

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

2021-357

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.12.2018**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.12.2018**
(32) Číslo prioritní přihlášky: **PCT/RU2018/000905**
(32) Země priority: **RU**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **06.10.2021**
(Věstník č. 40/2021)
(86) PCT číslo: **PCT/RU2018/000905**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2020/139120**

C08F 10/06 (2006.01)
C08F 4/646 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:
PUBLIC JOINT STOCK COMPANY "SIBUR
HOLDING", Tobolsk, Tyumen Region, 626150,
RU

(72) Původce:
Kristina Andreevna Samarova, 634062 Tomsk, RU
Ludmila Borisovna Shabalina, 634049 Tomsk, RU
Irina Gennadyevna Ryzhikova, 636037 Seversk,
Tomsk region, RU

(74) Zástupce:
Rott, Růžička & Guttman a spol., Vyskočilova
1566, 140 00 Praha 4, Michle

(54) Název přihlášky vynálezu:
**Polymer pro vysokorychlostní výrobu
biaxiálně orientovaného filmu, film a
produkt z něho vyrobený**

(57) Anotace:
Řešení se týká polypropylenu pro výrobu filmů,
zejména biaxiálně orientovaných
polypropylenových (BOPP) filmů. Strukturní
vlastnosti nárokováného polypropylenu umožňují
zvýšit rychlost zpracování (450 m/min a více) v
rámci procesu výroby BOPP filmů. Toto řešení
rovněž poskytuje BOPP filmy, jejichž alespoň
jedna vrstva obsahuje uvedený polypropylen. Filmy
je možné používat na obaly, včetně obalů pro
potravinářské produkty, lepicí pásy, etikety atd.

Polymer pro vysokorychlostní výrobu biaxiálně orientovaného filmu, film a produkt z něho vyrobený

5 Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká polypropylenu pro výrobu filmů, zejména biaxiálně orientovaných polypropylenových (BOPP) filmů. Strukturní vlastnosti nárokováného polypropylenu umožňují zvýšit rychlost při procesu výroby BOPP filmů až na 450 m/min nebo více bez použití kluzných aditiv (například stearátů kovů), o nichž je známo, že usnadňují proces výroby filmů. Tento vynález se rovněž týká BOPP filmů, jejichž alespoň jedna vrstva obsahuje polypropylen. Filmy podle tohoto vynálezu jsou vhodné k výrobě obalů, včetně obalů pro potravinářské produkty, lepicí pásy, etikety atd.

15

Dosavadní stav techniky

Vzhledem k možnosti vysoké variability vlastností polypropylenových filmů v závislosti na složení a způsobu výroby představují polypropylenové filmy oblíbený materiál pro výrobu vysoce kvalitních elastických obalů. Konkrétně se biaxiálně orientované polypropylenové (BOPP) filmy používají k výrobě obalů potravinářských a nepotravinářských produktů, pro individuální balení nebo balení více jednotek, přičemž se obal může vyrobit jako průhledný či metalizovaný, matný, barvený (v závislosti na barvě plniva). Kromě toho se BOPP filmy používají k výrobě etiket, lepicích pásek atd.

25

Zpravidla je hlavní složkou BOPP filmů izotaktický polypropylen se stupněm izotakticity 87–89 % (izotakticitu je určena obsahem izotaktických pentád [mmmm] na základě analýzy C^{13} NMR). Přítomnost určitého počtu defektů ve struktuře izotaktických makromolekul přispívá k vyšší schopnosti orientace polymeru. Vyšší schopnost orientace polypropylenu zase umožňuje zvýšit rychlost zpracování a zvýšit objem výroby filmu.

30

Z dokumentu EP2143116 je známý tepelně odolný film, alespoň jedna vrstva takového filmu obsahuje polypropylen mající průtok taveniny od 0,5 do 15 g/10 min a hodnotu frakce rozpustné ve studeném xylenu nižší než 3,5 % hmotn.; stupeň krystaličnosti určený pomocí rtg. difrakce v rozsahu od 0,5 do 0,85 a obsah nerozpustné frakce xylenu a heptanu více než 94 % hmotn. Film navíc obsahuje alespoň druhou vrstvu obsahující statistický kopolymer (rázový kopolymer), kde heterofázový statistický kopolymer má průtok taveniny od 0,5 do 15,0 g/10 min a teplotu tání od 120 do 170 °C. Film se vyznačuje vysokou pevností vůči roztržení, rázovou pevností a odolností vůči proražení díky nízkému obsahu frakce rozpustné ve studeném xylenu (XCS). Nevýhodou řešení navrhovaného v dokumentu EP2143116 je nízká rychlost zpracování polypropylenu v důsledku nízkého obsahu frakce rozpustné ve studeném xylenu.

35

40

Z dokumentu EP0925912 je známý adhezivní film s vysokým obsahem kovu a metalizovaný film, jehož jádrová vrstva je vyrobena z izotaktického polypropylenu majícího obsah izotaktických pentád [mmmm] 88 % nebo více, výhodně 90 % nebo více, M_w/M_n je od 2 do 6. Nicméně zároveň nebyly uvedeny další charakteristiky izotaktického polypropylenu (obsah frakcí majících určitou molekulární hmotnost a frakcí majících rozpustnost v xylenu a heptanu. Rovněž není uvedena rychlost zpracování.

45

Také z dokumentu EP0831994 je známý způsob výroby BOPP filmu, kde jádrová vrstva filmu obsahuje buď polypropylen s atakticitou alespoň 10 % nebo směs polymerů, která obsahuje směs izotaktického polymeru se stupněm atakticity méně než 5 % a ataktického polypropylenu, syndiotaktického polypropylenu, kopolymerů ethylenu-polypropylenu, terpolymerů propylenu, polybutenu nebo lineárního polyethylenu s nízkou hustotou. Použití polypropylenu nebo směsi polymerů se stupněm atakticity 10 % nebo více umožňuje získat BOPP film s vysokou odolností

50

55

proti roztržení. Na vlastnosti izotaktického polypropylenu nejsou kladeny žádné další požadavky. V důsledku toho se obsah frakcí majících určitou molekulární hmotnost a frakcí majících určitou rozpustnost v xyleny a heptanu nepovažuje za kritérium pro určování vhodnosti polypropylenu k použití při výrobě filmu.

5

To znamená, že dosud není známa kompletní kombinace strukturních vlastností polypropylenu pro použití v BOPP filmech, která umožní zpracování při rychlosti alespoň 450 m/min při udržení požadované úrovně charakteristik pevnosti filmu v souladu se zákonnými předpisy.

10

Podstata vynálezu

Úkolem předkládaného vynálezu je určit kombinaci strukturních vlastností polypropylenu, jež umožní zvýšení účinnosti procesu biaxiální orientace polypropylenu k získání BOPP filmu.

15

Technický výsledek předkládaného vynálezu spočívá ve zvýšení produktivity procesu získání BOPP filmu za použití polypropylenu ve směsi k výrobě filmu, přičemž strukturní vlastnosti filmu umožní vyrábět film při rychlosti alespoň 450 m/min.

20

Doplňující technický výsledek spočívá v možnosti získání široké škály filmů: průhledných, matných, vyplněných, univerzálních atd., i v možnosti nanášení vrstevových potahů, například metalizované vrstvy, potisku atd.

25

Úkol předkládaného vynálezu se řeší a uvedeného technického výsledku se dosáhne zavedením polypropylenu do filmu, kde uvedený polypropylen má následující charakteristiky:

30

- množství frakce rozpustné ve studeném xyleny (XCS) spadá do rozsahu od 2,5 do 4,0 % hmotn., přičemž molekulární hmotnost frakce je hlavně v rozsahu od 1500 do 50 000 g/mol a poměr frakce s molekulární hmotností překračující 50 000 g/mol nepřekračuje 30 % hmotn.;

35

- množství frakce rozpustné v heptanu (HS) v polymeru spadá do rozsahu od 2,5 do 3,5 % hmotn., přičemž poměr makromolekul majících molekulární hmotnost od 400 000 do 3 000 000 g/mol je 10 % hmotn. nebo méně a poměr složek s molekulární hmotností od 1 500 do 50 000 g/mol je alespoň 60 % hmotn.

40

Autoři předkládaného vynálezu zjistili, že určitý obsah frakce rozpustné v xyleny a frakcí rozpustné v heptanu charakterizovaných určitými hodnotami molekulární hmotnosti umožňuje zvýšit rychlost procesu získávání biaxiálně orientovaných filmů zlepšením orientace polypropylenu. Aniž by chtěli být vázáni nějakou konkrétní teorií, autoři tohoto vynálezu mají za to, že vysoký (60 % hmotn. nebo více) obsah frakcí rozpustných v heptanu s nízkou molekulární hmotností (od 1500 do 50 000 g/mol) zlepšuje orientaci makromolekul polymeru během zpracování, což zase umožňuje zvýšit rychlost zpracování až na 450 m/min a více.

45

Podrobný popis vynálezu

Následuje podrobný popis různých aspektů a provedení předkládaného vynálezu.

50

Polypropylen určený k použití při výrobě filmu se vyznačuje následujícími vlastnostmi:

55

Obsah frakce rozpustné ve studeném xyleny (dále nazývané jako XCS) je v rozsahu od 2,5 do 4,0 % hmotn., výhodně v rozsahu od 3,0 do 3,8 % hmotn.;

- obsah frakcí rozpustných v heptanu (dále označovaných jako HS) je v rozsahu od 2,5 do 3,5 % hmotn.

Charakteristickým znakem nárokováného polypropylenu určeného k použití při výrobě BOPP filmů je, že molekulární hmotnost frakce XCS je hlavně v rozsahu od 1500 do 50 000 g/mol, přičemž množství XCS s molekulární hmotností více než 50 000 g/mol nepřekračuje 30 % hmotn., výhodně nepřekračuje 15 % hmotn., výhodněji nepřekračuje 5 % hmotn.

Dalším podstatným znakem nárokováného polypropylenu určeného k použití při výrobě BOPP filmů je, že množství frakce HS s molekulární hmotností od 400 000 do 3 000 000 g/mol nepřekračuje 10 % hmotn., výhodně nečiní více než 7 % hmotn., nejvýhodněji nečiní více než 5 % hmotn. a množství HS s molekulární hmotností od 1 500 do 50 000 g/mol činí alespoň 60 % hmotn., výhodně alespoň 70 % hmotn., nejvýhodněji alespoň 75 % hmotn.

Když je množství frakce rozpustné v heptanu nižší než 2,5 % hmotn., nebo se složení frakce HS změní směrem ke snížení poměru složky s nízkou molekulární hmotností (mající molekulární hmotnost od 1500 do 50 000 g/mol) a/nebo ke zvýšení poměru složky s vysokou molekulární hmotností (mající molekulární hmotnost od 400 000 do 3 000 000 g/mol), přičemž celkový obsah frakce HS zůstane ve stanoveném rozsahu 2,5 až 3,5 % hmotn., dojde ke zhoršení zpracovatelnosti polymeru.

Množství frakce rozpustné v heptanu vyšší než 3,5 % hmotn. vede ke zhoršení fyzikálně mechanických vlastností filmu i ke zvýšené tvorbě uhlíku na zvlákňovací trysce během zpracování.

Na zpracovatelnost filmu a jeho vlastnosti mají rovněž vliv změny v množství a složení frakce XCS.

To znamená, že když je množství frakce XCS nižší než 2,5 % hmotn., potom se zpracovatelnost filmu zhoršuje, což vyplývá ze zhoršení orientační schopnosti makromolekul použitého polymeru bez ohledu na jeho vlastnosti týkající se molekulární hmotnosti.

Při použití polymeru majícího množství frakce XCS více než 4,0 % hmotn. k výrobě filmu lze pozorovat zhoršení jeho fyzikálně mechanických vlastností i zvýšení tvorby uhlíkových usazenin na zvlákňovací trysce během zpracování polymeru na film.

Výhodně je rozložení molekulární hmotnosti polypropylenu od 5 do 7, výhodněji od 6 do 7.

Výhodně je obsah izotaktické frakce polymeru [mmmm] od 87 do 89 %;

Předkládaný vynález poskytuje polymer pro přípravu BOPP filmů při vysoké rychlosti zpracování (alespoň 450 m/min), který lze získat pomocí podporovaných Ziegler-Nattových titano-hořečnatých katalyzátorů obecného vzorce $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{D}_2/\text{TEA}$, kde jsou tetrahalogenidy titanu podporovány halogenidy hořčíku, D1 je interní donor elektronu, D2 je externí donor elektronu, triethylhliník (TEA) je kokatalyzátor. Konkrétně může být D1 zvolen z následujících skupin sloučenin:

Skupiny alkoholů: výhodné alkoholy jsou sloučeniny vzorce R^1OH , kde skupina R^1 je představována $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ uhlovodíkovou skupinou. Ve výhodnějším provedení R^1 je $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkylová skupina. Konkrétními příklady jsou methanol, ethanol, isopropanol a butanol.

Skupiny aminů: výhodnými aminy jsou sloučeniny vzorce NR^2_3 , kde skupiny R^2 jsou nezávisle na sobě vodík nebo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ uhlovodíková skupina za předpokladu, že všechny z nich nejsou zároveň vodík. Ve výhodnějším provedení R^2 je $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkylová skupina. Konkrétními příklady jsou diethylamin, diisopropylamin a triethylamin.

Skupiny amidů: výhodné amidy jsou představovány vzorcem $\text{R}^3\text{CONR}^4_2$, kde R^3 a R^4 jsou nezávisle na sobě vodík nebo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ uhlovodíková skupiny. Konkrétními příklady jsou formamid

a acetamid.

Skupiny esterů: výhodné estery mohou být zvoleny z monoesterů aromatických karboxylových skupin, jako jsou benzoáty, konkrétně C₁-C₂₀ alkylbenzoáty, a monoestery alifatických karboxylových kyselin, jako jsou C₁-C₈ alkylestery alifatických monokarboxylových kyselin, a rovněž 1,8-naftyldiestery.

Další skupina zahrnuje C₁-C₂₀ alkylestery aromatických dikarboxylových kyselin, jako jsou ftaláty, a C₁-C₂₀ alkylestery alifatických dikarboxylových kyselin jako malonáty, sukcináty a glutaráty. Kromě toho se mohou rovněž používat diestery diolů.

Jako D2 může být použita organokřemičitá sloučenina představovaná následujícím vzorcem R_nSi(OR)_{4-n}, kde R je uhlovodíkový radikál, OR je alkoxy skupina, R je uhlovodíková skupina a n je celé číslo 0 < n < 4. Příklady organokřemičitých sloučenin představovaných tímto vzorcem, jež je možné použít podle předkládaného vynálezu, zahrnují následující: diisopropyldimethoxysilan, terc-butylmethyldimethoxysilan, terc-butylmethyldiethoxysilan, terc-amylmethyldiethoxysilan, dicyklohexyldimethoxysilan, cyklohexylmethyldimethoxysilan, cyklohexylmethyldiethoxysilan, vinyltrimethoxysilan, vinyltriethoxysilan, terc-butyltriethoxysilan, fenyltriethoxysilan, cyklohexyltrimethoxysilan, cyklopentyltrimethoxysilan, 2-methylcyklopentyl trimethoxysilan, cyklopentyltriethoxysilan, n-propyltrimethoxysilan, dicyklopentyltrimethoxysilan, dicyklopentyltriethoxysilan, tricyklopentylmethoxysilan, dicyklopentylmethoxysilan, dicyklopentylethylmethoxysilan a cyklopentylmethylethoxysilan.

Další konkrétní příklady popisovaných katalyzátorů a způsobů jejich přípravy jsou popisovány v dokumentech EP2221320, EP2638080, EP2951215.

Polypropylen podle předkládaného vynálezu je možné získat polymerací v plynné fázi nebo suspenzní polymerací propylenu za přítomnosti výše uvedených katalyzátorů. Při kterémkoli z použitých polymeračních procesů je možné součástí katalytického systému (katalyzátor, kokatalyzátor a volitelně externí donor elektronů) uvést do vzájemného kontaktu před přidáním do polymeračního reaktoru. Jakožto kokatalyzátor je možné použít sloučeninu alkyly-Al, například triethylhliník, chlorid diethylhliníku, triisobutylhliník, tri-n-butylhliník, tri-n-hexylaminhliník, tri-n-oktylhliník.

Polymerace za použití Ziegler-Nattova katalyzátoru se obecně provádí při teplotě v rozsahu 50-80 °C, výhodně v rozsahu 65-75 °C a provozním tlaku v rozsahu od 0,1 do 5,0 MPa, výhodně v rozsahu od 0,5 do 3,5 MPa.

Výhodně by, aby se zachovaly fyzikálně mechanické vlastnosti vyrobeného filmu, index toku taveniny (MFI_{230°C/2,16 kg}) použitých polymerů určený podle ASTM D 1238 měl být alespoň 3 g/10 min.

Polypropylen je možné zejména získat za použití procesů popsanych například v dokumentech US8178633, EP2726517 atd.

Tyto způsoby výroby polypropylenu, uvedené jako příklady, umožňují dosáhnout výše uvedených vlastností, nicméně tyto způsoby nejsou výlučné. Polypropylen s uvedenými vlastnostmi je možné získat jinými způsoby známými z dosavadního stavu techniky.

Polypropylen výhodně obsahuje stabilizátory, které obsahují alespoň směs antioxidantů a absorbérů kyselin. Jako antioxidanty je možné použít libovolné antioxidanty známé z dosavadního stavu techniky, výhodně směs fosforitanových a fenolových antioxidantů. Jako absorbér kyselin se může použít libovolný absorbér kyselin známý z dosavadního stavu techniky s výjimkou absorbérů známých z třídy stearatů kovů. Kromě toho se mohou navíc použít libovolná známá aditiva

umožňující, aby si polypropylen zachoval svoje vlastnosti během zpracování a provozu. Množství stabilizátorů přidávaných do polypropylenu je od 1 do 3 kg na tunu polypropylenu, výhodně od 1,2 do 2,5 kg na tunu polypropylenu, výhodněji od 1,2 do 1,5 kg na tunu polypropylenu.

- 5 Polypropylen podle tohoto vynálezu v podstatě neobsahuje stearát vápenatý. Stearát vápenatý se při interakci s kyselinami mění na kyselinu stearovou, která pohotově migruje na povrch filmu, čímž znemožňuje vyrobení metalizovaného filmu. Pojem „v podstatě neobsahuje“ znamená obsah méně než 0,010 % hmotn., výhodně méně než 0,005 % hmotn, nejvýhodněji méně než 0,001 % hmotn.

10

Uvedený polypropylen se může používat jako primární i jako sekundární složka libovolné vrstvy filmu kterýchkoli formulací známých z dosavadního stavu techniky. Přesná struktura filmu (počet a pořadí vrstev) a obsah vrstev závisí na požadavcích na film a z něho vyrobené produkty.

- 15 Vedle polypropylenu podle předkládaného vynálezu může film obsahovat další polyolefiny i funkční polymery. Jako polyolefiny se používají kopolymery a terpolymery α -olefinů, konkrétně kopolymery propylenu a ethylenu, propylenu a butenu, terpolymery propylenu, ethylenu a butenu atd. Jako funkční polymery se používají následující sloučeniny: kopolymery ethylenu s vinylalkoholem, polyvinylidenchlorid, kopolymery vinylidenchloridu, polyester, polyamidy (aby
20 dodaly filmu plyn a/nebo protiaromatické vlastnosti), interpolymery ethylenu a α -olefinu (pro laminaci papíru na film bez lepidel), homopolymer maleinanhydridu (lepící vrstva v koextruzních filmech) atd.

- 25 V prvním provedení předkládaného vynálezu je film určen pro přípravu obalového papíru jakožto základu pro lepící pásy atd. a jedná se o vícevrstvý polypropylenový film, jehož každá vrstva sestává z polypropylenu, který má výše uvedené vlastnosti, a rovněž antistatických látek a/nebo protispékavých látek a/nebo antioxidantu. Antiblokačními činidly jsou oxid křemičitý (SiO_2), polymethyl-methakrylát (PMMA) apod. a antioxidantem je fenolový antioxidant.

- 30 Ve druhém provedení předkládaného vynálezu je film určen pro laminaci filmu na papír bez lepidla a obsahuje alespoň následující: jádrovou vrstvu obsahující polypropylen mající výše uvedené vlastnosti a funkční vrstvu obsahující: kopolymer ethylenu-butenu, kopolymer ethylenu-oktenu, terpolymer ethylenu-butenu-oktenu, kopolymer ethylenu-butenu modifikovaný roubovaným maleinanhydridem, kopolymer ethylenu-oktenu modifikovaný roubovaným maleinanhydridem,
35 terpolymer ethylenu-butenu-butenu-oktenu modifikovaný roubovaným maleinanhydridem nebo jejich směsí či směsí vytvořené z libovolného z uvedených kopolymerů a/nebo terpolymerů, modifikovaných kopolymerů a/nebo terpolymerů a směsí s hydrogenovanou ropnou pryskyřicí.

- 40 Ve třetím provedení předkládaného vynálezu je filmem bariérový film a obsahuje alespoň následující vrstvy: jednu vrstvu polymeru propylenu, který má výše uvedené vlastnosti a vrstvu bariérového materiálu pro plyn představovaného polyamidem, kopolymerem ethylenu a vinylalkoholu atd. Vrstva modifikovaného polyolefinu, například vrstva modifikovaného polymeru propylenu s maleinanhydridem se může volitelně použít ke zlepšení adheze mezi vrstvou polymeru propylenu splňujícího výše uvedené vlastnosti a vrstvou bariérového materiálu pro plyn.

45

- Další provedení předkládaného vynálezu budou odborníkovi v oboru zřejmá a v popisu tohoto vynálezu nebudou dále uváděna. Např. mohou být aditiva obsažena ve směsi v účinných množstvích, tj. množstvích, jež poskytují požadované funkční vlastnosti nebo zlepšují parametry a/nebo funkčnost hotového filmu. Příklady aditiv konkrétně zahrnují, ale neomezuji se na
50 následující: aditiva, jež nabízejí antiblokační, antistatické a kluzné účinky, rovněž antioxidanty a neutralizéry, technologická aditiva, nukleační látky, aditiva, jež snižují účinek UV záření a UV absorbéry, barviva, plniva, zahušťovadla, modifikátory založené na uhlovodíkových pryskyřicích atd.

- 55 Celková tloušťka filmů se pohybuje v širokém rozsahu v závislosti na zamýšleném účelu jejich

použití. Ve výhodných provedeních má film celkovou tloušťku od 2 do 100 μm , výhodně od 5 do 50 μm , výhodněji od 10 do 30 μm .

5 Film podle předkládaného vynálezu se získá koextrudováním polypropylenu s jinými polymery, po němž následuje biaxiální orientace. Hodnota orientace filmu v podélném směru je od 4,5 do 5,5, v příčném směru do 10.

Filmy připravené podle předkládaného vynálezu mohou být po natažení podrobeny zpracování následujícími postupy:

10

1. ražením na povrchu filmu;

2. aktivací/modifikací povrchu filmu, aby byl vhodný například pro potisk (např. zpracováním plazmatem, zpracováním korónou a zpracováním plamenem);

15

3. nalaminováním připraveného filmu na tkaný nebo netkaný materiál, zejména laminací na papír, fólii či jiné filmy;

4. uložením kovové vrstvy (například uložením hliníkové vrstvy pomocí vakuové technologie, která je založena na kondenzaci kovových par);

20

5. nanesením vrstvy lepidla na jednu nebo obě plochy filmu, čímž se získá lepicí film.

Volitelně se zpracovaný film použije k výrobě konečného produktu, jako je obal, metalizovaný obal, etiketa, sáček, lepicí páska a jiné produkty využívající BOPP filmy podle tohoto vynálezu. Konkrétní příklady zahrnují, ale neomezuji se na: výrobu etikety podle popisu v dokumentech EP2197669, WO2017077184, výrobu sáčku, jak je popsána zejména v dokumentu US9108391, výrobu potravinářského obalu, jak je popsána například v dokumentu WO2016205381, výrobu metalizovaného filmu, jak je popsána v dokumentu EP0925912.

30

Provedení vynálezu

35 **Testovací metody**

1. Index průtoku taveniny (MFI) se určoval podle normy ASTM D1238.

2. Hmotnostní frakce rozpustné frakce ve vařícím se heptanu/izotaktické frakce se určovala podle Národní normy státu 26996-86.

40

3. Hmotnostní frakce rozpustné frakce v xylenu se určovala podle normy ISO 16152.

4. Určování rozložení molekulární hmotnosti (MWD) vzorků polypropylenu a statistického kopolymeru propylenu a ethylenu se provádělo za použití gelové permeační chromatografie (GPC) v systému Agilent PL-GPC 220 podle normy ISO 16014-4-2012: Vysokoteplotní metoda. Teplota rozpouštění byla 150 °C, rozpouštědlem byl 1,2,4-trichlorbenzen.

45

5. Určování vlastností molekulární hmotnosti látek rozpustných v xylenu (XCS) a rozpustných v heptanu (HS) se provádělo metodou nízkoteplotní GPC v kapalinovém chromatografu Agilent 1200 (Agilent) podle normy ISO 16014-4-2012: Nízkoteplotní metoda. Naměřená teplota rozpouštění byla 40 °C, rozpouštědlem byl tetrahydrofuran.

50

6. Mikrostruktura, stupeň izotakticity a poměr pentád vzorků polypropylenu se určovaly

55

metodou spektroskopie nukleární magnetické rezonance na jádrech uhlíku (^{13}C NMR) ve spektrometru Bruker Avance III 400 MHz NMR. Pro výzkumné účely bylo 250 μg vzorku rozpuštěno v 2,5 ml trichlorbenzenu s ohřátím na 140 °C. Počet skenů na jádrech ^{13}C je 16 000. Teplota měření byla 140 °C.

Tento vynález je popsán podrobněji níže uvedenými příklady. Tyto příklady jsou uváděny, aby ilustrovaly předkládaný vynález, a nikoli aby omezovaly jeho rozsah.

Příklad 1.

Polymer propylenů mající MFI 3,0 g/10 min (při 230 °C a 2,16 kg) byl získán pomocí technologie v plynné fázi při teplotě 65-75 °C a pracovním tlaku 2,2 MPa. Jako katalyzátor byl použit katalyzátor připravený jako v příkladu 1 dokumentu US9284392 s tou výjimkou, že jako externí donor elektronu byl použit diisobutyl dimethoxysilan.

BOPP film byl pětivrstvý film, jehož každá vrstva sestávala z výše uvedeného polypropylenů a antioxidantů, jako je blokovaný fenolový antioxidant, pentaerythritol tetraoxy (3- (3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl) propionát) (Irganox 1010), a antioxidant obsahující fosfor, tris (2,4-di-terc-butylfenyl) fosforitan (Irgafos 168), a rovněž hydrotalcitu jako absorbéru kyselin v množství 1,35 kg stabilizátorů na jednu tunu polypropylenů. Film byl připraven kontinuálním extrudováním polypropylenů, krokovou orientací, vytvrzením teplem a ochlazením pruhu filmu. Roztavené materiály plastifikované v každém z extrudérů (pěti extrudérů odpovídajících počtu vrstev) byly sloučeny v lisovadle (hlavě) a protékaly splývavě z štěrbinového lisovadla na chladicí buben (hřídel) ve formě pruhu, a potom byl tento pruh ochlazen průchodem vodní lázni. Dále byl pruh filmu znovu ohřát na 100-115 °C na ohřívacích válcích a protažen až na 6násobek původní délky v podélném směru na válečcích. Film protažený v podélném směru byl umístěn do pece, kde byl znovu ohřát vzduchem na 170-180 °C a protažen v příčném směru na 10násobek původní šířky. Celková tloušťka filmu byla 20 μm , zatímco vnější vrstvy měly tloušťku 0,9 μm , mezilehlé vrstvy měly tloušťku 2,5 μm , jádrová vrstva měla tloušťku 13,2 μm . Vlastnosti použitého polypropylenů a rychlost zpracování filmu jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 2

BOPP film byl připraven jako v příkladu 1 s tou výjimkou, že polypropylen měl vlastnosti uvedené v tabulce 1. Rychlost zpracování filmu je uvedena v tabulce 1.

Příklad 3

BOPP film byl připraven jako v příkladu 1 s tou výjimkou, že byl použit polypropylen s vlastnostmi uvedenými v tabulce 1. Rychlost zpracování filmu je uvedena v tabulce 1.

Příklad 4 (srovnávací)

BOPP film byl připraven jako v příkladu 1 s tou výjimkou, že byl použit polypropylen získaný za pomoci Ziegler-Nattova katalyzátoru s interním donorem elektronu, jako je dibutylftalát (popsaný v EP0193281), a přičemž polypropylen má vlastnosti uvedené v tabulce 1. Rychlost zpracování filmu je uvedena v tabulce 1.

Příklad 5 (srovnávací)

BOPP film byl připraven jako v příkladu 1 s tou výjimkou, že polypropylen byl získán za pomoci Ziegler-Nattova katalyzátoru s interním donorem elektronu, jako je 9,9-bis-methoxymethyl-fluoren (popsaný v US8003559), a přičemž polypropylen má vlastnosti uvedené v tabulce 1. Rychlost zpracování filmu je uvedena v tabulce 1.

Příklad 6 (srovnávací)

5 BOPP film byl připraven jako v příkladu 1 s tou výjimkou, že polypropylen byl získán za pomoci Ziegler-Nattova katalyzátoru s vícesložkovým interním donorem elektronu, jako je (3,3-bis (methoxymethyl) -2,6-dimethylheptan a diethyl 2,3-diisopropyl sukcinát) (popsaný v US20160102159), a přičemž polypropylen má vlastnosti uvedené v tabulce 1. Rychlost zpracování filmu je uvedena v tabulce 1.

Příklad 7 (srovnávací)

10 BOPP film byl připraven jako v příkladu 1 s tou výjimkou, že polypropylen byl získán za pomoci Ziegler-Nattova katalyzátoru s vícesložkovým interním donorem elektronu, jako je (9,9-bis-methoxymethyl-fluoren a diethyl 2,3-diisopropyl sukcinát) (popsaný v US8003559), a přičemž polypropylen má vlastnosti uvedené v tabulce 1. Rychlost zpracování filmu je uvedena v tabulce
15 1.

Tabulka 1. Vlastnosti polypropylenů použitého při přípravě filmů a rychlost zpracování

	Příklad 1	Příklad 2	Příklad 3	Příklad 4 srovnávací	Příklad 5 srovnávací	Příklad 6 srovnávací	Příklad 7 srovnávací
Vlastnosti polypropylenů							
Rozpustnost ve studeném xylenu (XCS), %	3,5	4,0	2,9	4,6	3,5	4,6	4,6
Mw/Mn	6,5	5,5	5,3	5,2	4,7	5,0	5,0
Rozpustnost v heptanu (HS), %	3,5	3,1	3,5	3,5	3,8	4,0	3,5
Izotaktická frakce [mmmm], % hmotn.	88	87	89	89	91	90	89
Frakce rozpustná ve studeném xylenu s molekulární hmotností více než 4 000 000 g/mol, % hmotn.	22	20	17	35	44	36	45
Frakce rozpustná ve studeném xylenu s molekulární hmotností od 1500 do 50 000 g/mol, % hmotn.	80	75	90	60	61	70	52
Frakce rozpustná ve studeném xylenu s molekulární hmotností více než 50 000 g/mol, % hmotn.	7	2	9	25	20	19	18
Frakce rozpustná v heptanu s molekulární hmotností od 400 000 do 3 000 000 g/mol, % hmotn.	5	7	4	10	14	20	27
Frakce rozpustná v heptanu s molekulární hmotností od 1500 do 50 000 g/mol, % hmotn.	85	85	70	65	75	64	54
Rychlost zpracování m/min	450	450	450	410–430	410–430	410–430	410–430

5

Z tabulky je vidět, že rychlost zpracování polypropylenů závisí na souhrnu jeho strukturních vlastností. Zvýšené množství (ve srovnání s polypropylenem podle předkládaného vynálezu) frakcí polypropylenů rozpustných v xylenu a rozpustných v heptanu s vysokým množstvím makromolekul majících vysokou molekulární hmotnost (více než 50 000 g/mol u XCS a od 400

000 do 3 000 000 g/mol u HS) (jako ve srovnávacích příkladech 4, 6 a 7) neumožňuje zvýšení rychlosti zpracování na 450 m/min. V případě použití polypropylenů majícího identické množství frakce XCS s polypropylenem podle předkládaného vynálezu, ale majícího množství frakce rozpustné v heptanu, které nespádá do rozsahu popsaného v tomto vynálezu (příklad 5), se rovněž
 5 nedosáhne rychlosti zpracování 450 m/min v důsledku přebytku složek s vysokou molekulární hmotností ve frakci rozpustné v heptanu. Při zvážení výsledků dosažených v příkladech 1, 2, 3, kde hodnoty frakcí rozpustných v heptanu a xylenu s uvedenými molekulárními hmotnostmi jsou v rozsazích stanovených podle tohoto vynálezu, je možné zmínit dosažení vysokých rychlostí během zpracování jako výsledek dodržení požadovaného celkového souhrnu znaků.

10 To znamená, že k dosažení rychlosti zpracování 450 m/min nebo vyšší je třeba dodržet následující souhrn znaků:

15 - množství frakce polymeru rozpustné v xylenu (XCS) spadá do rozsahu od 2,5 do 4,0 % hmotn., přičemž molekulární hmotnost makromolekul je hlavně v rozsahu od 1500 do 50 000 g/mol a poměr složek s molekulární hmotností překračující 50 000 g/mol nepřekračuje 30 % hmotn.;

20 - množství frakce rozpustné v heptanu (HS) v polymeru spadá do rozsahu od 2,5 do 3,5 % hmotn., přičemž poměr makromolekul s molekulární hmotností od 400 000 do 3 000 000 g/mol je 10 % hmotn. nebo méně a poměr složek s molekulární hmotností od 1 500 do 50 000 g/mol je alespoň 60 % hmotn.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Polypropylen pro výrobu biaxiálně orientovaného filmu, kde uvedený polypropylenový polymer má následující vlastnosti
 - množství frakce rozpustné ve studeném xylenu (XCS) v polymeru spadá do rozsahu od 2,5 do 4,0 % hmotn., přičemž molekulární hmotnost makromolekul frakce je hlavně v rozsahu od 1500 do 50 000 g/mol, zatímco poměr složek s molekulární hmotností překračující 50 000 g/mol nepřekračuje 30 % hmotn.;
 - množství frakce rozpustné v heptanu (HS) v polymeru spadá do rozsahu od 2,5 do 3,5 % hmotn., přičemž poměr makromolekul s molekulární hmotností od 400 000 do 3 000 000 g/mol je 10 % hmotn. nebo méně a poměr složek s molekulární hmotností od 1 500 do 50 000 g/mol je alespoň 60 % hmotn.
2. Polypropylen podle nároku 1 mající rozložení molekulární hmotnosti 5 až 7.
3. Polypropylen podle nároku 2 mající rozložení molekulární hmotnosti 6 až 7.
4. Polypropylen podle nároku 1, kde uvedený polypropylen má obsah izotaktických pentád [mmmm] od 87 do 89 %;
5. Polypropylen podle nároku 1, kde uvedený polypropylen obsahuje stabilizátory zahrnující alespoň jeden antioxidant a alespoň jeden absorbér kyselin, přičemž uvedený absorbér kyselin nepatří do třídy stearátů kovů.
6. Polypropylen podle nároku 5, kde uvedený polypropylen obsahuje jako stabilizátory alespoň jeden fenolový antioxidant a alespoň jeden fosforitanový antioxidant.
7. Polypropylen podle nároku 5 nebo 6, kde uvedený polypropylen jako absorbér kyselin obsahuje hydrotalcit.
8. Polypropylen podle nároku 5, kde uvedený polypropylen obsahuje od 1 do 3 kg stabilizátorů na jednu tunu polypropyleny, výhodně od 1,2 do 2,5 kg stabilizátorů na jednu tunu polypropyleny, výhodněji od 1,2 do 1,5 kg stabilizátorů na jednu tunu polypropylenového polymeru.
9. Polypropylen podle nároku 1, kde uvedený polypropylen v podstatě neobsahuje stearát vápenatý.
10. Polypropylen podle nároku 1, kde množství frakce rozpustné ve studeném xylenu (XCS) je od 3,0 do 3,8 % hmotn.
11. Polypropylen podle nároku 1, kde poměr frakce rozpustné ve studeném xylenu (XCS) mající molekulární hmotnost více než 50 000 g/mol nepředstavuje více než 15 % hmotn., výhodněji nepředstavuje více než 5 % hmotn.
12. Polypropylen podle nároku 1, kde poměr frakce rozpustné v heptanu (HS) mající molekulární hmotnost od 1500 do 50 000 g/mol činí alespoň 70 % hmotn., výhodně alespoň 75 % hmotn.
13. Film zahrnující alespoň jednu vrstvu obsahující polypropylen, kde uvedený polypropylen má následující vlastnosti:
 - množství frakce rozpustné ve studeném xylenu (XCS) v polymeru spadá do rozsahu od 2,5 do 4,0 % hmotn., přičemž molekulární hmotnost makromolekul frakce je hlavně v rozsahu od 1500

do 50 000 g/mol, zatímco poměr složek s molekulární hmotností překračující 50 000 g/mol nepřekračuje 30 % hmotn.

- 5 - množství frakce rozpustné v heptanu (HS) v polymeru spadá do rozsahu od 2,5 do 3,5 %
 hmotn., přičemž poměr makromolekul s molekulární hmotností od 400 000 do 3 000 000 g/mol je
 10 10 % hmotn. nebo méně a poměr složek s molekulární hmotností od 1 500 do 50 000 g/mol je
 alespoň 60 % hmotn.
- 14. Film podle nároku 13, kde polypropylen má rozložení molekulární hmotnosti v rozsahu od 5
 do 7.
- 15 15. Film podle nároku 14, kde polypropylen má rozložení molekulární hmotnosti v rozsahu od 6
 do 7.
- 16. Film podle nároku 13, kde uvedený polypropylen má obsah izotaktických pentád [mmmm]
 od 87 do 89 %.
- 17. Film podle nároku 13, kde polypropylen obsahuje stabilizátory zahrnující alespoň jeden
 antioxidant a alespoň jeden absorbér kyselin, přičemž uvedený absorbér kyselin nepatří do třídy
 20 stearátů kovů.
- 18. Film podle nároku 17, kde polypropylen obsahuje jako stabilizátory alespoň jeden fenolový a
 alespoň jeden fosfitový antioxidant.
- 19. Film podle nároku 17, kde uvedený polypropylen jako absorbér kyselin obsahuje hydrotalcit.
- 20. Film podle nároku 17, kde polypropylen obsahuje od 1 do 3 kg stabilizátorů na jednu tunu
 polypropyleny, výhodně od 1,2 do 2,5 kg na jednu tunu polypropyleny, výhodněji od 1,2 do 1,5 kg
 na jednu tunu polypropyleny.
- 21. Film podle nároku 13, kde polypropylen v podstatě neobsahuje stearát vápenatý.
- 22. Film podle nároku 13, kde množství frakcí rozpustných ve studeném xyleny v polypropyleny
 je od 3,0 do 3,8 % hmotn.
- 23. Film podle nároku 13, kde poměr frakce XCS v polypropyleny mající molekulární hmotnost
 více než 50000 g/mol nepředstavuje více než 15 % hmotn., výhodně nepředstavuje více než 5 %
 hmotn.
- 24. Film podle nároku 13, kde poměr frakce HS v polypropyleny mající molekulární hmotnost od
 1500 do 50 000 g/mol je alespoň 70 % hmotn., výhodně alespoň 75 % hmotn.
- 25. Film podle nároku 13, kde se uvedený film vyrábí koextrudováním.
- 26. Film podle nároku 13, kde uvedeným filmem je biaxiálně orientovaný film.
- 27. Použití filmu podle kteréhokoli z nároků 13 až 26 k přípravě produktu.
- 28. Produkt obsahující film podle kteréhokoli z nároků 13 až 26.