

# PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **18.02.2002**  
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.02.2001**  
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/0102533**  
(33) Země priority: **FR**  
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18.02.2004**  
**(Věstník č. 2/2004)**  
(86) PCT číslo: **PCT/EP2002/001783**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO2002/068531**

(21) Číslo dokumentu:

**2003 - 2536**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>:

**C 08 L 23/14**

**C 08 J 5/18**

**B 32 B 27/32**

(71) Přihlašovatel:

POLYPROPYLENE BELGIUM (NAAMLOZE  
VENNOOTSCHAP), Antwerpen, BE;

(72) Původce:

Deblauwe Veerle, Londerzeel, BE;

Lhost Olivier, Havre, BE;

Bertozzi Giuliano, Rosignano, IT;

(74) Zástupce:

Zelený Pavel JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Prostředky na bázi kopolymerů propylenu s  
nahodilým uspořádáním, způsob jejich přípravy  
a tepelně uzavíratelné vícevrstvé folie s jejich  
obsahem**

(57) Anotace:

Prostředky na bázi polymerů propylenu (prostředky (C)), obsahující: a) od 61 do 74 % hmotnostních kopolymeru propylenu s nahodilým uspořádáním (kopolymer (A)) obsahujícího od 8 do 16 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a méně než 0,5 % hmotnostního monomerních jednotek odvozených od ethylenu a b) od 39 do 26 % hmotnostních kopolymeru propylenu s nahodilým uspořádáním (kopolymer (B)) obsahujícího od 35 do 50 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a od 0 do 1 % hmotnostního monomerních jednotek odvozených od ethylenu. Dále je popsán způsob výroby těchto prostředků.

CZ 2003 - 2536 A3

**Prostředky na bázi kopolymerů propylenu s nahodilým uspořádáním, způsob jejich přípravy a tepelně uzavíratelné vícevrstevné folie s jejich obsahem**

### Oblast techniky

Předložený vynález se týká prostředků na bázi kopolymerů propylenu s nahodilým uspořádáním. Specifičtěji se týká prostředků vykazujících jak relativně vysokou teplotu tavení, tak velmi nízkou uzavírací teplotu zahrnující dva kopolymery propylenu s nahodilým uspořádáním s různým složením. Předložený vynález se také týká způsobu výroby těchto prostředků. Konečně se tento vynález týká tepelně uzavíratelných vícevrstevných folií, kde alespoň jedna tepelně uzavíratelná vrstva obsahuje uvedený prostředek.

### Dosavadní stav techniky

Je známo použití kopolymerů nebo termopolymerů propylenu s nahodilým uspořádáním obsahujících několik % hmotnostních ethylenu a/nebo 1-butenu pro výrobu tepelně uzavíratelných vrstev (známých jako „uzavírací vrstvy“) vícevrstevných folií pro balení, kde střední vrstva je založena na krystalickém polymeru propylenu, které jsou obecně dvouose orientovány (známé jako „BOPP filmy“).

Jednou z nevýhod těchto kopolymerů nebo termopolymerů s nahodilým uspořádáním je skutečnost, že při dané uzavírací teplotě, je teplota tavení je příliš nízká pro použití v jistých strojích pro výrobu folií, což vede k problémům s adhezí na válce těchto strojů.

Byly učiněny pokusy překonat tyto nevýhody použitím prostředků s obsahem dvou kopolymerů propylenu obsahujících proměnná množství monomerních jednotek odvozených od ethylenu a/nebo 1-butenu.

Jako příklady dokumentů popisujících tyto prostředky lze uvést:

- dokument EP-A-0 560 326, který popisuje polokrystalické prostředky na bázi kopolymerů propylenu obsahující:
  - od 20 do 60 % hmotnostních kopolymeru (A) s nahodilým uspořádáním propylenu a  $\alpha$ -olefinu se 4 až 10 atomy uhlíku obsahující od 1 do 10 % hmotnostních  $\alpha$ -olefinu se 4 až 10 atomy uhlíku;
  - od 40 do 80 % hmotnostních kopolymeru (B) s nahodilým uspořádáním propylenu a  $\alpha$ -olefinu se 4 až 10 atomy uhlíku obsahující od 15 do 40 % hmotnostních  $\alpha$ -olefinu se 4 až 10 atomy uhlíku;
  
- dokument EP-A-0 263 718, popisuje slabě krystalické prostředky na bázi kopolymerů propylenu obsahující:
  - od 60 do 95 % hmotnostních kopolymeru s nahodilým uspořádáním složeného z 97 až 86 % molárních propylenu, 0,5 až 6 % molárních ethylenu a od 2 do 13 % molárních  $\alpha$ -olefinu se 4 až 20 atomy uhlíku, kde molární poměr  $\alpha$ -olefinu k součtu ethylenu a  $\alpha$ -olefinu, které jsou v nich obsaženy, je od 0,3 do 0,9;
  - od 40 do 5 % hmotnostních kopolymeru s nahodilým uspořádáním složeného z 10 až 90 % molárních propylenu a z 90 až 10 % molárních  $\alpha$ -olefinu se 4 až 20 atomy uhlíku;

- dokument GB 2 116 989, který popisuje prostředky na bázi kopolymerů propylenu obsahující:
  - od 60 do 95 dílů hmotnostních ko- nebo terpolymeru propylenu obsahujícího od 75 do 99 % hmotnostních propylenu, od 0 do 7 % hmotnostních ethylenu a od 0 do 25 % hmotnostních 1-butenu;
  - od 40 do 5 dílů hmotnostních ko- nebo terpolymeru propylenu obsahujícího od 25 do 95 % hmotnostních 1-butenu, od 0 do 10 % hmotnostních ethylenu a od 5 do 75 % hmotnostních propylenu;
- dokument EP-A-0 679 686, který popisuje prostředky na bázi kopolymerů propylenu s nahodilým uspořádáním obsahující:
  - od 75 do 95 % hmotnostních kopolymeru propylenu a  $\alpha$ -olefinu obsahujícího od 3 do 27 % hmotnostních  $\alpha$ -olefinu;
  - od 5 do 25 % hmotnostních kopolymeru propylenu a  $\alpha$ -olefinu obsahujícího od 35 do 65 % hmotnostních  $\alpha$ -olefinu.

Obsahy  $\alpha$ -olefinu se 4 až 10 atomy uhlíku obvyklých prostředků popsanych v dokumentu EP-A-0 560 326 jsou příliš nízké a v důsledku toho neumožňují dosáhnout nízkých hodnot uzavírací teploty. Obvyklé prostředky popsané v dokumentu EP-A-0 263 718 mají převažující blok nezbytně obsahující ethylen a v důsledku toho nevykazují optimální kompromis mezi teplotou tavení a uzavírací teplotou. Obvyklé prostředky popsané v dokumentu GB 2 116 989 obsahují nadměrné množství komonomerů v převažujícím bloku a v důsledku toho mají příliš nízkou hodnotu teploty tavení, což může představovat problémy při jejich použití při tvarování folií, jako jsou problémy adheze na válce

strojů použitých při této operaci. Obsah kopolymeru velmi bohatého na  $\alpha$ -olefiny v prostředcích popsáných v dokumentu EP-A-0 679 686 je příliš nízký k dostatečnému snížení uzavírací teploty.

Specifické prostředky na bázi kopolymerů propylenu s nahodilým uspořádáním obsahující monomerní jednotky odvozené od ethylenu a 1-butenu, které umožňují uspokojivě vyřešit všechny problémy uvedené výše nebyly nalezeny.

### Podstata vynálezu

V tomto ohledu se předložený vynález hlavně týká prostředků na bázi polymerů propylenu (prostředku (C)) obsahujícího:

- od 61 do 74 % hmotnostních kopolymeru propylenu s nahodilým uspořádáním (kopolymer (A)) obsahujícího od 8 do 16 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a méně než 0,5 % hmotnostního monomerních jednotek odvozených od ethylenu a
- od 39 do 26 % hmotnostních kopolymeru propylenu s nahodilým uspořádáním (kopolymer (B)) obsahujícího od 35 do 50 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a od 0 do 1 % hmotnostního monomerních jednotek odvozených od ethylenu.

Pojmy „monomerní jednotky odvozené od propylenu“, „monomerní jednotky odvozené od 1-butenu“ a „monomerní jednotky odvozené od ethylenu“ budou zde dále nahrazeny zkratkami „C<sub>3</sub>“, „C<sub>4</sub>“ respektive „C<sub>2</sub>“.

Prostředky obsahující vyšší množství kopolymeru (A) mají nadměrně vysoké uzavírací teploty, zatímco nižší množství kopolymeru (A) vedou k tomu, že prostředky mají problémy adheze na válcích používaných při výrobě folií. Prostředky obsahující vyšší obsahy  $C_4$  v kopolymeru (A) mají nadměrně nízké hodnoty teploty tavení. Prostředky obsahující vyšší obsahy  $C_4$  v kopolymeru (B) mohou způsobovat problémy s morfologií nebo alternativně udržováním plynné fáze v reaktoru. Nízké obsahy  $C_4$  v kopolymerech (A) a (B) vedou k nadměrně vysokým teplotám tavení. Vyšší obsahy  $C_2$  v kopolymerech (A) a (B) vedou k nadměrně nízkým teplotám tavení a obsahu frakcí rozpustných v organických rozpouštědlech, který je příliš vysoký pro použití ve foliích určených pro balení potravin.

Kopolyмеры (A), které lze použít v prostředcích podle tohoto vynálezu vedou k uspokojivé uzavírací teplotě a vysoké teplotě tavení. Navíc je lze získat za technicky a ekonomicky přijatelných polymeračních podmínek.

Výhodné prostředky podle tohoto vynálezu obsahují alespoň 62 % hmotnostních a nejvíce 72 % hmotnostních kopolymeru (A).

Kopolymer (A) je obecně takový, že množství  $C_4$  je alespoň 10 % hmotnostních ve vztahu k uvedenému kopolymeru (A). Množství nejvýše 14 % hmotnostních umožňují získat prostředky (C), které představují dobrý kompromis mezi teplotou tavení a uzavírací teplotou.

Kopolyмеры (A) použité podle tohoto vynálezu mohou obsahovat méně než 0,5 % hmotnostního  $C_2$ . Tento nízký

obsah  $C_2$  zlepšuje vhodnost pro potišťění folií vyrobených z prostředků (C). Výhodně je množství  $C_2$  přítomné v kopolymerech (A) nejvýše 0,3 % hmotnostního. Kopolymery (A) bez obsahu  $C_2$  vedou k optimální teplotě tavení prostředku.

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu rovněž zahrnují od 39 do 26 % hmotnostních kopolymeru (B).

Množství kopolymeru (B) je výhodně alespoň 28 a nejvýše 38 % hmotnostních.

Tento kopolymer (B) výhodně obsahuje alespoň 38 % hmotnostních  $C_4$ . Dobré výsledky se získají, když je množství  $C_4$  v kopolymeru (B) alespoň 45 % hmotnostních. Kopolymer (B) může také obsahovat až 1 % hmotnostní  $C_2$ . Přítomnost  $C_2$  umožňuje výrobu kopolymerů (B) s vyšším výtěžkem. Kopolymer (B) výhodně obsahuje méně než 0,5 % hmotnostního  $C_2$ . Kopolymery (B) bez obsahu  $C_2$  jsou obzvláště dobře vhodné a vedou k získání prostředků (C), které mají optimální kompromis mezi teplotou tavení a uzavírací teplotou.

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu, které poskytnou obzvláště dobré výsledky obsahují:

- od 62 do 72 % hmotnostních kopolymeru (A) propylenu a 1-butenu v podstatě obsahujícího od 86 do 90 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od propylenu a od 10 do 14 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a
- od 38 do 28 % hmotnostních kopolymeru (B) propylenu s náhodným uspořádáním obsahujícího od 38 do 45 %

hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a od 0 do 0,5 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od ethylenu.

Prostředky podle tohoto vynálezu jsou výhodně složeny v podstatě z kopolymerů (A) a (B). Výhodně opět kopolymer (A) a (B) obsahují pouze monomerní jednotky odvozené od propylenu, 1-butenu a případně ethylenu.

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu obecně vykazují index toku tavení (MFI), měřený podle normy ASTM D 1238 (230 °C), nálož 2,16 kg, od 0,5 do 20 g/10 minut, výhodně od 1 do 15 g/10 minut.

Teplota tavení prostředků (C) podle tohoto vynálezu, měřeno diferenciální skanovací kalorimetrií (DSC) podle standardu ASTM D 3418, je obecně alespoň 125 °C a výhodně alespoň 128 °C. Prostředky, které mají teploty tavení nižší než 125 °C, působí problémy adheze na vodících válcích v podélném směru během výroby filmů BOPP. Teplota tavení těchto prostředků je obecně nejvýše 146 °C a zvláště nejvýše 144 °C. Prostředky s teplotou tavení vyšší než 146 °C neumožňují uzavírání při nízkých teplotách. Prostředky (C), které mají teplotu tavení od 128 do 138 °C jsou obzvláště výhodné, protože umožňují snadné zpracování ve strojích pro výrobu filmů BOPP bez adheze na vodící válce v podélném směru a použití ve vysokorychlostních balicích strojích.

Uzavírací teplota prostředků (C) podle tohoto vynálezu je obecně nejvýše 100 °C a výhodně nejvýše 98 °C. Prostředky (C), u kterých je uzavírací teplota nejvýše 96 °C jsou obzvláště velmi výhodné. Obecně je uzavírací

teplota prostředků podle tohoto vynálezu alespoň 70 °C a výhodněji alespoň 80 °C. Uzavírací teplota se určí následovně: dva koextrudované a dvouose orientované filmy s tloušťkou 25 µm se umístí mezi čelisti uzavíracího zařízení Otto Brugger HSG/C se dvěma vyhřívanými čelistmi. Po dobu jedné sekundy se aplikuje tlak 300 kPa. Po ochlazení se provede tahový test při rychlosti 100 mm/minutu. Uzavírací teploty jsou teploty, vyjádřené ve °C, při níž svár vykazuje pevnost 100 g/cm. Koextrudované dvouose orientované filmy jsou složeny z centrální vrstvy propylenového homopolymeru (MFI: 2,8 g/10 minut) s tloušťkou 23 µm a dvou vnějších vrstev prostředku (C) podle tohoto vynálezu s tloušťkou 1 µm. K výrobě těchto folií se aplikuje poměr tahu v podélném směru 4,5 a 8 v příčném směru.

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu vykazují jak vysokou teplotu tavení, tak nízkou uzavírací teplotu. Prostředky (C) podle tohoto vynálezu jsou obecně charakterizovány tím, že teplota tavení je obecně alespoň o 26 °C vyšší než uzavírací teplota. V důsledku toho vykazují optimální kompromis mezi uzavíratelností a zpracovatelností na podélných tažných válcích strojů pro výrobu filmů BOPP. Teplota tavení je výhodně alespoň o 30 °C vyšší než uzavírací teplota. Prostředky (C) vykazující teplotu tavení alespoň o 35 °C vyšší než uzavírací teplota jsou obzvláště výhodné.

DSC termogram prostředků (C) podle tohoto vynálezu, který se získá podle následujícího popisu obecně vykazuje tři píky tání: první pík tavení (zde dále MT1) mezi 115 a 145 °C, druhý pík tavení (zde dále MT2) mezi 70 a 130 °C a třetí pík tavení (zde dále MT3) mezi 50 a 90 °C.

DSC termogram se získá použitím následujícího způsobu: po izotermě po dobu 5 minut při teplotě  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , poté zahřátí z  $-10$  na  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$  následované udržováním při teplotě  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  o dobu 10 minut se vzorek prostředku (C) (ve formě lisovaného filmu s tloušťkou přibližně od 50 do  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) ochladí na teplotu  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$ , poté na teplotu  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$  a následně na teplotu  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$  a udržuje se při teplotě  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 5 minut, vzorek se nakonec znovu zahřeje na teplotu  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minutu}$ . Podle nejlepšího vědomí původců pochází pík tavení MT3 z tavení alespoň jedné frakce kopolymeru (B).

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu obecně vykazují rozmezí přilnavosti za tepla od  $90$  do  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a specifictěji od  $100$  do  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rozmezí přilnavosti za tepla se stanoví pomocí zařízení uvedeného na obr. 1, které zahrnuje zařízení 1, které umožňuje připojení, v podélném směru, pásu filmu 2 nad uzavírací zařízení 3 Otto Brugger HSG/C pomocí dvou čelistí 3A a 3B o šířce  $1\text{ cm}$ , hřídele 4, která umožňuje zavedení pásu mezi dvě čelisti a závaží 5 o hmotnosti  $63,3\text{ g}$ , určené k připojení na druhý konec pásu. Vzdálenost mezi závažím a spodní čelistí je  $8\text{ cm}$ , boční posunová vzdálenost filmu během zavedení mezi čelisti uzavíracího zařízení je  $3\text{ cm}$  a vzdálenost mezi bodem připojení filmu a horní čelistí je  $11\text{ cm}$ . Rozmezí přilnavosti za tepla se měří následovně: pás o šíři  $4\text{ cm}$  a délce  $29,5\text{ cm}$  koextrudovaného a dvouose orientovaného filmu o tloušťce  $25\text{ }\mu\text{m}$  získaného podle způsobu popsaného zde výše v souvislosti s měřením uzavírací teploty, připojený jedním koncem na zařízení 1 a druhým na závaží 5, se zavede pomocí hřídele 4 mezi dvě čelisti uzavíracího zařízení 3, které se následně uzavřou na  $0,5$  sekundy při tlaku  $500\text{ kPa}$ . Při

otevření čelistí se změří procento sváru, který zůstal neporušen. Toto měření se provede při různých teplotách v rozmezí od 70 do 160 °C s frekvencí 5 °C a rozmezí přilnavosti za tepla se definuje jako rozmezí teplot, ve kterém se zjistí že alespoň 80 % svárů zůstalo po otevření čelistí neporušených.

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu obecně vykazují optické vlastnosti, jako je lesk, průhlednost a zákal, které jsou obzvláště výhodné. Tyto vlastnosti se měří na koextrudovaných a dvouose orientovaných filmech získaných podle výše uvedeného popisu. Zákal, měřený podle normy ASTM D-1003, je obecně nejvýše 1,7 % a nejméně 0,6 %. Lesk, měřený podle normy ASTM D-2457 při 45 °, je obecně alespoň 78 % a nejvýše 100 %. Průhlednost, stanovená podle normy ASTM D-1746, je výhodně alespoň 95 % a nejvýše 100 %.

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu obecně vykazují frakci rozpustnou v hexanu (zde dále jednodušeji jako HSF), měřenou podle popisu ve „Food Drug Cosmetic Law Reports“ z 1. dubna 2000, díl 21CFR, odstavec 177.1520, způsob (d)(3)(ii) a vyjádřenou jako procento hmotnostní frakcí rozpustných v n-hexanu při teplotě 50 °C, vztaženo na celý prostředek, nejvýše 5,5 % a specifitěji nejvýše 4,5 %. Ty se v důsledku toho obecně dobře hodí pro výrobu uzavíracích vrstev pro vícevrstvé folie určené k balení potravin.

Tento vynález se také týká způsobu výroby prostředků (C). Podle první alternativní formy prostředky podle tohoto vynálezu lze získat výrobou kopolymeru (A) a kopolymeru (B) odděleně a smísením těchto kopolymerů podle jakéhokoli způsobu známého pro tento účel.

Kopolymery (A) a (B) lze vyrobit známým způsobem kopolymerací propylenu s 1-butenem a, pokud je to příhodné, s ethylenem. Princip těchto kopolymerací je odborníkovi v oboru znám.

Kopolymery (A) a (B) se výhodně získají polymerací v plynné fázi. Takovýto způsob je výhodný, protože umožňuje snadnou inkorporaci velkých množství komonomeru (komonomerů). Tyto kopolymerace lze provádět kontinuálně nebo v šaržích nebo kombinací těchto dvou způsobů. Kopolymery (A) a (B) lze mísit například mísením taveniny ve vnitřním nebo vnějším mísidle. Toto mísení se výhodně provádí v mísidle extruderového typu.

Podle obzvláště výhodné alternativní formy prostředky podle tohoto vynálezu se vyrobí následnými kopolymeracemi, kdy jeden z kopolymerů se vyrobí během prvního stupně a druhý kopolymer se vyrobí, za přítomnosti prvního, během následného polymeračního stupně. Každý z těchto stupňů se může provádět ve stejné polymerační směsi nebo v různých polymeračních směsích. Výhodně se kopolymer (A) vyrobí napřed a následně se vyrobí kopolymer (B) za přítomnosti kopolymeru (A) vzniklého v prvním stupni. Obzvláště výhodný způsob výroby prostředku (C) sestává z postupného syntetizování kopolymeru (A) a poté kopolymeru (B) za přítomnosti kopolymeru (A) polymerací v plynné fázi v navzájem propojených reaktorech pracujících s míchanými loži nebo výhodně s loži ve vzosu. Poslední alternativní forma vylučuje problém aglomerace a vede k vynikající velikosti částic prostředků (C) podle tohoto vynálezu.

Kopolymery (A) a (B) lze získat prostřednictvím jakéhokoli známého dostatečně aktivního a produktivního Ziegler-Nattaova katalytického systému, který umožňuje polymeraci propylenu v dostatečně stereospecifické formě a který může inkorporovat do polymeru požadovaná množství 1-butenu a případně ethylenu.

Výhodné katalytické systémy pro výrobu prostředků podle tohoto vynálezu zahrnují:

- katalytickou tuhou látku obsahující, jako základní nezbytné složky, hořčík, titan a chlor,
- organohlinitou sloučeninu, výhodně trialkylhlinitík, velmi obzvláště triethylhlinitík,
- elektrondonorovou sloučeninu (externí donor elektronu) obecně zvolenou z alkoxy-silanů obecného vzorce  $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$ , kde  $R^1$  představuje uhlovodíkovou skupinu sestávající z 1 až 12 atomů uhlíku,  $R^2$  představuje uhlovodíkovou skupinu sestávající z 1 až 8 atomů uhlíku a  $n$  je 1, 2 nebo 3.

Alkoxy-silany, které jsou výhodné jako externí donory elektronu, jsou alkylalkoxy- a cykloalkylalkoxy-silany a, z těch posledně uvedených, di- a trimethoxy-silany jsou obzvláště výhodné. *n*-Propyltrimethoxy-silan, dicyklopentyl-dimethoxy-silan a cyklohexylmethyl-dimethoxy-silan poskytují obzvláště dobré výsledky.

katalytické tuhé látky, které lze použít podle tohoto vynálezu, jsou odborníkovi v oboru dobře známy. Obecně zahrnují elektrondonorové sloučeniny (vnitřní donory elektronu) zvolené z mono- a diesterů aromatických

karboxylových kyselin, výhodně z dialkyl-ftalátů, obzvláště diisobutyl-ftalátu. Katalytické tuhé látky, které lze použít podle tohoto vynálezu, mohou také obsahovat větší nebo menší množství předem vytvořených polymerů pocházejících z prepolymeračního stupně provedeného během syntézy uvedené tuhé látky nebo z polymeračního stupně přímo předcházejícího výrobě prostředků (C) podle tohoto vynálezu.

Různé složky katalytického systému se obecně využívají tak, že atomový poměr hliníku z organohlinité sloučeniny k titanu v katalytické tuhé látce je od 3 do 300, výhodně od 10 do 250 a obzvláště výhodně od 15 do 100. Navíc molární poměr hliníku z organohlinité sloučeniny k elektrondonorové sloučenině je obecně od 0,5 do 60, výhodně od 1 do 50, obzvláště výhodně od 2 do 30.

Ostatní obecné polymerační podmínky jsou odborníkovi v oboru dobře známy. Teplota je obecně od 20 do 150 °C, výhodně od 40 do 95 °C a obzvláště výhodně od 50 do 75 °C. Polymerace se obecně provádí při tlaku vyšším, než je atmosférický tlak, výhodně od 10 do 50 x 10<sup>5</sup> Pa.

Průměrná molekulová hmotnost vytvořených kopolymerů se může upravit přidáním jednoho nebo více známých činidel pro úpravu molekulové hmotnosti, jako je vodík, diethylzinek, alkoholy, ethery a alkyhalogenidy. Nejobvykleji se používá vodík.

Potřebná množství monomerů a činidla pro úpravu molekulové hmotnosti mohou být do polymerační směsi zaváděna kontinuálně nebo po šaržích.

Prostředky (C) lze případně podrobit jednomu nebo více zpracování s vodou, alkoholem a/nebo uhlovodíkovým rozpouštědlem k odstranění zbytků katalyzátoru a/nebo frakcí s nízkou molekulovou hmotností.

Prostředky (C) podle tohoto vynálezu mohou obsahovat přísady známé pro zlepšování jejich vlastností. Těmito přísadami jsou například stabilizátory, neutralizační činidla, mazadla, klouzadla a antistatická činidla. Obecně se přidávají mísením taveniny, například během výroby granulí prostředků (C) podle tohoto vynálezu. MFI prostředků (C) lze také, pokud je to nezbytné, upravit mísením, výhodně mísením taveniny například s peroxidem.

Jak bylo uvedeno výše, prostředky (C) podle tohoto vynálezu lze použít k výrobě tepelně uzavíratelných folií a specificky k výrobě vícevrstvých folií, kde tvoří uzavírací vrstvu nebo vrstvy. Je zřejmé, že v uzavírací vrstvě nebo vrstvách lze použít několik prostředků (C).

Vícevrstvé folie obecně obsahují základní vrstvu, která může být složena z jakéhokoli polymerního materiálu, obecně z krystalického polymeru  $\alpha$ -olefinu. Výhodně se základní folie skládá v podstatě z krystalického polymeru propylenu. Tímto krystalickým polymerem propylenu může také být kopolymer propylenu, ethylenu a/nebo 1-butenu obecně obsahující méně než 8 % hmotnostních těchto komonomerů, výhodně méně než 5 % hmotnostních. Je zřejmé, že vícevrstvé folie mohou obsahovat, vedle základní folie a uzavírací vrstvy nebo vrstev obsahujících prostředky (C), další střední vrstvy mezi základní folií a uzavírací vrstvou nebo vrstvami.



Vícevrstvé folie podle tohoto vynálezu lze získat:

- navozením vzájemné adheze předem vytvarované základní folie a jedné nebo více folií z předem vytvarovaného prostředku (C) lisováním mezi vyhřívanými válci;
- potažením základní folie pomocí roztoku nebo disperze obsahující prostředky (C) v organickém rozpouštědle k laminaci prostředků (C) na základní folii;
- extruzí vrstvy obsahující roztavené prostředky (C) k jejich laminaci na základní folii;
- oddělenou extruzí vrstvy nebo vrstev obsahujících prostředky (C) a základní folie a spojením roztavených extrudátů prostřednictvím společné formy a
- koextruzí vrstvy nebo vrstev obsahujících prostředky (C) a základní folie prostřednictvím vícekanálové formy.

Tloušťka vícevrstevných folií podle tohoto vynálezu je obecně od 5 do 300  $\mu\text{m}$ , výhodně od 10 do 170  $\mu\text{m}$ . Tloušťka uzavírací vrstvy (uzavíracích vrstev) na bázi prostředku (C) je obecně od 0,1 do 50  $\mu\text{m}$ , výhodně od 0,5 do 30  $\mu\text{m}$ . Tloušťka základní folie je obecně od 5 do 200  $\mu\text{m}$ , výhodně od 10 do 70  $\mu\text{m}$ .

Vícevrstvé folie podle tohoto vynálezu lze také použít bez tažení. Výhodně se táhnou jednoose a specifitěji dvouose k účelům jejich orientace, po potažení základní folie s vrstvou nebo vrstvami obsahujícími

prostředky (C). Toto tažení se může provádět podle jednoho ze známých způsobů uvedených dále:

- vrstva obsahující prostředky (C) se extruduje přes předem vytvořenou základní folii a vícevrstevná folie takto získaná se táhne dvouose;
- základní folie se táhne napřed jednoose, za tepla, v podélném směru (směr stroje (MD)) pomocí řady válců, včetně kovového válce, vrstva prostředku (C) se extruduje přes tuto folii, která je tak vytažena jednoose a takto získaná vícevrstevná folie se vytáhne příčným směrem (TD);
- vícevrstevná folie získaná extruzí, přes společnou formu, vrstvy nebo vrstev obsahujících prostředky (C) a základní folie se táhnou dvouose (v podélném směru (LD) a v příčném směru (TD)) ve dvou po sobě jdoucích stupních nebo současně.

Posledně uvedený způsob je výhodný.

Takto získané vícevrstevné folie jsou vhodné pro jakoukoli balicí aplikaci. Jsou výhodně používány ve vysokorychlostních balicích strojích. Jsou obzvláště vhodné pro balení potravin.

Následující příklady slouží k ilustraci vynálezu.

#### Příklady provedení vynálezu

V těchto příkladech hodnoty MFI, HSF, teploty tavení, MT1, MT2, MT3 a uzavírací teploty, rozmezí přilnavosti za tepla a optické vlastnosti se měří podle popisu uvedeného výše. Obsah C<sub>4</sub> v kopolymeru (A) se určí

pomocí Fourierovy transformační infračervené spektrometrie pomocí absorpčního kmitočtu  $767\text{ cm}^{-1}$ , ve vztahu k lisovanému filmu o tloušťce  $200\text{ }\mu\text{m}$  a vyjádří se jako % hmotnostní. Obsah  $C_4$  v kopolymeru (B) se stanoví z obsahu  $C_4$  v prostředí (C), měřeno nukleární magnetickou rezonancí (NMR), obsahu  $C_4$  v kopolymeru (A) a obsahu kopolymeru (B). Obsah kopolymeru (B) se stanoví ze zbytků katalyzátoru prostředí (C) ve vztahu ke kopolymeru (A). Obsah  $C_2$  se určí pomocí Fourierovy transformační infračervené spektrometrie pomocí absorpčních kmitočtů  $733$  a  $720\text{ cm}^{-1}$  a vyjádří se jako % hmotnostní. Obsah  $C_3$  se určí pomocí hmotnostní bilance a rovněž se vyjádří jako % hmotnostní.

#### Příklad 1

Příprava se provede podle následujícího popisu pro prostředí (C) obsahující (% hmotnostní):  
70 % kopolymeru (A) a 30 % kopolymeru (B). Kopolymer (A) obsahuje 87,8 %  $C_3$  a 12,2 %  $C_4$  a kopolymer (B) obsahuje 60,5 %  $C_3$  a 39,5 %  $C_4$ . Celkový obsah  $C_4$  v prostředí (C) je 20,4 %.

Každý z kopolymerů (A) a (B) se postupně vyrobí ve dvou reaktorech s ložem ve vlnosu, přičemž každá z nich je vybavena plynovou distribuční mřížkou, propojených do série a pracujících kontinuálně. Těmito reaktory se pomocí kompresoru prohání proud plynu obsahující dusík, propylen, 1-buten a vodík ve stabilní stacionární koncentraci. Odebere se vzorek kopolymeru (A) pro analýzu.

Polymerační podmínky jsou uvedeny dále v tabulce 1.

Katalytický systém zavedený do první reakční nádoby obsahuje:

- katalytickou tuhou látku obsahující 2,6 % hmotnostního titanu a 11 % hmotnostních diisobutyl-ftalátu na nosiči z chloridu hořečnatého,
- triethylhliník (TEAL) a
- n-propyltrimethoxysilan.

Vlastnosti prostředku (C) takto získaného jsou uvedeny dále v tabulce 1.

Prostředek složený ze:

- 100 dílů hmotnostních prostředku (C) popsaného výše;
- 0,05 dílu hmotnostního stearátu vápenatého;
- 0,05 dílu hmotnostního dihydrotalcitu;
- 0,201 dílu hmotnostního stabilizátoru složeného z jedné třetiny hmotnostní pentaerythryl tetrakis(3,5-di(terc-butyl)-4-hydroxyfenylpropionátu) a dvou třetin hmotnostních tris(2,4-di(terc-butyl)fenyl)fosfitu;
- 0,101 dílu hmotnostního erukamidu, přípravku Crodamide® ER od firmy Groda;
- 0,126 dílu hmotnostního oxidu křemičitého, přípravku Sylobloc® 45 od firmy Grace Davison,

se granuluje v dvoušroubovém extrudéru Clextral BC45 (matrice o teplotě 90 °C, pod atmosférou dusíku).

Ke směsi se přidá nezbytné množství 2,5-dimethyl-



-2,5-di(terc-butylperoxy)hexanu (DBPH) k získání granulí, které mají MFI 5 g/minutu. Tyto granule se koextrudují na obou stranách kopolymeru propylenu s nahodilým uspořádáním obsahující přibližně 0,45 % hmotnostního ethylenu, který má MFI 2,8 g/10 minut, k získání filmu, který má celkovou tloušťku po dvouosé orientaci (4,5-krát směr stroje a 8-krát v příčném směru) 25  $\mu\text{m}$ , s 1 $\mu\text{m}$  uzavírací vrstvou obsahující prostředek (C). Charakteristiky uzavírací vrstvy filmu BOPP takto získaného jsou uvedeny dále v tabulce 2.

#### Příklad 2

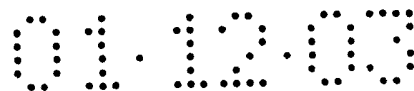
Výroba se provede podle následujícího popisu pro prostředek (C) obsahující (% hmotnostní) 63 % kopolymeru (A) a 37 % kopolymeru (B). Kopolymer (A) obsahuje 88 %  $\text{C}_3$  a 12 %  $\text{C}_4$  a kopolymer (B) obsahuje 59,9 %  $\text{C}_3$  a 40,1 %  $\text{C}_4$ . Celkový obsah  $\text{C}_4$  v prostředku (C) je 22,4 %.

Každý z kopolymerů (A) a (B) se postupně připraví podle obecných podmínek uvedených v příkladu 1.

Polymerační podmínky a charakteristiky získaného prostředku (C) jsou uvedeny v tabulce 1.

Tento prostředek (C) se granuluje za podmínek popsanych v příkladu 1. Granule takto získané, které mají MFI 5 g/10 minut, se použijí k výrobě filmu BOPP podle popisu v příkladu 1, jehož uzavírací vrstva vykazuje charakteristiky uvedené v tabulce 2.

#### Příklad 3R



Tento příklad je uveden pro srovnání.

Prostředek obsahující pouze jediný kopolymer, který obsahuje (% hmotnostní) 81,9 % C<sub>3</sub>, 17,4 % C<sub>4</sub> a 0,7 % C<sub>2</sub>, se připraví v prvním z reaktorů uvedených v příkladu 1 a podle obecných podmínek uvedených v tomto příkladu.

Polymerační podmínky a charakteristiky získaného prostředku jsou uvedeny v tabulce 1.

Získaný prostředek se granuluje za podmínek popsaných v příkladu 1, s tím rozdílem, že množství DBPH se upraví k získání granulí s hodnotou MFI 7 g/10 minut, obsah přípravku Sylobloc® 45 je 0,1 dílu hmotnostního, obsah dihydrotalcitu je 0,1 dílu hmotnostního na 100 dílů hmotnostních prostředku (C) a nepřidá se erukamid a stearát vápenatý. Takto získané granule se použijí k výrobě filmu BOPP podle popisu v příkladu 1, jehož uzavírací vrstva vykazuje charakteristiky uvedené v tabulce 2.

Relativně nízká teplota tavení tohoto prostředku vede k problémům s adhezí během jeho použití jako uzavírací vrstvy pro vícevrstevné folie.

#### Příklad 4R

Tento příklad je uveden pro srovnání.

Vyrábí se z prostředku obsahujícího (% hmotnostní) 75 % kopolymeru (A) a 25 % kopolymeru (B). Kopolymer (A) obsahuje 86,5 % C<sub>3</sub> a 13,5 % C<sub>4</sub> a kopolymer (B) obsahuje

84,3 % C<sub>3</sub> a 4,7 % C<sub>2</sub> a 11 % C<sub>4</sub>. Celkový obsah C<sub>4</sub> v prostředku (C) je 13 % a celkový obsah C<sub>2</sub> je 1,3 %.

Každý z kopolymerů (A) a (B) se postupně vyrobí podle obecných podmínek uvedených v příkladu 1.

Polymerační podmínky a charakteristiky získaného prostředku jsou uvedeny v tabulce 1.

Tento prostředek se granuluje za podmínek popsaných v příkladu 1 s tím rozdílem, že se nepřidá DBPH. Granule takto získané, které mají MFI 5 g/10 minut, se použijí k výrobě filmu BOPP podle popisu v příkladu 1, jehož uzavírací vrstva vykazuje charakteristiky uvedené v tabulce 2.

Relativně vysoká uzavírací teplota tohoto prostředku je nedostatkem pokud jde o jeho použití jako tepelně uzavíratelného filmu ve vysokorychlostních balicích strojích.

Tabulka 1

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3R	Příklad 4R
(A)	% hmot- nostní	70	63	100	75
Polyme- rační podmínky pro (A)					
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/mol %	0,22	0,46	1,1	1,1
C <sub>4</sub> /C <sub>3</sub>	mol/mol %	17,33	16,52	30,2	19
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/mol %	-	-	1,7	-
Tlak	10 <sup>5</sup> Pa	31,9	32,05	36	36
Teplota	°C	60	60	60	65
Polyme- rační podmínky pro (A)					
Al/Ti	mol/mol	80	80	50	70
Al/Si	mol/mol	5	5	3,5	5
Doba setrvání	hodina	2,08	1,5	2	1,8
Charak- teristi- ky kopo- lymeru (A)					
C <sub>2</sub>	% hmot- nostní	0	0	0,7	0
C <sub>4</sub>	% hmot- nostní	12,2	12	17,4	13,5

Tabulka 1 - pokračování

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3R	Příklad 4R
(B)	% hmot- nostní	30	37	0	25
Polyme- rační podmínky pro (B)					
H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/mol %	2,57	3,03	-	2,8
C <sub>4</sub> /C <sub>3</sub>	mol/mol %	72,74	110	-	17
C <sub>2</sub> /C <sub>3</sub>	mol/mol %	-	-	-	2,9
Tlak	10 <sup>5</sup> Pa	20,1	21,9	-	19
Teplota	°C	60	67	-	65
Doba setrvání	hodina	2,27	2,42	-	1,8
Charak- teristi- ky kopo- lymeru (B)					
C <sub>2</sub>	% hmot- nostní	0	0	-	4,7
C <sub>4</sub>	% hmot- nostní	39,5	40,1	-	11
Charak- teristi- ky pro- středku (C)					
MFI	g/10 minut	2,3	3,6	3,5	4,9

Tabulka 1 - pokračování

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3R	Příklad 4R
C <sub>2</sub>	% hmot- nostní	0	0	0,7	1,3
C <sub>4</sub>	% hmot- nostní	20,4	22,4	17,4	13
HSF	% hmot- nostní	3,1	3,9	46	4,5
MT	°C	131,9	133,2	117	130
MT1	°C	137	139	120,4	136,2
MT2	°C	114	114	101	113,6
MT3	°C	78	70	-	-

Tabulka 2

	Jednotka	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3R	Příklad 4R
Uzavírací vrstva s obsahem (C)					
MFI	g/10 minut	5	5	7	5
Uzavírací teplota	°C	95	86	92	108
Rozmezí přilnavosti za tepla	°C - °C	105 až 142	105 až 135	95 až 135	
Zákal	%	1,5	1,3	1,8	
Lesk	%	79	80	77	
Čírost	%	96	97	95	

## P A T E N T O V É N Á R O K Y

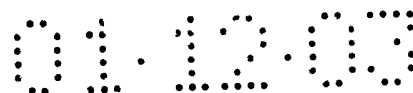
1. Prostředky na bázi polymerů propylenu (prostředky (C)), v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují:

- od 61 do 74 % hmotnostních kopolymeru propylenu s nahodilým uspořádáním (kopolymer (A)) obsahujícího od 8 do 16 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a méně než 0,5 % hmotnostního monomerních jednotek odvozených od ethylenu a
- od 39 do 26 % hmotnostních kopolymeru propylenu s nahodilým uspořádáním (kopolymer (B)) obsahujícího od 35 do 50 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a od 0 do 1 % hmotnostního monomerních jednotek odvozených od ethylenu.

2. Prostředky podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že obsahují:

- od 62 do 72 % hmotnostních kopolymeru (A) propylenu a 1-butenu v podstatě obsahujícího od 86 do 90 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od polypropylenu a od 10 do 14 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a
- od 38 do 28 % hmotnostních kopolymeru (B) propylenu s náhodným uspořádáním obsahujícího od 38 do 45 % hmotnostních monomerních jednotek odvozených od 1-butenu a od 0 do 0,5 % hmotnostního monomerních jednotek odvozených od ethylenu.

3. Prostředky podle kteréhokoli z nároků 1 a 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vykazují index toku taveniny (MFI), měřený podle normy ASTM D 1238 (230 °C, nálož 2,16 kg), od 1 do 15 g/10 minut.



4. Prostředky podle kteréhokoli z nároků 1 až 3, v y z n a-  
č u j í c í s e t í m, že vykazují uzavírací teplotu  
nejvýše 100 °C.

5. Prostředky podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, v y z n a-  
č u j í c í s e t í m, že teplota tavení je alespoň o 26  
°C vyšší než uzavírací teplota.

6. Prostředky podle kteréhokoli z nároků 1 až 5,  
v y z n a č u j í c í s e t í m, že vykazují pík teploty  
tavení MT3 mezi 50 a 90 °C.

7. Způsob výroby prostředků podle kteréhokoli z nároků 1 až  
6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se mechanicky mísí  
taveniny kopolymerů (A) a (B) ve vnitřním nebo vnějším  
mísidle.

8. Způsob výroby prostředků podle kteréhokoli z nároků 1 až  
6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se následně  
kopolymeruje kopolymer (A) syntetizovaný během prvního  
stupně a kopolymer (B) syntetizovaný během druhého stupně  
za přítomnosti kopolymeru (A).

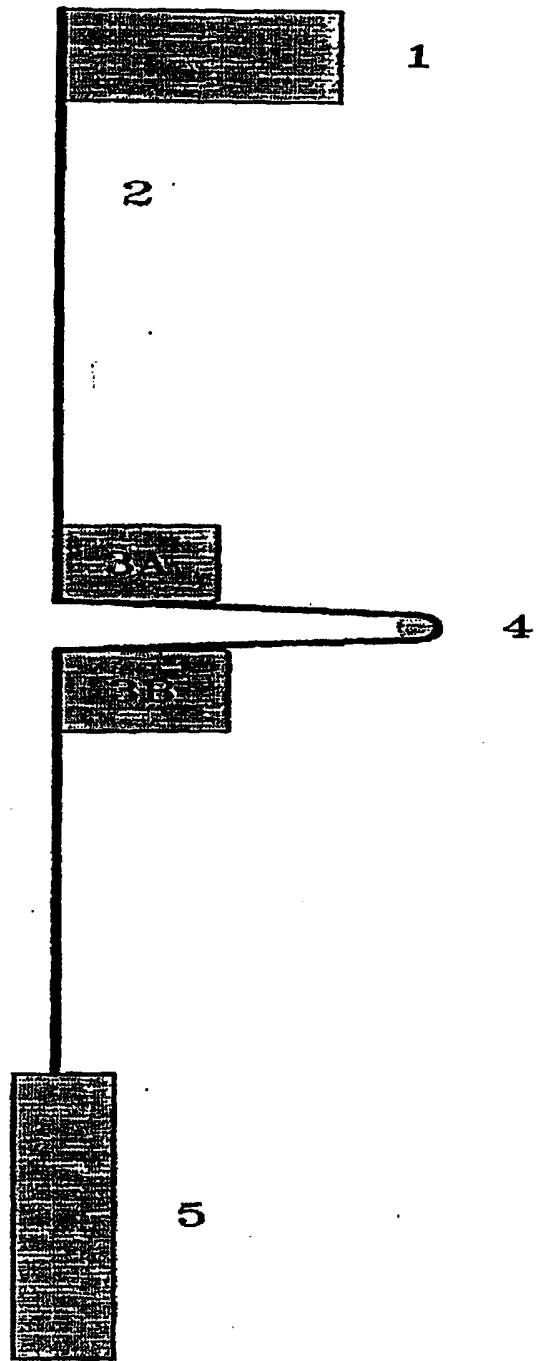
9. Tepelně uzavíratelné vícevrstvé folie, v y z n a č u-  
j í c í s e t í m, že obsahují alespoň jednu uzavírací  
vrstvu složenou v podstatě z prostředku (C) podle  
kteréhokoli z nároků 1 až 6.

10. Balicí materiál, v y z n a č u j í c í s e t í m, že  
je založen na foliích podle nároku 9.

1/1

PV2003-2536

01.10.00



Obr. 1