



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

239939

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 L 23/08
C 08 J 5/18

(22) Přihlášeno 03 06 83
(21) PV 4037-83
(32) (31)(33) Právo přednosti od 03 06 82
(82/09633) Francie

(40) Zveřejněno 14 02 85

(45) Vydáno 15 05 87

(72) Autor vynálezu

HERT MARIUS, AUBIGNY EN ARTOIS (Francie)

(73) Majitel patentu

SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBONNAGES S. A., PARIS LA DEFENSE (Francie)

(54) Kompozice polyethylenu získaného radikálovou polymerací a kopolymerů ethylenu a alfa-olefinů

Kompozice polyethylenu získaného radikálovou polymerací a kopolymeru ethylenu a alfa-olefinu obsahující 2 až 25 % hmotnosti alespon jednoho polyethylenu získaného radikálovou polymerací s hustotou 0,91 až 0,94 a indexem toku taveniny s výhodou 0,2 až 4 dg/min a 75 až 98 % hmotnosti alespon jednoho kopolymeru ethylenu a alfa-olefinu s alespon 4 uhlíkovými atomy majícího hustotu 0,905 až 0,940, index toku taveniny 0,4 až 3 dg/min, číselnou střední molekulovou hmotnost s výhodou 15 000 až 60 000 a střední obsah alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru 1 až 8 molárních procent, přičemž kopolymer obsahuje s výhodou buď jediný alfa-olefin, přičemž jeho index polydisperzity je 3 až 9 nebo kopolymer obsahuje dva alfa-olefiny, přičemž poměr jejich středních obsahů je roven 0,25 až 4 jeho index polydisperzity je s výhodou 4 až 12 alfa-olefiny jsou zvoleny s výhodou ze skupiny zahrnující 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten a 1-okten, přičemž stupeň celkové nenasyčenosti kopolymeru ethylenu a alfa-olefinů odpovídá s výhodou 0,25 až 0,50 dvojnás vazby na 1 000 uhlíkových atomů, jejíž podstata spočívá v tom, že distribuce alfaolefinových strukturních jednotek v kopolymeru je heterogenní, přičemž kopolymer obsahuje krystalické a amorfni frakce a obsah alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru se v jednotlivých frakcích mění od 0,2 až do 5násobku středního obsahu alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru.

239939

Vynález se týká kompozic polyetylenů získaného radikálovou polymerací a kopolymerů etylenů a alfa-olefinů a použití těchto kompozic při výrobě filmů.

Kompozice polyetylenů získaného radikálovou polymerací (vysokotlakým způsobem) a kopolymerů etylenů a alfa-olefinů (získané nízkotlakým způsobem) jsou již známy. Tak například evropská patentová přihláška č. 0 006 110 popisuje filmy tloušťky 5 až 500 mikrometrů, získané vytlačováním kompozic, obsahujících 1 až 20 % hmotnosti polyetylenů získaného radikálovou polymerací s indexem toku taveniny 0,2 až 5 dg/min a 80 až 99 % hmotnosti kopolymeru etylenů a alfa-olefinů s hustotou 0,912 až 0,940, indexem toku taveniny 0,1 až 5 dg/min, indexem polydisperzity (definovaným jako poměr hmotnostní střední molekulové hmotnosti k číselné střední molekulové hmotnosti) 2,7 až 4,1 a stupněm celkové nenasycenosti odpovídajícím 0,1 až 0,3 dvojnásobné vazby na 1 000 uhlíkových atomů.

Kopolymer obsažený v této kompozici je vyroben nízkotlakým způsobem (1 až 7 MPa) za použití nižších teplot (30 až 115 °C). Takové kopolymery mají podle francouzského patentu č. 1 604 980 dokonale homogenní strukturu.

Stejně tak popisuje francouzský patent č. 2 481 709 směs (a) 30 až 80 % hmotnosti kopolymeru etylenů a alfa-olefinů se 3 až 12 uhlíkovými atomy, majícího hustotu nižší než 0,945 a limitní viskozitní číslo při teplotě 135 °C 1,7 až 10 dl/g, a (b) 20 až 70 % hmotnosti polyetylenů získaného vysokotlakým způsobem a majícího hustotu 0,915 až 0,935 a limitní viskozitní číslo při teplotě 135 °C nižší než 1,3 dl/g. Je vhodné poznamenat, že pro takový kopolymer etylenů a alfa-olefinů odpovídá limitní viskozitní číslo při teplotě 135 °C vyšší než 1,7 dl/g indexu toku taveniny (podle normy ASTM D 1 238-73) nižšímu než 0,3 dg/min.

Konečně patent US č. 3 176 052 popisuje homogenní směs obsahující (a) 5 až 75 % hmotnosti polyetylenů získaného radikálovou polymerací s hustotou 0,91 až 0,94 a (b) 25 až 95 % hmotnosti kopolymeru etylenů a alfa-olefinů s hustotou vyšší než 0,92 a indexem toku taveniny 0,1 až 10 dg/min. V tomto spisu se rovněž uvádí, že zlepšení lesku získaného filmu (vytlačováním uvedené směsi) vzhledem k filmům, které byly získány vytlačováním každé ze složek směsi, je tím výraznější, čím se index toku taveniny polyetylenů získaného radikálovou polymerací zvyšuje (3 až 10 dg/min podle uvedených příkladů) a čím je index toku taveniny kopolymeru etylenů a alfa-olefinů nižší než index toku taveniny polyetylenů (0,5 až 1,4 podle uvedených příkladů).

Rovněž jsou známy filmy získané vytlačováním polyetylenů získaného radikálovou polymerací, jejichž tloušťka je zpravidla rovna alespoň 20 mikrometrům.

Nyní bylo s překvapením zjištěno, že je podle vynálezu výhodné vyrábět kompozici obsahující 2 až 25 % hmotnosti polyetylenů získaného radikálovou polymerací a 75 až 98 % hmotnosti kopolymeru etylenů a alfa-olefinů s heterogenní strukturou.

Předmětem vynálezu je kompozice polyetylenů získaného radikálovou polymerací a kopolymeru etylenů a alfa-olefinů obsahující 2 až 25 % hmotnosti alespoň jednoho polyetylenů získaného radikálovou polymerací s hustotou 0,91 až 0,94 a indexem toku taveniny s výhodou 0,2 až 4 dg/min a 75 až 98 % hmotnosti alespoň jednoho kopolymeru etylenů a alfa-olefinů s alespoň 4 uhlíkovými atomy majícího hustotu 0,905 až 0,940, index toku taveniny 0,4 až 3 dg/min, číselnou střední molekulovou hmotnost s výhodou 15 000 až 60 000 a střední obsah alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru 1 až 8 molárních procent, přičemž kopolymer obsahuje s výhodou buď jediný alfa-olefin, přičemž jeho index polydisperzity je 3 až 9 nebo obsahuje dva alfa-olefiny, přičemž poměr jejich středních obsahů je roven 0,25 až 4, a jeho index polydisperzity je s výhodou 4 až 12 a alfa-olefiny jsou s výhodou zvoleny ze skupiny zahrnující 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten a 1-okten, přičemž stupeň celkové nenasycenosti kopolymeru etylenů a alfa-olefinů odpovídá s výhodou 0,25 až 0,50 dvojnásobné vazby na 1 000 uhlíkových atomů, jejíž podstata

spočívá v tom, že distribuce alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru je heterogenní, přičemž kopolymer obsahuje krystalické a amorfni frakce a obsah alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru se v jednotlivých frakcích mění od 0,2 až 5násobku středního obsahu alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru.

Krystalické frakce kopolymeru mají s výhodou jediné maximum tání při teplotě 118 až 130 °C a představují 20 až 50 % hmotnosti z celkové hmotnosti kopolymeru.

Tyto kompozice podle vynálezu umožňují výrobu filmů /je třeba poznamenat, že výrazu "film" je zde použito ve smyslu samonosného filmu neboli fólie/ tloušťky nižší nebo rovné 20 mikrometrům, přičemž některé vlastnosti těchto filmů jsou zlepšeny ve srovnání s filmy, získanými z obou samostatných složek a současně se dosáhne odstranění některých nedostatků a omezení postupů známého stavu techniky.

Tak například již není nezbytné, aby kopolymer etylenu a alfa-olefinu, tvořící složku uvedené kompozice, měl index polydisperzity 2,7 až 4,1 a stupeň celkové nenasyčenosti odpovídající 0,1 až 0,3 dvojnásobné vazby na 1 000 uhlíkových atomů. Stejně tak nebude nutné, aby kopolymer etylenu a alfa-olefinu, tvořící složku uvedené kompozice, měl, jak je to uváděno ve zmíněném francouzském patentu č. 2 481 709, index toku taveniny nižší než 0,3 dg/min /takového indexu toku taveniny se při většině dosud známých kopolymeračních postupů dosahuje velmi obtížně/.

Uvedené kopolymery mohou být tedy fakultativně charakterizovány tím, že mají stupeň celkové nenasyčenosti 0,25 až 0,50 dvojnásobné vazby na 1 000 uhlíkových atomů, s výhodou 0,32 až 0,45 dvojnásobné vazby na 1 000 uhlíkových atomů. V následující části popisu bude výrazu "kopolymer" použito jak pro binární polymer obsahující vedle etylenu jeden alfa-olefin, tak pro ternární polymer obsahující vedle etylenu dva alfa-olefiny.

Tyto kopolymery použitelné podle vynálezu mohou být rovněž fakultativně charakterizovány tím, že mají střední molekulovou hmotnost 15 000 až 60 000 a/nebo index polydisperzity 3 až 9 pro binární polymery a 4 až 12 pro ternární polymery. Výše uvedenou definici je třeba chápat ve významu běžně používaném v průmyslu polymerů, tzn. že střední molekulovou hmotností se ve skutečnosti rozumí číselná střední molekulová hmotnost a indexem polydisperzity se rozumí poměr hmotnostní střední molekulové hmotnosti k číselné střední molekulové hmotnosti.

Jakožto příklady alfa-olefinů, které mohou být obsaženy v heterogenních kopolymerech podle vynálezu, lze uvést například 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten a 1-okten. V případě, že jsou v kopolymeru podle vynálezu současně obsaženy dva alfa-olefiny (v případě terpolymerů), potom je jejich celkový střední obsah, jak již bylo uvedeno výše, roven 1 až 8 molárním %, přičemž poměr jejich středních obsahů je s výhodou roven 0,25 až 4. Tak například terpolymer etylenu, 1-buten a 1-hexenu podle vynálezu obsahující průměrně 95 molárních procent etylenových strukturních jednotek může obsahovat průměrně 1 až 4 molární procenta 1-butenových strukturních jednotek a průměrně 4 až 1 molární procento 1-hexenových strukturních jednotek.

Výrazem "polyetylen získaný radikálovou polymerací" se ve smyslu vynálezu rozumí produkt získaný za vysokého tlaku (zpravidla 100 až 400 MPa) a vysoké teploty (140 až 350 °C) v přítomnosti iniciátorů volných radikálů (jako například v přítomnosti kyslíku, peroxidů nebo peresterů) z etylenu a případně z alespoň jednoho monomeru kopolymerovatelného s ethylenem, jakým je například oxid uhelnatý, etylenicky nenasyčené karboxylové kyseliny, estery odvozené od uvedených kyselin a alkoholu s 1 až 8 uhlíkovými atomy, anhydrid kyseliny maleinové a vinylacetát.

Vhodnými polymery získanými uvedenou radikálovou polymerací pro kompozice podle vynálezu jsou jednak homopolymery etylenu a jednak kopolymery etylenu obsahující až 25 % hmotnosti alespoň jednoho alkylakrylátu, kde alkylová skupina obsahuje 1 až 8 uhlíkových atomů. Výhodným polyetylenem je polymer etylenu získaný radikálovou polymerací s indexem toku taveniny 0,2 až 4 dg/min.

Oba typy polymerů, tvořících základní složky kompozice podle vynálezu, jsou velmi snadno mísitelné a vytváří takto homogenní směs. Kompozice podle vynálezu mohou být tedy připraveny bez obtíží použitím libovolné směšovací techniky vhodné pro získání polymerních směsí a to jak ve formě směsi granulí v pevném stavu při teplotě okolí, tak i ve formě roztavené směsi, získané působením tepla.

Předmětem vynálezu je také film tloušťky 5 až 200 mikrometrů, který byl získán z výše popsané kompozice podle vynálezu. Tento film podle vynálezu má některé zlepšené vlastnosti oproti filmům, získaným z každého polymeru, tvořícího složku kompozice podle vynálezu, zvláště.

Tyto filmy se liší zejména jejich rázovou pevností, odolností svárů proti účinku tepla, optickým zákalem, dynamometrickými vlastnostmi (pevnost v přetržení a prodloužení při přetržení) a odolností proti roztržení. Nicméně v rozporu se skutečností, uváděnými ve výše zmíněném patentu US č. 3 176 052, není optický lesk filmů podle vynálezu vyšší, ale je naopak nižší, než lesk filmů získaných ze samostatných polymerů, tvořících složky kompozice podle vynálezu. Tento stav však v daném případě nepředstavuje závažný nedostatek, neboť jas kopolymeru etylenu a alfa-olefinu s heterogenní strukturou podle vynálezu je výrazně vyšší než optický lesk kopolymerů popsaných v uvedeném spisu US č. 3 176 052.

Filmy podle vynálezu se získají z kompozic podle vynálezu běžnými technikami vytlačování kombinovaného s rozfukováním nebo vytlačování skrze vytlačovací hubici, jejich vytlačovací otvor má tvar podélné úzké štěrbin. Tyto filmy nachází široké uplatnění v balicí technice, zejména při balení zmražených potravin.

V následující části popisu bude vynález objasněn formou konkrétních příkladů provedení.

P ř í k l a d y 1 až 4

Vytlačováním kombinovaným s rozfukováním se převede film kompozice obsahující:

A) kopolymer etylenu a 1-butenu s indexem toku taveniny (změřeným podle normy ASTM D 1 238-73) 0,8 dg/min, objemovou hmotností (změřenou podle normy NF T 51-063) 0,919 g/cm³, číselnou střední molekulovou hmotností (změřenou chromatograficky permeací na gelu) 43 000, indexem polydisperzity 3,6, stupněm celkové nenasycenosti odpovídajícím 0,39 dvojnásobky na 1 000 uhlíkových atomů, teplotou tání krystalické frakce (stanovenou diferenční termickou analýzou) 122 °C a heterogenní distribucí 1-butenu v kopolymeru (stanovenou testem zahrnujícím frakcionaci kopolymeru) vyjádřenou násobkem (2,2násobek) a zlomkem (0,5násobek) středního obsahu 1-butenu v kopolymeru, mezi kterými se pohybuje obsah 1-butenových strukturních jednotek v jednotlivých zvolených frakcích kopolymeru. Tento kopolymer se získá způsobem, který je popsán v příkladu 5 evropské patentové přihlášky č. 0 070 220;

B) homopolymer etylenu, získaný v přítomnosti iniciátoru volných radikálů, s objemovou hmotností $0,921 \text{ g/cm}^3$ a indexem toku taveniny $1,1 \text{ dg/min}$.

Vytlačování kombinované s rozfukováním bylo provedeno za následujících podmínek:

teplota kompozice: 200°C ,
rychlost otáčení šneku vytlačovacího stroje: 80 min^{-1} ,
stupeň rozfouknutí: 3.

V následující tabulce I jsou kromě hmotnostního obsahu kopolymeru (A) uvedeny také výsledky měření filmů tloušťky 50 mikrometrů, u kterých byly stanoveny tyto vlastnosti:

- pevnost v přetržení v podélném směru (vyjádřená v MPa) a poměrné prodloužení při přetržení v příčném směru (vyjádřené v %) stanovené podle normy ASTM D 882-67,

- odolnost svárů proti účinku tepla (vyjádřená v g/mm) stanovená podle normy TAPPI T 683 SU 72.

V tabulce I je rovněž pro každou kompozici uvedena mez průmyslové průtažnosti, vyjádřená v mikrometrech jako minimální tloušťka filmu, která ještě zajišťuje kontinuální výrobu filmu bez přetržení po dobu 2 hodin.

T a b u l k a I

Příklad	Kopolymer (A) (% hmot- nosti)	Pevnost v pře- tržení v podél- ném směru (MPa)	Poměrné pro- dloužení při přetržení v příčném směru (%)	Odolnost svárů proti účinku tepla (g/mm)	Mez prů- myslové prů- tažnosti (μm)
1	100	21	710	15,5	8
2	90	21	700	21,0	9
3	75	21	680	22,5	11
4	0	15	415	1,5	30

Příklady 1 a 4 jsou, jak je to ostatně jednoznačně zřejmé, srovnávacími příklady. Z tabulky I je patrné, že zejména dynamometrické vlastnosti a odolnost svárů proti účinku tepla kompozic podle vynálezu jsou neočekávaně lepší než aritmetický průměr vlastností každého jednotlivého polymeru, který tyto kompozice obsahují. Mez průmyslové průtažnosti kompozic podle vynálezu je neočekávaně příznivě nižší než aritmetický průměr mezi průmyslových průtažností obou samostatných polymerů.

P ř í k l a d 5 až 7

Vytlačováním kombinovaným s rozfukováním se převedou na film kompozice obsahující:

(A) heterogenní kopolymer použitý v předcházejících příkladech a

(B) homopolymer etylenu získaný v přítomnosti iniciátorů volných radikálů a mající objemovou hmotnost $0,923 \text{ g/cm}^3$ a index toku taveniny $0,3 \text{ dg/min}$.

Podmínky převedení kompozice na film jsou stejné jako v příkladě s výjimkou teploty kompozice, která v tomto případě činí 205°C .

V následující tabulce II jsou kromě hmotnostního obsahu kopolymeru (A) uvedeny pro film tloušťky 50 mikrometrů také pevnost v přetržení v podélném směru, poměrné prodloužení při přetržení v příčném směru, odolnost svárů proti účinku tepla, mez průmyslové průtažnosti, optický zákal (vyjádřený v %) stanovený podle normy ASTM D 1 003) a optický lesk (vyjádřený v procentech) stanovený podle normy ASTM D 2 457.

T a b u l k a II

	Příklad 5	Příklad 6	Příklad 7
Hmotnostní obsah kopolymeru (A) (% hmotnosti)	90	75	0
Pevnost v přetržení v podélném směru (MPa)	21	21	18
Poměrné prodloužení při přetržení v příčném směru (%)	690	655	300
Odolnost svárů proti účinku tepla (g/mm)	15,5	17,5	2
Optický zákal (%)	7,4	10,0	
Mez průmyslové průtažnosti (μm)	12	12	90
Optický lesk (%)	92	79	48

Za účelem srovnání je třeba poznamenat, že film stejné tloušťky, získaný za stejných podmínek pouze z kopolymeru (A) má optický zákal 10,5 % a optický lesk 99 %.

P ř í k l a d y 8 až 10

Vytlačováním kombinovaným s rozfukováním se převedou na film kompozice obsahující:

(A) heterogenní kopolymer použitý v předcházejících příkladech a

(D) homopolymer etylenu získaný v přítomnosti iniciátoru volných radikálů a mající objemovou hmotnost $0,924 \text{ g/cm}^3$ a index toku taveniny 2 dg/min .

Převedení kompozice na film se provádí za stejných podmínek jako v předcházejícím případě s výjimkou teploty kompozice, která v daném případě je rovna 170°C .

V následující tabulce III jsou kromě hmotnostního obsahu kopolymeru (A) uvedeny pro film tloušťky 50 mikrometrů také odolnost svárů proti účinku tepla, optický zákal, rázová pevnost (vyjádřená v $\text{g}/\mu\text{m}$) stanovená podle normy ASTM D 1 709-67, mez průmyslové průtažnosti a optický lesk.

T a b u l k a III

	Příklad 8	Příklad 9	Příklad 10
Hmotnostní obsah kopolymeru (A) (% hmotnosti)	90	75	0
Odolnost svárů proti účinka tepla (g/mm)	15,5	15	2,5
Optický zákal (%)	7,7	6,7	6,0
Rázová pevnost (g/ μ m)	3,0	2,9	1,9
Mez průmyslové průtažnosti (μ m)	8	9	20
Optický lesk (%)	95,5	92,5	99,0

Za účelem srovnání je třeba uvést, že samotný kopolymer (A) má rázovou pevnost 3,0 g/ μ m.

P ř í k l a d y 11 až 14

Vytlačováním kombinovaným z rozfukováním se na film převedou kompozice obsahující:

(A) kopolymer etylenu a 1-buteny stejný jako v předcházejících příkladech avšak s výjimkou, že jeho index toku taveniny je 0,9 dg/min a jeho objemová hmotnost je 0,930 g/cm³, a

(E) kopolymer etylenu a butylakrylátu, obsahující 17,5 % hmotnosti akrylátu a mající index toku taveniny 1,7 dg/min a objemovou hmotnost 0,925 g/cm³.

Při převedení kompozice na film bylo použito následujících podmínek:

- teplota kompozice: 250 °C
- rychlost otáčení šneku vytlačovacího stroje: 60 min⁻¹
- stupeň rozfouknutí: 3,0.

V následující tabulce IV jsou kromě hmotnostního obsahu kopolymeru A také uvedeny pevnost v přetržení v podélném směru, poměrné prodloužení při přetržení v příčném směru a odolnost proti podélnému roztržení a příčnému roztržení (vyjádřené v g) stanovené podle normy ASTM D 1 922-67.

T a b u l k a IV

	Příklad 11	Příklad 12	Příklad 13	Příklad 14
Hmotnostní obsah kopolymeru (A) (% hmotnosti)	100	95	90	80
Pevnost v přetržení v podélném směru (MPa)	25,3	25,7	26,0	
Poměrné prodloužení při přetržení v příč- ném směru (%)	867	938	902	
Odolnost proti podél- nému roztržení (g)	135	141	182	257
Odolnost proti příč- nému roztržení (g)	269	381	440	565

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Kompozice polyetyleny získaného radikálovou polymerací a kopolymeru etyleny a alfa-olefinu obsahující 2 až 25 % hmotnosti alespoň jednoho polyetyleny získaného radikálovou polymerací s hustotou 0,91 až 0,94 a indexem toku taveniny s výhodou 0,2 až 4 dg/min a 75 až 98 % hmotnosti alespoň jednoho kopolymeru etyleny a alfa-olefinu s alespoň 4 uhlíkovými atomy majícího hustotu 0,905 až 0,940, index toku taveniny 0,4 až 3 dg/min, číselnou střední molekulovou hmotnost s výhodou 15 000 až 60 000 a střední obsah alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru 1 až 8 molárních procent, přičemž kopolymer obsahuje s výhodou buď jediný alfa-olefin, přičemž jeho index polydisperzity je 3 až 9 nebo kopolymer obsahuje dva alfa-olefiny, přičemž poměr jejich středních obsahů je roven 0,25 až 4 a jeho index polydisperzity je s výhodou 4 až 12 a alfa-olefiny jsou s výhodou zvoleny ze skupiny zahrnující 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten a 1-okten, přičemž stupeň celkové nenasycenosti kopolymeru etyleny a alfa-olefinu odpovídá s výhodou 0,25 až 0,50 dvojně vazby na 1 000 uhlíkových atomů, vyznačená tím, že distribuce alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru je heterogenní, přičemž kopolymer obsahuje krystalické a amorfni frakce a obsah alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru se v jednotlivých frakcích mění od 0,2 až do 5násobku středního obsahu alfa-olefinových strukturních jednotek v kopolymeru.

2. Kompozice podle bodu 1, vyznačená tím, že krystalické frakce kopolymeru mají jediné maximum tání při teplotě 118 až 130 °C a představují 20 až 50 % hmotnosti z celkové hmotnosti kopolymeru.