en poids de propylène.

Le copolymère ainsi obtenu a une masse moléculaire Mn égale à 21 000, un indice de polydispersité Mw/Mn égal à 6,2 et possède 35 groupes méthyles pour 1000 atomes de carbone dans la molécule.

On considère d'autre part un homopolymère radicalaire de l'éthylène de masse volumique 0,919 g/cm<sup>3</sup> et d'indice de fluidité 3,8 dg/mm, obtenu par polymérisation sous une pression de 1900 bars et à une température de 260°C en présence d'un peroxyde initiateur de radicaux libres.

On fabrique à partir du copolymère (exemple 4) et de l'homopolymère (exemple 5) décrits ci-dessus, ainsi qu'à partir d'un mélange effectué à l'état fondu de 75 % du copolymère et de 25 % en poids de l'homopolymère (exemple 6), des films tubulaires d'épaisseur 50  $\mu$  par extrusion-soufflage avec un taux de gonflage égal à 3. Sur les films ainsi obtenus on mesure les propriétés suivantes :

- la résistance à la rupture dans le sens longitudinal RRL (exprimée en kg/cm<sup>2</sup>), déterminée selon la norme ASTM D 882-67.
- la résistance à l'impact RI (exprimée en g/ $\mu$ ), déterminée selon la norme ASTM D 1709-67.
- les propriétés optiques de clarté C et de trouble T (exprimés en %), déterminées respectivement selon les normes E 2412 et E 2421.

On mesure d'autre part l'étirabilité industrielle EI (exprimée en microns), définie comme l'épaisseur de film permettant une fabrication continue par extrusion-soufflage pendant une durée de 2 heures sans perturbations. Les valeurs de ces différentes propriétés figurent au tableau II ci-après.

TABLEAU II

Exemple	RRL	RI	C	T	EI ( $\mu$ )
4	164	76	29	23	7
5	131	78	40	12	30
6	153	105	5,5	25	7

REVENDEICATIONS

1. Composition d'au moins un polymère radicalaire d'éthylène de densité comprise entre 0,91 et 0,94 et d'au moins un copolymère d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine, caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 70 % en poids de polymère radicalaire d'éthylène et de 30 à 95 % en poids d'un  
5 copolymère éthylène-propylène de densité  $P$  comprise entre 0,900 et 0,935, d'indice de fluidité compris entre 0,4 et 3 dg/mm environ, dont le taux  $m$  de groupes méthyles est compris entre 22 et 62 pour 1000 atomes de carbone et est tel que :  $0,9530 \leq P + 0,83 m \leq 0,9568$ .

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce  
10 que le polymère radicalaire d'éthylène est un copolymère d'éthylène et d'au moins un comonomère choisi parmi l'oxyde de carbone, les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés, les esters dérivés desdits acides et d'un alcool ayant de 1 à 8 atomes de carbone, l'anhydride maléique et  
15 l'acétate de vinyle.

3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caracté-  
risée en ce que le polymère radicalaire d'éthylène a un indice de fluidité  
compris entre 0,2 et 5 dg/mm.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractéri-  
sée en ce que le copolymère éthylène-propylène a une masse moléculaire  
20 comprise entre 10.000 et 28.000.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caracté-  
risée en ce que le copolymère éthylène-propylène a un indice de poly-  
dispersité compris entre 6 et 14.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractéri-  
25 sée en ce que le copolymère éthylène-propylène est obtenu par copolymérisa-  
tion de l'éthylène et du propylène sous une pression de 300 à 2500 bars  
et à une température de 180 à 320°C en présence d'un système catalytique  
de type Ziegler.

7. Film obtenu par extrusion-soufflage de polymère, caractéri-  
30 sé en ce qu'il est obtenu à partir d'une composition selon l'une des  
revendications 1 à 6.

8. Film selon la revendication 7, caractérisé en ce que son  
épaisseur est inférieure ou égale à 80 microns.

9. Film selon la revendication 8, caractérisé en ce que son  
35 épaisseur est inférieure ou égale à 20 microns.