



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAzione
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	101998900689865
Data Deposito	07/07/1998
Data Pubblicazione	07/01/2000

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B		

Titolo

COMPOSIZIONI POLIETILENICHE AVENTI ELEVATE PROPRIETA' OTTICHE E MECCANICHE
E MIGLIORATA LAVORABILITA' ALLO STATO FUSO

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"COMPOSIZIONI POLIETILENICHE AVENTI ELEVATE PROPRIETA' OTTICHE E MECCANICHE E MIGLIORATA LAVORABILITA' ALLO STATO FUSO"

a nome di Montell Technology Company b.v., di nazionalità olandese, residente in Hoeksteen 66, 2132 MS Hoofddorp, Paesi Bassi.

27 LUG. 1998

La presente invenzione riguarda composizioni polietileniche comprendenti un copolimero lineare a bassa densità dell'etilene (LLDPE) avente una stretta distribuzione dei pesi molecolari, e un copolimero cristallino del propilene.

I film ottenibili da dette composizioni possiedono un elevato bilancio di proprietà meccaniche e proprietà ottiche.

Inoltre, le suddette composizioni sono facilmente lavorabili allo stato fuso, poichè non richiedono elevati consumi di energia nei macchinari impiegati per la loro lavorazione e non determinano alte pressioni alla testata dei macchinari stessi.

Il copolimero dell'etilene impiegato per le composizioni della presente invenzione possiede una distribuzione dei pesi molecolari, in termini di rapporto tra il peso molecolare medio ponderale (M_w) e il peso molecolare medio numerale (M_n), cioè in termini di M_w/M_n , particolarmente stretta (corrispondente a valori di M_w/M_n inferiori a 4) e quindi tipica dei polietileni ottenuti con catalizzatori metallocenici.

Per tale aspetto le composizioni della presente invenzione differiscono dalle composizioni descritte nelle domande di brevetto pubblicate WO 93/03078 e WO 95/20009, in cui il copolimero LLDPE (che viene miscelato con un copolimero cristallino del propilene) è preparato con catalizzatori Ziegler-Natta e possiede quindi valori di M_w/M_n tipicamente superiori o uguali a 4.

Secondo il brevetto USA 4,871,813 è possibile preparare copolimeri LLDPE aventi valori di M_w/M_n inferiori a 4 (da 2,5 a 6) anche quando il catalizzatore impiegato è del tipo Ziegler-Natta, tuttavia negli esempi si impiega unicamente un copolimero LLDPE avente un valore di M_w/M_n di 4.

Anche nel citato brevetto USA il copolimero LLDPE viene miscelato con un copolimero del propilene, tuttavia la cristallinità di tale copolimero del propilene è piuttosto bassa, come evidenziato dai bassi valori di entalpia di fusione (inferiori o uguali a 75 J/g) e, in particolare, dal grado di cristallinità (inferiore al 35%).

I suddetti documenti mostrano che mediante l'aggiunta del copolimero del propilene al copolimero LLDPE si ottengono composizioni polietileniche aventi migliorata lavorabilità allo stato fuso, nel senso precedentemente detto.

Secondo il brevetto USA 4,871,813 tale effetto si ottiene senza modificare sostanzialmente le proprietà ottiche e meccaniche del film, rispetto a quelle di un film ottenuto dal copolimero LLDPE puro.

Secondo la domanda di brevetto pubblicata WO 95/20009, oltre a migliorare la lavorabilità allo stato fuso, l'aggiunta del copolimero cristallino del propilene è in grado di migliorare la resistenza del film polietilenico all'impatto e allo strappo.

Tuttavia, le proprietà ottiche delle composizioni comprendenti un copolimero LLDPE ottenuto con catalizzatori Ziegler-Natta e un copolimero del propilene sono inferiori, per quanto riguarda in particolare i valori di Haze e di Gloss, a quelle tipiche di un copolimero LLDPE ottenuto con catalizzatori metallocenici e avente valori di rapporto dei gradi F/E relativamente alti, cioè superiori a 20.

I suddetti copolimeri LLDPE ottenuti con catalizzatori metallocenici mostrano in generale valori di Haze inferiori a circa 20% e valori di Gloss superiori a circa 30% (misurati su film blown dello spessore di 25 μm con il metodo descritto negli esempi).

In corrispondenza a detti elevati valori di Haze e Gloss, tali copolimeri LLDPE possiedono anche soddisfacenti valori di resistenza all'impatto (Dart Test) e allo strappo (Elmendorf).

Tuttavia, i copolimeri LLDPE ottenuti con catalizzatori metallocenici dimostrano una insoddisfacente lavorabilità allo stato fuso.

Sarebbe quindi particolarmente desiderabile ottenere composizioni poliolefiniche aventi le suddette proprietà ottiche, con il miglior bilancio possibile di resistenza all'impatto e resistenza allo strappo e buona lavorabilità allo stato fuso.

Nel brevetto USA 5,674,945 si descrivono composizioni polietileniche comprendenti un copolimero LLDPE ottenuto con catalizzatori metallocenici e un copolimero del propilene avente una densità superiore o uguale a 0,900 g/cm³.

In particolare, negli esempi si usa un copolimero contenente 0,2% in moli di butene e un copolimero contenente 3,4% in moli di etilene e 1,6% in moli di butene.

In entrambi i casi, la quantità relativa di copolimero del propilene nelle composizioni polietileniche è del 10% in peso, e la trasparenza dei film ottenuti da tali composizioni risulta sostanzialmente invariata rispetto alla trasparenza dei film ottenuti dai corrispondenti copolimeri LLDPE allo stato puro.

Inoltre, I film ottenuti dalle suddette composizioni mostrano elevati valori di modulo a tensione, superiori a quelli dei film ottenuti dai corrispondenti copolimeri LLDPE allo stato puro, e di allungamento a rottura.

Il problema tecnico costituito dall'ottenimento di elevati bilanci di proprietà ottiche, resistenza all'impatto e allo strappo non viene considerato.

Sono state ora realizzate delle composizioni polietileniche che soddisfano pienamente le predette esigenze, grazie ad un inusuale e particolarmente favorevole bilancio di proprietà meccaniche, ottiche e lavorabilità allo stato fuso.

Costituiscono quindi oggetto della presente invenzione delle composizioni polietileniche

comprendenti (percentuali in peso):

- A) da 60 a 95%, preferibilmente da 65 a 90%, più preferibilmente da 70 a 88%, di un copolimero dell'etilene con un'alfa-olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in cui R è un radicale alchilico contenente da 1 a 18 atomi di carbonio (copolimero LLDPE), detto copolimero avente densità da 0,905 a 0,935 g/cm³, preferibilmente da 0,910 a 0,930, più preferibilmente da 0,915 a 0,925 g/cm³ (misurata secondo ASTM D 4883), valori di M_w/M_n inferiori a 4, preferibilmente da 1,5 a 3,5, più preferibilmente da 1,5 a 3 (misurati mediante GPC, cioè Gel Permeation Chromatography), e valori di rapporto dei gradi F/E superiori a 20, preferibilmente da 25 a 70, più preferibilmente da 25 a 50 (misurati secondo ASTM D 1238);
- B) da 5 a 40%, preferibilmente da 10 a 35%, più preferibilmente da 12 a 30%, di uno o più copolimeri cristallini del propilene scelti tra (i) copolimeri del propilene con etilene contenenti da 3 a 8%, preferibilmente da 4 a 6%, di etilene; (ii) copolimeri del propilene con una o più alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, dove R^1 è un radicale alchilico avente da 2 a 8 atomi di carbonio o arilico, contenenti da 6 a 25%, preferibilmente da 8 a 20%, di alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$; (iii) copolimeri del propilene con etilene e una o più alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, dove R^1 ha il significato suddetto, contenenti da 0,1 a 8%, preferibilmente da 0,5 a 5%, più preferibilmente da 1 a 4%, di etilene, e da 0,1 a 20%, preferibilmente da 1 a 15%, più preferibilmente da 2,5 a 15%, in particolare da 2,5 a 10%, di alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, a condizione che il contenuto totale di etilene e alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ nei copolimeri (iii) sia superiore o uguale a 5%.

Eventualmente, allo scopo di migliorare le proprietà ottiche, le composizioni della presente invenzione possono contenere, in aggiunta ai componenti A) e B), da 0,5 a 10%, preferibilmente da 1 a 6% in peso, di un polietilene LDPE (componente C), rispetto al peso

totale di A) + B) + C).

Come appare evidente dalla precedente descrizione, sono compresi nella definizione di copolimeri anche i polimeri contenenti due o più tipi di comonomeri.

Le suddette composizioni sono generalmente caratterizzate da valori di Haze inferiori o uguali al 25%, preferibilmente inferiori o uguali al 20%, in particolare compresi tra 20 e 5%, e valori di Gloss superiori a circa 30%, in particolare compresi tra 30 e 60% (misurati su film blown dello spessore di 25 μm con il metodo descritto negli esempi).

Inoltre, le composizioni della presente invenzione sono generalmente caratterizzate da valori di Dart Test superiori o uguali a 150 g, preferibilmente superiori o uguali a 200 g, in particolare compresi tra 150 e 400 g, preferibilmente tra 200 e 400 g (misurati su film blown dello spessore di 25 μm con il metodo descritto negli esempi).

Inoltre, le composizioni della presente invenzione mostrano valori di resistenza allo strappo (Elmendorf) particolarmente elevati, sia come tali che in rapporto ai valori di Dart Test.

Generalmente tali valori sono superiori o uguali a 400 g (misurati su film blown dello spessore di 25 μm con il metodo descritto negli esempi) in direzione trasversale (TD), in particolare compresi tra 400 e 800 g, e superiori o uguali a 150 g in direzione di macchina (MD), preferibilmente superiori o uguali a 200 g, in particolare compresi tra 150 e 350 g, preferibilmente tra 200 e 350 g.

Generalmente, il componente A) delle composizioni della presente invenzione ha un contenuto di etilene superiore o uguale al 60% in peso, in particolare da 60 a 99%, preferibilmente superiore o uguale al 70% in peso, in particolare da 70 a 99%, più preferibilmente superiore o uguale a 80% in peso, in particolare da 80 a 99%.

Esempi di alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ presenti nel componente A) delle composizioni della presente invenzione sono propilene; 1-butene; 1-pentene; 1-esene; 4-metil-1-pentene; 1-ottene; 1-decene; 1-dodecene; 1-tetradecene; 1-esadecene; 1-ottadecene; 1-eicosene.

Esempi preferiti sono 1-butene, 1-esene e 1-ottene.

Generalmente, il componente A) possiede valori di Melt Flow Rate E (MFR E secondo ASTM D 1238) da 0,1 a 100 g/10 min..

Inoltre, detto componente A) possiede preferibilmente un contenuto di frazione solubile in xilene a 25 °C inferiore o uguale al 5% in peso.

Il tracciato DSC (Differential Scanning Calorimetry) di detto componente A) mostra preferibilmente un solo picco di fusione (tipico di una fase cristallina); tale picco si trova generalmente ad una temperatura superiore o uguale a 100 °C.

I copolimeri LLDPE aventi le caratteristiche sopra riportate per il componente A) sono noti nell'arte e possono essere ottenuti mediante processi di polimerizzazione convenzionali (in fase gas, in sospensione o in soluzione) impiegando catalizzatori comprendenti un composto di un elemento di transizione, preferibilmente Ti, Zr o Hf, o della serie dei lantanidi, in cui tale elemento è legato ad almeno un gruppo ciclopentadienilico, e un co-catalizzatore, in particolare un allumossano o un composto capace di formare un alchil catione.

Esempi dei suddetti catalizzatori e processi di polimerizzazione sono descritti nella domanda di brevetto pubblicata WO 93/08221.

Esempi di alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ presenti nel componente B) delle composizioni della presente invenzione sono 1-butene; 1-pentene; 4-metilpentene-1; 1-esene; 1-ottene.

L' 1-butene è preferito.

Generalmente il componente B) possiede valori di Melt Flow Rate L (MFR L secondo ASTM D 1238) da 0,1 a 500 g/10 min., preferibilmente da 1 a 50, più preferibilmente da 6 a 25 g/10 min..

Preferibilmente detto componente B) possiede valori di densità (misurati secondo ASTM D 4883) inferiori a 0,9 g/cm³, in particolare da 0,890 a 0,899, più preferibilmente da 0,892 a

0,899.

Inoltre, detto componente B) possiede preferibilmente le seguenti caratteristiche:

- contenuto di frazione insolubile in xilene a 25 °C superiore a 70% in peso, più preferibilmente superiore o uguale a 75%, in particolare superiore o uguale a 85% in peso;
- entalpia di fusione (misurata secondo ASTM D 3418-82) superiore a 50 J/g, più preferibilmente superiore o uguale a 60 J/g, in particolare superiore o uguale a 70 J/g, per esempio da 75 a 95 J/g;
- temperatura di fusione (misurata secondo ASTM D 3418-82) inferiore a 140°C, più preferibilmente da 120 a 140 °C;
- valori di M_w/M_n superiori a 3,5, in particolare da 3,5 a 15.

I copolimeri cristallini del propilene aventi le caratteristiche sopra riportate per il componente B) sono noti nell'arte e possono essere ottenuti mediante processi di polimerizzazione convenzionali impiegando catalizzatori stereospecifici Ziegler-Natta supportati su alogenuri di magnesio. Tali catalizzatori contengono, come componente essenziale, un componente catalitico solido comprendente un composto di titanio avente almeno un legame titanio-alogeno e un composto elettron-donatore, entrambi supportati su un alogenuro di magnesio. Come co-catalizzatori si usano generalmente un composto Al-alchilico e un composto elettron-donatore.

Catalizzatori aventi le suddette caratteristiche sono per esempio descritti nel brevetto USA 4,399,054 e nel brevetto europeo 45977.

Il polimero LDPE (Low Density Polyethylene) costituente il componente C) delle composizioni della presente invenzione è un omopolimero dell'etilene o un copolimero dell'etilene contenente minori quantità di comonomeri, come butil acrilato, preparato mediante polimerizzazione ad alta pressione impiegando iniziatori di radicali liberi.

La densità di detto polimero LDPE varia generalmente da 0,910 a 0,925 g/cm³ (misurata secondo ASTM D 4883).

I valori di MFR E di detto polimero LDPE variano generalmente da 0,1 a 50 g/10 min., preferibilmente da 0,3 a 20 g/10 min..

I polimeri LDPE aventi le caratteristiche sopra riportate per il componente C) sono noti nell'arte. Esempi specifici sono i polimeri disponibili in commercio con i marchi Escorene, e Lupolen (BASF).

In aggiunta ai suddetti componenti, le composizioni della presente invenzione possono contenere altri componenti polimerici, come elastomeri olefinici, in particolare elastomeri etilene/propilene (EPR) o etilene/propilene/diene (EPDM), e additivi comunemente impiegati nell'arte, come stabilizzanti (in particolare antiossidanti fenolici e stabilizzanti di processo, come i fosfiti organici), pigmenti, cariche, agenti nucleanti, agenti scivolanti, agenti lubrificanti e antistatici, ritardanti di fiamma e plastificanti.

Le composizioni della presente invenzione possono essere preparate mediante processi di polimerizzazione in due o più stadi consecutivi, usando in almeno uno stadio i catalizzatori sopra descritti per la preparazione del componente A) e in almeno un altro stadio i catalizzatori Ziegler-Natta sopra descritti per la preparazione del componente B), ed eventualmente aggiungendo il componente C) mediante miscelazione allo stato fuso.

Naturalmente è anche possibile preparare le composizioni della presente invenzione mediante miscelazione dei componenti A), B), ed eventualmente C), allo stato fuso.

I processi di miscelazione allo stato fuso convenientemente impiegabili sono di tipo convenzionale e si basano sull'impiego di apparati di miscelazione noti nell'arte, come estrusori monovite e bivite.

In considerazione della loro agevole lavorabilità allo stato fuso e delle loro elevate proprietà ottiche e meccaniche, le composizioni della presente invenzione sono particolarmente

adatte alla preparazione di articoli formati in genere, e in particolare di film, monostrato o multistrato, sia cast che mono- o biorientati, compresi i film blown, in cui almeno uno strato comprenda le suddette composizioni.

I processi per la preparazione di film blown sono ben noti nell'arte e comprendono uno stadio di estrusione attraverso una testa ad apertura anulare.

Il prodotto di tale stadio è un estruso tubolare che viene quindi gonfiato con aria, per ottenere una bolla tubolare, che viene raffreddata e collassata per ottenere il film.

I seguenti esempi vengono dati a scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

Per tali esempi si impiegano i seguenti materiali :

A) copolimero LLDPE

Copolimero etilene/1-ottene, commercializzato da DOW CHEMICAL COMPANY con il nome "Affinity-1570", contenente 10,8% in peso di 1-ottene (determinato mediante ^{13}C -NMR) e avente le seguenti caratteristiche:

Densità (ASTM D 4883): 0,9130 g/cm³

M_w/M_n (GPC): circa 2,5

MFR E (ASTM D 1238): 1,0 g/10 min.

F/E (ASTM D 1238): 41

Solubile in xilene a 25°C(% in peso): 3,2

B) copolimero cristallino del propilene

Si impiega un copolimero del propilene avente le seguenti caratteristiche:

Contenuto di butene (% peso): 5,3

Contenuto di etilene (% peso): 2,2

Densità (g/cm³): 0,895

MFR L (g/10 min.): 6

Solubile in xilene a 25 °C (% peso): 10

Nota: i suddetti contenuti di butene ed etilene sono misurati mediante spettroscopia IR, le densità secondo ASTM D 4883, e il contenuto di insolubile (e conseguentemente di solubile) in xilene si determina con il seguente metodo:

in una beuta di vetro, munita di refrigerante ed agitatore magnetico, vengono posti 2,5 g di copolimero assieme a 250 cm³ di o-xilene. La temperatura viene aumentata sino a raggiungere il punto di ebollizione del solvente in 30 min.. La soluzione limpida così formata viene lasciata a riflusso sotto agitazione per altri 30 min.. La beuta chiusa viene quindi posta in un bagno di acqua e ghiaccio per 30 min. e successivamente in un bagno di acqua termostatato a 25 °C per 30 min.. Il solido formatosi viene filtrato su carta a velocità di filtrazione rapida. 100 cm³ del liquido ottenuto dalla filtrazione vengono versati in un contenitore di alluminio, precedentemente pesato, ed il tutto posto su una piastra riscaldante per evaporare il liquido in corrente di azoto. Il contenitore viene poi posto in stufa a 80°C e mantenuto sottovuoto sino a raggiungere peso costante.

Il suddetto copolimero del propilene viene preparato impiegando in polimerizzazione un catalizzatore Ziegler-Natta ad alta resa e stereospecificità, supportato su cloruro di magnesio.

Esempio 1

I suddetti componenti A) e B) vengono miscelati allo stato fuso in un estrusore monovite (Bandera TR-60) nelle seguenti condizioni:

Profilo temperature: 185, 195, 200, 205, 210, 215, 235, fuso 230 °C;

Giri vite: 70 rpm;

Portata: 67 kg/h.

Le quantità relative dei suddetti componenti sono pari a 80% in peso di A) e 20% in peso di B), rispetto al peso della composizione totale.

Dalla composizione così ottenuta si prepara un film blown dello spessore di 25 μm mediante filmatura con macchina COLLIN-25 nelle seguenti condizioni:

Profilo temperature: 155, 165, 175, 185, 190, 190, 190, 190, fuso 200 °C;

Giri vite: 90 rpm,

Portata: 4,2 kg/h;

Rapporto di soffio: 2,5.

Sul film così preparato si misurano le proprietà riportate in Tabella 1. A scopo di confronto, in Tabella 1 si riportano anche le proprietà di un film blown ottenuto e sottoposto a prova nelle medesime condizioni dell'Esempio 1, ma impiegando il componente A) allo stato puro (Esempio di riferimento 1).

Tabella 1

Es. n°	1	Rif. 1
Pressione testata (MPa)	15,9	18,8
Assorbimento motore (A)	6,7	7,2
Haze (%)	11	8
Gloss (%)	49	56
Dart Test (g)	252	480
Elmendorf TD (g)	510	545
MD (g)	220	215

Con riferimento alla Tabella 1, la pressione di testata corrisponde alla pressione misurata alla testa dell'estrusore, mentre l'assorbimento del motore è relativo al motore dell'estrusore.

Inoltre, le proprietà dei film riportate in Tabella 1 sono misurate con i seguenti metodi standard ASTM:

Haze: ASTM D 1003

Gloss: ASTM D 2547

Dart Test: ASTM D 1709

Elmendorf: ASTM D 1922.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione polietilenica comprendente (percentuali in peso):
 - A) da 60 a 95% di un copolimero dell'etilene con un'alfa-olefina $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in cui R è un radicale alchilico contenente da 1 a 18 atomi di carbonio (copolimero LLDPE), detto copolimero avente densità da 0,905 a 0,935 g/cm³, valori di M_w/M_n inferiori a 4 e valori di rapporto dei gradi F/E superiori a 20;
 - B) da 5 a 40% di uno o più copolimeri cristallini del propilene scelti tra (i) copolimeri del propilene con etilene contenenti da 3 a 8% di etilene; (ii) copolimeri del propilene con una o più alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, dove R^1 è un radicale alchilico avente da 2 a 8 atomi di carbonio o arilico, contenenti da 6 a 25% di alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$; (iii) copolimeri del propilene con etilene e una o più alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, dove R^1 ha il significato suddetto, contenenti da 0,1 a 8% di etilene e da 0,1 a 20% di alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$, a condizione che il contenuto totale di etilene e alfa-olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}^1$ nei copolimeri (iii) sia superiore o uguale a 5%.
2. La composizione polietilenica di rivendicazione 1 comprendente, in aggiunta, da 0,5 a 10% in peso di polietilene LDPE (componente C), rispetto al peso totale di A)+B)+C).
3. La composizione polietilenica di rivendicazione 1, in cui il componente B) ha densità inferiore a 0,900 g/cm³.
4. La composizione polietilenica di rivendicazione 1, in cui il componente B) possiede un contenuto di frazione insolubile in xilene a 25 °C superiore a 70% in peso.
5. La composizione polietilenica di rivendicazione 1, avente valori di Haze, misurati su film blown dello spessore di 25 μm secondo ASTM D 1003, inferiori o uguali al 25%.
6. Film mono- o pluristrato, in cui almeno uno strato comprende la composizione polietilenica di rivendicazione 1.

7. Film blown secondo la rivendicazione 6.

Milano, **07 LUG. 1998**

Per Montell Technology Company b.v.

Il Mandatario

Dott. Enrico Zanolli

