



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

244818

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

B 32 B 27/32
B 32 B 27/08

/22/ Přihlášeno 18 05 84
/21/ PV 3767-84
/32//31//33/ Právo přednosti od 18 05 83
/87101/ Japonsko

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu SUZUKI TAKESHI, KOMORI NOBUTOSHI, ICHIHARA /Japonsko/
(73) Majitel patentu CHISSO CORPORATION, OHSAKA /Japonsko/

(54) Polypropylenové sdružené dloužené filmy

Je popsán polypropylenový sdružený film, který má zlepšené charakteristiky tepelného svařování při nízké teplotě průhlednost a přilnavostní vlastnosti. Film jako základní vrstvu obsahuje krystalický polypropylen a jako tepelně svařovatelnou vrstvu krystalický statistický kopolymer, který hmotnostně obsahuje 1 až 5 % polymerní frakce o nižší molekulové hmotnosti až do molekulové hmotnosti M_w 6 000, kde uvedený krystalický statistický kopolymer je zvolen ze souboru zahrnující krystalický ethylen-propylenový kopolymer s hmotnostním obsahem ethylenu 3 až 15 % a hmotnostním obsahem propylenu 85 až 97 %, a krystalický ethylen-propylen-1-butenový statistický kopolymer s hmotnostním obsahem ethylenu 1 až 10 %, hmotnostním obsahem propylenu 60 až 95 % a hmotnostním obsahem butenu 4 až 30 %, vztaženo vždy na hmotnost kopolymeru.

Tento vynález se týká polypropylenových sdružených dloužených filmů, které mají lepší charakteristiky tepelného svařování za nízké teploty, průhlednost a protipřilnavostní vlastnosti.

Krystalické polypropylenové filmy, zvláště biaxiálně /dvouose/ dloužené polypropylenové filmy mají dokonalejší charakteristiky mechanických vlastností, jako je pevnost v tahu, rázová houževnatost, modul pružnosti, povrchová tvrdost, odolnost za nízkých teplot a podobně a optických vlastností, jako je lesk, průhlednost a podobně, jsou bez pachu a mají netoxické vlastnosti atd.

Proto tyto filmy byly široce používány v oblasti balení potravin. Avšak biaxiálně dloužené polypropylenové filmy jako takové mají vysokou teplotu tepelného svařování, což způsobuje nevýhodu v tom, že když se podrobují tepelnému svařování při takových teplotách, velké tepelné smršťování způsobuje zmenšení jejich pevnosti v místě svaru a poškození jejich pěkného vzhledu.

Za účelem překonání takových nevýhod, se filmy projevující ochotu k tepelnému svařování, tedy pryskyřice tající při nízké teplotě tání laminují na biaxiálně dloužený polypropylenový film jako základ, který se obvykle používá.

Laminační proces proto zahrnuje způsob povlékání základové vrstvy pryskyřicí o nízké teplotě tání, která je ve formě roztoku nebo taveniny a způsob laminace filmotvorné pryskyřice o nízké teplotě tání na základ zahříváním nebo s lepidlem a podobné postupy.

Kromě toho se zřetelem k vysoké produktivitě se povšimlo postupu spočívajícího v laminaci pryskyřice o nízké teplotě tání na nedloužený polypropylenový film nebo v tvarování krystalického polypropylenu a pryskyřice o nízké teplotě tání na film, způsobem spočívajícím ve společném vytlačování a potom monoaxiálním nebo biaxiálním dloužením.

Obvykle pokud se pryskyřice o nízké teplotě tání z laminovaného filmu orientuje monoaxiálně nebo biaxiálně, má vyšší teplotu měknutí než v případě, kdy nedojde k orientaci a její teplota tepelného svařování je také vyšší.

Tak podle postupu dloužení po laminaci je žádoucí teplotu dloužení upravit na teplotu tání složky o nízké teplotě tání nebo teplotu vyšší, aby se udržela složka o nízké teplotě tání v neorientovaném nebo takřka neorientovaném stavu.

Pro složku o nízké teplotě tání laminovanou na biaxiálně dloužený polypropylenový film je žádoucí, aby měla

- I/ teplotu tepelného svařování nižší než je teplota tepelného smrštění biaxiálně dlouženého polypropylenového filmu použitého jako základ,
- II/ vysokou pevnost tepelného svařování,
- III/ dobrou adhezi k bázi a kromě toho
- IV/ průhlednost ve stejném rozsahu jako má základ nebo větší,
- V/ dokonalejší vlastnost zabraňující přilnavosti a
- VI/ odolnost proti vrypům a byla netoxická a bez pachu.

Polyethylenové a ethylen-vinylacetátové kopolymery často používané jako složka o nízké teplotě tání mají dokonalejší vlastnosti tepelného svařování, avšak nedostatečnou průhlednost, odolnost proti vrypům a protipřilnavostní vlastnosti.

Naprostí tomu byla popsána řada návrhů na propylenové kopolymery, které obsahují malé množství kopolymerovaného komonomeru, jako je ethylen, 1-butylen a podobně, jako například v japonských patentových spisech č. 46-31478/1971, 49-14343/1974 a 52-30434/1978 a japonských zveřejněných přihláškách vynálezu č. 53-114887/1978 a 55-17542/1980.

Avšak sdružené dloužené filmy, které by měly všechny charakteristické vlastnosti uvedené výše pod I až VI dosud nebyly získány. Dále svrchu zmíněná japonská zveřejněná přihláška vynálezu č. 55-17542/1980 uvádí použití krystalických propylen-alfa-olefin-ethylenových kopolymerů, které hmotnostně obsahují 15% nebo menší podíl, který je rozpustný ve studeném xyleny, jako tepelně svařovanou vrstvu, avšak ten není hospodárný, ježto je nutné k získání takového kopolymeru odstraňovat podíl rozpustný ve studovém xyleny promýváním kopolymerů uhloyodíkem, jako kapalným propylenem, n-heptanem a podobně.

Za účelem překonání těchto nevýhod, autoři tohoto vynálezu provedli rozsáhlý výzkum, jehož výsledkem bylo zjištění, že v propylenových statistických kopolymerech, které jako tepelně svařovanou vrstvu obsahují ethylenový komonomer nebo ethylen a 1-buten jako komonomery, se kterými je provedena kopolymerace, obsah polymeruje o hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti /zkracováno jako M_w / 6 000 nebo méně v kopolymerech je převládajícím faktorem ve výše uvedených charakteristikách.

Dále bylo shledáno, že pokud obsah polymeru o hmotnostní průměrné molekulové hmotnosti 6 000 nebo méně je v hmotnostním rozmezí od 1 do 5 %, získá se dobrá tepelně svařovaná vrstva, a když obsah podílu rozpustného ve studeném xyleny hmotnostně překračuje 15 % a také jestliže obsah polymerů o hmotnostně průměrné molekulové hmotnosti 6 000 nebo méně hmotnostně překračuje 5 %, protipřílnavostní vlastnosti kopolymerů se zhoršují i když obsah podílu rozpustného ve studeném xyleny je hmotnostně 15 % nebo méně.

Tento vynález je založen na polypropylenovém sdruženém dlouženém filmu sestávajícím ze základní vrstvy tvořené krystalickým polypropylenem a tepelně svařované vrstvy tvořené krystalickým ethylen-propylenový statistickým kopolymerem hmotnostně obsahujícím 1 až 5 % polymerů o průměrné molekulové hmotnosti M_w 6 000 nebo méně a 3 až 15 % ethyleny, vztaženo vždy na hmotnost kopolymeru, nebo krystalickým ethylen-propylen-1-butenovým statistickým kopolymerem hmotnostně obsahujícím 1 až 5 % polymerů o průměrné molekulové hmotnosti M_w 6 000 nebo méně, 1 až 10 % ethyleny a 4 až 30 % 1-buteny, vztaženo vždy na hmotnost kopolymeru. /Tyto dva statistické kopolymery jsou dále společně zkráceně označovány jako propylenový statistický kopolymer./

Předmětem vynálezu je polypropylenový sdružený dloužený film vyznačující se tím, že sestává ze základní vrstvy tvořené krystalickým polypropylenem, který má specifickou hmotnost 0,89 až 0,92 g.cm⁻³, index toku taveniny 0,1 až 10 g./10 min.⁻¹ a isotaktický index 75 až 98 %, a tepelně svařované vrstvy tvořené krystalickým statistickým kopolymerem hmotnostně obsahujícím 1 až 15 % polymerní frakce o nižší molekulové hmotnosti až do molekulové hmotnosti M_w 6 000, kde uvedený krystalický statistický kopolymer je zvolen ze souboru zahrnujícího krystalický ethylen-propylenový kopolymer s hmotnostním obsahem ethyleny 3 až 15 % a hmotnostním obsahem propyleny 85 až 97 %, a krystalický ethylen-propylen-1-butenový statistický kopolymer s hmotnostním obsahem ethyleny 1 až 10 %, hmotnostním obsahem propyleny 60 až 95 % a hmotnostním obsahem buteny 4 až 30 %, vztaženo vždy na hmotnost kopolymeru.

Zvláště výhodná provedení polypropylenového sdruženého dlouženého filmu podle tohoto vynálezu splňují tyto požadavky:

- krystalický statistický kopolymer má index toku taveniny v rozmezí 1 až 15 g./10 min.⁻¹,
- krystalický ethylen-propylenový statistický kopolymer má hmotnostní obsah ethyleny v rozmezí 5 až 11 % a hmotnostní obsah propyleny v rozmezí 89 až 95 % a/nebo
- krystalický ethylen-propylen-1-butenový statistický kopolymer má hmotnostní obsah ethyleny v rozmezí 2 až 6 %, hmotnostní obsah propyleny v rozmezí 74 až 94 % a hmotnostní obsah 1-buteny v rozmezí 4 až 20 %.

Krystalický polypropylen používaný jako základní vrstva podle tohoto vynálezu má speci-

fickou hmotnost 0,89 až 0,92 g.cm⁻³, index toku taveniny /dále též označovaný jako rychlost toku taveniny, popř. zkracovaný jako MFR/ od 0,1 do 10 g./10 min.⁻¹ a isotaktický index /podíl nerozpustný ve vroucím n-heptanu/ od 75 do 98 %, to znamená, že může jít o až dosud známý krystalický polypropylen a v podstatě propylenový homopolymer.

V případě, kdy propylenovým statistickým kopolymerem použitým jako tepelně svařovaná vrstva podle tohoto vynálezu je ethylen-propylenový statistický kopolymer, tento kopolymer má hmotnostní obsah ethylenů 3 až 15 %, s výhodou 5 až 11 %, a hmotnostní obsah polymerů o nižší molekulové hmotnosti M_w 6 000 nebo méně je 1 až 5 %, s výhodou 1 až 4 % a jeho index toku taveniny není zvláště omezen, ale kopolymery o hodnotě indexu toku taveniny 1 až 50 g./10 min.⁻¹ se obvykle mohou použít s výhodou.

Pokud hmotnostní obsah ethylenů v tomto statistickém kopolymeru je menší než 3 %, snížení teploty k tepelnému svařování je dostačující a jestliže překročí 15 %, protipřílnavostní vlastnosti, odolnost proti vrypu a průhlednost kopolymeru jsou nejen nižší, ale také snížení teploty tepelného svařování je malé pro sníženou teplotu tání.

Kromě toho pokud je hmotnostní obsah polymeru o nižší molekulové hmotnosti M_w 6 000 nebo méně menší než 1 %, snížení teploty tepelného svařování je nedostatečné, i když hmotnostní obsah je 3 % nebo více a průhlednost je také horší.

Pokud hmotnostní obsah polymerů o nižší molekulové hmotnosti překročí 5 %, protipřílnavostní vlastnosti, odolnost proti vrypům a průhlednost se nejen zhorší, ale také snížení teploty tepelného svařování je malé pro sníženou teplotu tání.

V případě, kdy propylenovým statistickým kopolymerem použitým podle tohoto vynálezu je ethylen-propylen-1-butenový statistický kopolymer, je hmotnostní obsah ethylenů v rozmezí od 1 do 10 %, hmotnostní obsah 1-butenů v rozmezí od 4 do 30 % a obsah polymerů, které mají nižší molekulovou hmotnost M_w 6 000 nebo méně v rozmezí od 1 do 5 %, s výhodou od 1 do 4 % a jeho index toku taveniny není zvláště omezující, avšak obvykle je s výhodou v rozmezí od 1 do 50 g./10 min.⁻¹.

Pokud obsah ethylenů ve statistickém kopolymeru je hmotnostně menší než 1 % nebo obsah 1-butenů je hmotnostně menší než 4 %, snížení teploty tepelného svařování je nedostatečné a pokud hmotnostní obsah ethylenů překročí 10 % nebo pokud hmotnostní obsah 1-butenů je vyšší než 30 %, protipřílnavostní vlastnosti, odolnost proti vrypům a průhlednost se nejen zhoršuje, ale také snížení teploty tepelného svařování je malé pro nízkou teplotu tání.

Dále při hmotnostním obsahu polymerů o nižší molekulové hmotnosti M_w 6 000 nebo méně, který je 1 %, snížení teploty tepelného svařování je nedostačující, když příslušný obsah ethylenů a 1-butenů je ve výše zmíněném rozmezí a průhlednost je horší.

Pokud hmotnostní obsah polymerů o nižší molekulové hmotnosti překročí 5 %, protipřílnavostní vlastnosti, odolnost pro vrypům a průhlednost jsou nejen zhoršené, ale také snížení teploty tepelného svařování je malé pro sníženou teplotu tání.

Výše popsany propylenový statistický kopolymer používaný jako tepelně svařovaná vrstva podle tohoto vynálezu se může získat polymerací směsi propylenů s ethylenem nebo propylenů, ethylenů a 1-butenů v přítomnosti polymeračního katalyzátoru získaného reakcí chloridu titaničitého $TiCl_4$, organohlinité sloučeniny a etherové sloučeniny, postupným zpracováním výsledného reakčního produktu s chloridem titaničitým a etherovou sloučeninou nebo reakčního produktu chloridu titaničitého s etherovou sloučeninou a vázáním výsledné sloučeniny obsahující titan s organohlinitou sloučeninou /výhodně s diethylaluminiumchloridem/ nebo polymeračního katalyzátoru získaného tím, že se chlorid titaničitý $TiCl_4$ podrobí zpracování stykem s hořčnatou sloučeninou a sloučeninou působící jako donor elektronů nebo podobně a sloučenina obsahující titan se sloučí s organohlinitou sloučeninou /s výhodou s trialkylhliníkem/ a sloučeninou působící jako donor elektronů.

Příkladem svrchu zmíněné sloučeniny obsahující titan jsou chlorid titanitý typu A, B, C a D uvedený v japonské zveřejněné přihlášce vynálezu č. 57-205411/1982. Polymerační proces pro výrobu kopolymeru může být buď postupem provedeným v kapalně fázi /proces v suspenzi nebo v roztoku/ nebo postupem v plynné fázi, avšak v případě postupu v kapalně fázi se složky o nižší molekulové hmotnosti ztrácejí v důsledku unikání, takže postup v plynné fázi je průmyslově výhodný.

Kromě toho je také možné získat propylenový statistický kopolymer smícháním statistického kopolymeru sestávajícího hlavně z propylenu s nižší molekulovou hmotností polymerů tak, že příslušné obsahy složek o nižší molekulové hmotnosti polymeru a složek kopolymeru mohou spadat do stanoveného rozmezí.

Polypropylenový sdružený dloužený film podle tohoto vynálezu má strukturu, u které na jeden povrch nebo oba povrchy biaxiálně dlouženého polypropylenového filmu jako základní vrstvy je laminován propylenový statistický kopolymer podle tohoto vynálezu obsahující malé množství polymerů o nižší molekulové hmotnosti, jako tepelně svažované vrstvy.

Pro laminační postup je možné použít některého ze známých laminačních postupů. Výše uvedený aplikační postup, postup vytlačování s nanášením, suchý laminační postup, spoluvytlačovací koextrudační postup a podobně, a dloužicí stupeň se mohou provádět buď před nebo po laminačním procesu.

Příslušná tloušťka základní vrstvy a tepelně svažované vrstvy polypropylenového sdruženého dlouženého filmu podle tohoto vynálezu nemají žádného zvláštního omezení, avšak když se film používá k balení potravin, oděvů a podobně, základní vrstva má tloušťku v rozmezí 5 až 200 mikrometrů, s výhodou 10 až 60 mikrometrů a tepelně svažovaná vrstva má tloušťku v rozmezí 2 až 100 mikrometrů, s výhodou 3 až 30 mikrometrů.

K základní vrstvě a tepelně svažované vrstvě je možné přidávat různé přísady obvykle používané pro polypropylenové filmy, jako stabilizátory, kluzný prostředek, pigment, plnivo a podobně v rozmezí, ve kterém předmět tohoto vynálezu není poškozován.

Tento vynález je popsán formou příkladů. Dále se hromadně popisují metody měření různých fyzikálních vlastností použitých v příkladech.

1. Ethylenová a 1-butenová složka v kopolymeru
Stanoví se infračervenou spektrometrií a C^{13} NMR metodou.
2. Index toku taveniny
Stanoví se podle americké normy ASTM D 1238-73 za teploty 230 °C.
3. Obsah polymeru o nižší molekulové hmotnosti M_w 6 000 nebo méně

Měří se extrakce kopolymeru vroucím n-pentanem po dobu 6 hodin a výsledný podíl rozpustný v n-pentanu se analyzuje gelovou permeační chromatografií ke stanovení množství polymerů, které mají nižší molekulovou hmotnost M_w 6 000 nebo méně, vzhledem ke vzorku suroviny.

4. Teplota tání

Teplota při které se dosáhne maximální hodnoty endotermní křivky podle diferenciálního snímání kalorimetru /DSC/.

5. Tavné teplo

Stanoví se z plochy endotermní křivky podle diferenciálního snímání kalorimetru v době, kdy se křivka na straně zcela roztaveného stavu extrapoluje tak, že na straně nižší

teploty se získá základní přímka.

6. Zákal

Stanoví se podle americké normy ASTM D 1003.

7. Přílnavost

Dva kusy sdruženého filmu, které mají šířku 2 cm se umístí na sobě tak, že tepelně svařovací vrstvy mohou přijít do vzájemného styku a na výsledný materiál se umístí závaží 500 g, které má spodní plochu tvaru čtverce 2 x 2 cm.

Závaží se nechá působit za teploty 40 °C 24 hodiny a potom se měří mez pevnosti ve smyku při rychlosti napínání 50 mm.min⁻¹.

8. Síla k tepelnému svařování

Dva kusy polypropylenového sdruženého dlouženého filmu se umístí na sobě tak, že tepelně svařované vrstvy mohou přijít do vzájemného styku a potom se navzájem nechají k sobě přilnout při tlaku 200 kPa na dobu 0,8 sekundy při předepsané teplotě.

Výsledný vzorek o šířce 15 mm se potom odlupuje při rychlosti odlupování 200 mm.min⁻¹ a úhlu odlupování 180°, přičemž se měří odolnost proti odlupování.

9. Podíl rozpustný ve studeném xylenu /CXS/

Vzorek polymeru o hmotnosti 5 g se rozpustí v 500 ml vroucího xylenu, a potom se roztok nechá stát za teploty 20 °C 4 hodiny, usazený polymer se odfiltruje, z filtrátu se odpaří xylén a odparek se suší za sníženého tlaku, aby se dostal polymer rozpustný ve studeném xylenu. Zjišťovaný podíl se vyjadřuje jako procento získaného polymeru, vztaženo na vzorek polymeru.

P ř í k l a d 1

Výroba sloučeniny obsahující titan /A/

Vnitřek reaktoru o objemu 15 litrů vybaveného míchadlem s frekvencí otáček 200 min⁻¹ se udržuje pod dusíkovou atmosférou a potom se nadávkuje 2,7 litrů n-hexanu a 0,69 litru chloridu titaničitého, směs se ochladí na teplotu 0 °C a za této teploty se během 4 hodin přidá 3,4 litrů n-hexanu a 0,78 litru diethylaluminiumchloridu /dále též zkracováno jako DEAC/.

Potom se směs míchá jednu hodinu, za dalšího míchání za teploty 65 °C se reakční směs nechá reagovat jednu hodinu, poté se reakční materiál ochladí na teplotu místnosti a nechá ještě stát.

Kapalná fáze jako horní vrstva se oddělí a pevná fáze tvořená vysráženou vrstvou se pět-krát promyje hexanem. Pevný podíl se míchá s 9,8 litru hexanu a 1,37 litru diisoamyletheru za teploty 35 °C 100 minut, reakční směs se ještě nechá stát, vrchní vrstva se oddělí, výsledný pevný produkt jako zbývající vysrážená vrstva se promyje hexanem, přidá se 3,9 litrů hexanu a 1,0 litru chloridu titaničitého během 60 minut, míchá za teploty 65 °C 2 hodiny, reakční materiál se nechá ještě stát, vrchní vrstva se oddělí, výsledná sraženina se promyje hexanem a suší za sníženého tlaku, aby se získal 1 kg sloučeniny obsahující titan.

Tato sloučenina odpovídá sloučenině obsahující titan/A/, která je popsána v japonské zveřejněné přihlášce vynálezu č. 57-205411/1982.

Výroba kopolymeru

Horizontální typ reaktoru /délka/hloubka = 5/ o objemu 860 litrů, vybavený míchacími lopatkami s frekvencí otáček 60 min^{-1} se dostatečně vysuší a potom se jeho vnitřek propláchne plynným dusíkem.

Do reaktoru se nepřetržitě dává sloučenina obsahující titan /A/, o průměrné velikosti částic 20 mikrometrů v množství 20 g.h^{-1} , diethylaluminiumchloridu v množství 50 g.h^{-1} , methylemethakrylát /MMA/ v množství $1,1 \text{ g.h}^{-1}$ a dostatečně čistý propylen, ethylen a vodík a provádí se nepřetržitá kopolymerace v plynné fázi v přítomnosti takto získaného práškového propylenového statistického kopolymeru, za podmínky, že molární koncentrace ethylenu v plynné fázi činí 1,5 %, molární koncentrace vodíku v plynné fázi činí 5,2 %, polymerační tlak je 200 kPa, polymerační teplota je 70°C a průměrná doba setrvání 3 hodiny.

Polymerační teplo vznikající v reaktoru se odvádí přidáváním kapalného propylenu do reaktoru. Plynná směs odpařená v reaktoru se z něho odvádí potrubím recirkulovaného plynu, ochlazuje se ve výměníku tepla a zkapaňuje.

Nezkondenzovaná část se zavádí do dolní části práškového lože reaktoru. Propylenový statistický kopolymer se odvádí z reaktoru do stupně poreakčního zpracování, kde se katalyzátor deaktivuje v plynné fázi.

Charakteristické hodnoty takto vyrobeného propylenového statistického kopolymeru jsou uvedeny v tabulce 1.

Tvarování do polypropylenového sdruženého dlouženého filmu

Propylenový homopolymer hmotnostně obsahující 96 % zbytku z extrakce vroucím n-heptanem, o rychlosti toku taveniny $1,8 \text{ g./10 min}^{-1}$ se vytlačuje do listu pomocí vytlačovacího stroje opatřeného T-tryskou a potom se list dlouží v podélném směru za teploty 135°C přes válec o rozdílné obvodové rychlosti tak, že se dosáhne pětinašobného skutečného dloužicího poměru, vzhledem k hodnotě dosažené u jednoose dlouženého listu o tloušťce 220 mikrometrů,

Na tento list se laminuje svrchu zmíněný propylenový statistický kopolymer pomocí vytlačovacího laminátoru tak, že se dosáhne tloušťky 60 mikrometrů, potom se laminát dlouží v příčném směru za teploty 160°C , až se dosáhne osminásobného skutečného dloužicího poměru u získaného polypropylenového sdruženého dlouženého filmu. Hodnoty fyzikálních vlastností tohoto filmu jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklady 2 a srovnávací příklady 1 a 2

Různé druhy propylenových statistických kopolymerů se získají stejným způsobem jako při výrobě propylenového statistického kopolymeru z příkladu 1 s tím rozdílem, že se mění koncentrace vodíku a koncentrace ethylenu v parní fázi, reakční tlak a reakční teplota.

Kopolymerační podmínky a fyzikální vlastnosti výsledných propylenových statistických kopolymerací jsou uvedeny v tabulce 1. Fyzikální vlastnosti sdružených dloužených filmů vyrobených za použití kopolymerů stejným způsobem jako v příkladu 1 jsou uvedeny v tabulce 2.

Příklady 3 a 5 a srovnávací příklad 3

Různé druhy propylenových statistických kopolymerů se získají stejným způsobem jako při výrobě propylenového statistického kopolymeru z příkladu 1 s tím rozdílem, že se mění kopolymerační složky a reakční podmínky.

Kopolymerační složky a fyzikální vlastnosti výsledných statistických kopolymerů jsou uvedené v tabulce 1 a fyzikální vlastnosti sdružených dloužených filmů vyrobených za použití kopolymerů stejným způsobem jako v příkladě 1 jsou uvedeny v tabulce 2.

Srovnávací příklady 4 a 5

Statistické kopolymerace se provádějí za použití suspenzních metod s využitím stejné sloučeniny obsahující titan, jako se použila v příkladě 1 a n-hexanu jako dispersního prostředí, při následující deaktivaci katalyzátoru methanolem, jeho odstranění, filtraci a sušení pro získání statistických kopolymerů.

Kopolymerační podmínky a fyzikální vlastnosti výsledných statistických kopolymerů jsou uvedeny v tabulce 1. Molární koncentrace vodíku, ethyleny a 1-butenu v % uvedená v tabulce 1 se měří v plynné fázi z reakční nádoby.

Fyzikální vlastnosti sdružených dloužených filmů vyrobených za použití výše popsaných statistických kopolymerů stejným způsobem jako v příkladě 1 jsou uvedeny v tabulce 2.

Srovnávací příklad 6

Statistický kopolymer se získá stejným způsobem jako ve srovnávacím příkladu 3 s tím rozdílem, že se změnila kopolymerační podmínky. Kopolymerační podmínky a fyzikální vlastnosti výsledného statistického kopolymeru jsou uvedeny v tabulce 1.

Fyzikální vlastnosti sdruženého dlouženého filmu vyrobeného za použití kopolymeru stejným způsobem jako v příkladu 1 jsou uvedeny v tabulce 2.

P ř í k l a d 6

Statistický kopolymer se získá stejným způsobem jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že se změnila kopolymerační podmínky. Kopolymerační podmínky a fyzikální vlastnosti výsledného statistického kopolymeru jsou uvedeny v tabulce 1.

Fyzikální vlastnosti sdruženého dlouženého filmu vyrobeného za použití kopolymeru stejným způsobem jako v příkladu 1 jsou uvedeny v tabulce 2.

P ř í k l a d 7

160 litrů heptanového roztoku n-butyl-ethylhořčíku se vnese do reaktoru o objemu 500 litrů vybaveného míchadlem, poté se zahřeje na teplotu 80 °C a postupně se přidají 2 litry ethylbenzoátu, přidá se roztok smíchaný ze 100 litrů heptanu a 25 litrů chloridu uhličitého CCl_4 při udržování teploty 80 °C, výsledný usazený produkt se filtruje za horka, pětkrát promyje 100 litry hexanu a suší za sníženého tlaku při teplotě místnosti, aby se získal pevný produkt /I/.

Do 500-litrového reaktoru vybaveného míchadlem se nadávkuje 5 kg pevného produktu /I/ a 200 litrů heptanu, pevná látka se převede do suspenze a ta se zahřeje na teplotu 80 °C, přidá se roztok 2,5 kg p-kresolu ve 100 litrech heptanu, nechá reagovat 5 hodin, reakční kapalina se filtruje za horka a výsledná sraženina se pětkrát promyje 100 litry hexanu a suší za sníženého tlaku při teplotě místnosti, aby se získalo 5 kg pevného produktu /II/.

5 kg pevného produktu /II/ a 200 litrů heptanu se vnese do reaktoru o objemu 500 litrů a suspenduje, suspenze se zahřeje na teplotu 80 °C, přidá roztok smíchaný ze 30 litrů chloridu titaničitého a 100 litrů heptanu za míchání, směs se udržuje za teploty 80 °C po dobu 5 hodin, výsledný usazený pevný produkt /III/ se odfiltruje za horka, pětkrát promyje 100 litry hexanu a suší za sníženého tlaku při teplotě místnosti, aby se získala sloučenina obsahující titan /E/ o hmotnosti zhruba 5 kg.

Kopolymery se vyrábějí stejným způsobem jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že proti reakčním podmínkám z příkladu 1 se změni sloučenina obsahující titan /A/ na svrchu popsanou sloučeninu obsahující titan /E/, diethylaluminiumchlorid se nahradí 1 000 mmol.h⁻¹ triisobutylhlinitku, místo methylmetakrylátu se použije 250 mmol.h⁻¹ ethyl-p-toluátu, molární koncentrace ethyleny v plynné fázi se upraví na 3,8 %, polymerační přetlak na 150 kPa a průměrná doba setrvání na 1 hodinu. Fyzikální vlastnosti takto získaného ethylen-propylenového statistického kopolymery jsou tyto:

rychlost toku taveniny:	7,5 g./10 min. ⁻¹ ,
hmotnostní obsah ethyleny:	7,0 %,
obsah polymeru o M_w 6 000 nebo méně:	1,8 %,
teplota tání:	130 °C,
tavné teplo:	40 J.g ⁻¹ .

Sdružený dloužený film obsahující výše uvedený statistický kopolymer jako tepelně svařovací vrstvu se vyrobí stejným způsobem jako v příkladu 1. Fyzikální vlastnosti takto získaného sdruženého dlouženého filmu jsou tyto:

zákal:	2,5 %,
přílnavost:	610 g/4 cm ²
síla k tepelnému svařování při 110 °C:	100 g/15 min.

T a b u l k a I

	Příklad 1	Příklad 2	Srovnávací příklad 1
Kopolymerační podmínky:			
TiCl ₃ g.h ⁻¹	20	20	20
DEAC g.h ⁻¹	50	50	50
MMA g.h ⁻¹	1,1	1,1	1,1
Tlak kPa	200	200	200
Teplota °C	70	70	70
Vodík % mol	5,2	5,8	3,5
Ethylen % mol	1,5	2,5	0,5
1-Buten % mol	-	-	-
Fyzikální vlastnosti kopolymery:			
MFR g./10 min. ⁻¹	11,3	7,8	10,5
Obsah ethyleny % hmot.	5,4	10,9	2,0
Obsah 1-buteny % hmot.	-	-	-
Obsah $M_w \leq 6 000$ % hmot.	2,3	4,0	0,9
Teplota tání °C	140	103	154
Tavné teplo J.g ⁻¹	53	17	87

tabulka I - pokračování

	Srovnávací příklad 2	Příklad 3	Příklad 4
Kopolymerační podmínky:			
TiCl ₃ g.h ⁻¹	20	20	20
DEAC g.h ⁻¹	50	50	50
MMA g.h ⁻¹	1,1	1,1	1,1
Tlak kPa	180	200	200
Teplota °C	60	70	70
Vodík % mol	6,9	4,5	4,0
Ethylen % mol	4,2	1,1	0,7
1-Buten % mol	-	2,3	8,0

Fyzikální vlastnosti

kopolymeru:

MFR g./10 min/ ⁻¹	7,2	11,5	8,4
Obsah ethylenů % hmot.	17,2	3,5	2,5
Obsah 1-butenu % hmot.	-	4,5	14,9
Obsah $M_w \leq 6\ 000$ % hmot.	7,1	1,6	1,2
Teplota tání °C	x_1	137	110
Tavné teplo J.g ⁻¹	x_1	103	53

tabulka I - pokračování

	Příklad 5	Srovnávací příklad 3	Srovnávací příklad 4
Kopolymerační podmínky:			
TiCl ₃ g.h ⁻¹	20	20	20
DEAC g.h ⁻¹	50	50	50
MMA g.h ⁻¹	1,1	1,1	1,3
Tlak kPa	200	120	80
Teplota °C	70	60	55
Vodík % mol	4,8	5,6	5,2
Ethylen % mol	1,5	3,0	3,5
1-Buten % mol	7,7	10,3	-

Fyzikální vlastnosti

kopolymeru:

MFR g./10 min/ ⁻¹	7,5	7,2	12,1
Obsah ethylenů % hmot.	5,2	12,1	5,6
Obsah 1-butenu % hmot.	15,2	32,4	-
Obsah $M_w \leq 6\ 000$ % hmot.	2,7	8,5	0,1
Teplota tání °C	92	x_1	138
Tavné teplo J.g ⁻¹	40	x_1	52

tabulka I - pokračování

	Srovnávací příklad 5	Srovnávací příklad 6	Příklad 6
Kopolymerační podmínky:			
TiCl ₃ g.h ⁻¹	20	15	20
DEAC g.h ⁻¹	50	25	60
		TEA 15	
MMA g.h ⁻¹	1,1	-	1,4
Tlak kPa	200	100	120
Teplota °C	70	80	60
Vodík % mol.	4,5	3,0	3,5
Ethylen % mol.	3,2	1,0	1,2
1-Buten % hmot.	4,1	4,8	9,2

Fyzikální vlastnosti

kopolymeru:

MFR g./10 min/ ⁻¹	12,0	8,5	9,2
Obsah ethylenů % hmot.	4,0	4,0	3,5
Obsah 1-butenu % hmot.	4,0	8,0	18,0
Obsah $M_w \leq 6\ 000$ % hmot.	0,2	7	2,0
		/14/ ^{x2}	/20/ ^{x2}
Teplota tání °C	135	118	90
Tavné teplo J.g ⁻¹	98	47	45

Poznámka: x_1 nepozoroval se jasný pík x_2 C X S %

T a b u l k a 2

	Příklad 1	Příklad 2	Srovnávací příklad 1
Fyzikální vlastnosti filmu:			
Zákal %	2,0	2,5	2,2
Přilnavost g/4 cm ²	630	690	500
Síla k tepelnému sva- řování g/15 mm:			
Teplota °C			
100	-	320	-
105	-	310	-
110	40	350	-
115	80	340	-
120	170	380	-
125	330	370	-
130	370	320	32
135	360	350	72
140	350	340	162
145	320	380	330
150	350	320	340

tabulka 2 - pokračování

	Srovnávací příklad 2	Příklad 3	Příklad 4
Fyzikální vlastnosti filmu:			
Zákal %	4,2	2,1	1,9
Přilnavost g/4 cm ²	1 340	570	620
Síla k tepelnému sva- řování g/15 mm:			
Teplota °C			
100	-	-	170
105	-	-	350
110	30	40	320
115	70	82	330
120	170	175	370
125	180	320	380
130	370	370	360
135	380	370	350
140	350	330	370
145	330	340	320
150	380	320	380

tabulka 2 - pokračování

	Příklad 5	Srovnávací příklad 3	Srovnávací příklad 4
Fyzikální vlastnosti filmu:			
Zákal %	2,0	4,6	3,5
Přilnavost g/4 cm ²	670	1 730	570
Síla k tepelnému svařo- vání g/15 mm:			

Teplota °C

100	350	-	-
105	310	-	-
110	390	31	13
115	320	70	29
120	350	180	75
125	360	320	184
130	340	370	316
135	370	370	382
140	330	360	362
145	320	320	313
150	310	340	303

tabulka 2 - pokračování

	Srovnávací příklad 5	Srovnávací příklad 6	Příklad 6
Fyzikální vlastnosti filmu:			
Zákal %	3,4	5,6	1,8
Přilnavost g/4 cm ²	530	1 820	650
Síla k tepelnému svažování g/15 mm:			

Teplota °C

100	-	-	340
105	-	-	330
110	32	80	350
115	60	170	330
120	70	320	360
125	170	340	350
130	310	360	350
135	370	350	350
140	380	340	370
145	370	330	390
150	350	370	360

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Polypropylenový sdružený dloužený film vyznačující se tím, že se stává ze základní vrstvy vytvořené krystalickým polypropylenem, který má specifickou hmotnost 0,89 až 0,92 g.cm⁻³, index toku taveniny 0,1 až 10 g./10 min.⁻¹ a isotaktický index 75 až 98 %, a tepelně svažované vrstvy tvořené krystalickým statistickým kopolymerem hmotnostně obsahujícím 1 až 5 % polymerní frakce o nižší molekulové hmotnosti až do molekulové hmotnosti $M_n \leq 6\,000$, kde uvedený krystalický statistický kopolymer je zvolen ze souboru zahrnujícího krystalický ethylen-propylenový kopolymer s hmotnostním obsahem ethylenu 3 až 15 % a hmotnostním obsahem propylenu 85 až 97 % a krystalický ethylen-propylen-1-butenový statistický kopolymer s hmotnostním obsahem ethylenu 1 až 10 %, hmotnostním obsahem propylenu 60 až 95 % a hmotnostním obsahem butenu 4 až 30 %, vztaženo vždy na hmotnost kopolymeru.

2. Film podle bodu 1, vyznačující se tím, že krystalický statistický kopolymer má index toku taveniny v rozmezí 1 až 15 g./10 min.⁻¹.

3. Film podle bodu 1, vyznačující se tím, že krystalický ethylen-propylenový statistický kopolymer má hmotnostní obsah ethylenu 5 až 11 % a hmotnostní obsah propylenu v rozmezí 89 až 95 %.

4. Film podle bodu 1, vyznačující se tím, že krystalický ethylen-propylen-1-butenový statistický kopolymer má hmotnostní obsah ethylenu v rozmezí 2 až 6 %, hmotnostní obsah propylenu v rozmezí 74 až 94 % a hmotnostní obsah 1-butenu v rozmezí 4 až 20 %.