

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

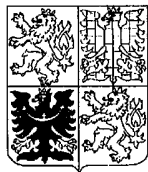
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2422

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.01.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **10.01.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/970121**

(33) Země priority: **FI**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/FI98/00014**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/30628**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/08

B 32 B 27/32

(71) Přihlašovatel:

BOREALIS POLYMERS OY, Porvoo, FI;

(72) Původce:

Sainio Markku, Porvoo, FI;

Laiho Erkki, Porvoo, FI;

Vähälä Martti, Porvoo, FI;

Salminen Hannu, Porvoo, FI;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Extruzní potahová struktura

(57) Anotace:

Extruzní potahová struktura, ve které alespoň jedna vrstva je vyrobena z polymerního prostředku, který se skládá z ethylenového polymeru se širokým rozložením relativní molekulové hmotnosti způsobeným smísením dvou nebo více ethylenových polymerových složek s různými relativními molekulovými hmotnostmi, který obsahuje od 80 do 100 % hmotnostních ethylenových opakujících se jednotek, má hustotu mezi 0,920 a 0,960 g/cm³ a který je směsí alespoň dvou různých ethylenových polymerů.

Extruzní potahová struktura

Oblast techniky

Vynález se týká prostředku na bázi multimodálního ethylenového polymeru a jeho použití pro potahování papírového nebo lepenkového substrátu.

Účelem vynálezu je poskytnutí polyethylenového prostředku pro potahování extruzí, který má dobrou zpracovatelnost a dobré mechanické vlastnosti.

Dosavadní stav techniky

Normální polyethylenové druhy pro potahování extruzí, které jsou v současnosti na trhu jsou polyethyleny s nízkou hustotou, které se získávají při vysokotlakých postupech. Takovéto polyethyleny s nízkou hustotou typicky mají dobrou zpracovatelnost, ale horší odolnost proti tvorbě trhlin z namáhání prostředím (ESCR, Environmental Stress Crack Resistance) a horší těsnicí schopnost a rovněž špatnou lepivost za horka ve srovnání s lineárními polymery.

Při aplikacích pro potahování extruzí se rovněž používají některé lineární polyethyleny, polyethyleny s vysokou hustotou, střední hustotou a lineární s nízkou hustotou. Avšak pro dosažení dostatečné zpracovatelnosti se prostředky pro potahování extruzí normálně připravují mísením lineárních materiálů s vysokotlakým polyethylenem nízké hustoty. Problémem lineárních materiálů je jejich špatná zpracovatelnost. To bylo do určité míry překonáno mísením lineárního materiálu s vysokotlakým polyethylenem nízké hustoty. Přínosem lineárních polyethylenů je jejich lepší mechanická pevnost, která umožňuje tenčí potahy.

Přidání vysokotlakého polyethylenu nízké hustoty (PE-LD) k lineárnímu polyethylenu s vysokou hustotou nebo k lineárnímu polyethylenu s nízkou hustotou (PE-HD nebo PE-LLD) obvykle vede ke ztrátě mechanických a bariérových vlastností. Dalším nedostatkem směsí jsou dodatečné náklady, způsobované přidavným směšovací krokem, ve kterém se připravuje směs PE-HD nebo PE-LLD a vysokotlakého PE-LD.

Podstata vynálezu

Vůdčí myšlenkou tohoto vynálezu je použití bimodálního nebo multimodálního lineárního polyethylenového materiálu pro potahování extruzí bez přidávání jakéhokoliv vysokotlakého PE-LD. Bimodalita nebo multimodalita ethylenového polymeru podle tohoto vynálezu zajišťuje dostatečné prosazení, přičemž jsou zachovány mimořádné mechanické vlastnosti lineárního polyethylenů. Materiál je zejména vhodný pro koextruzi.

Účelu vynálezu bylo dosaženo polymerovým prostředkem s obsahem multimodálního ethylenového polymeru, který obsahuje od 80 do 100 % hmotnostních ethylenových opakujících se jednotek a od 0 do 20 % hmotnostních C_3 - C_{10} alfa-olefinových opakujících se jednotek, má hustotu mezi 0,920 a 0,960 g/cm³ a který je směsí alespoň dvou různých ethylenových polymerů.

Multimodálním ethylenovým polymerem se v souvislosti s tímto vynálezem rozumí ethylenový polymer, který má široké rozložení relativní molekulové hmotnosti, způsobené smísením dvou nebo více ethylenových polymerových složek s různými relativními molekulovými hmotnostmi nebo polymerací ethylenů na různé relativní molekulové hmotnosti v postupu s dvěma nebo více reaktory za sebou. Na rozdíl od toho se unimodální polyethylen, např. obvykle používaný v potahování extruzí, získává jenom z jediné ethylenové polymerní složky, vzniklé v jen jednom kroku.

Prostředek pro potahování extruzí podle tohoto vynálezu je multimodální ethylenový polymer. Multimodální ethylenový polymer je podle definice směsí alespoň dvou ethylenových polymerů, které mají různé relativní molekulové hmotnosti. Podle významného provedení podle tohoto vynálezu se uvedená směs připraví polymeračním postupem, který se skládá z alespoň dvou kroků. V tomto postupu se první ethylenový polymer připraví polymerací ethylenů v přítomnosti katalytického systému a druhý polymer se připraví (ko)polymerací ethylenů a volitelně vyššího alfa-olefinu v přítomnosti katalytického systému ve druhém kroku. Uvedené kroky mohou být provedeny v libovolném pořadí.

Vůdčí myšlenka tohoto vynálezu může být uskutečněna s jakýmkoliv druhem ethylenového polymeračního katalyzátoru, například s chromovým katalyzátorem, katalyzátorem Ziegler-Natta nebo s metallocenovým katalyzátorem. Typické katalytické systémy se například připraví podle dokumentů WO91/12182 a WO95/35323, které jsou tímto

začleněny do odkazů. Výhodný jednocentrový polymerační katalytický systém se zakládá na matalocenu kovu čtvrté skupiny a aloxanu.

Při provádění polymeračního postupu s alespoň dvěma kroky je možno použít jeden nebo více katalytických systémů, které mohou být stejné nebo různé. Výhodné je, jestliže ethylenová polymerní směs je produkt polymeračního postupu, který používá stejný katalytický systém ve dvou následných krocích.

Nejpříhodnějším způsobem pro řízení relativní molekulové hmotnosti během více kroků polymerace je použití vodíku, který působí jako činidlo přenosu řetězce intervencí ve vkládacím kroku polymeračního mechanismu. Vodík může být přidáván ve vhodném množství do kteréhokoliv kroku vícestupňové polymerace.

Z dosavadního stavu techniky je známa příprava multimodálních a zejména bimodálních olefinových polymerů ve dvou nebo více polymeračních reaktorech za sebou. Takové postupy jsou uvedeny v příkladech v dokumentech EP 040992, EP 041796, EP 022376 a WO92/12182, které jsou tímto zde začleněny do odkazů týkajících se přípravy multimodálních ethylenových polymerů pro materiál pro potahování extruzí, na který jsou uplatňovány nároky. Podle těchto odkazů může být každý z uvedených polymeračních kroků prováděn v kapalně fázi, v suspenzní nebo plynné fázi.

Podle tohoto vynálezu je výhodné provádět polymerační kroky v kombinaci suspenzní polymerace a polymerace v plynné fázi. Výhodně je prvním krokem suspenzní polymerace a druhým krokem polymerace v plynné fázi.

Suspenzní polymerace se výhodně provádí v tzv. smyčkovém reaktoru. Polymerace v plynné fázi se provádí v plynofázovém reaktoru. Polymerační krokům může volitelně předcházet předpolymerace, přičemž se výhodně vytvoří 1 – 10 % hmotnostních celkového ethylenového polymeru.

Podle jiného významného provedení tohoto vynálezu se může multimodální ethylenový polymer připravit smísením alespoň dvou ethylenových polymerů s různými průměrnými relativními molekulovými hmotnostmi.

Vhodná rychlost toku taveniny MFR₂ (melt flow rate) ethylenové polymerní směsi je mezi 1 a 30 g/10 min.

Křivka rozložení relativní molekulové hmotnosti multimodálního ethylenového polymeru vykazuje buď ostré špičky nebo širokou špičku postrádající malé frakce frakcí extrémně nízkých a extrémně vysokých relativních molekulových hmotností.

Hotový polymerační nebo směsný produkt přirozeně může být dále zpracován tak, aby se modifikovala průměrná relativní molekulová hmotnost a rozložení relativní molekulové hmotnosti podle aplikace, pro kterou se materiál používá.

Polymerový prostředek podle tohoto vynálezu je vhodný pro potahování extruzí materiálů na bázi vláken jako jsou papír a lepenka. Plošná hmotnost (gramáž) papírového a lepenkového substrátu je typicky 20 g/m² – 400 g/m².

Substrát použitý pro potahování extruzí může být rovněž plastický film vyrobený z polyesteru, polyamidu, celofánu, polypropylenu a orientovaného polypropylenu. Při použití plastového filmového substrátu je tloušťka typicky 10 μm – 80 μm.

Kromě toho může být také použit hliníkový substrát a potom je tloušťka substrátu od 6 μm do 300 μm.

Polymerový prostředek podle tohoto vynálezu může být použit jako jediná extruzní potahová vrstva na substrátu nebo může být použit ve vícevrstvých produktech jako jedna vrstva nebo několik vrstev.

V závislosti na finálním produktu je přirozeně možné použít struktury pro potahování extruzí, ve kterých je multimodální ethylenová polymerní směs použita společně s určitým jiným polyethylenem. Onen druhý ethylenový polymer může být vysokotlaký ethylenový polymer nebo kopolymer s nízkou hustotou nebo unimodální lineární ethylenový polymer. Multimodální polymer a další polymer se před potahováním extruzí smísí.

Vynález je podrobněji popsán v následujících příkladech.

Příklady provedení vynálezu

Materiály použité v příkladech:

LE7518 = PE-LD jakost pro potahování, $MFR_2 = 7,5 \text{ g/10 min}$, hustota $0,918 \text{ g/cm}^3$

LE4524 = PE-LD jakost pro potahování, $MFR_2 = 4,5 \text{ g/10 min}$, hustota $0,923 \text{ g/cm}^3$

Dowlex3010 = PE-LLD, výrobce Dow

Polymer A = multimodální ethylenový polymer střední hustoty

Polymer B = lineární multimodální ethylenový polymer nízké hustoty

Polymer C = lineární multimodální ethylenový polymer nízké hustoty

Vlastnosti polymerů A, B a C jsou uvedeny v Tabulce 1.

Všechny polymery s výjimkou Dowlex3010 vyrobila firma Borealis Polymers Oy.

Tabulka 1

Polymer	A	B	C
smyčková MFR, g/10 min	130	100	100
smyčková hustota, kg/m^3	960	941	941
konečná MFR, g/10 min	10	13	9
konečná hustota, kg/m^3	942	930	931
FRR21/2	41	37	39

Příprava multimodálních polymerů:

Příklad 1 (Polymer A)

Ve smyčkovém reaktoru byl připraven polyethylen s MFR_2 130 g/10 min a hustotou 960 kg/m^3 . Potom byl polymer s obsahem aktivního katalyzátoru přenesen do plynofázového reaktoru, kde polymerace pokračovala za takových podmínek, že hodnota MFR_2 finálního polymeru A byla 10 g/10 min, hustota 942 kg/m^3 a hodnota FRR21/2 byla 41.

Příklad 2 (Polymer B)

Ve smyčkovém reaktoru byl připraven polyethylen s MFR_2 100 g/10 min a hustotou 941 kg/m^3 . Potom byl polymer s obsahem aktivního katalyzátoru přenesen do plynofázového reaktoru, kde polymerace pokračovala za takových podmínek, že hodnota MRF_2 finálního polymeru B byla 13 g/10 min, hustota 930 kg/m^3 a hodnota $FRR_{21/2}$ byla 37.

Příklad 3 (Polymer C)

Ve smyčkovém reaktoru byl připraven polyethylen s MFR_2 100 g/10 min a hustotou 941 kg/m^3 . Potom byl polymer s obsahem aktivního katalyzátoru přenesen do plynofázového reaktoru, kde polymerace pokračovala za takových podmínek, že hodnota MRF_2 finálního polymeru A byla 9 g/10 min, hustota 931 kg/m^3 a hodnota $FRR_{21/2}$ byla 39.

Zkoušky potahování:

Příklad 4

Zkoušky potahování probíhaly s použitím poloprovozní linky Beloit pro potahování extruzí. Při zkouškových bězích byly použity dva vytlačovací stroje se šneky L/D 24D/114 mm, každý s maximálním prosazením 450 kg/h.

Všechny zkoušené vzorky byly nejprve zpracovány na jednovrstvé potahy a to tak, že stejný materiál byl použit v obu vytlačovacích strojích. Stejný způsob byl použit pro zkoušení suchých směsí multimodálních polymerů s vyšší hustotou (= polymer A) a základního potahovacího druhu PE-LD. Podíl PE-LD v suchých směsích byl 15 % hmotnostních.

Během potahovacího postupu s multimodálním MD produktem (polymer A) bylo pozorováno, že zatížení motorů vytlačovacích strojů bylo nižší ve srovnání se zpracováním současného druhu PE-LLD (Dowlex3010) pro potahování extruzí. Maximální rychlost šneku s polymerem A byl 100 ot/min, přičemž s normálním druhem PE-LLD byla dosažena jen úroveň 90 ot/min. Přínos se zvyšuje, když nastavení teploty tavení pro multimodální ethylenový polymer střední hustoty (A) bylo nižší (300°C) než totéž nastavení pro normální PE-LLD (315°C).

Multimodální produkty s nižší hladinou hustoty (= polymer B a C) byly zkoušeny kromě jednovrstvých zkoušek také jako koextruzní materiály. Při koextruzních zkouškách byl vytlačovací stroj I použit pro PE-LD a vytlačovací stroj II pro multimodální materiál. Tímto způsobem se multimodální materiál stal vnější vrstvou struktury. Všechny zkoušky byly prováděny s oběma polymery B a C.

Optimální nastavení teploty tavení bylo zkoumáno vzhledem k MFR₂ každého zkoušeného vzorku. Materiály byly zkoušeny s různými potahovými hmotnostmi a rychlostmi linky. Při zkouškách použitý substrát byl hnědý papír UG 70 g/m².

Variace potahové hmotnosti, okrajové zvlnění potahového polymeru a hodnoty zúžení (neck-in) s LE7518 + multimodálními LLD (B a C) koextrudovanými strukturami byly všechny ve velmi přijatelných hladinách. Během zkušebních běhů bylo pozorováno, že podpurná vrstva 2 g/m² LE7518 s multimodální LLD vrstvou (polymer B a C) 8 g/m² je odpovídající.

Při zkoumání vlastností finálního produktu multimodálních materiálů existovalo ve srovnání s vysokotlakými PE-LD potahovými polymery mnoho výhod. Zejména pevnost lepidlosti za horka měla zřetelně vyšší hladinu; hodnota koextrudované struktury LE7518 + multimodálního LLD (B a C), 15 + 15 g/m² byla 3,5 N/15 mm, když PE-LD LE4524 má hodnotu 2,5 N/15 mm. Index pevnosti proražení pro koextrudovaný multimodální LLD byl 4,9, přičemž LE4524 má index 3,1. Prodloužení v podélném směru pro koextrudovaný multimodální LLD bylo 6,3 % ve srovnání s pouze 2,1 % pro LE4524. Rovněž prodloužení v příčném směru bylo zřetelně lepší, hodnota byla 9,2 %, zatímco LE4524 má mez 4,7 %. V koextrudovaných multimodálních LLD potazích neexistují žádné díry, ani když hmotnost potahu byla jenom 10 g/m² (2 g/m² LE7518 + 8 g/m² polymeru C).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Extruzní potahová struktura, vyznačující se tím, že alespoň jedna vrstva je vyrobena z polymerového prostředku, který se skládá z multimodálního ethylenového polymeru, který obsahuje od 80 do 100 % hmotnostních ethylenových opakujících se jednotek a od 0 do 20 % hmotnostních C₃-C₁₀ alfa-olefinových opakujících se jednotek, má hustotu mezi 0,920 a 0,960 g/cm³ a který je směsí alespoň dvou různých ethylenových polymerů.
2. Extruzní potahová struktura podle nároku 1, vyznačující se tím, že ethylenová polymerní směs je produkt postupu, ve kterém první ethylenový polymer se připraví polymerací ethylenu v přítomnosti katalytického systému v prvním kroku a druhý polymer se připraví polymerací ethylenu v přítomnosti katalytického systému ve druhém kroku.
3. Extruzní potahová struktura podle nároku 1, vyznačující se tím, že ethylenová polymerní směs se připraví smísením alespoň dvou ethylenových polymerů majících rozdílné průměrné relativní molekulové hmotnosti.
4. Extruzní potahová struktura podle nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že rychlost toku taveniny MFR₂ ethylenové polymerní směsi je mezi 1 a 30 g/10 min.
5. Extruzní potahová struktura podle nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že substrát struktury pro potahování je na bázi vláken jako jsou papír nebo lepenka.
6. Extruzní potahová struktura podle nároku 5, vyznačující se tím, že plošná hmotnost papírového nebo lepenkového substrátu je 20 g/m² až 400 g/m².
7. Extruzní potahová struktura podle nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že substrát struktury pro potahování je plastový film např. polyester, polyamid, polypropylen nebo celofán.

8. Extruzní potahová struktura podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tloušťka plastového filmového substrátu je 10 μm až 80 μm .
9. Extruzní potahová struktura podle nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že substrát pro potahování je vyroben z hliníku.
10. Extruzní potahová struktura podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tloušťka hliníkového substrátu je od 6 μm do 300 μm .
11. Extruzní potahová struktura podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ethylenová polymerní směs se použije jako jediná potahová vrstva ve struktuře pro potahování extruzí.
12. Extruzní potahová struktura podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ethylenová polymerní směs se použije jako vrstva struktury pro potahování koextruzí.
13. Extruzní potahová struktura podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že vrstva připravená s ethylenové polymerní směsí se použije jako nejbližší k substrátu, jako střední vrstva nebo jako povrchová vrstva.
14. Extruzní potahová struktura podle kteréhokoliv z předchozích nároků, v y z n a č u j í c í s e t í m, že ethylenová polymerní směs se použije smíchaná s určitým dalším polyethylenem.
15. Extruzní potahová struktura podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že další ethylenový polymer je vysokotlaký ethylenový polymer nebo kopolymer s nízkou hustotou.
16. Extruzní potahová struktura podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, že další ethylenový polymer je unimodální lineární ethylenový polymer.