



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării .

(21) Nr. cerere: **95-01865**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **19.04.1994**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **28.04.1993 US 08/054.379;**

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **US 94 / 04406 19.04.1994**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr. **WO 94/25523 10.11.1994**

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.2001 BOPI nr. **1/2001**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
EP 0572034; US 4668752

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **THE DOW CHEMICAL COMPANY, MIDLAND, MICHIGAN, US;**

(73) Titular: **THE DOW CHEMICAL COMPANY, MIDLAND, MICHIGAN, US;**

(72) Inventatori: **CHUM PAK WING STEVE, LAKE JACKSON, TEXAS, US; MARCOVICH RONALD P., FRIENDSWOOD, US; KNIGHT GEORGE W., LAKE JACKSON, TEXAS, US; LAI SHIH YAW, SUGAR LAND, US;**

(74) Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., BUCUREȘTI**

(54) **COMPOZIȚIE DE POLIMER ETILENIC**

(57) **Rezumat:** Prezenta invenție se referă la o compoziție de polimer etilenic, utilizabilă în special sub formă de film, care conține cel puțin un interpolimer substanțial liniar etilenă/ α -olefină, ramificat omogen, și cel puțin un polimer etilenic ramificat heterogen. Interpolimerul liniar sau substanțial liniar etilenă/ α -

olefină ramificat omogen are o densitate de la 0,88 la 0,935 g/cm³ și o pantă a coeficientului deformare-duritate mai mare sau egală cu 1,3. Filmele obținute dintr-o astfel de compoziție au un impact bun și proprietăți de tracțiune bune.

Revendicări: 12
Figuri: 2

RO 116409 B1



RO 116409 B1

Prezenta invenție se referă la o compoziție de polimer etilenic, utilizabilă, în special, la obținerea de filme.

Se știe că produsele sub formă de film subțire fabricate din polietilenă de joasă densitate (LLDPE) și/sau din polietilenă de înaltă densitate (HDPE) sunt larg utilizate pentru ambalaje, cum ar fi, sacii pentru marfă, sacii pentru coloniale și țesături industriale în insertie. Pentru aceste aplicații sunt recomandate filmele cu rezistență înaltă la tranșiere și cu rezistență înaltă la șoc, deoarece producătorii de filme pot să subdimensioneze aceste produse pe bază de film și să păstreze în permanență performanțele ambalării.

S-au făcut încercări în scopul optimizării rezistenței la tracțiune și a rezistenței la deformare a filmului, prin amestecarea diferiților polimeri heterogeni, pe baze teoretice.

În timp ce astfel de amestecuri au prezentat un răspuns sinergetic în ceea ce privește creșterea rezistenței la deformare a filmului, rezistența la șoc a acestuia a urmat regula amestecului, adesea rezultând un "sinergism distructiv" (de exemplu, rezistența la șoc a filmului a fost, de fapt, mai scăzută decât a filmului produs dintr-unul din cei doi componenți utilizați în amestec.

De exemplu, se cunoaște faptul că rășina polietilenică liniară cu modul îmbunătățit poate fi produsă prin amestecarea polietilenei de înaltă densitate cu o polietilenă de foarte joasă densitate (VLDPE), rezistență la șoc a amestecului urmând regula amestecării.

Există o continuă nevoie de a dezvolta domeniul polimerilor, care, pot fi formați ca articole fabricate, care posedă combinații ale proprietăților dorite (de exemplu, modul îmbunătățit, rezistență la deformare, rezistență la șoc și rezistență la sfâșiere, de preferință, șoc dart mai mare pentru o rezistență la deformare dată, în cazul filmelor și un șoc IZOD, mai mare pentru reperele turnate). Necesitatea este mai mare, în special, pentru polimerii care pot fi prelucrați sub formă de film, care pot să fie subdimensionați fără pierderea proprietăților de rezistență, ceea ce conduce la economii, atât pentru producătorii, cât și pentru consumatorii de film, protejând, totodată mediul înconjurător, prin reducerea sursei.

Problema pe care o rezolvă invenția este stabilirea unei compoziții de polimer etilenic, utilizabilă, în special, sub formă de film, care prezintă proprietăți fizice îmbunătățite sinergice. În cazul în care compoziția se utilizează pentru producerea articolelor prefabricate, filmele realizate din această compoziție prezintă proprietăți fizice și mecanice îmbunătățite.

Compoziția de polimer etilenic, conform invenției, înlătură dezavatajele compozițiilor cunoscute, prin aceea că, ea cuprinde:

A) de la 10% până la 95% în greutate, cel puțin un interpolimer substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau un interpolimer liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen, fiecare dintre interpolimeri având următoarele caracteristici:

- densitate de la 0,88 g/cm³ până la 0,935 g/cm³;
- distribuția a maselor moleculare (M_w/M_n), de la 1,8 până la 2,8;
- indice de curgere (I_2), de la 0,001 până la 10 g/10 min;
- nu conține fracție cu densitate înaltă, determinată prin folosirea creșterii temperaturii fracției de eluție, și

- prezintă un singur pic de topire determinat prin analiza calorimetrică diferențială, indicele de distribuție a ramificărilor cu catenă scurtă (SCBD), fiind mai mare de 50%, și

RO 116409 B1

B) de la 5% până la 90% în greutate, cel puțin un polimer etilenic ramificat heterogen având o densitate, de la 0,91 până la 0,965 g/cm³; proporțiile celor doi componenți fiind raportate la întreaga compoziție.

50

Conform invenției, s-a constatat că, compoziția utilizabilă pentru filme și repere turnate având proprietăți fizice îmbunătățite prin sinergism, cuprinde un amestec de cel puțin un interpolimer ramificat omogen etilenă/ α -olefină și, cel puțin un interpolimer ramificat heterogen etilenă/ α -olefină.

55

În mod particular, s-a constatat că, compozițiile prelucrate etilenă/ α -olefină au rezistență fizică și mecanică îmbunătățite și sunt realizate la producerea de articole prefabricate. Filmele realizate din aceste compoziții prezintă, în mod surprinzător, rezistență la șoc și rezistență la tracțiune bune, și, în special, o bună combinație a modului, deformării, alungirii remanente și a compactității (de exemplu, șoc dart).

60

Într-o altă variantă, compoziția conform invenției, cuprinde, de la 10% (în greutate raportat la întreaga compoziție) la 95% (în greutate raportat la întreaga compoziție) din:

A) cel puțin un interpolimer liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen având:

- densitate, de la 0,88 la 0,935 g/cm³;

65

- distribuția a maselor moleculare (M_w/M_n), de la 1,8 până la 2,8;

- indice de curgere (I_2), de la 0,001 până la 10 g/10 min;

- nu conține fracție de polimer liniar; și

- prezintă un singur pic de topire determinat prin analiza calorimetrică diferențială; și

70

B) cel puțin, un polimer etilenic ramificat heterogen având o densitate, de la 0,91 până la 0,965 g/cm³.

Într-o altă variantă, invenția se referă la o compoziție utilizată, în special, ca strat de etanșare pentru sacii de la baraje, care conține, de la 30 la 40% (în greutate față de întreaga compoziție) din, cel puțin un interpolimer liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau un interpolimer etilenă/ α -olefină substanțial liniar ramificat omogen având un indice de curgere, de la 2,5 la 4 g/10 min și o densitate, de la 0,89 la 0,1 g/cm³ și, de la 60 la 70% (în greutate față de întreaga compoziție) un interpolimer etilenă/ α -olefină ramificat heterogen având un indice de curgere, de la 2,5 la 4 g/10 min și o densitate, de la 0,91 la 0,93 g/cm³, compoziție care este caracterizată printr-un indice de curgere, de la 2,5 la 4 g/10 min și printr-o densitate, de la 0,89 la 0,92 g/cm³.

75

80

Într-o altă variantă, invenția se referă la o compoziție pe bază de polimer etilenic, utilizabilă, în special, ca strat de etanșare pentru material stratificat care cuprinde, de la 40 la 50% (în greutate față de întreaga compoziție) din, cel puțin, un interpolimer substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau un interpolimer substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen având un indice de curgere, de la 0,7 la 1,3 g/10 min și densitate, de la 0,89 la 0,91 g/cm³ și, de la 50 la 60% (în greutate față de întreaga compoziție) un interpolimer etilenă/ α -olefină ramificat heterogen având un indice de curgere, de la 2,3 la 3,7 g/10 min și o densitate, de la 0,91 la 0,935 g/cm³, compoziția fiind caracterizată printr-un indice de curgere, de la 1,5 la 2,5 g/

85

90

10 min și printr-o densitate, de la 0,90 la 0,93 g/cm³.

Invenția prevede, într-o altă variantă, o compoziție utilizabilă, în special, pentru țesături de inserție, caracterizată printr-o rezistență la șoc, rezistență la tracțiune și modul, bune, pe bază de polimer etilenic, care conține, de la 30 la 40% (în greutate față de întreaga compoziție) din, cel puțin, un interpolimer liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau un interpolimer etilenă/ α -olefină substanțial ramificat omogen având un indice de curgere, de la 0,3 la 0,7 g/10 min și densitate, de la 0,88 la 0,91 g/cm³ și, de la 60 la 70% (în greutate față de întreaga compoziție) dintr-un interpolimer etilenă/ α -olefină ramificat heterogen, având un indice de curgere, de la 0,8 la 1,4 g/10 min și o densitate, de la 0,92 la 0,94 g/cm³, compoziția fiind caracterizată printr-un indice de curgere având valori, de la 0,7 la 1 g/10 min și printr-o densitate, de la 0,90 la 0,93 g/cm³.

În mod preferabil, atât interpolimerul substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen, cât și interpolimerul liniar etilenă/ α -olefină, au fiecare o pantă a coeficientului de deformare-duritate mai mare sau egal cu 1,3.

Interpolimerii etilenă/ α -olefină ramificați omogen, utilizabili pentru formarea compoziției, conform invenției, sunt aceia, în care comonomerul este distribuit aleator într-o moleculă de interpolimer dat și, în care, în mod substanțial toate moleculele interpolimerului au același raport etilenă/comonomer. Omogenitatea interpolimerului este descrisă, în mod caracteristic în SCBDI (Indicele de Distribuție a Ramificării de Catenă Scurtă) sau în CDBI (Indicele de Distribuție a Ramificării Compoziției) și este definită ca procent în greutate a moleculelor de polimer care au un conținut de comonomer de 50% din conținutul mediu molar de comonomer total. CDBI al polimerilor este ușor calculat din datele conținute în stadiul tehnicii, ca de exemplu, creșterea temperaturii de eluare fracționată (prescurtat aici ca "TREF"), așa cum este descris, de exemplu, de către Wild și colaboratorii în Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed. vol. 20, p.441 (1982), în US 4798081 (Mazlitt și colaboratorii) sau în US 5089321 (Chum și colaboratorii).

Valorile SCBDI sau CDBI pentru polimerii olefinici liniari în prezenta invenției sunt, de preferință, mai mari de 30%, în special, mai mari de 50%. Polimerii omogeni etilenă/ α -olefină utilizați în această invenție, în mod esențial, nu au o fracțiune măsurabilă de "înalță densitate", determinată prin tehnica TREF (de exemplu, polimerii etilenă/ α -olefină ramificați omogen nu conțin o fracțiune de polimer cu un grad de ramificare mai mic sau egal cu 2 metili/1000 atomi de carbon). Polimerii etilenă/ α -olefină ramificați omogen, de asemenea, nu pot conține nici o fracțiune înalt ramificată cu lanț scurt (de exemplu, polimerii etilenă/ α -olefină ramificați omogen nu conțin o fracțiune cu un grad de ramificare egal sau mai mare de 30 metili/1000 atomi de carbon).

Interpolimerii etilenă/ α -olefină ramificați omogen utilizabili în prezenta invenției, sunt, în mod caracteristic, interpolimeri de etilenă cu, cel puțin o α -olefină, cu 3...30 atomi de carbon și/sau diolefine cu 4...18 atomi de carbon. Sunt preferați, în special, copolimeri ai etilenei cu 1-octenă. Termenul "interpolimer" este utilizat aici pentru a desemna un copolimer sau un terpolimer sau alți asemenea polimeri. Etilena copolimerizată cu doi sau mai mulți comonomeri poate fi, de asemenea, utilizată pentru obținerea de interpolimeri etilenă/ α -olefină ramificați omogen utilizabili în această invenție. Comonomerii preferați includ olefine, cu 3...20 atomi de carbon, în special, propenă, izobutilenă, 1-butenă, 1-hexenă, 4-metil-1-pentenă, 1-heptenă, 1-octenă, 1-nonenă și 1-decenă, preferabil 1-butenă, 1-hexenă, 4-metil-1-pentenă și 1-octenă.

RO 116409 B1

Interpolimerul etilenă/ α -olefină ramificat omogen este, de preferință, un interpolimer substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen, așa cum este descris în **US 3645992** (Elston).

Interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină nu sunt polimeri "liniari" în sensul tradițional al termenului, așa cum se utilizează pentru a desemna polietilena liniară de joasă densitate (de exemplu, polietilena liniară de joasă densitate obținută prin polimerizare pe catalizatori Ziegler (LLDPE), nici pentru a desemna polimeri înalt ramificați, așa cum se utilizează pentru a caracteriza polietilena de joasă densitate. Mai curând, interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină din prezenta invenție sunt descriși în **US 5272236**. În particular "substanțial liniar" înseamnă că, catena polimerului este substituită cu, de la 0,01 ramificări cu catenă lungă/1000 atomi de carbon la 3 ramificări cu catenă lungă/1000 atomi de carbon, de preferință, de la 0,05 ramificări cu catenă lungă/1000 atomi de carbon la 1 ramificare cu catenă lungă/1000 atomi de carbon. Ramificarea cu catenă lungă este definită aici ca o lungime de catenă de cel puțin 6 atomi de carbon, peste care lungimea nu mai poate fi distinsă utilizând spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară ^{13}C , dar ramificarea cu catenă lungă poate fi aproximativ de aceeași lungime ca lungimea catenei polimerului.

Interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină sunt preparați utilizând catalizator cu geometrie impusă, așa cum este descris în **US 5272236**.

Termenul "interpolimer liniar etilenă/ α -olefină" semnifică faptul că interpolimerul nu are ramificare cu catenă lungă. Aceasta înseamnă că, interpolimerii liniari etilenă/ α -olefină au o lipsă de ramificații cu catenă lungă, ca de exemplu, polimerii polietilenici liniari de joasă densitate obținuți utilizând procedee de polimerizare cu distribuție uniformă a ramificării (de exemplu, omogeni), care sunt descriși în **US 3645992**. Interpolimerii liniari etilenă/ α -olefină sunt aceea, în care comonomerul este distribuit aleator într-o moleculă de interpolimer dat și, în care, în mod substanțial toate moleculele de interpolimer au același raport etilenă/comonomer ca în interpolimer. Termenul "interpolimer liniar etilenă/ α -olefină" nu se referă la polietilena ramificată, de înaltă presiune (polimerizare prin radicali liberi), care este cunoscută specialiștilor în domeniu ca având numeroase ramificații cu lanț lung. Distribuția ramificării în interpolimerii liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen este aceeași sau substanțial aceeași cu cea descrisă pentru interpolimerii substanțiali liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen, cu excepția interpolimerilor liniari etilenă/ α -olefină, care nu au ramificare cu lanț lung.

Atât interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen, cât și interpolimerii liniari etilenă/ α -olefină, au un singur punct de topire, în timp ce copolimerii etilenă/ α -olefină, polimerizați Ziegler, ramificați heterogen, au două sau mai multe puncte de topire, determinate utilizând analiza calorimetrică diferențială (DSC).

Densitatea interpolimerii liniari sau substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen (măsurată conform ASTM D-792) utilizați în prezenta invenție este, în general, de la 0,89 la 0,935 g/cm³, de preferință, de la 0,9 la 0,92 g/cm³.

Cantitatea de polimer liniar sau substanțial liniar etilenă/ α -olefină, ramificat omogen, încorporată într-o compoziție depinde de polimerul etilenic ramificat heterogen cu care este combinat. Totuși, în compoziția conform invenției, se preferă un conținut de aproximativ 50% (în greutate față de întreaga compoziție) de polimer liniar sau substanțial liniar etilenă/ α -olefină, ramificat omogen.

Greutatea moleculară a interpolimerilor liniari sau substanțial liniari ramificați omogen, utilizați în prezenta invenție este convențional indicată utilizând un indice de curgere măsurat conform cu ASTM D-1238, Condiția 190°C/2,16 kg (cunoscută inițial ca "Condiția E" și, de asemenea, cunoscută ca I_2). Indicele de curgere este invers proporțional cu greutatea moleculară a polimerului. Astfel, greutatea moleculară superioară presupune un indice de curgere inferior, deși relația nu este liniară. Limita inferioară a indicelui de curgere pentru interpolimerii liniari sau substanțial liniari etilenă/ α -olefină utilizabili, conform invenției, este, în general, 0,001 g/10 min. Limita superioară a indicelui de curgere pentru interpolimerii liniari sau substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen este în mod caracteristic 10 g/10 min, de preferință, mai mică de 1 g/10 min, în special, mai mică, de 0,5 g/10 min.

Altă măsurătoare utilizabilă în caracterizarea greutății moleculare a interpolimerilor liniari sau substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen este în mod convențional indicată utilizând o măsurare a indicelui de curgere conform ASTM-D-1238, condiție 190°C/10 kg (cunoscută inițial ca "Condiție N" și, de asemenea, cunoscută ca I_{10}). Raportul termenilor indicilor de curgere I_{10} și I_2 este raportul de curgere a topiturii și este desemnat ca I_{10}/I_2 . În general, raportul I_{10}/I_2 pentru interpolimerii liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen este în jur de 5,6. Pentru interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen, utilizați în compozițiile conform invenției, raportul I_{10}/I_2 indică gradul de ramificare cu lanț lung, de exemplu, un raport I_{10}/I_2 mai mare indică o ramificare mai mare cu lanț lung, în interpolimer. În general, raportul I_{10}/I_2 în interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen este, cel puțin 6, de preferință, 7 și, în special, cel puțin 8.

Pentru interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen, cu cât raport I_{10}/I_2 este mai mare, cu atât procesabilitatea este mai bună.

În compoziție pot fi introduși și alți aditivi (de exemplu, fenoli împiedicați steric ca Irganox® 1010 fabricat de Ciba Geigy Corp.), fosfiți ca Irgafos® 168 fabricat, de asemenea, de Ciba Geigy Corp.), aditivi de aderare, ca, de exemplu, PIB, aditivi anti-blocare, pigmenți, umpluturi și alții asemenea, cu condiția ca ei să nu influențeze negativ proprietățile îmbunătățite ale compoziției, conform invenției.

Determinarea distribuției greutății moleculare

Distribuția greutății moleculare a mostrelor de interpolimer olefinic liniar sau substanțial liniar este analizată prin cromatografie de permeație pe gel (GPC) pe o unitate cromatografică de înaltă temperatură Waters 150°C, echipată cu trei coloane de porozitate mixtă (polymer Laboratories 10^3 , 10^4 , 10^5 și 10^6), care operează la o temperatură a sistemului, de 140°C. Solventul este 1,2,4-tricloebenzen în care se prepară soluții, de 0,3% din mostre, pentru injecție. Viteza de curgere este, de 1,0 ml/min și injecția este de 200 μ l. Ca detector se utilizează un refractometru diferențial.

Determinarea greutății moleculare se face prin utilizarea standardelor unor probe standard de polistiren cu distribuție îngustă a greutății moleculare (de la Polymer Laboratories) și în legătură cu volumele lor de eluare. Greutățile moleculare echivalente ale polietilenei sunt determinate prin utilizarea coeficienților Mark-Houwink adecvați pentru polietilenă și polistiren (așa cum s-a descris, de către Williams și Word în Journal of Polymer Science Polymer Letters, vol. 6, (621), 1968, pentru a obține următoarea ecuație:

$$M_{polietilena} = a^* \cdot (M_{polistiren})^b.$$

RO 116409 B1

În această ecuație $a=0,4316$ și $b=1,0$. Greutatea moleculară medie este calculată în conformitate, cu formula următoare: $M = R.W_i^*$. M_i unde W_i și M_i sunt greutatea fracțiunii și, respectiv, greutatea moleculară a fracțiunii de eluare de pe coloana GPC. 235

Pentru ambii polimeri liniari și substanțial liniari etilenă/ α -olefină, ramificați omogen, distribuția greutății moleculare (M_w/M_n) este, de preferință, de la 1,8 la 2,8, mai preferabil, de la 1,89 la 2,2 și, în special, 2. 240

Determinarea pantei coeficientului de deformare - duritate

Panta deformare - duritate este măsurată prin turnarea prin compresie a unei plăci din polimerul de testat.

În mod caracteristic, placa este turnată, la aproximativ 177°C, timp de 4 min aproape fără presiune și apoi presată timp de 3 min sub o presiune de aproximativ 1400 kPa. Placa este apoi, supusă răcirii, la aproximativ 8°C/min, sub presiune de 1400 kPa. Placa turnată are o grosime de 0,01 cm. Placa este apoi tăiată într-o piesă pentru testare în formă de halteră, utilizând o matriță gradată de oțel. Piese de testat este adâncă, de 0,08 cm și lungă, de 2,7 cm. Porțiunea curbă a formei de halteră începe, la 0,8 cm pentru fiecare capăt al mostrei și se curbează ușor (devine conică, de exemplu) la o adâncime, de 0,2 cm. Curba se termină la un punct situat, la 0,3 cm de la începutul ei, astfel ca porțiunea anterioară a piesei de testare sub formă de halteră are o adâncime, de 0,2 cm și o lungime, de 0,5 cm. 245 250

Proprietățile de tranșiere ale mostrei de testat sunt determinate pe un Instron Tensile tester la o viteză de culisare, de 2,5 cm/min. Panta curbei deformare - duritate este calculată din curbade tracțiune care rezultă prin desenarea unei linii paralele la regiunea deformare - duritate a curbei care rezultă, efort/deformare. Regiunea deformare - duritate începe după ce mostra a fost alungită sub sarcina inițială (de exemplu, solicitare) de obicei, cu alungire mică sau fără alungire pe porțiunea sarcinii inițiale și după ce proba a trecut printr-o etapă de revenire ușoară, de obicei cu o creștere mică sau fără creșterea sarcinii, cu creșterea alungirii (de exemplu, deformare). În regiunea deformare - duritate, sarcina și alungirea mostrei continuă să crească. Sarcina crește în regiunea deformare - duritate, la o viteză mai mică decât pe porțiunea regiunii de sarcină inițială și elongația crește, de asemenea, din nou cu o viteză mai mică decât cea experimentată în regiunea de revenire. În fig. 1 se prezintă diferitele stadii ale curbei solicitare/deformare utilizată pentru a calcula panta curbei deformare - duritate. Panta liniei paralele în regiunea deformare - duritate se determină după aceea. 255 260 265

Panta coeficientului deformare - duritate (SHC) se calculează, conform cu următoarea ecuație: 270

$$SHC = (\text{panta deformare - duritate}) * (I_2)^{0,25}$$

unde I_2 = indicele de curgere, în g/min.

Atât, pentru interpolimerii liniari etilenă/ α -olefină, ramificați omogen, cât și pentru interpolimerii substanțial liniari etilenă/ α -olefină ramificați omogen, utilizați conform invenției, SHC este mai mare decât 1,3, de preferință, mai mare decât 1,5. În mod caracteristic SHC este mai mic decât 10, de preferință, mai mic decât 4 și cel mai preferabil mai mic decât 2,5. 275

În mod surprinzător, panta coeficientului deformare-duritate atinge un maxim pentru interpolimerii liniari sau substanțial liniari etilenă/ α -olefină la o densitate, de la 280

RO 116409 B1

0,89 la 0,935 g/cm³. Polimerii etilenă/ α -olefină heterogeni, în contrast cu cei de mai sus, nu au același comportament. În fig. 1 se compară în mod grafic densitatea polimerilor substanțial liniari etilenici, ramificați omogen cu polimerii etilenă/ α -olefină ramificați omogen (polimer W** în tabelul 1), ca o funcție a pantei coeficientului lor de deformare-duritate- În tabelul 1 se prezintă datele din fig. 1 sub formă tabelară.

Tabelul 1

Polimer	Indice de curgere (I ₂) (G/10 min)	Densitatea (g/cm ³)	I ₁₀ /I ₂	SHC*
A	1	0,8564	7,36	0,004
B	1,03	0,8698	7,46	0,45
C	0,57	0,873	7,22	0,54
D	1,01	0,8817	7,36	0,89
E	1,06	0,9018	7,61	1,84
F	2,01	0,9041	8,07	2,03
G	0,77	0,9047	9,01	1,57
H	9,82	0,9048	7,03	1,67
I	4,78	0,9077	7,18	2,08
J	3,13	0,9113	7,67	2,04
K	2,86	0,9139	7,87	2,27
L	1,08	0,9197	8,07	2,24
M	0,96	0,9198	9,61	1,93
N	0,99	0,9203	9,09	2,23
O	1,11	0,9204	10,15	1,59
P	1,06	0,9205	9,08	2,25
Q	1,12	0,9216	8,94	2,3
R	30,74	0,9217	6,27	2
S	31,58	0,94	6,02	0,24
T	0,97	0,9512	12,11	0
U	0,97	0,9533	10,5	0
V	0,92	0,954	7,39	0
W**	0,8	0,905	8,7	1,02

Panta coeficientului deformare-duritate = *SHC

** Un copolimer etilenă/1-octenă ramificat heterogen de comparație

RO 116409 B1

Polimer etilenic ramificat heterogen

Polimerul etilenic care se combină cu interpolimerul etilenă/ α -olefină omogen este un interpolimer ramificat heterogen (de exemplu, polimerizat pe catalizator Ziegler) de etilenă cu cel puțin o olefină, cu 3 până la 20 atomi de carbon (de exemplu, polietilenă liniară de joasă densitate (LLDPE)).

320

Interpolimerii etilenă/ α -olefină ramificați heterogen diferă de interpolimerii etilenă/ α -olefină ramificați omogen, în principal prin distribuția ramificării lor. De exemplu, polimerii LLDPE ramificați heterogen au o distribuție a ramificării, care include o porțiune înalt ramificată (similară cu o polietilenă de densitate foarte joasă), o porțiune ramificată medie (similară cu o polietilenă ramificată mediu) și o porțiune liniară esențial (similară cu un homopolimer polietilenic liniar). Cantitatea din fiecare din aceste fracțiuni variază în funcție de proprietățile dorite ale polimerului, în totalitate.

325

De preferință, tituși, polimerul etilenic ramificat heterogen este un interpolimer etilenă/ α -olefină polimerizat Ziegler ramificat eterogen, care nu are mai mult de aproximativ 10% (în greutate față de polimer) dintr-o fracțiune de polimer având un SHC³ 1,3.

330

Mai preferabil, polimerul etilenic ramificat heterogen este un copolimer de etilenă cu o α -olefină, cu 3 până la 20 atomi de carbon, în care copolimerul are:

(i) o densitate, de la aproximativ 0,93, la aproximativ, 0,965 g/cm³;

(ii) un indice de curgere (I₂), de la aproximativ 0,1, la aproximativ, 500 g/10 min și

335

(iii) nu mai mult de 10% (în greutate față de polimer) dintr-o fracțiune de polimer având SHC³ 1,3.

Copolimerii și/sau interpolimerii etilenă/ α -olefină ramificați heterogen au, de asemenea, cel puțin două picături de topire determinate, utilizând analiza calorimetrică diferențială (DSC).

340

Exemple de interpolimerii etilenă/ α -olefină ramificați heterogen includ DOWLEX* 2030, 2038 și 2090 (toți au fost caracterizați printr-o densitate, de 0,935 g/cm³ și un I₂ de 4 g/10 min) și DOWLEX 2089 (caracterizat printr-o densitate de 0,93 g/cm³ și un I₂ de 0,8 g/10 min), toți fiind disponibilizați de DOW CHEMICAL COMPANY (*DOWLEX este denumirea de marcă de la DOW CHEMICAL COMPANY).

345

Compoziții formulate

Compozițiile descrise în prezenta invenție pot fi obținute prin orice metodă convențională incluzând amestecarea uscată a componentilor și amestecând topitura după aceea sau amestecând pretopitura într-un extruder separat (de exemplu, într-un amestecător Banbury, un amestecător Haake, un amestecător intern Brabender sau un extruder cu doi melci).

350

O altă tehnică pentru prepararea compoziției *in situ* este pe calea interpolimerizării etilenei și α -olefinelor având 3 până la 20 atomi de carbon utilizând un catalizator omogen (de exemplu, cu geometrie impusă), în cel puțin un reactor și un catalizator heterogen (de exemplu Ziegler), în cel puțin un alt reactor. Reactoarele pot fi operate consecutiv sau în paralel.

355

Compozițiile pot fi, de asemenea, preparate prin fracționarea unui polimer etilenă/ α -olefină heterogen în fracțiuni de polimer specifice, fiecare fracțiune având o distribuție îngustă a compoziției (de exemplu, ramificate), selectând fracțiunea care

360

are proprietăți specifice (de exemplu, SHC³ 1,3) și emestecând fracțiunea selectată în cantități adecvate cu un alt polimer etilenic. Această metodă nu este, evident, la fel de economică ca interpolimerizarea descrisă mai sus, dar poate fi utilizată pentru a obține compoziții, conform invenției.

Articolele fabricate din compozițiile conform invenției

Multe articole folositoare beneficiază de noile compoziții, conform invenției. De exemplu, prin utilizarea unor operații de turnare se pot obține articole utile sau componente ale acestora din compozițiile, conform invenției. Procedeele includ procedee de turnare-injecție (de exemplu, cele descrise în Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid. October 1988 Issue, vol. 65, nr. 11, pp. 264-268, "Introduction to Injection Molding" de H. Randall Parker și colaboratorii pp. 270-271, Injection Molding Thermoplastics de Michael W. Green și procedee de turnare prin suflare (de exemplu, cele descrise în Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid. October 1988 Issue, vol. 65, nr. 11, pp. 217-218, "Extrusion-Blow Molding" de către Christopher Irwin, extrudare de profile, calandrare și extragere (de exemplu, conducte). Articolele turnate prin tehnica rotațională pot, de asemenea, beneficia de noile compoziții, conform invenției.

Tehnicile de turnare rotațională sunt bine cunoscute specialiștilor în domeniu și includ, de exemplu, pe cele descrise în Modern Plastics Encyclopedia/89, Mid. October 1988 Issue, vol. 65, nr. 11, pp. 296-301, "Rotational Molding", de către R.L.Fair.

Fibrele (de exemplu, fibre de celobibră, fibre suflate din topitură sau fibre legate (utilizând de exemplu, sisteme ca cele descrise, în **US 4340563**, **4663220**, **4668566** sau **4322027** și fibre filate din gel (de exemplu, sistemul descris, în **US 4413110**, fabricate țesute și nețesute (de exemplu, fabricate croșetate descrise, în **US 3485706**) sau structuri realizate din astfel de fibre (incluzând, de exemplu, amestecurile acestor fibre cu alte fibre, de exemplu, cu fibre, de exemplu, cu fibre PET sau bumbac), pot fi obținute din compoziții, conform invenției.

Filmul și structurile de film beneficiază, în particular, de compoziții, conform invenției, și pot fi obținute utilizând tehnici convenționale de fabricație, cum sunt cele prin suflare la cald, sau prin procedee de orientare biaxială, cum sunt cadre cu rame de întins și uscat sau procedee cu barbotare dublă. Procedeele convenționale de obținere a filmului prin suflare la cald sunt descrise, de exemplu, în The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Pothmer, Ediția a III-a, John Wiley & Sons, New York, 1982, vol. 16, pp. 416-417 și vol. 18, pp. 191-192. Procedee de fabricare a filmului prin orientare biaxială cum sunt procedeele de "barbotare dublă" sunt descrise, în **US 3456044** (Pahlke) și procedeele descrise, în **US 4352840** (Mueller), **US 4597920** (Golike), **US 4820557** (Waren), **US 4837084** (Waren), **US 4865902** (Golike și colaboratorii), **US 4927708** (Herran și colaboratorii), **US 4952451** (Mueller), **US 4963419** (Lustig și colaboratorii), **US 5059481** (Lustig și colaboratorii) pot fi utilizate, de asemenea, pentru a obține structuri de film din compozițiile, conform invenției. Structurile de film pot fi, de asemenea, obținute printr-o tehnică cadru-ramă de întins și uscat ca cea utilizată pentru polipropilenă orientată.

Alte tehnici de fabricare a filmului multistrat pentru aplicații în domeniul ambalajelor alimentare sunt descrise în Packaging Foods with Plastics de Wilmer A. Jenkins și James P. Harrington (1991), pp. 19-27, și în "Coextrusion Basics" de Thomas I. Butler, "Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties, pp. 31-80 (publicată de TAPPI Press (1992).

RO 116409 B1

Filmele pot fi monostrat sau multistrat. Filmul obținut din compozițiile, conform invenției pot fi, de asemenea, extruse cu alt(e) strat(uri) sau filmul poate fi laminat în alt(e) strat(uri) într-o operație secundară ca cea descrisă în Packaging Foods with Plastics de către Wilmer A. Jenkins și James P. Harrington (1991) sau ca cea descrisă în "Coextrusion for Barrier Packing" de W.J. Sehrenk și C.R. Finch, "Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, iunie 15-17 (1981), pp 211-229. Dacă un film monostrat este produs prin tehnica filmului tubular (de exemplu, tehnicile pentru film suflat) sau cu filieră plată (de exemplu, film turnat), așa cum s-a descris de către K.R. Osborn și W.A. Jenkins în "Plastic Film, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992), filmul trebuie apoi trecut printr-o etapă suplimentară de post-extrudare prin laminare adezivă sau laminare-extrudere la alte straturi ale materialului pentru ambalare, pentru a forma o structură multistrat. Dacă filmul este un coextrudat cu două sau mai multe straturi (descrise, de asemenea, de Osborn și Jenkins), filmul poate fi laminat în continuare la straturile suplimentare ale materialelor de ambalare, în funcție de alte cerințe ale filmului final. În "Laminations Vs. Coextrusion" a lui D. Dumbleton (Converting Magazine, Septembrie, 1992) se discută, de asemenea, kaminarea împotriva coextruderii. Filmele multistrat și filmele coextrudate pot fi trecute, de asemenea, prin alte tehnici de postextrudare, precum este tehnica orientării biaxiale.

Acoperirea prin extrudare este o altă tehnică pentru obținerea structurilor de film multistrat utilizând compozițiile, conform invenției. Aceste compoziții cuprind, cel puțin un strat al structurii sub formă de film. Similar cu tehnica filmului turnat, acoperirea prin extrudare este o tehnică cu matrită plată. Un material de etanșare poate fi acoperit prin extrudare într-un strat, fie sub formă de monostrat, fie prin coextrudare.

În general, pentru o structură de film multistrat, compozițiile, conform invenției, alcătuiesc, cel puțin un strat de film multistrat. Alte structuri ale structurii multistrat includ, dar nu sunt limitate la, straturi de baraj și/sau straturi tip bandă și/sau straturi structurale. Pot fi utilizate diferite materiale pentru aceste straturi, unele dintre ele fiind utilizate la mai mult de un strat în aceeași structură de film. Astfel de materiale includ: folie, nylon, copolimeri etilenă/alcool vinilic (EVOH), policlorura de viniliden (PVDC), polietilentereftalat (PET), polietilenă orientată (OPP), copolimeri etilenă/acetat de vinil (EVA), copolimeri etilenă/acid acrilic (EAA), copolimeri etilenă/acid metacrilic (EMAA), LLDPE, HDPE, LDPE, nylon, polimeri adezivi grefați (de exemplu, anhidridă maleică grefată de polietilenă) și hârtie. În general, structurile de film multistrat cuprind, de la 2 la 7 straturi.

Compoziția, conform invenției, prezintă avantaje prin faptul că posedă proprietăți fizice îmbunătățite sinergetic, iar în cazul utilizării pentru producerea articolelor prefabricate, filmele realizate din această compoziție prezintă proprietăți fizice și mecanice îmbunătățite.

În continuare, se prezintă, exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. 75% (în greutate raportat la întreaga compoziție) de copolimer substanțial liniar etilenă/1-octenă, ramificat omogen, având I_2 , de 1 g/10 min, densitatea 0,91 g/cm³, I_{10}/I_2 10, M_w/M_n 2 și SHC 1,81, preparat în conformitate cu tehnicile descrise, în **US 5272236** printr-un proces de polimerizare în soluție utilizând un catalizator organometalic $[(CH_3)_4C_5-(CH_3)_2Si-N-t-C_4H_9]Ti-(CH_3)_2$, activat cu tri (perfluorfenil) boran, este amestecat uscat și apoi, amestecat în topitură cu 2% (în

greutate față de întreaga compoziție) DOWLWX™2038 (copolimer etilenă/1-octenă având I_2 , de 1 g/10 min, densitatea 0,935 g/cm³, I_{10}/I_2 7,8 și M_w/M_n 3,4 (de la Dow Chemical Company). Copolimerul etilenă/1-octenă ramificat heterogen are o fracțiune, de aproximativ 5% (în greutate față de copolimerul ramificat heterogen), care are un SHC³ 1,3. Amestecul uscat este amestecat prin vibrație într-un tambur, de 190 l, aproximativ 1 h.

Amestecul de topitură este produs într-un extruder cu doi melci de tip ZSK 30 (cu diametrul melcului, de 30 mm) și apoi, este prelucrat sub formă de film. Compoziția amestecului final are o densitate, de 0,919 g/cm³.

Compoziția amestecată este apoi prelucrată sub formă de film suflat având o grosime de aproximativ 0,03 mm, pe o linie pentru film suflat EGAN, având un melc cu diametrul șurubului, de 5 cm și o matrită, de 8 cm, precum și un raport de umflare (BUR), de 6,4 cm, așa cum este prezentat în tabelul 2. Pentru toate mostrele de film din exemplele 1, 2, 3 și 4, precum și pentru cele din exemplele comparative A, B, C și D, grosimea urmărită este, de 0,03 mm, utilizând un raport de umflare (BUR), de 2,5:1, utilizând un tip de șurub de LLDPE, o matrită cu orificii de 1,8 mm și un strat plan, de 30,163 cm.

Proprietățile filmului sunt prezentate în tabelul 3 împreună cu alte exemple ale invenției și cu exemple comparative. Impactul dorit (tip A) al filmelor este măsurat în concordanță cu ASTM D-1709-85. Rezistența la tracțiune, rezistența la deformare, compresibilitatea și 2% modului secant al filmului sunt măsurate în concordanță cu ASTM D-882; Sfâșierea Elmendorf (tip B) este măsurată în concordanță cu ASTM D-1922; Sfâșierea PPT este măsurată în concordanță cu ASTM D-2582; Umplerea este măsurată în concordanță cu ASTM D-3354.

Străpungerea este măsurată prin utilizarea unui aparat de testat de tip Tensiometru Instron cu un integrator, un cap de prindere care prinde mostrele de film întinse pe o deschidere circulară și un dispozitiv de străpungere ca o tijă cu vârf rotunjit (bilă), care este atașată la capătul de înaintare al aparatului Instron și care vine în contact perpendicular pe mostra de film. Aparatul Instron este potrivit să obțină o viteză de înaintare, de 25 cm/min și o viteză de grafic, de 25 cm/min. Ar putea fi utilizată o valoare a sarcinii, de 50% din capacitatea celulei de sarcină (45 kg), pe aceste teste. Dispozitivul de străpungere este instalat la Instron astfel ca, unitatea de străpungere să fie atașată la suportul inferior și bila este atașată la suportul superior, pe capul de înaintare. Sunt utilizate 6 epruvete de film (fiecare, de 15 cm²). Epruvetele sunt fixate în capul de prindere și suportul de prindere, iar filmul este asigurat cu o placă de fixare. Capul de înaintare este pus în funcțiune și acționat până ce epruveta crapă. Rezistența la străpungere este definită ca energia de străpungere împărțită la volumul filmului de testat. Rezistența la străpungere (PR) se calculează astfel:

$$PR = E / [(12) (T) (A)]$$

unde PR = rezistența la străpungere (J/cm³)

E = energia (cm/kg) = suprafața de sub curba de deplasare a sarcinii

T = grosimea filmului (cm) și

A = suprafața probei de film în dispozitivul de prindere

Exemplul 2. 75% (în greutate față de întreaga compoziție) dintr-un copolimer substanțial liniar etilenă/1-octenă ramificat omogen, având I_2 , de 0,5 g/10 min,

RO 116409 B1

densitatea 0,915 g/cm³, I₁₀/I₂ 11, M_w/M_n 2,4 și SHC³ 2,265, preparat în conformitate cu tehnica descrise, în **US 5272236**, prin procedeul de polimerizare în soluție utilizând un catalizator [(CH₃)₄C₅(CH₃)₂Si-N(t-C₄H₉)]Ti-(CH₃)₂, activat cu tri(perfluorfenil)boran, este amestecat uscat și apoi, amestecat în topitură (așa cum s-a descris în exemplul 1), cu 25% (în greutate raportat la întreaga compoziție) DOWLWX™2038, un copolimer etilenă/1-octenă ramificat heterogen având I₂, de 1 g/10 min, densitatea 0,935 g/cm³, I₁₀/I₂ și M_w/M_n 3,4, disponibil la Dow Chemical Company. Copolimerul etilenă/1-octenă ramificat heterogen are o fracțiune, de 5% (în greutate) cu un SHC³ 1,3. După amestecare, compoziția finală are o densitate, de 0,92 g/cm³. 505

Filmul suflat este obținut așa cum se prezintă în tabelul 2, iar proprietățile măsurate sunt trecute în tabelul 3, împreună cu alte exemple ale invenției, precum și cu exemple comparative. 510

Exemplul A (comparativ).

 515

Un copolimer etilenă/1-octenă ramificat heterogen având I₂, de 1 g/10 min, densitatea 0,92 g/cm³, I₁₀/I₂ 7,93 și M_w/M_n 3,34, de la Dow Chemical Company ca DOWLWX™2056 A, este adus sub formă de film, așa cum s-a descris în exemplul 1.

Copolimerul etilenă/1-octenă ramificat heterogen are o fracțiune, de 5% (în greutate) cu un SHC³ 1,3. Copolimerul etilenă/1-octenă ramificat heterogen are în totalitatea sa un SMC de 1,5. 520

Filmul suflat este obținut, așa cum se prezintă în tabelul 2, iar proprietățile măsurate sunt trecute în tabelul 3, împreună cu alte exemple ale invenției, precum și cu exemple comparative. 525

Exemplul 3. În acest exemplu amestecul este obținut *in situ* printr-un proces de polimerizare continuă, după cum urmează:

Prepararea catalizatorului omogen

O cantitate complex organo-metalic cu geometrie impusă [(CH₂)₄C₅(CH₃)₂Si-N(t-C₄H₉)]Ti-(CH₃)₂ este dizolvată în hidrocarbura Isopar™ E (de la Exxon), pentru a da o soluție clară cu o concentrație de Ti, de 0,01 M. Separat, se prepară o soluție similară de complex, activată cu tri(perfluorfenil)boran (0,002 M). Se prepară o compoziție de catalizator, din câțiva mililitri volum total, prin adăugarea, de 1,5 ml dintr-o soluție de reactiv de Ti în hidrocarbura Isopar™ E, 1,5 ml de boran (pentru B:Ti=2:1) și din 2 ml soluție de metilaluminoxan în heptan (comercializată de la Texas Alkyls ca MMAO), care conține 0,015 mmol Al, într-un balon de sticlă de 100 ml. 530
535

Soluția este amestecată pentru câteva minute și transferată cu seringă, într-un cilindru de injecție a catalizatorului în reactorul de polimerizare.

Prepararea catalizatorului heterogen

Un catalizator heterogen de tip Ziegler a fost preparat, conform **US 4612300** (exemplul P), adăugând secvențial de la volum de hidrocarbură Isopar™ E, un precipitat de clorură de magneziu anhidră Isopar™ E, o soluție de Ti(O-iPr)₄ în hidrocarbura Isopar™ E, pentru a obține o compoziție care are o concentrație de magneziu, de 0,17 M și un raport de Mg/Al/Ti, de 40/12/3. 540

O parte din această compoziție, care conține 0,064 mmol de Ti a fost tratată cu o soluție diluată de Et₃Al pentru a da un catalizator activ cu raport final Al/Ti de 8:1. Acest precipitat a fost, apoi transferat într-o seringă și apoi, s-a utilizat pentru injecție în reactorul de plimerizare. 545

Polimerizarea

550 Etilena este alimentată într-un reactor cu un debit de 1,4 kg/h. Înainte de introducerea în primul reactor, etilena și un curent de hidrogen sunt combinate cu un amestec diluat, care cuprinde hidrocarbura Isopar™ (de la Exxon) și 1-octenă. În primul reactor raportul 1-octenă:etilenă este 8,3:1 (procente molare), raportul diluant:etilenă este 13:1 (în greutate) și raportul hidrogen:etilenă este 0,032:1 (% molar). Un catalizator cu geometrie impusă și un cocatalizator, precum sunt cei descriși
555 mai sus, sunt introduși în primul reactor. Concentrațiile de catalizator și cocatalizator, în primul reactor, sunt 0,0001 și, respectiv, 0,001 molar. Vitezele de curgere ale catalizatorului și cocatalizatorului, în primul reactor, sunt 0,17 și, respectiv, 0,19 kg/h. Polimerizarea este condusă, la o temperatură de reacție, de 115°C. Polimerul din
560 primul reactor este un copolimer etilenă/1-octenă și este estimat ca având o densitate, de 0,905 g/cm³, un raport de curgere a topiturii (I_{10}/I_2) de aproximativ 8-10 și o distribuție a greutății moleculare (M_w/M_n), de 2.

565 Produșul de reacție din primul reactor este transferat într-un al doilea reactor. Concentrația de etilenă în curentul de evacuare din primul reactor este mai mică de 4%, indicând prezența unei ramificări cu lanț lung, așa cum se prezintă, în **US 5272236**.

570 Etilena este alimentată în continuare, în al doilea reactor, cu un debit, de 1,4 kg/h. Înainte de introducerea în reactorul al doilea, etilena și curentul de hidrogen sunt reunite cu un amestec diluant care, conține hidrocarbura Isopar™ (livrată de Exxon) și 1-octenă. În reactorul al doilea, raportul 1-octenă:etilenă este 2,9:1 (procente molare), raportul diluant:etilenă este 2,8 (greutate) și raportul hidrogen:etilenă este 0,106 (procente molare). Un catalizator heterogen Ziegler și un cocatalizator, ca cei descriși mai sus, sunt introduși în reactorul al doilea. Concentrațiile de catalizator și cocatalizator în al doilea reactor sunt 0,0004 și, respectiv, 0,0040.
575 Vitezele de curgere ale catalizatorului și cocatalizatorului în reactorul al doilea sunt 0,26 și, respectiv, 0,16 kg/h. Polimerizarea este condusă, la o temperatură de reacție, de 200°C. Polimerul din reactorul al doilea este un copolimer etilenă/1-octenă și este estimat ca având o densitate de 0,94 g/cm³ și un indice de curgere (I_2), de 1,6 g/10 min.

580 Compoziția totală conține 50% în greutate polimer, din primul reactor, și 50% în greutate polimer, din al doilea reactor. Compoziția totală are un indice de curgere (I_2), de 1,05 g/10 min, o densitate, de 0,9245 g/cm³, un raport de curgere a topiturii (I_{10}/I_2), de 7,4 și o distribuție a greutății moleculare (M_w/M_n), de 2,6. Această compoziție este prelucrată sub formă de film suflat, așa cum se descrie în tabelul 2, și proprietățile filmului rezultat sunt prezentate în tabelul 3.
585

Exemplul B (comparativ).

590 Se folosește un copolimer etilenă/1-octenă obținut conform, cu **US 5250612**. Aproximativ 15% (în greutate față de întreaga compoziție) este obținut, în primul reactor, cu porțiunea remanentă a compoziției polimerizate, în al doilea reactor, succesiv. Ambele reactoare utilizează catalizatori de tip Ziegler și produc polimeri ramificați eterogen. Compoziția totală are un indice de curgere (I_2), de 0,56 g/10 min, o densitate, de 0,9256 g/cm³, un raport de curgere a topiturii (I_{10}/I_2), de 9,5 și o distribuție a greutății moleculare (M_w/M_n), de 4,35. Această compoziție este, de asemenea, prelucrată sub formă de film suflat, așa cum este descris în tabelul 2, și proprietățile filmului rezultat sunt prezentate în tabelul 3.
595

RO 116409 B1

Exemplul 4. Compoziția este un amestec *in situ* realizat, conform cu un procedeu de polimerizare continuă. În particular, etilena este alimentată într-un prim reactor la o viteză, de 24 kg/h. Înaintea introducerii în primul reactor, etilena este reunită ca un amestec de diluare care cuprinde o hidrocarbură Isopar™ E (livrată de Exxon) și 1-octenă. În primul reactor, raportul 1-octenă:etilenă este 9,6:1 (procente molare). Un catalizator omogen cu geometrie impusă și un cocatalizator, ca cei descriși în exemplul 3 de mai sus, sunt introduși în primul reactor. Concentrațiile de catalizator și cocatalizator în primul reactor sunt 0,0030 și, respectiv, 0,0113 molar. Vitezele de curgere ale catalizatorului și cocatalizatorului în primul reactor sunt 0,224 și, respectiv, 0,232 kg/h. Polimerizarea este condusă, la o temperatură de reacție, de 120°C. Polimerul din primul reactor este un copolimer etilenă/1-octenă și este estimat ca având o densitate de 0,906 g/cm³, un raport de curgere a topiturii (I_{10}/I_2), de aproximativ 8-10 și o distribuție a greutatei moleculare (M_w/M_n), de 2,2.

Produsul de reacție din primul reactor este transferat într-un al doilea reactor. Concentrația de etilenă în curentul de evacuare din primul reactor este mai mică de 4 procente, indicând prezența unei ramificări cu lanț lung, așa cum se prezintă, în **US 5272236**.

Etilena este apoi alimentată, în continuare, în al doilea reactor, la o viteză de 26 kg/h. Înainte de introducere în reactorul al doilea, etilena și curentul de hidrogen sunt reunite cu un amestec diluant care conține hidrocarbură Isopar™ (livrată de Exxon) și 1-octenă. În reactorul al doilea, raportul 1-octenă:etilenă este 2,9:1 (procente molare), raportul diluant:etilenă este 2,8 (greutate) și raportul hidrogen:etilenă este 0,106 (procente molare). Un catalizator heterogen Ziegler și un cocatalizator, ca cei descriși în exemplul 3 de mai sus, sunt introduși în reactorul al doilea. Concentrațiile de catalizator și cocatalizator în al doilea reactor sunt 0,0023 și, respectiv, 0,0221. Vitezele de curgere ale catalizatorului și cocatalizatorului în reactorul al doilea sunt 0,64 și, respectiv, 0,39 kg/h. Polimerizarea este condusă, la o temperatură de reacție, de 190°C. Polimerul din reactorul al doilea este un copolimer etilenă/1-octenă și este estimat ca având o densitate, de 0,994 g/cm³ și un indice de curgere (I_2), de 1,5 g/10 min.

Compoziția totală conține 43% în greutate polimer, din primul reactor și 57% în greutate polimer, din al doilea reactor. Compoziția totală are un indice de curgere (I_2), de 0,53 g/10 min, o densitate, de 0,9246 g/cm³, un raport de curgere a topiturii (I_{10}/I_2), de 7,83 și o distribuție a greutatei moleculare (M_w/M_n), de 2,8.

Exemplul C (comparativ).

Exemplul comparativ C se referă la un copolimer etilenă/1-octenă obținut conform, cu **US 5250612**. Aproximativ 25% (în greutate față de întreaga compoziție) este obținut în primul reactor, cu o porțiune remanentă a compoziției polimerizate, într-un al doilea reactor operat consecutiv. Ambele reactoare utilizează catalizatori de tip Ziegler și produc polimeri ramificați heterogen. Compoziția totală are un indice de curgere (I_2), de 0,49 g/10 min, o densitate, de 0,9244 g/cm³, un raport de curgere a topiturii (I_{10}/I_2), de 10 și o distribuție a greutatei moleculare (M_w/M_n), de 4,78. Această compoziție este, de asemenea, prelucrată sub formă de film suflat, așa cum este descris în tabelul 2, și proprietățile filmului rezultat sunt prezentate în tabelul 3.

Exemplul D (comparativ).

Se folosește un copolimer etilenă/1-octenă ramificat heterogen având un indice de curgere (I_2), de 1 g/10 min, o densitate, de 0,9249 g/cm³, un raport de curgere a topiturii (I_{10}/I_2), de 8 și o distribuție a greutatei moleculare (M_w/M_n), de 3,5.

RO 116409 B1

645

Filmul suflat este obținut, așa cum este descris în tabelul 2, și proprietățile filmului rezultat sunt prezentate în tabelul 3, împreună cu alte exemple ale invenției și cu exemplele comparative.

Tabelul 2

650

655

660

665

670

675

680

685

	Ex.1	Ex.2	Ex.A (comp)	Ex.3	Ex.B (comp)	Ex.4	Ex.C (comp)	Ex.D (comp)
Zona 1A(°C)	150	150	150	150	150	150	150	150
Zona 1B(°C)	232	233	233	246	246	246	246	246
Zona 1C(°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Zona 2A(°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Zona 2B(°C)	232	232	235	246	246	246	246	246
Zona 2C(°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Zona 3C(°C)	233	233	246	247	244	247	247	246
Zona 4C(°C)	232	232	245	246	246	246	246	246
Zona 5C(°C)	232	232	246	246	246	246	246	246
Temperatura de topire (°C)	246	247	268	261	261	259	259	258
Temperatura suflătorului de aer (°C)	8,5	7,61	14	6,89	30,3	8,67		8,5
Apă răcită Temperatura (°C)	3,9	0,62	10,6	3,5	30,3	4,4	3,72	4,72
Presiunea matriței extruderului (kPa)	1960 0	2363 0	9108	12930	12160	198 80	1741 0	1346 0
Presiunea duzei (cm)	8,1	11	1,75	11	12	12	12	11
Amps	27,3	33,1	37,7	39,9	40,2	50,1	42,6	38,6
rotația extruderului (rot/min)	27,6	28,8	21,5	23,1	21,1	21,5	22,1	21,7
Viteza cilindrului satinor (rot/min)	33,1	36,9	39	39,8	36,2	37	36	37,8
Randament (kg/h)	14		17,4	18		16	16	16
Înălțimea liniei de fisurare (cm)	31,8	23	33	30	30	26,7	28	26,7

RO 116409 B1

Tabelul 3

	Ex.1	Ex.2	Ex.A (comp)	Ex.3	Ex.B (comp)	Ex.4	Ex.C (comp)	Ex.D (comp)	
Curgere (MD*)(kPa)	11070	11000	11330	14065	15460	13600	12480	12290	
Tracțiune (MD*)(kPa)	58760	65670	51320	53740	54680	64294	58300	33980	690
Compactitate (MD*) kg/cm ³	69,25	72,69	59,00	68,51	62,28	NR	NR	NR	695
Curgere (CD**)(kPa)	10550	10270	11760	15630	16600	13770	12470	12630	
Tracțiune (CD**)(kPa)	43110	52420	40040	48810	51420	49320	43620	31700	
Compactitate (CD*) J/cm ³	106,1	132,3	112,4	137,0	123,7	NR	NR	NR	700
Elemendorf B (CD**)(g)	621	566	413	630	664	640	621	527	
Sfășiere PPT (MD*) (kg)	3,08	2,80	2,72	2,8	2,9	2,8	2,8	2,4	705
Sfășiere PPT (CD**) (kg)	3,37	3,37	2,93	3,08	3,7	3,2	3,4	2,8	710
Impact Dart A (g)	708	610	354	410	186	412	186	164	
Străpungere (J/cm ³)	26,1	28,9	20,8	19,1	21,2	20,7	18,8	19,6	
Film Bloc (g)	75	33	87	32	17	11,8	17	22	715
Film Gradient Densitate (g/cm ³)	0,9145	0,9153	0,9155	0,9205	0,9218	0,9198	0,9201	0,9207	
Dimensiune film (joasă) (mm)	0,02	0,02	0,02	0,022	0,022	0,025	0,024	0,027	720
Dimensiune film (ridicată) (mm)	0,03	0,027	0,028	0,024	0,025	0,027	0,027	0,029	725

*MD = Direcția mașinii

**CD = Direcție încrucișată

NR = Neînregistrat

730 În general, filmele obținute din noile compoziții, conform invenției, formulate etilenă/ α -olefină prezintă șoc bun și proprietăți de tracțiune bune și, în special, o bună
combinare a tracțiunii, elasticității și compactității (de exemplu, compactitate și șoc
735 dart). În plus, filmele obținute cu rășinile din exemple prezintă îmbunătățiri semnificative față de filmele făcute din rășinile prezentate în exemplele comparative, în ceea ce privește proprietățile cele mai importante.

De exemplu, comparând exemplele 1 și 2 cu exemplul comparativ A, datele referitoare la filmele produse din topitura amestecului (exemplele 1 și 29 prezintă
740 valori semnificativ mai mari pentru următoarele proprietăți ale filmului; șoc dart, tracțiune MD, tracțiune CD, compactitate MD, compactitate CD, sfâșiere PPT MD, sfâșiere PPT CD, sfâșiere B, Elmendorf CD, străpungere și umplere semnificativ mai mică.

Comparând exemplul 3 cu exemplul comparativ B, datele indicate de filmele produse din amestecuri, *in situ*, prezintă valori semnificativ mai mari pentru următoarele
745 proprietăți ale filmului; șoc dart, compactitate MD și compactitate CD.

Comparând exemplul 4 cu exemplele comparative C și D, datele referitoare la filmele produse de amestec, *in situ*, prezintă valori semnificativ superioare pentru
următoarele proprietăți ale filmului; șoc dart, elasticitate MD, elasticitate CD, tracțiune MD, tracțiune CD, sfâșiere B, Elmendorf CD și străpungere și umplere
750 semnificativ inferioare.

Revendicări

1. Compoziție de polimer etilenic, conținând polimer etilenă- α -olefină, utilizată, în special, pentru filme, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde:

755 A) de la 10% până la 95% în greutate, cel puțin un interpolimer substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau un interpolimer liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen, fiecare dintre interpolimeri având următoarele caracteristici:

- densitate, de la 0,88 până la 0,935 g/cm³;
- distribuția a maselor moleculare (M_w/M_n), de la 1,8 până la 2,8;
- 760 - indice de curgere (I_2), de la 0,001 până la 10 g/10 min;
- nu conține o fracțiune cu densitate înaltă, determinată prin folosirea creșterii temperaturii fracțiunii de eluție, și

- prezintă un singur pic de topire determinat prin analiza calorimetrică diferențială, indicele de distribuție a ramificărilor cu catenă scurtă (SCBD), fiind mai mare
765 de 50%, și

B) de la 5% până la 90% în greutate, cel puțin un polimer etilenic ramificat heterogen având o densitate, de la 0,91 până la 0,965 g/cm³; proporțiile celor doi componenți fiind raportate la întreaga compoziție.

2. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** interpolimerul substanțial liniar etilenă/ α -olefină este substituit cu, de la 0,01 ramificări cu catenă lungă/1000 atomi de carbon până la 3 ramificări cu catenă lungă/1000
770 atomi de carbon.

3. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** interpolimerul substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau interpolimerul liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen are o pantă a coeficientului deformare-duritate, cuprins între 1,3 și 10.
775

RO 116409 B1

4. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** polimerul etilenic ramificat heterogen este un interpolimer de etilenă, cu cel puțin o α -olefină având, de la 3 până la 20 atomi de carbon.

5. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** interpolimerul substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau interpolimerul liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen este un interpolimer etilenic, cu cel puțin o olefină având, de la 3 până la 20 atomi de carbon.

780

6. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** interpolimerul substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen sau interpolimerul liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen este un copolimer de etilenă și 1-octenă.

785

7. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** polimerul etilenic ramificat heterogen este un copolimer al etilenei, cu o α -olefină având, de la 3 până la 20 atomi de carbon.

8. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** polimerul etilenic ramificat heterogen este un copolimer al etilenei cu 1-octenă.

790

9. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** atunci când este prelucrată sub formă de film cu o grosime, de la 0,022 până la 0,024 mm, are un șoc dart mai mare, de 410 g.

10. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde, de la 30 până la 40% în greutate, din cel puțin un interpolimer liniar sau substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen, având un indice de curgere, de la 2,5 până la 4 g/10 min și o densitate, de la 0,89 până la 0,91 g/cm³ și, de la 60 până la 70% în greutate, dintr-un interpolimer etilenă/ α -olefină ramificat heterogen având un indice de curgere, de la 2,5 până la 4,0 g/10 min și o densitate, de la 0,91 până la 0,93 g/cm³ și are un indice de curgere, de la 2,5 până la 4,0 g/10 min și o densitate, de la 0,89 până la 0,92 g/cm³.

795

800

11. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde, de la 40 până la 50% în greutate, din cel puțin un interpolimer substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen, având un indice de curgere, de la 0,7 până la 1,3 g/10 min și densitate, de la 0,89 până la 0,91 g/cm³ și, de la 50 până la 60% în greutate, dintr-un interpolimer etilenă/ α -olefină ramificat heterogen având un indice de curgere, de la 2,3 până la 3,7 g/10 min și o densitate, de la 0,91 până la 0,935 g/cm³ și are un indice de curgere, de la 1,5 până la 2,5 g/10 min și printr-o densitate, de la 0,90 la 0,93 g/cm³.

805

810

12. Compoziție, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde, de la 30 până la 40% în greutate, din cel puțin un interpolimer liniar sau substanțial liniar etilenă/ α -olefină ramificat omogen, având un indice de curgere, de la 0,3 până la 0,7 g/10 min și densitate, de la 0,88 până la 0,91 g/cm³ și, de la 60 până la 70% în greutate, dintr-un interpolimer etilenă/ α -olefină ramificat heterogen având un indice de curgere, de la 0,8 până la 1,4 g/10 min și o densitate, de la 0,92 până la 0,94 g/cm³ și are un indice de curgere, de la 0,7 până la 1 g/10 min și o densitate, de la 0,90 până la 0,93 g/cm³.

815

Președintele comisiei de examinare: **chim. Gruia Amelia**

Examinator: **ing. Pușcaș Corina**

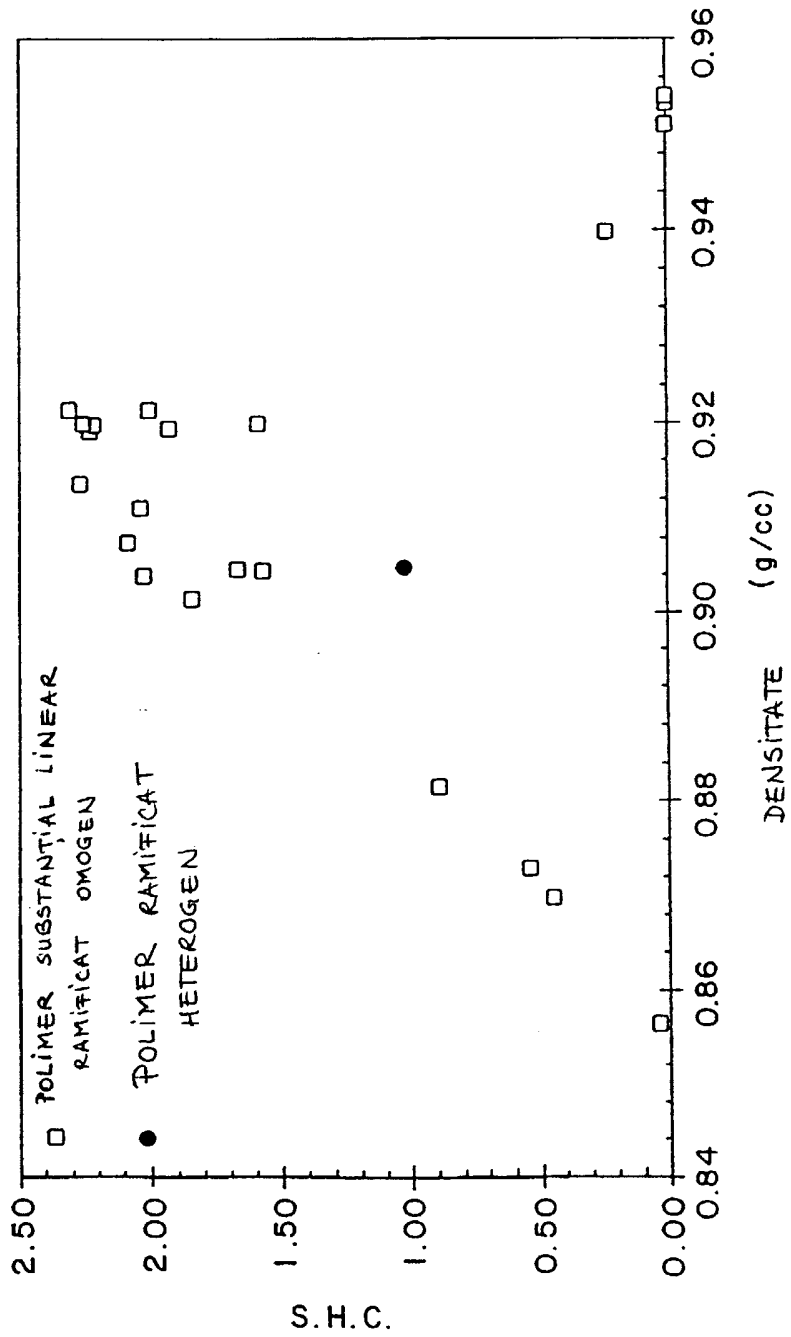


Fig. 1

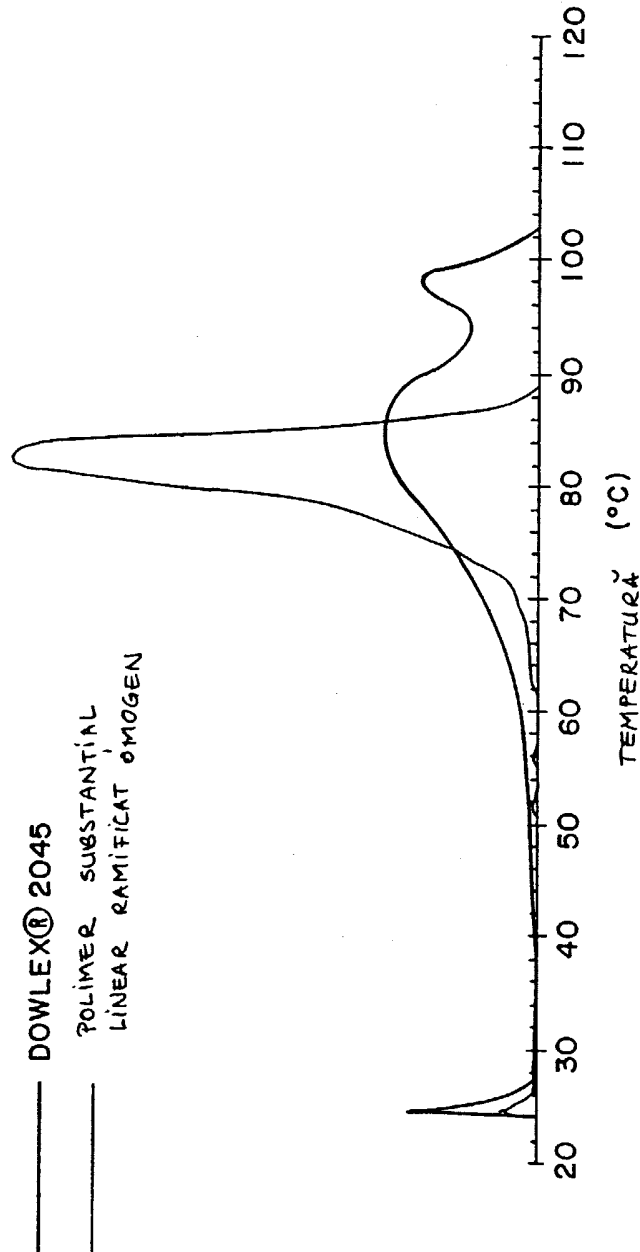


Fig. 2