
Octroiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8000230**

Nederland

⑱ NL

- ⑤4 **Copolymeren van propeen en buteen-1 en de toepassing daarvan.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C08F210/06, C09K3/10, C08F4/16, C08F4/44, B29C27/02.
- ⑦1 Aanvrager: Naphtachimie, Société Anonyme te Courbevoie, Frankrijk.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8000230.
- ②2 Ingediend 15 januari 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 17 januari 1979, 30 juli 1979.
- ③3 Land van voorrang: Frankrijk (FR).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 7901123 , 7919519 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 21 juli 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Copolymeren van propeen en buteen-1 en de toepassing daarvan.

De uitvinding heeft betrekking op copolymeren van propeen en buteen-1, die kunnen worden toegepast voor de vervaardiging van thermisch te verzegelen folies.

Er is reeds, met het oog op toepassingen als
5 kleefmiddelen, voorgesteld copolymeren van propeen en buteen-1 met in wezen kristallijne aard toe te passen, welke copolymeren verkregen worden door een gelijktijdige copolymerisatie van de twee alkenen in aanwezigheid van een katalytisch systeem, dat een overgangsmetaalverbinding en een organometaalverbinding bevat. Voor het
10 verkrijgen van een copolymeer met in wezen kristallijne aard bestaat het katalytische systeem vaak uit een trichloride van titaan en een organoaluminiumverbinding; voor hetzelfde doel is het mogelijk aan het katalytische systeem een elektronen donorverbinding toe te voegen, in het bijzonder hexamethyleenfosfortriamide (vaak aangeduid met de afkorting HMPT).
15

Het Frans octrooischrift 1.359.276, evenals het overeenkomstige Brits octrooischrift 1.018.341, beschrijven de bereiding van copolymeren van propeen en buteen-1 van het hiervoor genoemde type, evenals de toepassing daarvan voor het maken van thermisch te verzegelen folies. Deze folies bestaan vaak uit een thermoplastisch materiaal, bijvoorbeeld isotactisch polypropreen, waarvan tenminste één van de vlakken bedekt is met een dunne laag van het copolymeer van propeen en buteen-1 met in wezen kristallijne aard. Deze folies kunnen op elkaar of op een andere polypropreen folie worden gelast door verhitten op ongeveer 100-130° C. In deze toepassing
25 worden de geprefereerde copolymeren verkregen door copolymeriseren van een mengsel van propeen en buteen-1, dat 25-80 mol.% van het buteen-1 bevat, in contact met een stereospecifiek katalytisch systeem, dat wil zeggen een katalytisch systeem, dat, door polymerisatie

8000230

van propeen alleen, voert tot een sterk stereospecifiek polypropreen.

De Franse octrooiaanvraag 2.265.540, evenals het overeenkomstige Brits octrooischrift 1.452.424, hebben betrekking op thermisch te verzegelen folies van het hiervoor besproken type, waarin het copolymeer van propeen en een ander alkeen, bijvoorbeeld het buteen-1, waarschijnlijk sequenties of blokken bevat, die zijn gevormd door aaneen schakeling van hetzelfde alkeen. De wijze van vervaardigen van deze copolymeren wordt niet nauwkeurig beschreven; uit de voorbeelden blijkt echter, dat de polymerisatie wordt begonnen en beëindigd met enkel propeen. Volgens deze octrooischriften bevatten de geprefereerde copolymeren 5-20 gew.% en, meer nauwkeurig 10-15 gew.% ander alkeen dan propeen, bijvoorbeeld buteen-1. De aanwezigheid in deze copolymeren van de hiervoor genoemde sequenties of blokken kan, a priori, het kristallijne karakter van deze laatste versterken.

De met een dergelijk copolymeer bedekte folies kunnen bij voldoende lage temperaturen, in de buurt van 110° C, worden gelast, maar ze hebben een zeer ernstig bezwaar.

In de praktijk is het belangrijk, dat het gelaste deel van de thermisch te verzegelen deeltjes vanaf het tot stand brengen van de las een voldoende grote mechanische weerstand heeft, zonder dat het nodig is het gelaste stuk volledig te laten koelen. Deze eigenschap, die sterkte in de warmte van de las wordt genoemd, maakt het mogelijk de gelaste stukken direct te gebruiken. De thermisch te verzegelen folies, die zijn vervaardigd uit de copolymeren die worden beschreven in het Frans octrooischrift 2.265.540 en het overeenkomstige Brits octrooischrift, bezitten de eigenschap van sterkte in de warmte van de las praktisch niet. Men heeft in dit verband waargenomen, dat de dikte van de copolymeerlaag van invloed is op de sterkte van het gelaste deel, zowel in de warmte als in de koude, en dat het minst ongunstige compromis wordt verkregen bij copolymeerdikten tussen 0,19 en 0,36 μ m, zonder dat overigens de sterkte van de las in de warmte of in de koude werkelijk bevredigend is. Eveneens kan worden benadrukt, dat het buitengewoon moeilijk is thermisch te verzegelen folies te vervaardigen, die een copolymeerlaag

8000230

bevatten met een constante dikte en evenklein als de hiervoor genoemde.

Ter verbetering van de hiervoor genoemde bezwaren is in het Frans octrooischrift 2.314.211, evenals in het overeenkomstige Brits octrooischrift 1.495.776 voorgesteld het copolymeer van propeen en een ander alkeen te mengen met een polymeer van een alkeen, dat 4-10 koolstofatomen bevat of een copolymeer, dat tenminste 90 gew.% bevat van een alkeen, dat 4-10 koolstofatomen bevat. In de praktijk bestaat de thermisch te verzegelen laag uit een mengsel, enerzijds, van een copolymeer van propeen en buteen-1, dat identiek is met het copolymeer beschreven in het Frans octrooischrift 2.265.540 en, anderzijds polybuteen-1. Deze mengsels bevatten in totaal tussen 29 en 92 gew.% eenheden, afkomstig van buteen-1. Bij mengsels die in totaal 34 en 50 gew.% buteen-1 bevatten, werd gevonden, dat het hiervoor genoemde compromis, tussen de sterkte in de warmte en de sterkte in de koude van de las, een weinig bevredigender is dan bij het copolymeer alleen; de gunstige dikte van de lagen mengsel is evenwel nog kleiner dan 0,36 μ m. Voor lagen met grotere dikte vermindert de sterkte in de warmte aanzienlijk.

Er zijn nu copolymeren van propeen en buteen-1 gevonden, waarvan de structuur verschillend is van die van de hiervoor beschreven copolymeren. Deze copolymeren kunnen in het bijzonder worden toegepast voor de vervaardiging van thermisch te verzegelen folies, die het mogelijk maken lassen tot stand te brengen met een bevredigende sterkte, zowel in de warmte als in de koude.

De uitvinding heeft betrekking op copolymeren van propeen en buteen-1, waarin het gewichtsgehalte eenheden, afgeleid van buteen-1, aangeduid met het symbool (Bu) ligt tussen 10 en 40 % en waarvan de structuur zodanig is, dat de hoeveelheid aangeduid met het symbool "PRE", geïsoleerde ethylvertakkingen in verhouding tot het geheel van de ethylvertakkingen van het copolymeer, tenminste gelijk is aan het kwadraat van de hoeveelheid schakels, afgeleid van propeen \overline{P} aanwezig in de copolymeren. Dit wordt uitgedrukt in de betrekking: $PRE \propto \overline{P}^2$.

Het gewichtsgehalte eenheden in het copolymeer, afgeleid van buteen-1 (Bu) wordt spectrofotometrisch in het infrarood

8000230

gemeten uitgaande van de absorptie bij de golflengte $\lambda = 13,05 \mu$. Deze meting heeft plaats op een copolymeerfilm met een dikte tussen 0,2 en 1 mm. De waarde van (Bu) wordt gegeven door de betrekking:

$$(Bu) \% = 13 \frac{\text{Optische dichtheid bij } 13,05}{\text{Dikte van de folie in mm}}$$

5

De optische dichtheid bij $13,05 \mu$ is gelijk aan $\log_{10} \frac{I_0}{I_t}$, waarin I_0 de intensiteit van het invallend licht is, I_t die van het doorgelaten licht en \log_{10} de decimale logaritme is.

De hoeveelheid schakels, afgeleid van propeen \overline{P} wordt gevonden door berekening uit de gemeten waarde van (Bu).

De hoeveelheid "PRE" van geïsoleerde ethylvertakkingen in verhouding tot het geheel van de ethylvertakkingen van het copolymeer hangt samen met de verdeling van de schakels, afgeleid van buteen-1, in de macromoleculaire keten van de copolymeren. In feite bestaan de copolymeren van propeen en buteen-1 uit een aaneenschakeling van koolstofatomen, waarop waterstofatomen zijn gebonden evenals methyl radicalen, afkomstig van de propeen moleculen en ethyl radicalen, afkomstig van buteen-1 moleculen. Wanneer twee of meer schakels, afgeleid van buteen-1, elkaar in de macromoleculaire keten opvolgen, worden de door de overeenkomstige ethyl radicalen gevormde vertakkingen aangrenzend genoemd. Wanneer daarentegen een schakel, afgeleid van buteen-1, geïsoleerd is tussen schakels, afgeleid van propeen, wordt de overeenkomstige ethylvertakking geïsoleerd genoemd. De verhouding PRE, gemeten door analyse door kernmagnetische resonantie van koolstof 13, "NMR ^{13}C " genoemd, van een copolymeer monster geeft derhalve de hoeveelheid, in de macromoleculaire ketens, van schakels afgeleid van buteen-1, geïsoleerd tussen twee propyleenschakels in verhouding tot het totale aantal schakels, afgeleid van buteen-1. Volgens de theoriën met betrekking tot de kinetiek van de polymerisatie komt de uitdrukking $\text{PRE} = \overline{P}^2$ overeen met een goede dispersie in de macromoleculaire keten van schakels, afgeleid van buteen-1, in overeenstemming met het experimenteel door G. Natta c.s. (Journal of Polymer Science, Vol. 51, blz. 429, 1961) waargenomen feit, volgens welk feit de reactiesnelheden van propeen en buteen-1 duidelijk onafhankelijk zijn van de eindstructuur van de groeiende

8000230

polymeerketen.

Overigens wijst het onderzoek van de copolymeren volgens de uitvinding volgens de hiervoor genoemde NMR ^{13}C uit, dat de van propaan afgeleide schakels deel uitmaken van isotactische polypropaanblokken, waarin de methylvertakkingen bijgevolg op dezelfde wijze zijn georiënteerd. Deze blokken zijn evenwel te kort om in het copolymeer in vaste toestand een plaatsing volgens een geordende ruimtelijke rangschikking mogelijk te maken. In feite wordt waargenomen, dat de copolymeren volgens de uitvinding een smeltenthalpie hebben, die gelijk is aan of kleiner dan 15 cal/g, welke enthalpie het meest gelegen is tussen 5 en 12 cal/g, onder de meetomstandigheden beschreven in voorbeeld I.

De smeltenthalpie van het copolymeer is de hoeveelheid warmte, die nodig is voor smelten van 1 g copolymeer. Deze warmte-hoeveelheid is gebonden aan de ruimtelijke rangschikking van het polymeer, want ze is hoger naarmate de structuur van het polymeer meer geordend is. De smeltenthalpie van isotactisch polypropaan, waarvan de ruimtelijke rangschikking regelmatig is, is tenminste 30 cal/g. Het is derhalve mogelijk, onder verwijzing naar de smeltenthalpie van isotactisch polypropaan, de regelmatigheid van de ruimtelijke rangschikking van de copolymeren volgens de uitvinding te beoordelen en bijgevolg hun relatieve kristalliniteit. Deze kristalliniteit kan eveneens worden geëvalueerd door röntgenstraal diffractie, maar de met deze methode verkregen resultaten zijn nogal arbitrair, omdat ze, afhankelijk van de voor ontleden van het diffractiespectrum in amorfe zone en kristallijne zone gekozen methode, sterk variëren.

Ook is gevonden, dat de met copolymeren van propaan en buteen-1, waarin het gewichtsgehalte blokken, afgeleid van buteen-1, ligt tussen 30 en 40 %, in het bijzonder tussen 30 en 35 %, thermisch te verzegelen folies kunnen worden verkregen, die eigenschappen bezitten, die tenminste even goed zijn als van de copolymeren met kleiner gehalte blokken afkomstig van buteen-1. Deze constatering is verrassend. Wanneer de hoeveelheid buteen-1 in het polymerisatiemilieu groeit, stijgt de kans op achtereenvolgens

8000230

polymeriseren van twee of meer moleculen buteen-1, hetgeen voert tot een verkleining van de "PRE". Daar de eigenschappen van het copolymeer gebonden zijn aan deze verhouding PRE, zou men kunnen verwachten, dat de eigenschappen van de copolymeren, die meer dan 30 gew.%
5 blokken afkomstig van buteen-1 bevatten, slechter zouden zijn dan van die copolymeren, waarvan het gehalte blokken afkomstig van buteen-1 ligt tussen 10 en 30 gew.%.

De copolymeren volgens de uitvinding worden voordelig bereid door copolymeriseren van propheen en buteen-1 in aanwezigheid van een katalytisch systeem, dat bestaat uit een katalysator op basis van titaantrichloride en, als cokatalysator, van één of
10 meer organometaalverbindingen van metalen uit de groepen II en III van het Periodiek Systeem der elementen.

De polymerisatie wordt in het algemeen uitgevoerd onder een druk lager dan 40 bars en bij een temperatuur tussen 40
15 en 150° C en, bij voorkeur, tussen 50 en 80° C. Deze bewerking kan worden uitgevoerd door in contact brengen van de monomeren, die bestaan uit propheen, buteen-1 en bestanddelen van het katalytisch systeem, in afwezigheid of in aanwezigheid van een vloeibaar verdunnings-
20 middel, dat bijvoorbeeld bestaat uit vloeibare comonomeren en/of een verzadigde alifatische koolwaterstof. De polymerisatie kan ook worden uitgevoerd in aanwezigheid van een ketengroeistopper, die in het algemeen bestaat uit waterstof, waarvan de hoeveelheid met betrekking tot de alkenen in het polymerisatiemilieu gekozen wordt tussen
25 1 en 20 mol.%, teneinde een polymeer te krijgen, die de gewenste fluïditeitsindex heeft.

De katalysatoren op basis van titaantrichloride, die bij de bereiding van de copolymeren volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, worden gekozen uit de stereospecifieke katalysatoren, die worden gebruikt voor de bereiding van isotactisch polypropheen. Deze katalysatoren worden op het ogenblik verkregen door reductie van titaantetrachloride met waterstof, aluminium, een aluminiumhydride of een organoaluminiumverbinding, bijvoorbeeld een alkylaluminiumchloride. In het algemeen omvat of wordt de bereiding van deze
30 katalysatoren gevolgd door een behandeling bij een temperatuur tussen
35

8000230

100 en 160° C, teneinde het titaantrichloride te verkrijgen in de kristallografische gamma-vorm. Voordelig omvat of wordt de bereiding van de katalysator gevolgd door een behandeling met een elektronen donorverbinding, bijvoorbeeld een alifatisch etheroxyde; deze tweede
 5 behandeling maakt het mogelijk, dat tegelijkertijd de stereospecificiteit en de werkzaamheid van de katalysator toenemen.

De organometaalverbinding (verbindingen) van een metaal van de groepen II en III van het Periodiek Systeem, die als co-katalysator worden toegepast, bestaan bij voorkeur uit organo-
 10 aluminiumverbindingen met de gemiddelde formule $AlR'_xZ_{(3-x)}$, waarin R' een alkylgroep met 2-12 koolstofatomen voorstelt, Z een waterstofatoom of een halogeenatoom, bijvoorbeeld chloor of broom voorstelt en x een geheel of gebroken getal is, met een waarde van 1 tot 3. Bij voorkeur worden deze verbindingen gekozen uit de chloriden van di-
 15 alkylaluminium met de formule $ClAlR'_2$, waarin R' een alkylgroep is met 2-12 koolstofatomen, meer in het bijzonder diethylaluminiumchloride. Deze verbindingen worden voordelig toegepast in zodanige hoeveelheden, dat de verhouding van het aantal atomen van het metaal van de groepen II en III van de co-katalysator en het aantal titaanato-
 20 men van de katalysator ligt tussen 1 en 50.

De bestanddelen van het katalytische systeem kunnen op verschillende manieren worden toegepast.

De katalysator kan direct in de polymerisatiereactor worden gebracht of in de vorm van een prepolymeër, verkregen
 25 door een voorafgaande polymerisatie van propeen alleen of van een mengsel van propeen en buteen-1, in een vloeibaar inert verdunningsmiddel en in aanwezigheid van een katalytisch systeem, zoals hiervoor gedefinieerd. Het is voor de bereiding van het prepolymeër voldoende
 30 10-100 molen propeen of propeen en buteen-1 te polymeriseren per mol $TiCl_3$ van de katalysator.

De organometaalverbinding of verbindingen van een metaal van de groepen II en III van het Periodiek Systeem kunnen eveneens direct in de polymerisatiereactor worden gebracht. Deze
 35 verbindingen kunnen ook worden toegepast in de vorm van een poreuze drager, die vooraf geïmpregeneerd is met deze verbindingen; in dit

8000230

geval kan de poreuze drager een inerte drager, organisch of anorganisch zijn, of bestaan uit het in de voorgaande alinea genoemde prepolymeer.

Voor het verkrijgen van de copolymeren, die de
5 hiervoor genoemde eigenschappen bezitten, is het noodzakelijk de verhouding van de hoeveelheden propeen en buteen-1 in het polymerisatiemilieu tijdens de gehele duur van de polymerisatie op een vrijwel constante waarde te houden. Deze verhouding wordt enerzijds gekozen volgens het gehalte buteen-1 van het te bereiden copolymeer en anderzijds volgens de toegepaste katalytische systemen. Deze verhouding
10 moet experimenteel worden bepaald.

Volgens een geprefereerde bereidingsmethode van de copolymeren volgens de uitvinding wordt de verhouding van de hoeveelheden propeen en buteen-1 tijdens de polymerisatie nagenoeg constant
15 gehouden met behulp van een inrichting, die enerzijds een analysetoestel bevat, dat de verhouding van de concentraties van propeen en buteen-1 in de polymerisatiereactor meet en anderzijds organen voor het invoeren in de reactor van propeen en buteen-1, welke organen onderling verbonden zijn en met het analysetoestel. Een uitvoeringsvorm van deze inrichting wordt hierna beschreven in het voorbeeld: type polymerisatie.
20

De copolymeren volgens de uitvinding kunnen worden toegepast voor de vervaardiging van thermisch te verzegelen folies, die bestaan uit een film van thermoplastisch materiaal, bijvoorbeeld
25 isotactisch polyproppeen, die op tenminste één vlak bekleed is met een laag van het copolymeer. De polyproppeen film, waarvan de dikte gewoonlijk tussen 5 μm en 1 mm is, liefst tussen 10 en 100 μm , kan volgens elke bekende methode zijn verkregen, bijvoorbeeld door extruderen. Teneinde de transparantie van de film te vergroten en de
30 mechanische eigenschappen daarvan te verbeteren, wordt de film gewoonlijk onderworpen aan een strekken in de lengte en in de breedterichting, evenals aan een stabilisering bij een temperatuur tussen 100 en 150° C.

Het copolymeer volgens de uitvinding kan op de
35 reeds gevormde film worden aangebracht, bijvoorbeeld volgens de

8000230

methode van extrusie-bekleden, die bestaat uit extruderen van het gesmolten polymeer op de reeds gevormde film. Het is eveneens mogelijk te werken door co-extrusie van de film en de laag of lagen copolymeer; deze bewerking kan worden uitgevoerd met behulp van een extrusiemachine, waarin enerzijds het thermoplastisch materiaal, dat bestemd is voor vormen van de film en, anderzijds, het copolymeer in gesmolten toestand zodanig in een trekplaat worden gevoerd, dat de copolymeerlaag zich afzet op het oppervlak van de film tijdens de vorming daarvan. Het geheel wordt vervolgens op de hiervoor vermelde wijze gestrekt.

Het is mogelijk, uitgaande van de copolymeren volgens de uitvinding, thermisch te verzegelen folies te vervaardigen, waarin de laag of lagen copolymeer een dikte hebben tussen 0,1 en 10 μm , bij voorkeur tussen 0,5 en 5 μm , welke folies op elkaar gelast kunnen worden in een verzegelingszone in het traject van 90-150° C, zodanig dat de aldus verkregen las een bevredigende sterkte heeft, zowel in de warme als koude toestand. Men heeft bovendien waargenomen, dat de aldus verkregen folies een uitstekende transparantie en een zeer goede bestandheid tegen krassen hebben.

20

Voorbeelden

A) Voorbeeld: methode voor vervaardigen van een copolymeer.

De inrichting bevat een polymerisatiereactor van roestvrij staal met een capaciteit van 16 l, die is voorzien van een roerder en een inrichting voor regelen van de temperatuur door circuleren van een vloeistof door een dubbele wand. Het bovenste gedeelte van de reactor is verbonden met een chromatograaf, waarin elke 10 min. een monster wordt gestuurd van de stikstofatmosfeer van de reactor; deze chromatograaf deelt het meetresultaat mee aan een computer met geheugen, die de molaire verhouding van buteen-1 en propene bepaalt. Het propene en het buteen-1 worden afzonderlijk in de reactor ingevoerd, elk door een leiding, die voorzien is van een kraan met servo-besturing, gecommandeerd door de computer, die de frequentie en de openingsduur van de kraan bepaalt, zodanig dat de druk in de reactor

8000230

en de molaire verhouding van buteen-1 en propen gehandhaafd wordt op de gekozen waarden.

In de reactor, die vooraf is doorgespoeld met stikstof, worden 8 l n-heptaan gebracht, die men verhit op 50° C, een hoeveelheid katalysator overeenkomend met 40 mmolen TiCl₃ en 100 mmolen diethylaluminiumchloride. In de gesloten reactor wordt waterstof ingevoerd tot een partiële druk van 1 bar is verkregen, daarna propen en buteen-1 in de gekozen molaire verhouding. De chromatograaf en de computer worden gestart en de polymerisatie wordt gedurende 3 uren voortgezet. De reactor wordt ontgast en de inhoud wordt overgebracht in een geroerde kuip van 50 l, waar de katalysator met alcohol wordt vernietigd. Het copolymeer wordt vervolgens door wassen behandeld en gedecanteerd, drie maal met behulp van 12 l n-heptaan bij 50° C, vervolgens twee maal met behulp van 20 l water. Na drogen wordt het copolymeer verzameld en geanalyseerd.

B) Voorbeeld: methode van vervaardigen van een thermisch te verzegelen folie.

Men vervaardigt een thermisch te verzegelen folie met behulp van een co-extrusiemachine, die enerzijds wordt gevoed door een isotactisch polypropen en anderzijds door een copolymeer volgens de uitvinding. De aldus verkregen folie bestaat uit een polypropen film met een dikte van ongeveer 1,2 mm, die op beide vlakken bedekt is met een laag copolymeer met een dikte van ongeveer 50 micron. De folie wordt bij een temperatuur van 110° C ongeveer vijf maal verstrekt in de lengterichting, daarna bij een temperatuur van 140° C tien maal in de breedterichting. De verkregen folie heeft een dikte van ongeveer 25 µm, waarbij de copolymeerlagen een dikte hebben van ongeveer 1 µm elk.

De verzegeldrempel van de folie wordt gemeten aan een foliemonster met een breedte van 38 mm. Daartoe worden op de folie thermische verzegelproeven uitgevoerd door twee foliemonsters op elkaar te persen, die dwars tussen twee vlakke rechthoekige klauwen van 20 x 50 mm zijn aangebracht, waarop een druk van 1 kg/cm² wordt uitgeoefend. De klauwen worden op verschillende temperaturen tussen 90 en 150° C verhit. De sterkte in de koude van de las wordt gemeten

8000230

na afkoelen van de gelaste folie op 25^o C; ze wordt uitgedrukt als de kracht in g, die nodig is voor openen van de aldus over een breedte van 38 mm verkregen las. De verzegeldrempel is de lastemperatuur, waarbij de sterkte in de koude van de verkregen las gelijk is aan of groter dan 300 g/38 mm.

De sterkte in de warmte van de las wordt gemeten met behulp van een metalen strook, die op zichzelf is omgebogen, zodanig dat wanneer de uiteinden elkaar raken de strook een openingskracht van 45 g uitoefent. Een band van de strook met een breedte van 30 mm en een lengte groter dan de lengte van de strook wordt op de buitenkant van de strook aangebracht, zodanig dat de copolymeerlaag zich aan de kant van de strook bevindt en de uiteinden van de folieband buiten die van de strook uitsteken. De strook en de folie, die de strook bedekt, worden teruggebogen en de twee vrije uiteinden van de folie worden gedurende een seconde onder een druk van 35 kg/cm² bij de gekozen temperatuur tussen twee gekerfde klauwen geperst, terwijl de strook onder spanning wordt gehouden. Juist voor openen van de klauwen laat men de strook zich ontspannen, zodat deze een openingskracht van 45 g op de las uitoefent. Aangenomen wordt, dat het monster aan de beproeving van de sterkte in de warmte van de las bij de gekozen temperatuur voldoet, wanneer de las over een afstand kleiner dan 3 mm opengaat. Men kan eveneens het temperatuurtraject bepalen, tussen de grenzen waarvan de film voldoet aan de beproeving van de sterkte in de warmte van de las. De afmetingen van de gebruikte klauwen waren 10 mm x 200 mm. Het oppervlak daarvan bestaat uit een opeenvolging van aaneen gesloten kerven, evenwijdig aan de korte kant van de klauwen. Hun profiel is een gelijkbenige rechthoekige driehoek, die is geplaatst op de lange zijde, welke 1,6 mm meet. Na het sluiten dringen de tanden van de twee klauwen tussen elkaar in. De klauwen klemmen de folie dwars op een oppervlak van 10 mm x 30 mm.

De bestandheid tegen krassen van de folie wordt op de volgende wijze beoordeeld. Een monster van de folie van 10 cm x 20 cm wordt op zichzelf gevouwen om een vierkant van 10 cm x 10 cm te vormen.

Dit vierkant wordt krachtig tussen de handen

8000230

gewreven, vijf maal in elke richting. Het aantal en de diepte van de krassen wordt visueel beoordeeld. Het resultaat wordt door vergelijking vastgesteld, goed, gemiddeld of slecht.

5 Voorbeelden I-VII en vergelijkingsvoorbeeld C.

1) Volgens de werkwijze, beschreven in het voorbeeld - methode A, worden copolymeren bereid met een variërend gehalte aan buteen-1. Het copolymeer van het vergelijkend voorbeeld C wordt op dezelfde wijze bereid, met dien verstande, dat het toevoeren van buteen-1 in drie gelijke fracties plaats heeft, die worden
10 ingevoerd bij het begin van de polymerisatie, na 1 uur en na 2 uren.

Aan de verkregen copolymeren worden de volgende grootheden gemeten.

a) Gewichtsgehalte buteen-1 (Bu), door absorptie
15 in het infrarood, waaruit het molaire gehalte aan propaan \overline{P} wordt afgeleid;

b) fluiditeitsindex onder 2 bars bij 230°C (IF^2_{230}), gemeten volgens ASTM D 1238;

c) smeltenthalpie, door middel van dynamische
20 differentiële thermische analyse volgens Perkin-Elmer. Men registreert het enthalpiediagram van een monster van 5 mg copolymeer door verhitten met $16^{\circ} \text{C}/\text{min}$. tot 200°C (het monster is vooraf onderworpen aan een thermische behandeling, die bestaat uit verhitten met een gradiënt van $16^{\circ} \text{C}/\text{min}$. tot 200°C , handhaven op deze temperatuur gedurende 20 min., vervolgens koelen met een gradiënt van $16^{\circ} \text{C}/\text{min}$. tot 50°C). Het oppervlak onder de kromme is evenredig met de enthalpie;
25

d) hoeveelheid (PRE) geïsoleerde ethylvertakkingen in verhouding tot het totaal van ethylvertakkingen, door kernmagnetische resonantie van koolstof 13, met behulp van een WH 360 toestel
30 van Bruker, werkend met 90,52 MHz voor het ^{13}C , op een oplossing van copolymeer in orthodichloorbenzeen bij 120°C , met tetramethylsilaan als referentie. Men bepaalt het oppervlak van twee pieken, de ene S_1 bij 42,8 dpm overeenkomend met de geïsoleerde ethylvertakkingen, de
35 andere S_2 bij 39,7 dpm overeenkomend met de andere ethylvertakkingen.

8000230

De verhouding PRE is gelijk aan $S_1/(S_1+S_2)$.

De verhouding PRE wordt vergeleken met \overline{P}^2 ,

5 waaraan ze altijd tenminste gelijk is voor de copolymeren volgens de uitvinding, terwijl ze duidelijk kleiner is voor het copolymeer van vergelijkingsvoorbeeld C.

10 II) Uit de voorgaande copolymeren worden thermisch te lassen folies van polypropeen bereid, volgens voorbeeld - methode B. Aan deze folies wordt de verzegeldrempel en het gebied van de weerstand in de warmte van de las op de hiervoor aangegeven wijze gemeten. De in tabel A verzamelde resultaten tonen:

dat de temperatuur van de verzegeldrempel geleidelijk daalt naarmate het gewichtsgehalte buteen-1 (Bu) van het copolymeer toeneemt;

15 dat het gebied van de weerstand in de warmte van de las reeds 25-30° C is voor copolymeren, die 10 tot 15 gew.% buteen-1 bevatten (terwijl dit gebied slechts 5° C is voor het copolymeer van vergelijkingsvoorbeeld C);

20 dat het gebied van de weerstand in de warmte van de las 50° C bereikt voor de copolymeren met hoger gehalte aan buteen-1.

25 Eveneens wordt opgemerkt, dat de verkregen folies een goede weerstand tegen krassen vertonen, beoordeeld op de hiervoor aangegeven wijze, evenals een uitstekende transparantie, gemeten met behulp van een "Hazemeter", volgens ASTM D 1003-61.

Voorbeeld VIII

Volgens voorbeeld - methode B wordt een thermisch te verzegelen folie vervaardigd, waarbij de co-extrusiemachine wordt gevoed, enerzijds met een statistisch copolymeer van propeen en 30 etheen, dat ongeveer 11 gew.% eenheden afkomstig van etheen bevat en anderzijds met het copolymeer van propeen en buteen-1 van voorbeeld VI. De verkregen folie bestaat uit een film van copolymeer van propeen en etheen met een dikte van ongeveer 1,2 mm, op beide vlakken bedekt met een laag copolymeer van propeen en buteen-1 met een 35 dikte van ongeveer 50 micron.

8000230

Deze folie wordt gestrekt als beschreven in voorbeeld - methode B, vervolgens onderworpen aan de metingen. De gemeten eigenschappen zijn:

	Verzegeldrempel:	116° C
5	Sterkte in de warmte van een las:	
	Gebied:	95-145° C
	Spreiding	50° C

10

8000230

8000230

TABEL A

Voorbeeld	I	II	III	IV	V	VI	VII	C
<u>Copolymeer</u>								
(Bu)	0,125	0,14	0,165	0,20	0,25	0,32	0,36	0,11
IF ²	2	3,1	3	3	3,5	3	4	2,5
Smelthelptie (cal/g)	14,3	12	11	10	8	7	6	15
\overline{P}	0,90	0,89	0,87	0,84	0,80	0,74	0,70	0,915
\overline{P} ²	0,81	0,795	0,76	0,705	0,64	0,55	0,49	0,835
PRE	0,85	0,88	0,84	0,72	0,68	0,59	0,50	0,60
<u>Folie</u>								
Verzegeldremfel (° C)	122	120	118	115	115	116	116	125
Sterkte in de warmte van de las:								
Gebied (° C)	115-140	112-140	100-145	95-145	95-145	93-145	90-145	135-140
Spreading (° C)	25	28	45	50	50	52	55	5

C O N C L U S I E S

1. Copolymeren van propeen en buteen-1, waarin het gehalte aan eenheden afgeleid van buteen-1 ligt tussen 10 en 40 gew.%, welke copolymeren daardoor gekenmerkt zijn, dat de hoeveelheid, aangeduid door het symbool "PRE", van geïsoleerde ethylvertakkingen, die ze bevatten, tenminste gelijk is aan het kwadraat van de hoeveelheid \sqrt{P} van eenheden, afgeleid van propeen, die in deze copolymeren aanwezig zijn.

2. Copolymeren volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de smeltenthalpie van de copolymeren, gemeten na thermische behandeling van de copolymeren, kleiner of gelijk is aan 15 cal/g en in het algemeen ligt tussen 5 en 12 cal/g.

3. Werkwijze voor de bereiding van de copolymeren volgens conclusie 1 door copolymeriseren van propeen en buteen-1 in aanwezigheid van een katalytisch systeem, dat bestaat uit een katalysator op basis van titaantrichloride en één of meer organometaalverbindingen van de metalen uit de groepen II en III van het Periodiek Systeem van de elementen, welke werkwijze daardoor is gekenmerkt, dat de verhouding van de hoeveelheden propeen en buteen-1, die in het polymerisatiemilieu aanwezig zijn, tijdens de gehele duur van de polymerisatie constant wordt gehouden.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de organometaalverbinding of verbindingen van de metalen van de groepen II en III van het periodiek systeem der elementen bestaan uit de chloriden van dialkylaluminium met de formule $ClAlR_2$, waarin R' een alkylgroep met 2 - 12 koolstofatomen voorstelt, in het bijzonder diethylaluminiumchloride.

5. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de katalysator op basis van titaantrichloride bereid wordt door reductie van titaantetrachloride met een organometaalverbinding, bijvoorbeeld een aluminiumalkylchloride, en de bereiding van deze katalysatoren omvat of wordt gevolgd door een behandeling bij een temperatuur tussen 100 en 160 °C en een behandeling met een elektronendonoren verbinding, bijvoorbeeld een alifatisch etheroxyde.

3000230

6. Werkwijze volgens conclusie 3,

met het kenmerk, dat de verhouding van de hoeveelheden propeen en buteen-1 in het polymerisatiemilieu tijdens de polymerisatie constant wordt gehouden met behulp van een inrichting, die enerzijds een analysetoestel bevat dat de verhouding van de concentraties van propeen en buteen-1 in het polymerisatiemilieu meet en, anderzijds, organen voor het invoeren van propeen en buteen-1 in het polymerisatiemilieu, welke organen met elkaar en met het analysetoestel zijn verbonden.

10 7. Toepassing van de copolymeren volgens conclusie 1 voor de vervaardiging van thermisch te verzegelen foelies, die bestaan uit een film van thermoplastisch materiaal, bijvoorbeeld isotactisch polypropeen, dat op tenminste één vlak bekleed is met een laag van het genoemde copolymeer, welke foelies daardoor zijn gekenmerkt, dat ze, bij genormaliseerde meetomstandigheden, een verzegeldrempel hebben lager dan 125°C en een gebied van sterkte in de warmte van een las van tenminste 25°C en in het algemeen gelegen tussen 25 en 55°C .

20 8. Toepassing volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de film van thermoplastisch materiaal een dikte heeft tussen $5\ \mu\text{m}$ en $1\ \text{mm}$, bij voorkeur tussen 10 en $100\ \mu\text{m}$ en dat de laag copolymeer een dikte heeft tussen $0,1$ en $10\ \mu\text{m}$, bij voorkeur tussen $0,5$ en $5\ \mu\text{m}$.

25 9. Thermisch te verzegelen foelies, bestaande uit een film van thermoplastisch materiaal, bijvoorbeeld isotactisch polypropeen, op tenminste één vlak bekleed met een laag van een copolymeer volgens conclusie 1, welke foelies daardoor gekenmerkt zijn, dat, onder genormaliseerde meetomstandigheden, ze een verzegeldrempel hebben lager dan 125°C en een gebied van weerstand in de koude van een las van tenminste 25°C en in het algemeen tussen 25 en 55°C .

30 10. Foelie volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de film van thermoplastisch materiaal een dikte heeft tussen $5\ \mu\text{m}$ en $1\ \text{mm}$, bij voorkeur tussen 10 en $100\ \mu\text{m}$ en dat de laag copolymeer een dikte heeft tussen $0,1$ en $10\ \mu\text{m}$, bij voorkeur tussen $0,5$ en $5\ \mu\text{m}$.

8000230