



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 23/08		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/06482
			(43) Date de publication internationale: 11 février 1999 (11.02.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01695 (22) Date de dépôt international: 30 juillet 1998 (30.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/09859 1er août 1997 (01.08.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4 et 8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): HERT, Marius [FR/FR]; 49, rue Marc Carpentier, F-27470 Serquigny (FR). (74) Mandataires: CORTEY, Pierre etc.; Cabinet Hirsch-Desrousseaux-Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: COMPOSITION COMPRISING METALLOCENE PLASTOMER OF DENSITY LESS THAN 0.900 AND ETHYLENE /ALKYL (METH)ACRYLATE COPOLYMER (54) Titre: COMPOSITION COMPRENANT PLASTOMERE METALLOCENE DE DENSITE INFERIEURE A 0.900 ET COPOLY-MERE ETHYLENE/(METH)ACRYLATE D'ALKYLE (57) Abstract The invention concerns a composition comprising a metallocene ethylene/alpha-olefin copolymer of density less than 0.900 g/cm³; and an ethylene/alkyl (meth)acrylate radical copolymer. The invention also concerns films obtained from said composition, in particular an adhesive film capable of being drawn, and a high temperature extrusion method. (57) Abrégé L'invention propose une composition comprenant un copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine de densité inférieure à 0,900 g/cm³; et un copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate d'alkyle. L'invention propose aussi des films obtenus à partir de cette composition, notamment un film étirable collant, ainsi qu'un procédé d'extrusion à une température élevée.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

5 **COMPOSITION COMPRENANT PLASTOMÈRE MÉTALLOCÈNE**
 DE DENSITE INFÉRIEURE A 0,900 ET
 COPOLYMÈRE ÉTHYLÈNE/ (METH)ACRYLATE D'ALKYLE

10

La présente invention concerne une nouvelle composition de plastomère métallocène et de copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle, ainsi que les objets obtenus à partir de celle-ci.

15 On connaît des copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine obtenu par catalyse monosite métallocène. Ces copolymères étant homogènes en composition, il a été possible de préparer des produits ayant une densité comprise par exemple entre 0,905 et 0,880 g/cm³, appelés
20 plastomères, ayant de bonnes propriétés mécaniques et optiques. La répartition moléculaire de ces plastomères est très étroite, et se caractérise par un indice de polydispersité ou polymolécularité (rapport $I = M_w/M_n$) faible, en général $I < 3$.

25 Par conséquent, si ces plastomères ont de bonnes propriétés mécaniques et optiques, ils présentent une rhéologie peu adaptée à la mise en oeuvre par extrusion ou injection, à cause des caractéristiques suivantes :
- énergie spécifique élevée en raison d'une viscosité
30 élevée aux gradients de cisaillement des vis d'extrusion;
- tendance aux défauts d'extrusion;
- instabilité de la matière fondue en sortie de filière, en raison d'une faible viscosité élongationnelle.

On recherche donc un moyen de modifier le comportement
35 rhéologique de ces copolymères d'éthylène métallocène (plastomères) tout en conservant leurs propriétés mécaniques et optiques.

Plusieurs documents décrivent la modification de certains (co)polymères d'éthylène et d'alpha-oléfine par mélange avec d'autres (co)polymères.

US-P-3176052 décrit un mélange homogène comprenant, en
5 poids, (a) 25 à 95% d'un copolymère éthylène/alpha-oléfine obtenu par catalyse Ziegler-Natta ayant une densité supérieure à 0,92 g/cm³ et un MFI compris entre 0,1 et 10 dg/min, hétérogène en composition, et (b) 75 à 5% d'un polyéthylène radicalaire ayant une densité comprise entre
10 0,91 et 0,94 g/cm³.

US-P-4623581 décrit un mélange homogène comprenant, en poids, (a) 25 à 98% d'un copolymère éthylène/alpha-oléfine hétérogène en composition ayant une densité entre 0,905 et 0,940 g/cm³ et un MFI compris entre 0,4 et 3 dg/min, et (b)
15 75 à 2% d'un polyéthylène radicalaire ayant une densité comprise entre 0,91 et 0,94 g/cm³, ayant un indice de polydispersité supérieur à 4, ledit copolymère présentant des propriétés spécifiques de cristallinité et de distribution des monomères alpha-oléfiniques. Le
20 polyéthylène radicalaire selon ce document peut être un copolymère d'éthylène avec jusqu'à 25% en poids d'un acrylate d'alkyle, par exemple 17,5% en poids d'acrylate de butyle. Il n'y a aucune mention dans ce document de l'amélioration des propriétés rhéologiques des polymères
25 modifiés; ce n'est d'ailleurs pas le but recherché. Il est de plus indiqué dans ce document que ces polymères d'éthylène modifiés ne présentent pas d'indice de polydispersité compris entre 2,7 et 4,1 (en faisant référence au document EP-A-0006110); ces polymères
30 d'éthylène modifiés présentent donc une rhéologie satisfaisante qui ne nécessite pas d'être modifiée.

EP-A-0006110 décrit un mélange comprenant, en poids, (a) 80 à 99% d'un copolymère éthylène/alpha-oléfine ayant un indice de polydispersité compris entre 2,7 et 4,1, et
35 (b) 20 à 1% d'un homopolyéthylène basse densité haute pression, l'addition du PE basse densité ayant pour objet

de pallier la rhéologie défaillante du copolymère éthylène/alpha-oléfine.

WO-A-9507314 décrit des emballages réalisés à partir de copolymères éthylène/alpha-oléfine substantiellement
5 linéaires ayant des indices de polydispersité faibles, par exemple compris entre 1,5 et 2,5. Ce document décrit l'addition de plusieurs types de modifiants des propriétés de film, dont des modifiants rhéologiques, tout en indiquant que les copolymères éthylène/alpha-oléfine sont
10 de préférence utilisés seuls. Les modifiants indiqués dans la description incluent LDPE, EVA, EVOH, PB, HDPE et LLDPE. L'exemple mentionné dans ce brevet indique comme modifiant rhéologique du LDPE ou un copolymère EP linéaire. Cependant, ces modifiants rhéologiques ont des
15 modules très élevés, et donc ne permettent pas la production industrielle de film ayant des qualités suffisantes. Un autre modifiant possible selon ce document est un EVA; cependant ce modifiant ne peut pas être extrudé à une température suffisamment élevée car il
20 se dégrade à des températures de 220°C, voire moins.

US-P-5326602 décrit des compositions comprenant un polymère d'éthylène avec un copolymère éthylène/acrylate. Le polymère d'éthylène est obtenu par catalyse Ziegler-Natta, et ne présente pas de distribution moléculaire
25 étroite. De plus, ce document ne décrit pas l'action du copolymère éthylène/acrylate sur la processabilité d'un polymère d'éthylène.

US-P-5593747 décrit des compositions comprenant un polymère d'éthylène métallocène particulier, destiné à la
30 fabrication de films thermorétractables. Selon ce document, ce polymère métallocène peut être mélangé avec un polymère thermoplastique. Cependant, les seuls exemples visent l'ajout d'EVA.

EP-A-0597502 décrit des compositions comprenant un
35 polymère d'éthylène métallocène ayant une densité d'au moins 0,900 g/cm³, destiné aussi à la fabrication de films thermorétractables. Selon ce document, ce polymère

métallocène peut être mélangé avec un polymère thermoplastique du type copolymère d'éthylène radicalaire. Bien que les copolymères éthylène/acrylate soient mentionnés spécifiquement, les seuls exemples visent l'ajout d'EVA.

En fait, l'ajout d'EVA à un polymère métallocène ne permet pas d'améliorer sa processabilité. De plus, l'EVA n'est pas stable à des températures d'extrusion élevées, notamment de l'ordre de 200 à 220°C.

Aucun des documents ci-dessus n'enseigne ni ne suggère la présente invention.

Ainsi, l'invention fournit une composition comprenant, en poids:

(i) de 1 à 99 %, de préférence 50 à 95%, de copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présentant une densité inférieure à 0,900 g/cm³; et

(ii) de 99 à 1 %, de préférence 50 à 5%, de copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate d'alkyle.

Selon une variante, la teneur en copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate est comprise entre 5 et 25%.

Selon un mode de réalisation, le module de flexion de chaque copolymère est compris entre 10 et 100 MPa.

Le rapport des modules de flexion, ainsi que des modules sécants, est avantageusement supérieur à 1.

Le copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présente par exemple un indice de polydispersité entre 2 et 5 et de préférence entre 2 et 3.

Le copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présente par exemple une densité comprise entre 0,900 et 0,880 g/cm³.

Le copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présente par exemple un MFI compris entre 0,5 et 10, et de préférence entre 0,8 et 5.

Le copolymère radicalaire éthylène/ (méth)acrylate d'alkyle comprend, par exemple, en poids par rapport au

poids du copolymère, de 5 à 40% d'un (méth)acrylate d'alkyle en C1 à C8.

Le copolymère radicalaire éthylène/ (méth)acrylate d'alkyle présente par exemple un MFI compris entre 0,3 et 5 10.

L'invention a aussi pour objet un film obtenu à partir d'une composition selon l'invention, de préférence extrudée.

L'invention a particulièrement pour objet un film 10 étirable collant obtenu à partir de la composition selon l'invention.

L'invention a encore pour objet un procédé d'extrusion de la composition selon l'invention à une température supérieure ou égale à 200°C, par exemple entre 210 et 15 230°C, en particulier pour la fabrication de film.

L'invention sera maintenant décrite plus en détail dans la description qui suit.

Le terme "copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine" tel qu'utilisé dans l'invention désigne ces 20 copolymères obtenu par catalyse métallocène, et seront indifféremment appelés "plastomères" ou "copolymère d'éthylène métallocène" dans la présente description.

On rappellera que cette catalyse métallocène est une catalyse monosite mettant en oeuvre un catalyseur 25 constitué généralement d'un atome de métal entre deux cycles alkyles liés au métal. Comme métal on peut utiliser tous les métaux des groupes de transition IVA, VA et VIA, ainsi que les lanthanides. Des métaux préférés sont l'hafnium, le zirconium et le titane. En tant que 30 cycle alkyle on utilise généralement le cyclopentadiène. On utilise aussi éventuellement un cocatalyseur ou activateur, par exemple un aluminosane, tel que le méthylaluminosane (MAO). Pour d'autres éléments sur cette catalyse, l'homme de l'art se reportera aux ouvrages 35 classiques en la matière.

En tant qu'alpha-oléfine on utilise toute alpha-oléfine ayant de 3 à 12 atomes de carbone, de préférence

de 3 à 8. Des exemples d'alpha-oléfine sont propylène, butène, hexène et octène. Une alpha-oléfine préférée est l'octène. La proportion d'alpha-oléfine dans le plastomère peut aller jusqu'à 40% en poids et varie de façon classique entre 10 et 35% en poids, par exemple entre 10 et 30%.

Dans le cas du film étirable collant, on utilise par exemple l'octène comme alpha-oléfine, la proportion étant comprise par exemple notamment entre 20 et 25%.

10 Ces plastomères de l'invention sont homogènes en composition.

La densité de ces copolymères métallocène est inférieure à 0,900 g/cm³, généralement comprise entre 0,900 et 0,875 g/cm³, de préférence entre 0,900 et 0,880 g/cm³.

15 L'indice de polydispersité de ces plastomères est faible, généralement compris entre 2 et 5, de préférence entre 2 et 3. Le MFI (indice d'écoulement à l'état fondu, tel que mesuré selon la norme ASTM D 1238-73) est généralement compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 0,8 et 5.

Ces plastomères sont sensiblement linéaires.

Le module de flexion de ces plastomères est de préférence compris entre 10 et 100 MPa; par exemple entre 10 et 50 MPa

25 Des mélanges de plastomères sont aussi envisagés.

De tels plastomères sont disponibles dans le commerce chez Dow et Exxon, respectivement sous les dénominations Affinity et Exact.

Le terme "copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate d'alkyle" désigne ces copolymères comprenant, en poids par rapport au poids dudit copolymère, jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, obtenu par synthèse avec initiateur de radicaux libres, et seront indifféremment appelés "copolymère éthylène/(méth)acrylate" ou "copolymère EAA" dans la présente description.

Ces copolymères EAA sont en général obtenus dans un procédé haute pression, et montrent en général une distribution moléculaire large et du branchement long (i.e. une branche ayant un nombre de segments monomères du même ordre que celui de la chaîne principale). Des exemples et procédés de préparation de tels copolymères EAA sont donnés, par exemple dans les brevets US-P-4617366 et US-P-5543233, incorporés par référence.

La teneur en poids en (méth)acrylate, par rapport au poids du copolymère EAA, est généralement comprise entre 1 et 60%, en particulier entre 5 et 40%.

Ce terme de (méth)acrylate d'alkyle désigne les méthacrylate et acrylate d'alkyle linéaire, ramifié ou cyclique contenant de 1 à 12, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, butyle, et 2-éthylhexyle. Des exemples spécifiques de copolymère EAA sont le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle.

L'indice MFI de ces copolymères EAA est généralement compris entre 0,1 et 400 dg/min, par exemple entre 0,3 et 10 dg/min.

D'autres monomères peuvent éventuellement être présents dans les copolymères EAA, dans la mesure où les propriétés finales ne sont pas affectées. Des exemples de tels termonomères sont les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, l'anhydride maléique et le (méth)acrylate de glycidyle. Ce termonomère peut être présent en une quantité par exemple jusqu'à 10% en poids, par rapport au poids dudit copolymère EAA, et peut être greffé ou terpolymérisé.

Dans la mesure où la température de dégradation thermique de ces copolymères EAA est élevée, les températures usuelles de transformation des plastomères peuvent être utilisées sans risque de dégradation pour les copolymères EAA.

Le module de flexion de ces copolymères EAA est de préférence compris entre 10 et 100 MPa; par exemple entre 10 et 50 MPa.

Des mélanges de copolymères EAA sont aussi envisagés.

- 5 Dans le cas des films étirables collants, un EAA préféré : comprend un acrylate de méthyle et/ou présente un MFI compris entre 3 et 10 et/ou comprend entre 20 et 35% en poids d'acrylate.

De tels copolymères EAA sont disponibles dans le commerce chez Elf Atochem, sous la dénomination Lotryl®.

Un mode de réalisation particulier correspond à celui où le rapport :

module de flexion du plastomère

- 15 module de flexion copolymère EAA
est supérieur à 1, et par exemple compris entre 1 et 3.
Un tel rapport est intéressant par exemple pour les objets "massifs" obtenus à partir des compositions de l'invention.

- 20 Un autre mode de réalisation particulier correspond à celui où le rapport :

module sécant du plastomère

module sécant copolymère EAA

- 25 est supérieur à 1, et par exemple compris entre 1 et 3.
Un tel rapport est intéressant par exemple pour les films obtenus à partir des compositions de l'invention.

- Il est clair que d'autres polymères peuvent être ajoutés aux compositions selon l'invention, en des quantités ne nuisant pas aux propriétés recherchées et classiques pour l'homme de l'art.

- Il est tout aussi clair que des additifs et adjuvants classiques peuvent être ajoutés aux mélanges selon l'invention, en des quantités classiques pour l'homme de l'art. Des exemples de tels additifs sont des anti-UV, anti-oxydants, pigments, des charges telles que silice, fibres, etc.

L'invention fournit aussi les objets obtenus à partir de ces mélanges, et notamment des films. L'épaisseur du film est classique, par exemple entre 10 et 500 μm . Ces films sont fabriqués sur des installations classiques pour
5 PE, LDPE, etc.

Les films selon l'invention comprennent au moins une couche obtenue à partir d'une composition selon l'invention.

Selon une variante, les films selon l'invention
10 comprennent une couche collante et sont des films étirables collants. Dans ce cas, la couche collante selon l'invention comprend suffisamment du copolymère EAA, avantageusement de 5 à 50%, polymère EAA dans lequel la teneur en comonomère acrylate est avantageusement comprise
15 entre 10 et 35%, préférentiellement entre 20 et 35%.

Selon une autre variante, les films selon l'invention comprennent une couche collante obtenue à partir de la composition selon l'invention, et une couche glissante. Cette couche glissante peut être obtenue à partir d'une
20 polyoléfine, telle qu'un polypropylène ou un polyéthylène (LLDPE, LDPE, métallocène). Cette couche glissante peut aussi contenir des additifs anti-collage et/ou de glissement. Dans le film, la couche collante représente de 5 à 95%, préférentiellement 5 à 35%, avantageusement 10
25 à 20% de l'épaisseur combinée des couches collante et glissante.

D'autres couches peuvent être présentes, pour obtenir des films multicouches.

Les mélanges selon l'invention peuvent être préparés
30 par tout procédé classique, notamment par compoundage, à l'aide par exemple d'extrudeuses mono-vis à profil malaxeur, extrudeuses bi-vis, mélangeurs internes, mélangeurs à cylindres, etc. Les mélanges peuvent aussi être réalisés directement avec les extrudeuses de
35 transformation, en extrusion de gaine, de film, de profilés, sur presse à injecter, etc. Les conditions

opératoires sont celles classiques pour le PE, le LDPE, etc..

En particulier, il est possible d'extruder les compositions de l'invention à des températures supérieures ou égales à 200°C, par exemple entre 210 et 230°C, sans risquer de dégradation des produits.

L'invention permet donc (i) la modification de plastomères métallocène pour leur conférer une aptitude à la processabilité, notamment par la réduction de l'énergie spécifique et l'amélioration de la stabilité de l'extrudat et parallèlement (ii) la modification de copolymères EAA pour améliorer leurs propriétés mécaniques et optiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

15 Exemples.

Dans ces exemples, les mélanges sont réalisés sur une extrudeuse de gaine équipée d'une vis à 3 zones avec malaxeur du type pour LDPE radicalaire, et de diamètre 45 mm. Le profil de température est croissant, et se termine à 230°C, et la vitesse de vis est de 100 tpm pour l'extrusion des témoins et des compositions selon l'invention. Toutes les gaines sont étirées à une épaisseur de 50 µm avec un taux de gonflage de 2.

Les compositions sont réalisées à partir des copolymères suivants :

A1 copolymère éthylène/octène, de composition massique 88/12, obtenu par catalyse métallocène, de densité 0,902 g/cm³, de MFI 1,0 dg/min, correspondant au copolymère donné à la seconde ligne du tableau 1, page 6, de WO-A-9507314.

A2 copolymère éthylène/octène, de composition massique 86/14, obtenu par catalyse métallocène, de densité 0,895 g/cm³, de MFI 1,6 dg/min.

B copolymère éthylène/acrylate de méthyle, de MFI 2 dg/min et de taux massique d'acrylate de méthyle de 16,5% (correspondant à un taux molaire de 6%).

C copolymère éthylène/acrylate de méthyle, de MFI 0,3 dg/min et de taux massique d'acrylate de méthyle de 14% (correspondant à un taux molaire de 5%).

5 D copolymère éthylène/acrylate de méthyle, de MFI 7 dg/min et de taux massique d'acrylate de méthyle de 28%.

On procède aux exemples suivants, pour lesquels on détermine les caractéristiques suivantes:

- Energie spécifique de la matière, exprimée en kWh/kg, correspondant à la puissance du moteur de l'extrudeuse
- 10 rapportée au débit de matière.
- Trouble (haze) exprimé en % de lumière diffusée, mesuré selon la norme ASTM D 1003.
- Résistance au déchirement mesurée selon la méthode Elmendorf (ASTM D 1922) dans le sens machine (MD) et dans
- 15 le sens transversal (TD), exprimée en g/50 µm.
- Résistance à l'impact mesurée selon la méthode Dart (ASTM D 1709) exprimée en g/50 µm.
- Module sécant (ou module à 1% d'élongation), mesuré selon la norme ASTM-D-882, exprimé en MPa.

20 Exemple Comparatif A (ECA).

Le copolymère A1 est extrudé seul. Le débit d'extrusion est inférieur à 34 kg/h, et on note un manque de stabilité de l'extrudat et un énergie spécifique du polymère conduisant à une prise de puissance du moteur

25 très proche de la limite acceptable.

Cet exemple est répété avec le copolymère A2 ; on obtient les mêmes résultats.

Exemple Comparatif B (ECB).

Le copolymère B est extrudé seul. L'extrusion est

30 stable au débit de 34 kg/h, et on note une prise de puissance du moteur correspondant à environ 50% du maximum.

Exemple Comparatif C (ECC).

Le copolymère C est extrudé seul. L'extrusion est

35 stable au débit de 35 kg/h, et on note une prise de puissance du moteur correspondant à environ 65% du maximum.

Exemple 1.

On mélange 80% en poids du copolymère A1 avec 20% en poids du copolymère B. On obtient un extrudat stable avec une augmentation du débit de 10%. Le film a de bonnes propriétés optiques et une résistance à la déchirure améliorée par rapport aux films de A1 et B seuls.

Exemple 2.

On mélange 80% en poids du copolymère A1 avec 20% en poids du copolymère C. On obtient un extrudat stable avec une augmentation du débit de 10%.

Exemple 3.

On mélange 60% en poids du copolymère A1 avec 40% en poids du copolymère B. On obtient un extrudat stable avec une augmentation du débit de 20%.

Exemple 4.

On mélange 60% en poids du copolymère A1 avec 40% en poids du copolymère C. On obtient un extrudat stable avec une augmentation du débit de 20%.

Les exemples 1 à 4 sont répétés avec le copolymère A2 ; on obtient des résultats similaires.

Exemple 5.

On mélange 40% en poids du copolymère A1 avec 60% en poids du copolymère B. L'extrusion reste stable. On note une amélioration de la résistance à l'impact, la résistance à la déchirure et le trouble (haze).

Exemple 6.

On mélange 40% en poids du copolymère A1 avec 60% en poids du copolymère C. L'extrusion reste stable. On note une amélioration de la résistance à l'impact, la résistance à la déchirure et le trouble (haze).

Exemple 7.

On mélange 20% en poids du copolymère A1 avec 80% en poids du copolymère B. L'extrusion reste stable. On note une amélioration de la résistance à l'impact.

Exemple 8.

On mélange 20% en poids du copolymère A1 avec 80% en poids du copolymère B. L'extrusion reste stable. On note

une amélioration de la résistance à l'impact, la résistance à la déchirure et le trouble (haze).

Les résultats sont consignés dans le tableau qui suit, dans lequel (2) signifie que l'exemple est celui correspondant au copolymère A2. La lecture des résultats permet de conclure que les mélanges selon l'invention offrent de bonnes propriétés mécaniques et optiques tout en permettant une processabilité améliorée.

Exemple 9.

10 On mélange 60% en poids du copolymère A1 avec 40% en poids du copolymère D. On détermine les propriétés du film résultant. Ce film est un film étirable collant.

Exemple 10.

15 On prépare un bi-couche dont la couche collante est la couche de l'exemple précédent et la couche glissante est obtenu à partir du copolymère A1, la couche collante représentant 18% de l'épaisseur totale du film final.

Les exemples 9 et 10 sont répétés avec le copolymère A2 ; on obtient les mêmes résultats.

20 Exemple 11. L'exemple 9 est répété, cette fois avec un copolymère de densité 0,891, comprenant 24% en poids d'octène. On obtient un film dont les propriétés collantes sont très bonnes.

25 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation indiqués, mais est susceptible de nombreuses variantes aisément accessibles à l'homme de l'art.

Ex.	Composition (%)				Energie spécifique (kWh/kg)	Trouble (%)	Résistance à l'impact (g)	Résistance à la Déchirure (g)		Module sécant
	A1	A2	B	C				MD	TD	
ECA	100				0,35	1,6	>840	688	779	26
ECA(2)		100			0,35	1,9	>840	580	1044	28,2
ECB			100		0,16	8,7	373	253	302	18,4
ECC				100	0,23	25,3	571	165	360	16,8
1	80		20		0,32	3,1	>840	790	958	22,3
1(2)		80	20		0,32	3,3	>840	691	1078	24,3
2	80			20	0,33	6,8	>840	661	749	18,5
2(2)		80		20	0,33	7,0	>840	606	886	19,5
3	60		40		0,22	4,6	>840	522	674	22,8
3(2)		60	40		0,22	4,9	>840	488	722	23,9
4	60			40	0,31	10,5	>840	563	728	22,4
4(2)		60		40	0,31	11,8	>840	531	828	24,1
5	40		60		0,20	9	>840	330	467	18,8
6	40			60	0,27	12,3	>840	350	517	19,4
7	20		80		0,18	13,1	>840	219	282	29,4
8	20			80	0,23	17,8	727	190	379	28

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant, en poids:

- 5 (i) de 1 à 99 % de copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présentant une densité inférieure à 0,900 g/cm³; et
(ii) de 99 à 1 % de copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate d'alkyle.

10 2. Composition selon la revendication 1 comprenant, en poids:

- (i) de 50 à 95 % de copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine; et
(ii) de 50 à 5 % de copolymère radicalaire éthylène/
15 (méth)acrylate d'alkyle.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présente un indice de polydispersité entre 2 et 5 et de
20 préférence entre 2 et 3.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présente une densité comprise entre
25 0,900 et 0,880 g/cm³.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le copolymère métallocène éthylène/alpha-oléfine présente un MFI compris entre 0,5
30 et 10, et de préférence entre 0,8 et 5.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate d'alkyle comprend, en poids par rapport au
35 poids du copolymère, de 5 à 40% d'un (méth)acrylate d'alkyle en C1 à C8.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate d'alkyle présente un MFI compris entre 0,3 et 10.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle les copolymères éthylène/alpha-oléfine et éthylène/(méth)acrylate d'alkyle présentent des modules sécants tels que leur rapport est supérieur à 1.

10

9. Film comprenant au moins une couche obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

15 10. Film étirable collant, comprenant au moins une couche obtenue à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

20 11. Film selon la revendication 10, dans lequel la couche collante comprend 5 à 50% de copolymère radicalaire éthylène/(méth)acrylate d'alkyle, la teneur en (méth)acrylate d'alkyle dans ledit copolymère radicalaire étant avantageusement comprise entre 10 et 35%.

25 12. Film selon la revendication 10 ou 11, comportant en outre une couche glissante.

30 13. Film selon la revendication 12, dans lequel la couche glissante comprend une polyoléfine.

30

14. Film selon la revendication 12 ou 13, dans lequel la couche collante représente de 5 à 95%, préférentiellement 5 à 35%, avantageusement 10 à 20% de l'épaisseur combinée des couches collante et glissante.

35

15. Procédé de mise en oeuvre d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, comprenant

l'extrusion de ladite composition à une température supérieure ou égale à 200°C.

5 16. Procédé de préparation d'un film selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, comprenant l'extrusion de ladite composition à une température supérieure ou égale à 200°C.

International Application No.

PCT/FR 98/01695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L23/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 06857 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 31 March 1994 see page 8, line 30 - line 33; claims 1-5,8; table 1 ---	1-16
X	US 5 326 602 A (RIFI MAHMOUD R) 5 July 1994 cited in the application see column 4, line 26 - line 31; claims 1-9 --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date ~

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 December 1998

Date of mailing of the international search report

28/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clemente Garcia, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01695

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 593 747 A (GEORGELOS PAUL N) 14 January 1997 cited in the application see column 4, line 15 - line 17; claims 1,9,13,14 see column 10, line 47 - column 11, line 23 see column 13, line 20 - line 25; claims 1,9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/01695

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9406857 A	31-03-1994	AT 148905 T DE 69308153 D DE 69308153 T EP 0662988 A JP 8501812 T US 5376439 A	15-02-1997 27-03-1997 28-05-1997 19-07-1995 27-02-1996 27-12-1994
US 5326602 A	05-07-1994	NONE	
US 5593747 A	14-01-1997	US 5399437 A US 5397613 A AU 673081 B AU 6737794 A BR 9402255 A CA 2125999 A,C EP 0634443 A JP 7309962 A NZ 260964 A	21-03-1995 14-03-1995 24-10-1996 19-01-1995 14-03-1995 13-01-1995 18-01-1995 28-11-1995 26-10-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le Internationale No

PCT/FR 98/01695

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08L23/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 94 06857 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 31 mars 1994 voir page 8, ligne 30 - ligne 33; revendications 1-5,8; tableau 1 ---	1-16
X	US 5 326 602 A (RIFI MAHMOUD R) 5 juillet 1994 cité dans la demande voir colonne 4, ligne 26 - ligne 31; revendications 1-9 --- -/--	1-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Clemente Garcia, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le internationale No

PCT/FR 98/01695

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 593 747 A (GEORGELOS PAUL N) 14 janvier 1997 cité dans la demande voir colonne 4, ligne 15 - ligne 17; revendications 1,9,13,14 voir colonne 10, ligne 47 - colonne 11, ligne 23 voir colonne 13, ligne 20 - ligne 25; revendications 1,9 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation Internationale No

PCT/FR 98/01695

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9406857 A	31-03-1994	AT 148905 T DE 69308153 D DE 69308153 T EP 0662988 A JP 8501812 T US 5376439 A	15-02-1997 27-03-1997 28-05-1997 19-07-1995 27-02-1996 27-12-1994
US 5326602 A	05-07-1994	AUCUN	
US 5593747 A	14-01-1997	US 5399437 A US 5397613 A AU 673081 B AU 6737794 A BR 9402255 A CA 2125999 A,C EP 0634443 A JP 7309962 A NZ 260964 A	21-03-1995 14-03-1995 24-10-1996 19-01-1995 14-03-1995 13-01-1995 18-01-1995 28-11-1995 26-10-1995