

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 529 563**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **82 11450**

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 L 23/06; C 08 J 5/18.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 juin 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 6 janvier 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : SOCIETE CHIMIQUE DES CHARBON-
NAGES SA. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Marius Hert et Philippe Dufosse.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Thierry Dubost.

⑤4 Compositions de polypropylène et de copolymères éthylène/ α -oléfine et leur application à la fabrication de fils
mono-orientés.

⑤7 La composition comprend de 10 à 40 % en poids de
polypropylène isotactique et de 60 à 90 % en poids d'au
moins un copolymère d'éthylène et d' α -oléfines comprenant au
moins quatre atomes de carbone, de densité comprise entre
0,905 et 0,940 et d'indice de fluidité compris entre 0,2 et 3
dg/mn.

Application d'une composition selon l'une des revendications
1 à 9 à la fabrication de fils mono-orientés de ténacité
améliorée.

La présente invention a pour objet des compositions de polypropylène et de copolymères éthylène/ α -oléfine et leur application à la fabrication de fils mono-orientés.

On connaît depuis plusieurs années un processus de fabrication de sacs pour l'emballage de denrées aussi diverses que engrais, produits chimiques, aliments pour bétail, céréales, farine, sucre, graines et semences, ledit processus consistant à extruder des granulés de polypropylène à travers une boudineuse, à refroidir puis couper en bandes le film ainsi obtenu, à réchauffer les bandes dans un four à air chaud puis à les étirer par des rouleaux d'où la production d'un fil plat appelé bandelette, à stabiliser la bandelette en la faisant passer dans une seconde étuve à air chaud, à enrouler les bandelettes stabilisées sous forme de bobines et enfin à tisser la toile des sacs à partir de ces bobines. Les sacs ainsi obtenus présentent de bonnes qualités de résistance, légèreté, imputrescibilité et stabilité dimensionnelle.

La demande de brevet européen publiée n° 0 048 227 décrit par ailleurs une matière plastique étirée à base de polyéthylène de densité comprise entre 0,917 et 0,935 g/cm³, comprenant de 3 à 50 branches aliphatiques pour 1000 atomes de carbone, de poids moléculaire Mw compris entre 50.000 et 500.000, d'indice de polydispersité inférieur à 10 (de préférence compris entre 2 et 4) et dont l'orientation moléculaire correspond à un taux d'étirage compris entre 3 et 12 (de préférence entre 4 et 10).

L'industrie de fabrication de sacs tissés pour emballage est constamment à la recherche de nouveaux matériaux permettant d'améliorer les conditions de fabrication, en particulier leur ténacité.

De manière surprenante, on a trouvé selon la présente invention des copolymères éthylène/ α -oléfine qui, en mélange avec le polypropylène permettent la fabrication de fils mono-orientés dans de meilleures conditions et avec des propriétés améliorées par rapport aux deux constituants du mélange.

Un premier objet de la présente invention consiste donc en des compositions comprenant de 10 à 40 % en poids de polypropylène isotactique et de 60 à 90 % en poids d'au moins un copolymère d'éthylène et d' α -oléfines comprenant au moins

4 atomes de carbone, de densité comprise entre 0,905 et 0,940 d'indice de fluidité compris entre 0,2 et 3 dg/mn.

Les copolymères utilisables selon la présente invention sont de préférence des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines comprenant au moins 4 atomes de carbone, de masse volumique comprise entre 0,905 et 0,940 g/cm³ et d'indice de fluidité compris entre 0,2 et 3 dg/mn, ayant une teneur moyenne en motifs α -oléfines comprise entre 1 et 8 % en moles et caractérisés en ce que la distribution des motifs α -oléfines dans le copolymère est hétérogène, ledit copolymère comprenant des fractions cristallines et des fractions amorphes, et en ce que la teneur en motifs α -oléfines dans le copolymère varie entre au moins 0,2 et au plus 5 fois leur teneur moyenne selon les fractions considérées. Ces copolymères de structure particulière, décrits dans la demande de brevet français n° 81/13.598, peuvent subsidiairement être caractérisés en ce que leurs fractions cristallines présentent un pic^{unique} de fusion compris entre 116° et 130°C et représentent de 20 à 50 % en poids du copolymère total. Dans la suite de la description, le terme copolymère sera employé pour désigner à la fois des polymères binaires comportant une α -oléfine en sus de l'éthylène et des polymères ternaires comportant deux α -oléfines en sus de l'éthylène. Ces copolymères utilisables selon la présente invention peuvent être subsidiairement caractérisés par une masse moléculaire moyenne comprise entre 15.000 et 60.000 et/ou un indice de polydispersité compris entre 3 et 9 pour les polymères binaires, 4 à 12 pour les polymères ternaires. Dans la définition précédente il faut entendre, de manière conventionnelle dans la technique des polymères, la masse moléculaire moyenne comme étant la masse moléculaire moyenne en nombre Mn et l'indice de polydispersité comme étant le rapport Mw/Mn de la masse moléculaire moyenne en poids à la masse moléculaire moyenne en nombre. D'autre part les α -oléfines pouvant entrer dans la constitution des copolymères hétérogènes selon l'invention sont par exemple le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4-pentène-1, l'octène-1. Lorsque deux α -oléfines sont simultanément présentes dans le copolymère selon l'invention (cas d'un terpolymère) leur teneur moyenne totale est, comme décrit précédemment, comprise entre 1 et 8 % en moles et en outre le rapport de leurs

teneurs moyennes respectives est de préférence compris entre 0,25 et 4. Ainsi par exemple un terpolymère éthylène/butène-1/hexène-1 selon l'invention comprenant en moyenne 95 % en moles de motifs éthylène pourra comprendre en moyenne de 1 à 4 % en moles de motifs butène-1 et en moyenne de 4 à 1 % en moles de motifs hexène-1.

Le procédé de production des copolymères préférés pour la réalisation des compositions selon l'invention, également décrit dans la demande de brevet français n° 81/13.598, consiste à copolymériser l'éthylène et les α -oléfines ayant au moins 4 atomes de carbone dans au moins un réacteur comportant au moins une zone, à une température comprise entre 180° et 320°C et sous une pression comprise entre 300 et 2500 bars, au moyen d'un système catalytique de type Ziegler comprenant d'une part un activateur choisi parmi les hydrures et les composés organométalliques des métaux des groupes I à III de la Classification Périodique et d'autre part au moins un composé halogéné de métal de transition et il est caractérisé en ce que d'une part le flux gazeux alimentant le réacteur est constitué en régime stationnaire de 10 à 80 % en poids d'éthylène et de 20 à 90 % en poids d' α -oléfines et d'autre part le système catalytique présente une réactivité vis-à-vis de l'éthylène très supérieure, de préférence de 5 à 15 fois supérieure, à sa réactivité vis-à-vis des α -oléfines.

Un exemple non limitatif de tels composés a pour formule : $(\text{TiCl}_3, \frac{1}{3} \text{AlCl}_3) (\text{MX}_n)_x (\text{MgCl}_2)_y$ dans laquelle n est la valence de M, $0,3 \leq x \leq 3,0$ $0 \leq y \leq 20$, M est un métal de transition choisi dans les groupes VB, VIB, et VIII de la Classification Périodique et X est un halogène. Les proportions de l'activateur et du composé halogéné de métal de transition seront choisies de manière telle que le rapport atomique du métal de l'activateur au métal de transition (ou, dans le cas décrit ci-dessus, à la somme de Ti + M) soit compris entre 1 et 10. Le temps de séjour moyen du système catalytique dans le réacteur de polymérisation est généralement compris entre 2 et 100 secondes.

Par polypropylène isotactique utilisable au sens de la présente invention on entend d'une part des homopolymères du propylène, d'autre part des copolymères propylène-éthylène comprenant moins de 10 % en moles de motifs dérivés de l'éthylène, ayant un indice de fluidité (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73)

compris entre 0,5 et 10 dg/mn.

Les deux types de polymères entrant comme constituants dans les compositions selon l'invention sont très facilement miscibles pour former des mélanges homogènes. Les compositions selon l'invention peuvent donc être préparées sans difficultés par l'une quelconque des techniques de mélange des polymères, notamment le mélange des gran ulés à l'état solide à température ambiante et le mélange à l'état fondu sous l'effet de la chaleur.

Les compositions selon l'invention permettent la fabrication, par la technique décrite précédemment de fils mono-orientés dans de meilleures conditions et avec des propriétés améliorées par rapport aux fils mono-orientés constitués à partir de chaque polymère du mélange. Ces fils mono-orientés se distinguent notamment par le taux d'étirage utilisé lors de la fabrication et par leur ténacité.

Les fils mono-orientés obtenus à partir des compositions selon l'invention trouvent de nombreuses applications dans l'industrie de l'emballage, sous la forme de sacs tissés.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratifs et non limitatifs.

EXEMPLE 1 - Fabrication d'un copolymère
éthylène/butène-1 hétérogène

On copolymérise l'éthylène et le butène-1 dans un réacteur autoclave de forme cylindrique fonctionnant sous une pression de 900 bars et muni intérieurement d'un agitateur et d'écrans métalliques qui délimitent trois zones. La zone 1, maintenue à une température de 210°C, a un volume double de celui de chacune des deux zones suivantes, est alimentée par un flux de 200 kg/h d'un mélange comprenant 36 % en poids de butène-1 et 64 % en poids d'éthylène et reçoit un système catalytique comprenant d'une part du diméthyléthyl-diéthylsiloxalane et d'autre part un composé de formule $TiCl_3, \frac{1}{3} AlCl_3, VCl_3$, en quantité respectivement telle que le rapport atomique Al/Ti soit égal à 3. La zone 2, maintenue à la température de 240° C est alimentée par un flux de 55 kg/h du même mélange que précédemment et reçoit le même système catalytique. Enfin la Zone 3, à la sortie de laquelle le mélange réactionnel contenant le copolymère est évacué vers un dispositif de séparation et de recyclage, est maintenue à la température de 280°C et ne reçoit ni monomère ni catalyseur. Le temps de séjour moyen du système catalytique

dans le réacteur est de 43 secondes.

On obtient ainsi, avec un rendement catalytique de 6,2 kilogrammes de copolymère par milliatome de métal de transition (titane et vanadium), un copolymère d'indice de fluidité (mesuré selon la norme ASTM D 1238-73) égal à 0,8dg/mn, de masse volumique (mesurée selon la norme NF T 51-063) égale à 0,919 g/cm³, de masse moléculaire moyenne en nombre (mesurée par chromatographie de perméation de gel) égale à 43.000 , d'indice de polydispersité Mw/Mn égal à 3,6 , ayant une teneur molaire moyenne en motifs butène-1 égale à 3,2 % , un point de fusion de la fraction cristalline (déterminé par analyse enthalpique différentielle) égal à 122°C et dont l'hétérogénéité de la distribution du butène-1 (déterminée par un test de fractionnement du copolymère) s'exprime par le multiple (2,2 fois) et le sous-multiple (0,5 fois) de la teneur moyenne entre lesquels varie la teneur en motifs butène-1 selon les fractions considérées.

EXEMPLE 2

On transforme en fils mono-orientés appelés bandelettes, par la méthode décrite précédemment, des compositions comprenant :

(A) 80 % en poids du copolymère hétérogène décrit à l'exemple 1, et
(B) 20 % en poids d'un copolymère propylène/éthylène, obtenu en présence d'un catalyseur de type Ziegler, de masse volumique 0,905 g/cm³, d'indice de fluidité égal à 4 dg/mn (déterminé selon la norme ASTM D 1238-73) ————— et de module de rigidité (déterminé selon la norme ASTM D 790) égal à 10 300 kgf/cm².

Dans le tableau ci-après figurent, outre la proportion en poids du copolymère (A) dans la composition, le taux d'étirage et le résultat de la mesure, sur ces fils mono-orientés, de la ténacité, exprimée en grammes par denier et déterminée selon la norme AFNOR

Exemples 3 et 4 (comparatifs)

On transforme en fils mono-orientés appelés bandelettes , par la même méthode qu'à l'exemple 2, d'une part le copolymère (A) pur (exemple 3), d'autre part le copolymère (B) pur (exemple 4). Dans le tableau ci-après figurent le taux d'étirage et le résultat de mesure de la ténacité selon la même méthode.

TABLEAU

Exemple	% (A)	Taux d'étirage	Ténacité
2	80	11	5,3
3	100	8	4,1
4	0	12	4,9

5

REVENDEICATIONS

1. Composition d'au moins un polymère de propylène et d'au moins un polymère d'éthylène caractérisée en ce qu'elle comprend de 10 à 40 % en poids de polypropylène isotactique et de 60 à 90 % en poids d'au moins un copolymère d'éthylène et d' α -oléfines comprenant au moins 4 atomes de carbone, de densité comprise entre 0,905 et 0,940 et d'indice de fluidité compris entre 0,2 et 3 dg/mn.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur moyenne en motifs α -oléfines dans le copolymère est comprise entre 1 et 8 % en moles et en ce que la distribution des motifs α -oléfines dans le copolymère est hétérogène, ledit copolymère comprenant des fractions cristallines et des fractions amorphes, et en ce que la teneur en motifs α -oléfines dans le copolymère varie entre au moins 0,2 et au plus 5 fois leur teneur moyenne selon les fractions considérées.

3. Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le polypropylène isotactique a un indice de fluidité compris entre 0,5 et 10 dg/mn.

4. Composition selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisée en ce que les fractions cristallines du copolymère présentent un pic unique de fusion compris entre 116° et 130°C et représentent de 20 à 50 % en poids du copolymère total.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère d'éthylène et d' α -oléfines a une masse moléculaire comprise entre 15.000 et 60.000.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère comporte une seule α -oléfine et en ce que son indice de polydispersité est compris entre 3 et 9.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le copolymère comporte deux α -oléfines dont le rapport des teneurs moyennes respectives est compris entre 0,25 et 4.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'indice de polydispersité du copolymère est compris entre 4 et 12.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le polypropylène isotactique est un copolymère propylène-éthylène comprenant moins de 10 % en moles de

motifs dérivés de l'éthylène.

10. Application d'une composition selon l'une des revendications 1 à 9 à la fabrication de fils mono-orientés de ténacité améliorée.