

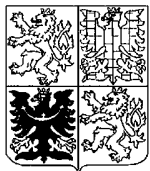
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1754

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **29.07.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **18.08.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/135812**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **14.02.2001**
(Věstník č. 2/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/IB99/01454**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/11077**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 L 23/12

C 08 J 5/18

(71) Přihlašovatel:
MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV,
Hoofddorp, NL;

(72) Původce:
Nguyen Tinh N., Falls Church, VA, US;
Phillips Roger A., Perryville, MD, US;

(74) Zástupce:
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Polypropylenový prostředek pro výrobu filmu
orientovaného v pevném stavu**

(57) Anotace:

Směs pro výrobu polypropylenového filmu orientovaného v pevném stavu obsahuje první izotaktický polypropylen a druhý izotaktický polypropylen, přičemž teplota úplného roztavení vykřystalované frakce při zahřívání pevného druhého izotaktického polypropylenu je podstatně nižší než teplota úplného roztavení vykřystalované frakce při zahřívání prvního izotaktického polypropylenu a hmotnostní poměr druhého izotaktického polypropylenu k prvnímu izotaktickému polypropylenu je 5 : 95 až 95 : 5 a rychlost tečení taveniny směsi je 0,1 až 1 g/min.

CZ 2000 - 1754 A3

Polypropylenový prostředek pro výrobu filmu orientovaného v pevném stavu

Oblast techniky

Podstata tohoto vynálezu spočívá v chemických vědách. Přesněji řečeno vynález se týká chemie syntetických pryskyřic odvozených od 1-olefinů, známých jako alfa olefiny. Konkrétně se vynález týká syntetických pryskyřic připravených polymerizací propylenu, a filmu z nich vyrobeného.

Dosavadní stav techniky

Syntetická pryskyřice vytvořená polymerací propylenu jako jediného monomeru se nazývá polypropylen. I když označení „polypropylen“ bývá často v chemii používáno pro syntetickou pryskyřici vytvořenou kopolymerací propylenu a menšího množství jiného monomeru, jako např. etylénu, přesto ve vynálezu není tento termín takto použit. Zde tato pryskyřice je směsí homopolymerů propylenu o různé délce řetězce, a tudíž i o různé molekulární hmotnosti. Obvykle se však označuje jednoduše jako „polymer“.

Dobře známý komerční polypropylen je převážně izotaktický a převážně krystalický termoplastický polymer. Tvoří se polymerací propylenu na Ziegler-Natta-ově katalyzátoru. Jak je dobře známo, při této katalýze polymerační katalyzátor sestává z reakčních produktů organické sloučeniny kovu ze skupiny I – III periodické tabulky prvků (jako např. alkylaluminium) a anorganické sloučeniny přechodového kovu (metaloidu) ze skupiny IV – VIII periodické tabulky prvků (jako např. halid titanu). Podmínky polymerace jsou rovněž dobře známé.

Tento polypropylen dosáhl použití v tunách při mnohých aplikacích, z nichž jednou je výroba fólie, a to zejména biaxiálně orientované fólie pro balení např. potravin pro jídelny, jako jsou bramborové hranolky apod. Tyto fólie se staly známými jako „BOPP“ film.

Film orientovaného polypropylenu se běžně vyrábí metodou orientace v pevném stavu. Jedním způsobem je metoda vyfukování trubky nebo metoda dvojí bubliny, druhým způsobem je metoda s napínacím rámem.

V jednom provedení metody vyfukování trubky nebo dvojí bubliny je materiál sestávající v podstatě z polypropylenu, protlačován v roztaveném stavu prstencovou formou (štěrbinou), aby vytvořil „trubku“ v roztaveném stavu, která se uvede ve styk s vnitřním chladicím trnem, na němž začne tuhnout. Trubka se dále chladí na vodní lázni a protáhne se mezi párem válců, které ji těsně stlačí. Po projití válců se ochlazená ztuhlá trubka „změkčí“ opětným zahřátím např. zářivými topidly na teplotu pod teplotou tání polypropylenu, avšak ještě dostatečně vysokou teplotu, aby trubka mohla expandovat působením stlačeného vzduchu zevnitř. Do trubky je vháněn stlačený vzduch. To způsobí zvětšování trubky, až se vytvoří bublina řízené velikosti a stěna trubky se roztáhne ve všech směrech, a tím se biaxiálně orientuje. Potom se bublina stlačí rámovými válci, projde párem válců s výstupky, načež se rozřízne podélnou rezačkou, a tím se zploštělá bublina přemění na pás nebo na pásy, které jdou na navíjecí cívku nebo cívky.

Při způsobu s napínacím rámem se prostředek dle vynálezu, sestávající v podstatě z polypropylenu, protlačuje v roztaveném stavu štěrbinovou formou (hubicí), a tím se vytvoří roztavená vrstva (fólie). Tato vrstva ztuhne prudkým ochlazením na odlévacím válci. Při nepřetržitém způsobu orientace (on-line) se výsledná odlitá fólie okamžitě znova ohřeje na teplotu pod teplotou tání polypropylenu, avšak ještě dostatečně vysokou teplotu, umožňující tažení nebo roztahování prostředku dle vynálezu. Při sekvenčním způsobu orientace se „změkčená“ fólie táhne na válcích s odlišnou rychlostí rotace, takže se roztahuje do požadované míry roztažením v podélném směru (ve směru stroje). Takto jednoose orientovaná fólie se potom postupně upíná na bočních stranách řetězovými svěrkami a převádí se do napínací pucky, kde se opět zahřeje na výše popsanou teplotu, a roztahuje se v příčném směru na požadovanou míru roztažení, a to tím, že řetězy se svěrkami se ve směru postupu rozbíhají. Výsledný biaxiálně orientovaný film se uvolní z řetězových svěrek, a po ostříhání okrajů se navíjí na cívku.

Vývojem se v posledních letech došlo k polymeraci 1-olefinů katalýzou na metalocenu. Skutečně vývoj dospěl do stádia, kdy nejméně jeden výrobce vyrobil komerčně dostupné vzorky převážně izotaktického polypropylenu metalocenem katalyzovanou polymerací propylenu. V této katalýze polymerační katalyzátor obsahuje reakční produkt metalocenu a sloučeniny jako je alumoxan, trialkylaluminium nebo nějaký ionický aktivátor. Metalocen je sloučenina s nejméně

jednou cyklopentadienylskupinou v kombinaci s přechodovým kovem (metaloidem) ze skupiny VI až VIII periodické tabulky prvků.

Popis dosavadních technických dokumentů

Patent USP čís. 5 530 065 (autoři Farley aj., viz také WO 95/13321) popisuje směs a/ na metalocenu katalyzovaného polymeru s úzkým rozdělením molekulové hmotnosti a rozdělením složení, a b/ konvenčního polymeru z katalýzy dle Ziegler-Natty, se širokým rozdělením molekulové hmotnosti a rozdělením složení. Uvádí se, že tato směs je použitelná pro výrobu teplem svařitelného, neorientovaného nebo orientovaného filmu (fólie). Obecně se popisuje výroba neorientovaného filmu protlačováním směsi v roztaveném stavu plochou štěrbinovou formou a ochlazením. Dále se popisuje výroba orientovaného filmu metodou vyfukování filmu, tj. protlačováním směsi v roztaveném stavu prstencovou štěrbinovou formou, vyfukováním a chlazením vytvořeného trubkového filmu („rukávu“), který se potom axiálně rozřízne a rozprostře, až vytvoří plochý film.

V tomto patentu se uvádí, že polymery lze připravit polymerací nebo kopolymerací jednoho nebo více alfa-olefinů C_{2-12} , a v příkladech je zahrnut i propylen, avšak konkrétní závěry jsou zaměřeny na polyetylén a kopolymery etylénu. Ve vynálezu nejsou uváděny vlastnosti homopolymerů propylenu, vyrobených katalýzou na metalocenech, ani vlastnosti homopolymerů propylenu vyrobených konvenční katalýzou dle Ziegler-Natty, a ani specifické teplotní podmínky při popisu výroby filmu.

V PCT publikované přihlášce WO 96/11218 s datem zveřejnění 18. dubna 1996 se popisuje vícestupňový způsob polymerace jednoho nebo více než jednoho olefinu o vzorci $CH_2=CHR$, kde R může být alkyl s 1 až 10 atomy uhlíku. V prvním polymeračním stupni jeden nebo více těchto olefinů se polymerizují na Ziegler-Nattaově katalyzátoru, a vytvoří se částice prvního polymeru. V dalším polymeračním stupni se katalýzou na metalocenu vytvoří polymer jednoho nebo více těchto olefinů, a to na nebo v částicích prvního polymeru. Avšak v této přihlášce nejsou popsány vlastnosti produktů procesu, vyjma konečných produktů v Příkladech, kteréžto konečné produkty jsou tzv. rázové kopolymery propylenu, vyrobené sekvenční polymerací propylenu a směsi propylenu a etylénu.

Zveřejněné Evropské patentové přihlášky EP 0 841 371 A2, EP 0 841 372 A2 a EP 0 841 373 A2 firmy Mitsui Chemicals, Inc. popisují propylenový polymerní prostředek s požadovanou MFR (rychlostí tečení taveniny) 5 – 50 g/10 min, který sestává z propylenového polymeru (A3), připraveného katalýzou dle Ziegler-Natty s požadovanou MFR 0,01 – 30 g/10 min a v požadované koncentraci 10 – 90 % hmotn., a z propylenového polymeru (A2) připraveného katalýzou na metalocenu s požadovanou MFR 30 – 1000 g/10 min a v požadované koncentraci 10 – 90 % hmotn. O tomto prostředku se uvádí, že má nejen výbornou tepelnou odolnost, tuhost a poměrné prodloužení v tahu při přetržení (tažnost), ale i tvárnost (formovatelnost).

Technické definice

- „film“ znamená fólii (list) tloušťky 254 μm (10 mils) nebo méně.
- „MFR“ znamená rychlost tečení taveniny v decigramech (desetinách gramu) za minutu („dg/min“) nebo v gramech za deset minut („g/10 min“), měřeno podle metodiky ASTM, metoda D 1238, instrukce L.
- „%mmmm“ znamená hmotnostní procento izotaktických pentadových jednotek, v nichž metyly jsou ve stereo-uspořádání, stanoveném měřením nukleární magnetické rezonance („NMR“). Je mírou izotakticity. Čím je větší procento, tím je větší izotakticita.
- „PI“ znamená rheologicky stanovený index polydisperzity. Je mírou rozdělení molekulové hmotnosti. Čím vyšší jeho hodnota, tím je širší rozdělení.
- „iPP“ znamená převážně izotaktický polypropylen.
- „převážně izotaktický polypropylen“ znamená polypropylen, v němž jednotky monomerního propylenu jsou v každém řetězci polymeru prostorově uspořádány tak, že metylskupiny vycházejí z řetězce ve stejné prostorové (stereo) situaci, stanovené metodou NMR, a s pravidelností dostačující pro krystalizaci.
- „m-iPP“ je iPP připravený katalýzou na metalocenu.
- „Tc“ je teplota ve stupních Celsia („°C“), stanovená diferenční snímací kalorimetrií, při níž krystalizovatelný roztavený polymer dosáhne

maximální krystalizace, byl-li ochlazen až do ztuhnutí.

„T_m“ je teplota ve stupních Celsia („°C“), stanovená diferenční snímací kalorimetrií, při níž vykrytalizovaná frakce (podíl) normálně pevného termoplastického krystalizovatelného polymeru, nebo ko-krystalizovaná frakce (podíl) normálně pevné termoplastické krystalizovatelné směsi polymerů se úplně roztaví, jsou-li pevný polymer nebo směs zahřívány.

„XI“ znamená podíl polymeru, který je nerozpustný v xylenu při 25 °C. Měří se rozpuštěním váženého množství polymeru ve vroucím xylenu, ochlazením roztoku na uvedenou teplotu, a zvážením pevného precipitátu neobsahujícího xylen. Vyjadřuje se hmotnostním procentem polymeru. Je mírou krystalinity (krystalizovatelnosti). Čím je větší procento, tím větší je krystalinita.

„ZN-iPP“ znamená iPP, který byl vyroben na Ziegler-Natta-ově katalyzátoru.

Podstata vynálezu

Tento vynález je založen na objevu, že (v porovnání s biaxiálně orientovaným filmem vyrobeným ze ZN-iPP) určité výrazně zlepšené vlastnosti má biaxiálně orientovaný film, vyrobený v podstatě za stejných podmínek z polypropylenového prostředku v podstatě se stejnou rychlostí tečení taveniny (MFR) jako ZN-iPP, a který sestává v podstatě ze ZN-iPP a m-iPP. Oba dva polypropyleny prostředku dle vynálezu jsou sice převážně izotaktické, avšak liší se v tom, že T_m polymeru m-iPP je značně nižší, než T_m polymeru ZN-iPP. Prostředek dle vynálezu poskytuje určitou vyváženost mezi tažnými vlastnostmi při zvýšené teplotě a vlastnostmi konečného filmu, a tato vyváženost je podstatně lepší ve srovnání s vyvážeností vlastností u prvně zmíněného ZN-iPP. Prostředek dle vynálezu ve srovnání s prvně zmíněným ZN-iPP poskytuje širší prostor pro zpracování filmu. Ve srovnání s orientovaným filmem vyrobeným z prvně zmíněného ZN-iPP, lepší vlastnosti vykazuje orientovaný film vyrobený z prostředku podle vynálezu při stejném nebo nižším namáhání na mezi trvalé deformace (průtažnosti) za vyšší teploty. Těmito lepšími vlastnostmi jsou tuhost, prodloužení při přetržení, rozměrová stabilita a kyslíková bariéra (nepropustnost). Tyto lepší vlastnosti činí orientovaný film z prostředku podle

vynálezu použitelným zejména na ohebné balicí fólie, a to obzvláště na balení potravin a léků citlivých na kyslík.

Souhrnně řečeno, z jednoho hlediska prostředek podle vynálezu sestává ze směsi dvou iPP (izotaktických polypropylenů), při čemž T_m jednoho iPP je podstatně nižší než T_m druhého iPP. Při jednom provedení vynálezu prostředek obsahuje roztavenou směs v podstatě těchto dvou iPP.

Jedním využitím prostředku dle vynálezu je výroba orientovaného filmu. Tudíž vynález podle jiného hlediska zahrnuje list fólie vyrobené z prostředku. Provedení vynálezu na fólie zahrnuje jak orientovaný film, tak i odlitý list fólie potřebný pro výrobu orientovaného filmu. Orientovaný film zahrnuje jak uniaxiálně orientovaný film, tak i biaxiálně orientovaný film (fólii).

Mimo to vynález podle dalšího hlediska zahrnuje i způsob výroby orientovaného filmu metodou s napínacím rámem. Při této metodě se z prostředku v roztaveném stavu vytlačuje fólie, a po ochlazení až do ztuhnutí se fólie roztahuje k požadovanému stavu orientace a tloušťky, a to při teplotě, kdy se roztahovaná fólie při roztahování ještě nepřetrhne, avšak pod teplotou T_m prostředku dle vynálezu. Výsledný orientovaný film se potom ochladí nejméně na teplotu T_c prostředku dle vynálezu.

Podrobný popis vynálezu

Ve výhodném provedení prostředku podle vynálezu jedním z iPP (izotaktických polypropylenů) je ZN-iPP, který v dalším textu je čas od času označován jako první iPP. V jiných provedeních vynálezu prvním iPP je iPP připravený polymerací propylenu jinou než Ziegler-Natta-ovou katalýzou, např. katalýzou na metallocenech.

Avšak ve všech provedeních vynálezu, použitých pro výrobu orientovaného filmu metodou orientace v pevném stavu, první iPP má výhodně následující vlastnosti:

MFR	= 0,05 až 1 g/min (0,5 až 10 dg/min)
%mmmm	= 85 až 100
T_m	= 160 až 167 °C

Numerické hodnoty mimo tyto minimální a maximální hodnoty spadají do širšího pojetí tohoto vynálezu, pokud byly splněny základní koncepce tohoto vynálezu.

Jak bylo naznačeno výše, ve všech provedeních vynálezu jiný iPP (označovaný v dalším textu čas od času jako druhý iPP) je charakterizován tím, že jeho T_m je podstatně nižší než T_m prvního iPP. Ve výše zmíněném výhodném provedení je jím m-iPP. V jiných provedeních je to iPP připravený jinou katalýzou než na metalocenu, např. Ziegler-Natta-ovou katalýzou, avšak s uvedenou T_m .

Ve všech provedeních vynálezu, určených pro použití ve výrobě orientovaného filmu metodou orientace v pevném stavu, druhý iPP výhodně má následující vlastnosti:

MFR	= 0,05 až 20 g/min (0,5 až 200 dg/min)
%mmm	= 75 až 98
T_m	= 110 až 160 °C

Numerické hodnoty vně těchto minimálních a maximálních hodnot spadají do širšího pojetí tohoto vynálezu, pokud byly splněny základní koncepce tohoto vynálezu.

Pro použití ve výrobě orientovaného filmu metodou napínacího rámu výhodnou MFR (rychlostí tečení taveniny) prostředku dle vynálezu je 0,1 až 1 g/min (1 až 10 dg/min). Podle toho je nutno první iPP a druhý iPP a jejich příslušné koncentrace výhodně zvolit tak, aby výsledkem byla uvedená MFR.

Obecně lze říci, že hmotnostní poměr druhého iPP k prvnímu iPP v prostředku dle vynálezu je v rozmezí 5 : 95 až 95 : 5. Nižší a vyšší provozovatelné hmotnostní poměry než uvedené minimální a maximální poměry spadají pod širší pojetí tohoto vynálezu. Přesněji řečeno, volba příslušného hmotnostního poměru závisí na T_m druhého iPP a na izotakticitě prvního iPP. Při dané izotakticitě prvního iPP platí: čím blíže je T_m druhého iPP k T_m prvního iPP, tím vyšší koncentrace prvního iPP musí být, má-li se dosáhnout výhod tohoto vynálezu. Čím vyšší je izotakticita prvního iPP v poměru k druhému iPP, tím nižší může být hmotnostní poměr druhého iPP k prvnímu iPP.

Ve většině případů každý polypropylen podstatný pro výrobu prostředku podle tohoto vynálezu může obsahovat při nejmenším antioxydant v obvyklé koncentraci, která účinně omezí oxydativní degradaci polypropyleny na minimum. V některých

provedeních vynálezu jeden nebo oba podstatné polypropyleny obsahují i jiný stabilizační materiál, který se zvolí ze skupiny látek, jako jsou antioxydanty, tepelné stabilizátory, inhibitory působení ultrafialového záření, a podobně. Mimo to každý polypropylen může obsahovat i jiná aditiva, jako např. nukleační činidlo (podporující tvoření krystalizačních zárodků), plnicí materiál, nastavovací plnivo, barvivo, protikyselinový materiál a materiál zlepšující vlastnosti.

Vedle aditiva nebo aditiv v obou podstatných polypropylenech může prostředek podle vynálezu obsahovat i další aditiva, jako jsou další stabilizátory, protikyselinový materiál, barviva a nukleační činidla.

Prostředky podle tohoto vynálezu se vyrobí běžnými způsoby a prostředky. Při jednom způsobu se smísí částice každého iPP, ať již ve formě pelet, granulí, vloček apod. a s aditivou nebo bez nich, a vytvoří jednoduchou směs. Při druhém způsobu se částice každého iPP s aditivou nebo bez nich smísí v roztaveném stavu. Takto vytvořené roztavené směsi lze použít přímo v roztaveném stavu, jako je to při výrobě filmu, nebo ji lze protlačovat formou na prameny v tloušťce pelet, nebo prameny v tloušťce pelet se ochladí až do ztuhnutí, a potom se rozsekají na pelety pro další použití.

Prostředek podle vynálezu je možno také vyrobit vícestupňovým postupem uvedeným v PCT publikované přihlášce WO 96/11218. V tomto případě vzniká produkt, který je ve formě částic sestávajících v podstatě z obou polymerů.

Jak již bylo naznačeno, jedním využitím prostředku podle tohoto vynálezu je výroba orientovaného filmu metodou orientace v pevném stavu, a odlití fólie pro použití ve výrobě orientovaného filmu metodou s napínacím rámem.

Při této výrobě se fólie odlitá z prostředku podle vynálezu vytvoří běžnými způsoby. Ve většině případů se prostředek podle vynálezu protlačuje (odlívá) hubicí a vytvoří se fólie zvolené tloušťky. Tato tloušťka musí být taková, abychom po následném roztahování nebo tažení odlité fólie získali fólii požadované tloušťky. Roztavená fólie (film) se ochladí až do ztuhnutí. Má-li k orientaci dojít později, odlitá a již pevná fólie se dále chladí na teplotu místnosti (obvykle 20 – 25 °C) a uskladní se pro příští orientování.

V každém případě pro orientování se pevná fólie opět ohřeje na teplotu, při které se při roztahování nepřetrhne, avšak pod teplotu T_m prostředku (který je nyní ztuhlou taveninou směsi). V tomto směru teplota T_m každé z komponent polymeru

není v pevné směsi taveniny skutečně pozorována vzhledem k účinkům ko-krytalizace. Při této teplotě se fólie roztahuje v jednom směru a příčně na tento směr, nebo v obou směrech (postupně nebo současně), a to v požadovaném rozsahu orientace a tloušťky fólie. Výsledná fólie (film) se potom chladí, až její teplota je při nejmenším na teplotě T_c nebo pod T_c prostředku podle vynálezu.

Biaxiálně orientovaný film vyrobený metodou orientace v pevném stavu z prostředku podle vynálezu s MFR v rozmezí 0,1 až 1 g/min (1 až 10 dg/min) vykazuje podstatné zlepšení při zpracování a podstatně lepší vyváženost mezi zpracováním a vlastnostmi v porovnání s biaxiálně orientovaným filmem vyrobeným za v podstatě stejných podmínek ze ZN-iPP se stejnou (v podstatě) MFR, a v porovnání s biaxiálně orientovaným filmem vyrobeným v podstatě ve stejných podmínkách z m-iPP se stejnou (v podstatě) MFR (rychlostí tečení taveniny). Prostředek podle vynálezu má širší možnosti zpracování a nižší biaxiální napětí na mezi kluzu (trvalé deformace). Vzhledem k biaxiálnímu napětí na mezi kluzu při stejné nebo méně zvýšené teplotě vykazuje prostředek podle vynálezu lepší vlastnosti. Těmito vlastnostmi jsou modul pružnosti v tahu a prodloužení při přetržení při teplotě místnosti, rozměrová stabilita, a lepší nepropustnost (bariéra) pro kyslík a páru.

Nejlepší způsob realizace tohoto vynálezu je znázorněn na následujících příkladech.

Příklady

Příklad 1

Tento příklad objasňuje specifické provedení prostředku podle tohoto vynálezu. Formulace (složení) při tomto provedení je následující:

<u>Komponenty</u>	<u>hmotnostní díly</u>
ZN-iPP	60
m-iPP	40
stabilizátor	0,22

Polypropylenem ZN-iPP v tomto provedení je pryskyřice „Pro-fax 6701“, což je komerční peletizovaný polypropylen vyrobený katalyticky podle Ziegler-Natty. Je

dodáván firmou Montell USA Inc. Obsahuje běžný fenolický antioxydant v množství 0,1 % z hmotnosti produktu. Typickými vlastnostmi jsou:

MFR	= 0,083 g/min (0,83 dg/min)
T_m	= 162 - 164 °C (nové ohřátí)
T_c	= 101 - 104 °C (nové ohřátí)
%mmmm	= 86 - 89
XI	= 95,5 hmotn. %
PI	= 3,95

Polypropylenem m-iPP je pryskyřice EX3825 – peletizovaný homopolymer propylenů firmy Exxon Chemical Company. Tento homopolymer je vyroben katalýzou na metalocenu. Stabilizační materiál je obsažen v malé, avšak účinné koncentraci.

Typické vlastnosti jsou:

MFR	= 2,8 g/min (28 dg/min)
T_m	= 148,3 °C (nové ohřátí)
T_c	= 92,1 °C (nové ohřátí)
%mmmm	= 92,3
XI	= 99,5 hmotn. %
PI	= 3,95

Stabilizačním materiálem je běžný stabilizační prostředek používaný ke stabilizaci formulací iPP pro výrobu flexibilní (ohebné) balicí fólie.

Prostředek v tomto Příkladu může být ve formě prosté směsi pevných částic (prášek z výroby v polymeračním procesu, známý také jako vločky; pelety; granule; kuličky apod.) jednotlivých izotaktických polypropylenů a stabilizačního materiálu. V tomto případě se prostředek dle vynálezu vyrobí běžnou technikou mísení v běžném zařízení.

Prostředek podle vynálezu může být také ve formě částic (pelet apod.) roztavené směsi jednotlivých iPP a stabilizačního materiálu. V takovém případě se prostředek vyrobí běžnou technikou mísení taveniny a peletizace, nebo jinou technikou a zařízením na tvorbu částic. Typickými teplotami T_m a T_c směsi v roztaveném stavu jsou 159,3 a 100,5 °C.

Příklad 2

Tento příklad objasňuje specifické provedení biaxiálně orientovaného filmu podle vynálezu, a způsob výroby.

Pelety o složení jako v Příkladu 1 se lijí do tvaru fólie tloušťky 635 μm (25 mil), a to vytlačovacím lisem „Killion“ (šnek 3,8 cm, L/D = 30), opatřeným plochou hubicí 25,4 cm pro vertikální vytlačování. Fólie se chladí na vodou chlazeném válci, nastaveném na rychlost tažení 2,5 m/min. Podmínky pro zpracování jsou:

Teploty vytlačovacího bubnu: 230-250-250-250-250-250 °C

Hustota mřížky (cedítka): 0,25/0,15/0,25 mm

Rychlost šneku: 50 ot/min

Štěrbina formy (hubice): 1 mm

Teploty chladicích válců: 35 – 40 °C

Všechny čtyři strany čtvercové sekce z odlité fólie se upnou do napínacího (roztahovacího) stroje „TM - Long“. Po zahřívání po dobu 45 sekund při teplotě 140 – 155 °C se sekce fólie biaxiálně roztahuje na napínacím stroji při rychlosti roztahování 9.000 % za minutu na poměr roztažení 6 : 1 v obou směrech. Výsledný biaxiálně orientovaný film se ochladí na teplotu místnosti (20 – 25 °C). Běžná tloušťka filmu je 25 μm (1 mil).

Vlastnosti biaxiálně orientovaného filmu byly sestaveny do následující Tabulky I, v níž jsou uvedeny skutečně dosažené hodnoty týkající se biaxiálně orientovaného filmu podle tohoto vynálezu. Tento film byl vyroben ze vzorků o rozměrech 5,1 x 5,1 cm, připravených z odlité fólie vyrobené postupem podle tohoto Příkladu 2. Vzorky byly biaxiálně roztahovány (napínány) výše naznačeným postupem při různých teplotách na laboratorním napínacím stroji „TM - Long“. Napínací zařízení bylo opatřeno snímačem (převodníkem) pro vysokoteplotní provoz, který byl namontován na systém svěrek a propojen s počítačem určeným pro měření veličiny napětí/namáhání.

Roztažené vzorky byly ponechány ke stárnutí při 23 °C a 50% relativní vlhkosti po dobu jednoho týdne, a potom byly změřeny následující fyzikální vlastnosti uvedenými postupy:

Pevnost v tahu (napětí při přetržení): ASTM D-882

Pružnost (modul pružnosti jako 1% sečna křivky + poměrné prodloužení při přetržení): ASTM D-882

Propustnost par vlhkosti („MVTR“): ASTM F1249-90

(při 38 °C a 100 % relativní vlhkosti)

Propustnost pro kyslík („O₂TR“): ASTM D3985-81

(při 23,3 °C a v suchém stavu)

Zakalení a průchod světla: měřeno Gardnerovým měřičem zákalu

Pro porovnání tabulka uvádí také údaje získané v případě biaxiálně orientovaného filmu tloušťky 25μm (1 mil) vyrobeného ze ZN-iPP, který měl následující vlastnosti:

MFR	= 0,38 g/min (3,8 dg/min)
T _m	= 162,5 °C (nový ohřev)
T _c	= 99,9 °C (nový ohřev)
%mmm	= 87,4
XI	= 94,4 hmotn. %
PI	= 4,39

Tento film byl vyroben ze vzorků 5,1 cm x 5,1 cm z odlité fólie, a to postupem uvedeným v Příkladu 2, avšak z pelet ze ZN-iPP. Vzorky byly biaxiálně roztahovány jako výše při různých teplotách a na laboratorním napínacím zařízení „TM - Long“. Film byl testován stejným způsobem, jak bylo uvedeno výše.

Tabulka I

Teplota při napínání	145 °C		150 °C		155 °C	
Film	Příkl. 2	ZN-iPP	Příkl. 2	ZN-iPP	Příkl. 2	ZN-iPP
Biaxiální namáhání na mezi trvalé deform. (MPa)	2,13	2,43	1,22	1,52	0,81	0,87
Namáhání při přetržení (MPa)	186	186	169	179	175	179
Modul pružnosti jako 1 % sečna křivky (MPa)	2080	1905	2100	1990	1970	1920
Prodloužení při přetržení (%)	87	101	99	93	148	130
O ₂ TR (propustnost pro O ₂) (ccm/m ² /den)	1678	1991	nm	nm	nm	nm
MVTR (prop. pro vod. páry) (g/m ² /den)	7,40	6,57	nm	nm	nm	nm
Zákal (%)	0,41	0,28	0,58	1,43	1,15	2,16
Propustnost (průchod) světla (%)	98,5	98,6	97,3	97,1	93,3	86,4

nm = neměřeno

Tyto údaje prokazují, že biaxiálně orientovaný film prostředku podle tohoto vynálezu při biaxiálním namáhání na mezi trvalé deformace při stejné nebo méně zvýšené teplotě vykazuje lepší vlastnosti v porovnání s biaxiálně orientovaným filmem ze ZN-iPP se stejnou rychlostí tečení taveniny (MFR), jakou měl prostředek podle vynálezu, při čemž oba filmy byly vyrobeny na napínacím rámu „TM -Long“ v podstatě při stejných podmínkách. Tyto zlepšené vlastnosti činí film podle tohoto vynálezu obzvláště vhodným pro použití jako balicí fólie pro potraviny citlivé na kyslík a podobně.

Další data byla získána při testování linky s rámem na napínání biaxiálně orientovaného polypropyleny (BOPP) v komerčně zajímavém měřítku. Do tohoto testování bylo zahrnuto i specifické provedení prostředku dle tohoto vynálezu. Vyšlo se ze směsi taveniny sestávající z 68 hmotn. dílů ZN-iPP s těmito vlastnostmi:

MFR	= 0,12 g/min (1,2 dg/min)
T _m	= 167,3 °C (nové ohřátí)
T _c	= 101,5 °C (nové ohřátí)
XI	= 99,0 hmotn. %
PI	= 4,8

a z 32 hmotnostních dílů m-iPP s těmito vlastnostmi:

MFR	= 3,2 g/min (32 dg/min)
T _m	= 146,6 °C (nové ohřátí)
T _c	= 101,9 °C (nové ohřátí)
XI	= 98,4 hmotn. %
PI	= 1,7

Rychlost tečení taveniny (MFR) směsi činila 27 g/min.

T_m směsi byla 163,4 °C a T_c směsi byla 106,5 °C.

Do testovacích prací byl zahrnut také komerční polypropylen ZN-iPP fóliové jakosti, jehož MFR byla blízka MFR výše uvedené směsi. Použitý ZN-iPP měl následující vlastnosti:

MFR	= 0,3 g/min (3 dg/min)
T _m	= 164,1 °C (nové ohřátí)
T _c	= 99,8 °C (nové ohřátí)

XI	= 95,7 hmotn. %
PI	= 4,8

Linka s rámem na napínání biaxiálně orientovaného polypropylenu (BOPP) sestávala z vytlačovací jednotky s plochou formou (hubicí), z jednotky s chladicím válcem pro chlazení odlité fólie, z jednotky pro orientování ve směru stroje (jednotky MDO), v níž se fólie znovu ohřeje a s pomocí válců orientuje ve směru stroje, z jednotky pro orientování v příčném směru (jednotky TDO), kde se fólie znova ohřeje v předpínací vyhřívané části a potom v roztahovací části se napíná v příčném směru systémem přichytek na rozbíhajících se kolejkách; nakonec linka sestávala z chladicí části, kde se fólie chladila, dále z beta-snímače pro řízení tloušťky filmu, a z jednotky pro navíjení filmu.

Při těchto testech byl film vyráběn ze směsi a ze ZN-iPP při různých teplotách v předpínací vyhřívané části, aby bylo možno stanovit rozmezí („okénka“) napínací teploty, platná pro směs a pro ZN-iPP. V tomto směru je zvláště kritickou teplota, na níž je vyhříván prostředek vytvářející film v předpínací vyhřívané části. Touto teplotou se řídí tažnost prostředku a stejnoměrnost tloušťky filmu. Pro každý prostředek platí, že příliš nízká teplota vede k přetržení filmu, zatím co příliš vysoká teplota vede k částečnému roztavení a rekrystalizaci prostředku, a v důsledku toho k zakalenému filmu.

V průběhu testování byly na celé lince výroby filmu všechny operační (provozní) podmínky (vyjma předpínací teploty) udržovány na konstantní hodnotě, ovšem vyjma chladicích válců a rychlosti linky, které byly nastavovány automaticky, aby se udržela stejná tloušťka filmu při přecházení z jednoho prostředku na druhý. Provozní podmínky byly následující:

Teplota vytlačování: 240 – 260 °C

Rychlost otáčení šneku: 160 ot/min

Teplota chladicího válce: 30 °C

Teploty v jednotce MDO (orientace ve směru stroje):

předehřívací válce: 120 °C(x2) – 125 °C(X2 – 130 °C(x2)

napínací válce: 110 °C(x2) – 125 °C(x2) - 125 °C(x2)

temperovací válce: 130 °C(x4)

Poměr napínání ve směru stroje (MDSR): 5 : 1

Teploty v jednotce TDO (orient. v příčném směru):

předpínací (předroztahovací) vyhřívaná sekce: různé teploty

napínací (roztahovací) sekce: 160 °C

temperovací sekce: 100 °C

Poměr napínání (roztahování) v příčném směru (TDSR): 8 : 1 až 9 : 1

Poměr roztažení celé plochy (MDSRxTDSR): 40 – 45

Tloušťka filmu: 20 µm

Vzorky filmu pro testovací práce byly ponechány ke stárnutí při 23 °C a 50% relativní vlhkosti po dobu jednoho týdne, než byly změřeny jejich fyzikální vlastnosti. Výsledky jsou uvedeny v následující Tabulce II. Youngův modul se měřil postupem předepsaným v normě ASTM D-882. Další fyzikální vlastnosti uvedené v Tabulce II (až na smrštění filmu) byly měřeny postupy uvedenými výše podle příslušných vlastností vyjmenovaných v Tabulce I. Postup měření smrštění filmu spočíval ve volném uložení (položení) vzorků filmu o ploše 10 cm² na polytetrafluoretylenovou pánev umístěnou v pícce s nuceným oběhem vzduchu na dobu 5 minut při teplotách uvedených v Tabulce II, a potom ve změření rozsahu smrštění ve směru stroje a v příčném směru.

V Tabulce II „MD“ znamená ve směru stroje a „TD“ znamená v příčném směru. „PHT“ znamená teplotu vzduchu v předpínací sekci jednotky TDO. Vzhledem k rychlosti postupu (ve směru stroje) orientovaného filmu touto sekci, tento film nedosáhl teploty PHT, nýbrž zůstal pod svou T_m .

Tabulka II

	<u>Směs</u>	<u>ZN-iPP</u>
MFR (rychlost tečení taveniny) (g/min)	0,27	0,3
Zpracovací proměnné veličiny:		
PHT (°C) - minimální	170	164
PHT (°C) - optimální	175	175
PHT (°C) - optimální	185	185
PHT (°C) - maximální	195	197
Rychlost chladicího válce (ot/min)	8	8
Intenzita proudu jednotky MDO v ampérech	10,5	11
Intenzita proudu jednotky TDO v ampérech	9,9	106
Rychlost linky (m/min, na výstupu filmu z jednotky TDO)	45	45
Kolísání tloušťky filmu (2 sigma)	0,89	0,53
Vlastnosti filmu:		
Pevnost v tahu (MPa) MD	170	150

	TD	260	260
Youngův modul	MD	2640	2290
	TD	4600	4150
Modul % sečny (MPa)	MD	2410	2070
	TD	3760	3360
Prodloužení při přetržení (%)	MD	158	110
	TD	38	37
Smrštění filmu @ 120 °C	MD	3,8	4,7
	TD	5,7	5,7
Smrštění filmu @ 135 °C	MD	4,7	5,7
	TD	7,6	7,6
Zakalení filmu (%)		0,17	0,3
Propustnost O ₂ TR (ccm/m ² /den) – PHT optimální		1560	1600
Propustnost O ₂ TR (ccm/m ² /den) – PHT minimální		1455	nm
Propustnost MVTR (g/m ² /den) – PHT optimální		5,5	6
Propustnost MVTR (g/m ² /den) – PHT minimální		5,4	nm

nm = neměřeno

V této Tabulce II dvě hodnoty optimální předpínací teploty (PHT) definují teplotní rozmezí („okénko“), v němž bylo dosaženo dobré čirosti filmu při malém kolísání (2 sigma) tloušťky filmu (v rozmezí 0,5 a 1 µm). Minimální PHT ve všech případech znamená nejnižší PHT (předpínací teplotu), při níž se objevuje nerovnoměrné roztažení filmu, projevující se bílými pásy nebo skvrnami „jako žraločí kůže“. Maximální PHT je ve všech případech nejvyšší předpínací (a předešřivací) teplota (PHT), při níž se film stává viditelně zakalený při silném kolísání tloušťky filmu.

Proud v jednotkách MDO a TDO v ampérech je úměrný namáhání potřebnému k orientování filmu ve směru stroje a v příčném směru.

Nižší hodnoty smrštění filmu naznačují lepší rozměrovou stálost filmu. Tento parametr je důležitý proto, že BOPP-filmy obvykle podstupují četné povýrobní procedury s použitím tepla, takže nedotčenost filmu je důležitá.

Z výše uvedených údajů vidíme, že film vyrobený ze směsi má podstatně lepší fyzikální vlastnosti ve srovnání s filmem vyrobeným ze ZN-iPP přesto, že směs i ZN-iPP mají stejné rozpětí („okénko“) provozní teploty.

Tyto údaje rovněž potvrzují, že pnutí (namáhání) při biaxiálním orientování filmu odlitého ze směsi bylo význačně menší než pnutí při biaxiální orientaci filmu odlitého ze ZN-iPP, který má podobnou rychlost tečení taveniny (MFR) jako směs.

Tudíž prostředek podle vynálezu, v porovnání se ZN-iPP v podstatě se stejnou MFR, vykazuje v podstatě lepší vyváženost mezi charakteristikami tažení při zvýšené teplotě a fyzikálními vlastnostmi orientovaného filmu vyrobeného z prostředku podle vynálezu.

Další definice

Termín „obsahuje“ nebo podobný v této specifikaci znamená „zahrnuje (obsahuje) bez omezení“. Jde o otevřený termín. Zahrnuje gramatický předmět nebo předměty za tímto termínem uvedené, aniž by vyloučil jiný nebo další gramatický předmět nebo předměty.

Vyjádření „sestavající v podstatě z“ v této specifikaci vylučuje nejmenovanou látku, která byla v koncentraci dostatečné k nepříznivému ovlivnění podstatných vlastností a charakteristik prostředku, který je předmětem definice vynálezu, avšak současně toto vyjádření dovoluje přítomnost jedné nebo více nevyjmenovaných látek v koncentraci nebo koncentracích, které by nedostačovaly k podstatně nepříznivému ovlivnění uvedených podstatných vlastností a charakteristik.

Další výhodná provedení a rysy tohoto vynálezu se stanou zkušenému odborníkovi zřejmými po přečtení předcházejících závěrů. Tato provedení budou v duchu a obsahu spadat pod nárokovaný předmět tohoto vynálezu, pokud nebudou z něj výslovně vyloučeny jazykem (textem) nároků, nebo pokud nebudou skutečným ekvivalentem (předmětu vynálezu).

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Prostředek pro výrobu polypropylenového filmu orientovaného v pevném stavu, vyznačující se tím, že obsahuje první izotaktický polypropylen a druhý izotaktický polypropylen, při čemž teplota úplného roztavení vykrytalované frakce při zahřívání pevného druhého izotaktického polypropyleny je podstatně nižší, než teplota úplného roztavení vykrytalované frakce při zahřívání prvního izotaktického polypropyleny, a hmotnostní poměr druhého izotaktického polypropyleny k prvnímu izotaktickému polypropyleny je v rozmezí 5:95 až 95:5, a rychlost tečení taveniny prostředku podle vynálezu je v rozmezí 0,1 až 1 g/min (1 až 10 dg/min).
2. Prostředek podle nároku 1, vyznačující se tím, že prvním izotaktickým polypropylenem je izotaktický polypropylen vyrobený na Ziegler-Natta-ově katalyzátoru, a druhým izotaktickým polypropylenem je izotaktický polypropylen vyrobený na metallocenu jako katalyzátoru.
3. Prostředek podle nároku 2, vyznačující se tím, že izotaktický polypropylen vyrobený na Ziegler-Natta-ově katalyzátoru má následující vlastnosti:

Rychlost tečení taveniny	= 0,05 až 1 g/min (0,5 až 10 dg/min)
Teplota úplného roztavení vykrytalovaného podílu při zahřívání pevného polymeru	= 160 až 167 °C
% izotakticity	= 85 až 100

4. Prostředek podle nároku 3, vyznačující se tím, že izotaktický polypropylen vyrobený na katalyzátoru metallocenu má následující vlastnosti:

Rychlost tečení taveniny	= 0,05 až 20 g/min (0,5 až 200 dg/min)
Teplota úplného roztavení vykrytalovaného podílu při zahřívání pevného polymeru	= 110 až 160 °C
% izotakticity	= 75 až 98

5. Orientovaný film, vyznačující se tím, že obsahuje prostředek podle nároku 1.

6. Biaxiálně orientovaný film, vyznačující se tím, že obsahuje fim podle nároku 5.

7. Odlitá folie pro výrobu polypropylenového filmu orientovaného v pevném stavu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že má složení uvedené v nároku 1.
8. Způsob výroby orientované polypropylenové balicí fólie, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z následujících kroků: vytvoření lité fólie vytlačováním prostředku podle nároku 1; roztažením fólie při teplotě, při níž se tažená fólie nepřetrhne, avšak pod teplotou úplného roztavení vykrystalované frakce při zahřívání pevného prostředku, a tažení se provede nejméně v jednom směru požadovaného rozsahu orientace; chlazení výsledné fólie, až její teplota dosáhne nejméně teploty maximální krystalizace druhého izotaktického polypropylenu chlazeného do ztuhnutí.
9. Způsob výroby podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že tažení se provede v příčném směru, a tím je fólie orientována biaxiálně.
10. Způsob výroby podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že roztahování fólie se provede postupem s napínacím rámem.