

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504161

(P2005-504161A)

(43) 公表日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 23/14	C08L 23/14	3E086
B32B 27/32	B32B 27/32	4F100
B65D 65/40	B65D 65/40	4J002
C08F 297/08	C08F 297/08	4J026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2003-532582 (P2003-532582)	(71) 出願人	503470425
(86) (22) 出願日	平成14年9月23日 (2002. 9. 23)		ペー・ペー・ベルギー・ナムローゼ・フェンノートシャップ
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月26日 (2004. 3. 26)		ベルギー王国2600 ベルケム, ウイト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/010678		ブレイディングストラート 60-62
(87) 国際公開番号	W02003/029346	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成15年4月10日 (2003. 4. 10)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	01203685.1	(74) 代理人	100076691
(32) 優先日	平成13年9月26日 (2001. 9. 26)		弁理士 増井 忠式
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンベース化合物及びこれを含むヒートシール可能な多層シート

(57) 【要約】

80 よりも低いシーリング開始温度を有し、組成物の総量を基準としてエチレン由来のモノマー単位を1wt%未満含むポリプロピレン組成物であって、コポリマー(A)の総量を基準として16~30wt%の1-ブテン由来のモノマー単位及び0~0.5wt%のエチレン由来のモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマー(コポリマー(A))を35~68wt%と、コポリマー(B)の総量を基準として35~55wt%の1-ブテン由来のモノマー単位及び0~1wt%のエチレン由来のモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマー(コポリマー(B))を65~32wt%とを含むポリプロピレン組成物が開示される。上述の組成物のシーリング層を含むヒートシール可能なシートもまた開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

80 よりも低いシーリング開始温度を有し、組成物の総量を基準として1 wt%未満のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むポリプロピレン組成物であって、35 ~ 68 wt%のコポリマー(A)と65 ~ 32 wt%のコポリマー(B)とを含み、

該コポリマー(A)は、コポリマー(A)の総量を基準として16 ~ 30 wt%の1 - ブテン由来のモノマー単位及び0 ~ 0.5 wt%のエチレン由来のモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーであり、

該コポリマー(B)は、コポリマー(B)の総量を基準として35 ~ 55 wt%の1 - ブテン由来のモノマー単位及び0 ~ 1 wt%のエチレン由来のモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーである、

ポリプロピレン組成物。

10

【請求項 2】

前記コポリマー(A)中の1 - ブテン由来のモノマー単位の量は、コポリマー(A)の総量を基準として18 ~ 30 wt%である、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

コポリマー(A)の総量を基準として84 ~ 76 wt%のプロピレン由来のモノマー単位及び18 ~ 24 wt%の1 - ブテン由来のモノマー単位を本質的に含むプロピレン/1 - ブテンコポリマー(A)を45 ~ 67 wt%と、

コポリマー(B)の総量を基準として38 ~ 50 wt%の1 - ブテン由来のモノマー単位及び0 ~ 0.5 wt%のエチレン由来のモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマー(B)を33 ~ 55 wt%と、

を含む請求項1又は2に記載の組成物。

20

【請求項 4】

組成物の総量を基準として、コポリマー(A)の量は60 wt%以下であり、コポリマー(B)の量は少なくとも40 wt%である、請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 5】

80 よりも低いシーリング開始温度を有し、組成物の総量を基準として1 wt%未満のエチレン由来のモノマー単位を含むポリプロピレン組成物であって、35 ~ 60 wt%のコポリマー(A)と65 ~ 40 wt%のコポリマー(B)とを含み、

該コポリマー(A)は、コポリマー(A)の総量を基準として9 ~ 30 wt%の1 - ブテン由来のモノマー単位及び0 ~ 0.5 wt%のエチレン由来のモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーであり、

該コポリマー(B)は、コポリマー(B)の総量を基準として35 ~ 55 wt%の1 - ブテン由来のモノマー単位及び0 ~ 1 wt%のエチレン由来のモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーである、

組成物。

30

【請求項 6】

組成物の総量を基準として、コポリマー(A)の量は58 wt%以下であり、コポリマー(B)の量は少なくとも42 wt%である、請求項1 ~ 5のいずれか1項に記載の組成物。

40

【請求項 7】

組成物の総量を基準として、コポリマー(A)の量は56 wt%以下であり、コポリマー(B)の量は少なくとも44 wt%である、請求項1 ~ 6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 8】

コポリマー(B)中1 - ブテン由来のモノマー単位の量は、コポリマー(B)の総量を基準として38 ~ 47 wt%である、請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 9】

ポリプロピレン粒子の10 wt%以下は、2000 µm以上の粒径を有する、請求項1 ~ 8のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項 10】

50

ポリプロピレン粒子の20 wt%以下は、1000 μm以上の粒径を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項11】

75 未満、好ましくは70 未満のシーリング開始温度を有する、請求項1～10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】

少なくとも110 の融点、好ましくは115 ～132 の融点を有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項13】

標準ASTM D1238 (230 ; 装填: 2.16 kg) に準拠して測定したメルトフローインデックス (MFI) が1g/10min～10g/10minである、請求項1～12のいずれか1項に記載の組成物。 10

【請求項14】

90 ～140 のホット-タック範囲を有する、請求項1～13のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項15】

請求項1～14のいずれか1項に記載の化合物を含む少なくとも1のシーリング層を組み込むことを特徴とするヒートシール可能な多層シート。

【請求項16】

請求項15に記載のシートを含む包装材料。 20

【請求項17】

請求項1～13のいずれか1項に記載の組成物の製造方法であって、相互連結された連続反応器内で、コポリマー(A)を形成し、次いでコポリマー(A)の存在下で気相重合によりコポリマー(B)を連続的に形成する工程を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、80 よりも低いシーリング温度を有するプロピレンポリマーベース化合物に関する。特に、本発明は、非常に低温のシーリング温度及び幅広いホット-タック範囲を有する異なる組成のプロピレンのランダムコポリマー2種を含む化合物に関する。本発明は、さらに、このような化合物が少なくとも1層のヒートシール可能な層に含まれている、ヒートシール可能な多層シートに関する。 30

【背景技術】

【0002】

プロピレンの結晶性ポリマーに基づく中心層を有し、一般に二軸方向に配向された(「B0 PPフィルム」という)、非常に低温でシーリングする包装用の多層シートのヒートシール可能な層(「シーリング層」という)を製造するために、アクリル樹脂又はビニリデンクロライドのコポリマーを用いることは公知である。

【0003】

このようなアクリル樹脂又はビニリデンクロライドのコポリマーの欠点は、これらの費用に加えて、二軸フィルムの中心層への適用の費用である。さらに、これらは、二軸フィルムの中心層を本質的に構成するポリプロピレンと親和性でなく、このように適用されたB0 PPフィルムをリサイクル不能とする。 40

【0004】

別の公知の実施は、エチレン又は1-ブテンを含むプロピレンのランダムコポリマー又はランダムターポリマーを用いることである。これらのランダムコポリマー又はランダムターポリマーの欠点は、非常に低いシーリング温度を達成するために、多くのモノマーを組み込む必要があるということである。結果として得られる低融点は、シートを作製する機械又は例えば自動ディスペンサのいずれかのローラーへの固着などの問題を生じさせる。

【0005】

エチレン及び/又は1-ブテンから誘導されるモノマー単位の有効量を含むプロピレンの2種のコポリマーを含む化合物を用いて、これらの欠点を解決する試みがなされている。

【0006】

英国特許公開広報GB 2116989Aは、80以下のシーリング温度を有するプロピレンのコポリマーに基づく化合物を記載する。しかし、エチレンから誘導されたモノマー単位を1wt%よりも多く含むこの化合物は、光学特性が悪く、ブロッキング耐性が低い。

【0007】

欧州特許公開広報EP-A-067986は、80以下のシーリング温度を有するプロピレンのコポリマーに基づく組成物を記載する。しかし、これらの組成物は、2種のプロピレンのランダムコポリマーを物理的にブレンドして得られるものであり、その一方はコモノマーが非常に豊富で25%以下の量で存在する。この後者のコポリマーは、形態学的に低品位である。

10

【0008】

我々のフランス特許FR2819815は、コポリマー(A)の総量を基準として8~16wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位及び0.5wt%未満のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマー(コポリマー(A))61~74wt%と、コポリマー(B)の総量を基準として、35~50wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位及び0~1wt%のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマー(コポリマー(B))26~39wt%と、を含み、シーリング開始温度が100以下である、ポリプロピレン組成物を開示する。シーリング開始温度は、最も頻繁には少なくとも70であり、より好ましくは少なくとも80であると記載されており、86及び95のシーリング開始温度を有する2種の実施例が記載されている。コポリマー(A)中1-ブテンを16%含み、シーリング開始温度が80未満である組成物の特定の開示はない。

20

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

現在、我々は、シーリング開始温度が80よりも大幅に低く、融点が比較的高いポリプロピレンベースの化合物を知見している。

30

第1の側面によれば、本発明は、シーリング温度が80よりも低く、プロピレンポリマーの総量を基準として1wt%未満のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンポリマーベースの組成物であって、35~68wt%のコポリマー(A)と、65~32wt%のコポリマー(B)とを含み、

該コポリマー(A)は、コポリマー(A)の総量を基準として16~30wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位及び0~0.5wt%のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーであり、

該コポリマー(B)は、コポリマー(B)の総量を基準として35~55wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位及び0~1wt%のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーである、

40

組成物を提供する。

【0010】

本発明の目的にとって、シーリング開始温度(以後、SITと略す)は、次のように決定される。2種の共押し出しされた二軸配向フィルム25µm厚を、2個のジョーを有するOTTO BRUGGER HSG/C溶接機のジョーの間に位置づけて、本発明の化合物を含む層が互いにシールされるような態様で加熱する。3barの圧力を1秒間かける。冷却後、100mm/minの速度にて引っ張り試験を行う。SITは、100g/cmの強度で溶着部が存在する温度(で表される)である。二軸配向共押し出しフィルムは、プロピレンホモポリマー(MFI: 2.8g/10min)の一次層23µm厚と、本発明による化合物の層1µm厚と、からなる。これらのシートを作製するために、長手方向における延伸、横断方向における延伸を作

50

用させる。

【0011】

本発明による組成物のSITは、好ましくは79以下であり、有利には75未満であり、特に70未満である。

本発明による化合物に用いられるプロピレンポリマーは、実施例に記載した方法に準拠する赤外線スペクトル分光法により決定したエチレン含量が、プロピレンポリマーの総量を基準として0.83wt%を超えず、好ましくは最大でも0.5wt%であり、より好ましくは最大でも0.3wt%である。エチレンを含まないプロピレンポリマーが特に好ましい。

【0012】

好ましくは、コポリマー(A)中の1-ブテンの量は、コポリマー(A)の総量を基準として18~30wt%である。 10

本発明の好ましい組成物は、45~67wt%のコポリマー(A)と、33~55wt%のコポリマー(B)とを含み、

該コポリマー(A)は、コポリマー(A)の総量を基準として84~76wt%のプロピレンから誘導されたモノマー単位及び18~24wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位を本質的に含むプロピレン/1-ブテンコポリマーであり、

該コポリマー(B)は、コポリマー(B)の総量を基準として38~50wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位及び0~0.5wt%のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーである。

【0013】

好ましくは、組成物中のコポリマー(A)の量は、プロピレンポリマーの総量を基準として、60wt%以下であり、より好ましくは58wt%以下であり、最も好ましくは56wt%以下であり、組成物中のコポリマー(B)の量は、少なくとも40wt%であり、より好ましくは少なくとも42wt%であり、最も好ましくは少なくとも44wt%である。 20

【0014】

以後、「プロピレンから誘導されたモノマー単位」、「1-ブテンから誘導されたモノマー単位」及び「エチレンから誘導されたモノマー単位」をそれぞれ、略記号「C3」、「C4」及び「C2」で表す。

【0015】

より多量のコポリマー(A)を含む化合物は、一般に、高すぎるSITを有し、一方、より少量のコポリマー(A)は、シート作製中及び/又はこれらのシートで作られた包装の貯蔵中に、ローラに固着し得る化合物をしばしば生じる。コポリマー(A)中のC4の含量がより多い化合物は、しばしば、形態学的に低品位であり及び/又は触媒活性が低い。コポリマー(B)中のC4の含量がより高い化合物は、活性が低く、形態学的に低品位であり、さもなければ反応器を気相に維持するという問題を有するかもしれない。コポリマー(A)及び(B)中のC4の含量がより低い化合物は、高すぎるSITを誘導するであろう。コポリマー(A)及び(B)中のC2の含量がより高い化合物は、融点が低すぎて、食品包装用シートの用途としては高すぎる有機溶剤に対する可溶性を示すフラクションを含む。 30

【0016】

特に好ましいプロピレンポリマーベース化合物は、少なくとも40wt%のコポリマー(A)を含み、より好ましくは少なくとも45wt%のコポリマー(A)を含む。有利には、化合物は、最大でも67wt%のコポリマー(A)を含み、一実施形態においては60wt%以下のコポリマー(A)を含む。45~67wt%のコポリマー(A)を含むプロピレンポリマーベース化合物が特に好ましい。 40

【0017】

コポリマー(A)は、好ましくは、C4の量が、コポリマー(A)に対して少なくとも18wt%であるが、24wt%以下である。最大でも24wt%の量が、良好な融点及びSITを兼備する化合物を得ることを可能とする。

【0018】

コポリマー(A)は、0.5wt%以下のC2を含み得る。このC2の低い含量は、この化合 50

物から作られるシートの印刷可能性を改良する。好ましくは、コポリマー(A)に含まれるC2の含量は、最大でも0.3wt%である。C2を含まないコポリマー(A)は、良好な光学特性を導く。

【0019】

本発明による化合物中に存在するコポリマー(B)の量は、好ましくは少なくとも33wt%であり、一実施形態においては少なくとも40wt%である。有利には、化合物は、最大でも60wt%のコポリマー(B)を含み、より好ましくは最大でも55wt%のコポリマー(B)を含む。33wt%~55wt%のコポリマー(B)を含むプロピリンポリマーベース化合物が特に好ましい。

【0020】

コポリマー(B)は、好ましくは少なくとも38wt%のC4を含む。良好な結果は、コポリマー(B)中のC4の量が最大でも50wt%の場合に得られる。コポリマー(B)は、0~1wt%のC2を含むこともできる。有利には、コポリマー(B)中のC2の含量は、最大でも0.5wt%である。C2を含まないコポリマー(B)が特に好ましく、良好な融点及びSITを兼備する化合物を導く。

【0021】

本発明の別の側面は、80よりも低いシーリング開始温度を有し、組成物総量を基準として1wt%未満のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むポリプロピレン組成物であって、35~60wt%のコポリマー(A)と、65~40wt%のコポリマー(B)とを含み、該コポリマー(A)は、コポリマー(A)の総量を基準として9~30wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位及び0~0.5wt%のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーであり、該コポリマー(B)は、コポリマー(B)の総量を基準として35~55wt%の1-ブテンから誘導されたモノマー単位及び0~1wt%のエチレンから誘導されたモノマー単位を含むプロピレンのランダムコポリマーである、ポリプロピレン組成物を提供する。

【0022】

本発明による化合物は、抗酸化剤、防酸剤、抗UV剤、着色剤、充填剤、静電防止剤、潤滑剤又は滑りを補助する薬剤などの通常の添加剤を含み得る。これらは、一般に、例えば本発明による化合物からグラニュールを作る際等、溶融状態で混合することにより添加される。本発明による化合物のMFIは、必要であれば、例えば過酸化剤と、好ましくは溶融状態で混合することにより調節され得る。添加剤の総含量は、一般に、本発明による化合物の総量を基準として5wt%を超えない。好ましくは、2wt%を超えない。一般に、ポリマー(A)及び(B)は、化合物の総量を基準として、少なくとも95wt%を構成し、好ましくは少なくとも98wt%を構成する。有利には、化合物は、ポリマー(A)及び(B)以外のポリマーを含まない。

【0023】

本発明による化合物は、一般に、良好な光学特性を呈する。本発明による化合物のヘーズ(haze)は、通常は最大でも1.6%であり、より好ましくは最大でも1.3%である。ヘーズは、上述のようにして得られた共押し出し・二軸配向フィルムで、標準ASTM D 1003に準拠して測定され決定される。一般に、本発明による化合物の透明度は、上述のようにして得られた共押し出し・二軸配向フィルムで、標準ASTM D 1746に準拠して測定され、少なくとも75%であり、より好ましくは少なくとも78%である。最も頻繁には、この透明度は最大で100%である。上述のようにして得られた共押し出し・二軸配向フィルムで、45°にて標準ASTM D 2457に準拠して測定される輝度は、最も頻繁には少なくとも80%であり、より好ましくは少なくとも85%である。一般に、この輝度は最大でも100%である。

【0024】

本発明による化合物は、一般に、標準ASTM D1238(230、2.16kg装填)に準拠して測定した場合に、少なくとも0.5g/10min、好ましくは少なくとも1g/10minのメルト

10

20

30

40

50

フローインデックス (MFI) を呈する。MFI値は、典型的には 20 g/10min を越えず、通常 15 g/10min を越えない。最大でも 10 g/10min の MFI 値が得に好ましい。

【0025】

本発明による化合物のホット-タック (hot-tack) 範囲は、最も頻繁には 85 ~ 145 であり、より好ましくは 90 ~ 140 である。ホット-タック範囲は、以下のようにして決定される。SIT測定に関して上述した方法に従って得た 25 μ m 厚の共押し出し・二軸配向フィルムの幅 4 cm、長さ 29.5 cm のストリップを一端に固定して、他端に 63.3 g の錘を垂らした。ストリップを、OTTO BRUGGER HSG/C 溶接機のジョーに隣接した位置に位置づけて、幅 1 cm であり互いに離隔している 2 個のジョーがストリップに触れるようにする。錘と下方のジョーとの間の距離は 8 cm であり、フィルムの固定ポイントと上方のジョーとの間の距離は 11 cm である。次いで、水平ロッドを用いて、ストリップの一部が各ジョーの表面を横断するように引かれて、ジョーの間でのストリップの側方変位距離が 3 cm となるように、2 個のジョーの間を横断するようにストリップを引く。次いで、2 個のジョーを 5 bar の圧力で 0.5 秒間近づけて、ストリップの 2 個の部分と一緒に押圧する。ジョーを開いて、無傷のまま残っている溶着部のパーセンテージを測定する。この測定は、5 の間隔で 60 ~ 160 の間の種々の温度で (SIT値が低いほど低くする) 有効になされ、「ホット-タック範囲」は、ジョーを開いた後に観察される溶着部の少なくとも 80% が無傷のまま残っている温度範囲として規定される。

10

【0026】

本発明の組成物の融点 (Tf) は、標準 ASTM D 3418 に準拠する示差走査熱分析 (DSC) により測定した場合に、有利には少なくとも 100 であり、特に少なくとも 110 である。100 よりも低い Tf を有する化合物は、固着問題を引き起こし得る。本発明の組成物の Tf は、典型的には 132 以下であり、特に 130 以下である。115 ~ 128 の Tf を有する化合物が特に好ましい。なぜなら、これらは、高処理量包装機械で用いることができ、貯蔵中に包装の固着を生じさせない BOPP フィルムを製造することを可能にするからである。

20

【0027】

本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーは、この目的での任意の公知の技術に従って得ることができる。

特に有利には、本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーは、少なくとも 2 の連続ステージにおける重合により調製される。第 1 のステージのコースにて、コポリマーの一方が調製され、他方のコポリマーは最初のコポリマーの存在下で次の重合ステージのコースにて調製される。これらのステージの各々は、同じ重合媒体又は異なる重合媒体で効果的になされても良い。好ましくは、コポリマー (A) の調製が最初に行われ、次いで最初のステージで生じるコポリマー (A) の存在下でコポリマー (B) の調製が行われる。化合物中に用いられるプロピレンポリマーの調製の特に好ましいモードは、攪拌床もしくは好ましくは流動床モードにて機能する相互に連結された連続反応器内で、コポリマー (A) を合成し、次いでコポリマー (A) の存在下で、気相重合によりコポリマー (B) を連続的に合成することからなる。この後者の変形例は、凝集問題を生じず、本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーの優れた粒径分布をもたらす。よって、一般に、プロピレンポリマー粒子の最大でも 10 wt% が少なくとも 2000 μ m の粒径を有し、より好ましくは粒子の最大でも 20 wt% が少なくとも 1000 μ m の粒径を有する。通常、本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーの粒径分布は、粒子の最大でも 30 wt% が少なくとも 710 μ m の粒径を有する。本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーの粒径分布は、ASTM D 1921 に準拠する篩法により決定される。本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーの良好な形態学は、これらの化合物からグラニュールを作製する際に、重合反応器から送り出す問題や押出機に供給する問題を防止する。

30

40

【0028】

本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーは、十分に活性で生産力のある任

50

意の触媒系により得ることができる。

本発明による化合物を調製するために好ましい触媒系は、

基本的な成分として、マグネシウム、チタン及び塩素を含む触媒固体と、

有機アルミニウム化合物、好ましくはトリアルキルアルミニウム、より好ましくはトリエチルアルミニウムと、

式

【 0 0 2 9 】

【 化 1 】



10

【 0 0 3 0 】

(式中、 R^1 は1～12個の炭素原子を含む炭化水素基を表し、 R^2 は1～8個の炭素原子を含む炭化水素基を表し、 n は1、2又は3である)

のアルコキシシラン類から一般に選択される電子供与化合物(外部電子供与体)と、を含む。

【 0 0 3 1 】

外部電子供与体として好ましいアルコキシシラン類は、アルキルアルコキシ-及びシクロアルキルアルコキシ-シラン類であり、後者の中でもジ-及びトリ-メトキシシラン類が極めて好ましい。N-プロピルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、及びシクロヘキシルメチルジメトキシシランは、特に良好な結果を与える。

20

【 0 0 3 2 】

本発明により使用可能な触媒固体は、当業者には周知の触媒でよい。これらは、カルボキシ芳香族酸のモノ-及びジ-エステルの中から選択され、好ましくはジアルキルフタレートの中から選択され、非常に好ましくはジイソブチルフタレートから選択される電子供与化合物(内部電子供与体)を含むことが最も多い。本発明により使用可能な触媒固体は、固体の合成時にもしくは本発明による化合物を作る直前の重合ステージの時に効果的になされる予備重合ステージから生じる予備形成されたポリマーを多かれ少なかれ実質的な量で含むこともある。

【 0 0 3 3 】

触媒系の種々の構成成分は、一般に、有機アルミニウム化合物のアルミニウムと触媒固体のチタンとの間の原子比が3～300となり、好ましくは10～250となり、極めて好ましくは15～100となるような態様で用いられる。さらに、有機アルミニウム化合物のアルミニウムと電子供与体化合物とのモル比は、一般に、0.5～60であり、好ましくは1～50であり、極めて好ましくは2～30である。

30

【 0 0 3 4 】

重合の他の一般的な条件は、当業者には周知である。温度は一般に、20～150であり、好ましくは40～95であり、最も頻繁には50～75である。重合は、一般に、大気圧よりも高い圧力にて効果的であり、好ましくは1～30 10⁵ Paである。

【 0 0 3 5 】

本発明による化合物中に用いられるプロピレンポリマーの平均分子量は、水素、ジエチル亜鉛、アルコール、エーテル及びハロゲン化アルキルなどの1種以上の公知の分子量調節剤を添加することにより調整することができる。水素が、最も一般に用いられる。

40

【 0 0 3 6 】

モノマー及び分子量調整剤の必要量は、重合媒体に、連続的にもしくは断続的に導入されてもよい。

本発明による化合物は、触媒残渣及び/又は低分子量画分を排除するために、水、アルコール及び/又は炭化水素希釈剤で、1種以上の公知の処理に供することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明による化合物は、ヒートシール可能なシートの製造に用いることに特に良好に適し

50

、さらには、1のシーリング層又は複数のシーリング層を構成する多層シートの製造に特に適する。もちろん、本発明による化合物の2種以上を1のシーリング層または複数のシーリング層に用いることもできる。

【0038】

本発明の更に別の側面によれば、本発明による化合物を含む少なくとも1のシーリング層を含む多層シートが提供される。

多層シートは、一般に、
- オレフィンの結晶性ポリマーであることが一般的である任意のポリマー物質からなるものでもよいベース層を含む。好ましくは、ベースシートは、プロピレンの結晶性ポリマーから実質的になる。このプロピレンの結晶性ポリマーは、更に、
- コモノマーの一般には8 wt%未満、好ましくは5 wt%未満のエチレン及び/又は1-ブテンを含むプロピレンのコポリマーであってもよい。通常、多層シートは、ベース層及び本発明による化合物を含む1又は複数のシーリング層に加えて、ベースシートと1又は複数のシーリング層との間に他の中間層を含み得る。

10

【0039】

本発明による多層シートは、

- ベースシート及び本発明による化合物から予備形成された1以上のシートを加熱されたローラの間で加圧することによって相互結合させることにより；
 - ベースシート上に本発明による化合物を積層させるために、有機溶剤中に本発明の化合物を含む溶液又は分散液でベースシートをコーティングすることにより；
 - ベースシート上に本発明による化合物を積層させるために、本発明の化合物を含む層を溶解形態で押し出すことにより；
 - 本発明の化合物を含む1又は複数の層及びベースシートを別個に押し出して、共通のダイプレートを介して、溶解押出物を一緒にすることにより；
 - 本発明の化合物を含む1又は複数の層及びベースシートを多チャンネルダイプレートを介して共押し出しすることにより；
- 得ることができる。

20

【0040】

本発明による多層シートの厚みは、一般に5 ~ 300 μm であり、好ましくは10 ~ 170 μm である。本発明の化合物に基づくシーリング層の厚みは、一般に0.1 ~ 50 μm であり、好ましくは0.5 ~ 30 μm である。ベースシートの厚みは、一般に5 ~ 200 μm であり、好ましくは10 ~ 70 μm である。

30

【0041】

本発明による多層シートは、延伸せずに用いることもできる。本発明による多層シートは、本発明の化合物を含む1又は複数の層によるベースシートのクラディングの後、多層シートの配向からみて、好ましくは一軸延伸され、より好ましくは二軸延伸される。この延伸は、以下の公知の方法：

- 本発明による化合物を含む層を予備形成されたベースシート上に押し出し、こうして得られた多層シートを二軸延伸する方法；
 - ベースシートを初めに、金属ローラを含む一連のローラにより長手方向（機械方向（MD））に一軸熱延伸して；こうして得られた一軸延伸シート上に、本発明による化合物の1層を押し出し、こうして得られた多層シートを横断方向（TD）に延伸する方法；
 - 本発明による化合物を含む1又は複数の層及びベースシートの共通ダイプレートによる押し出しにより得た多層シートを、2回の連続ステージにて又は同時に、二軸（長手方向（MD）及び横断方向（TD）に）延伸する方法；
- の任意の方法に従って効果的になされる。

40

【0042】

後者の方法が好ましい。

こうして得た多層シートは、すべての包装用途に適する。これらは、高処理量包装機械にて、有利に用いられる。これらは、食品包装用に特に良好に適する。したがって、本発明は、本発明による多層シートに基づく包装材料をも包含する。

50

【0043】

以下の実施例は、本発明を説明するものである。

これらの実施例において、MFI、SIT、Tf、粒径分布、「ホット-タック」範囲、ハーゼ、透明度及び輝度は、上述のように測定した。化合物中に用いたコポリマー(A)中C4含量及びプロピレンポリマー中C4含量は、核磁気共鳴(NMR)により決定し、wt%で示す。コポリマー(B)中C4含量は、化合物中に用いたプロピレンポリマー中C4含量、コポリマー(A)中C4含量及びコポリマー(B)含量から決定した。コポリマー(B)含量は、コポリマー(A)に関して化合物中に用いたプロピレンポリマーの触媒残渣から決定した。C2含量は、 733 cm^{-1} 及び 720 cm^{-1} の吸収バンドからのフーリエ変換IR分光測定により決定し、wt%で表す。C3含量は、質量計(weight balance)により決定し、同様にwt%で表す。

10

【実施例1】

【0044】

コポリマー(A)65%及びコポリマー(B)35%(すべてのパーセンテージは重量%である)を含むプロピレンポリマーを調製した。コポリマー(A)は、C3を82%、C4を18%含み、コポリマー(B)は、C3を56%、C4を44%含んでいた。プロピレンポリマー中のC4の総量は27.1%であった。

【0045】

コポリマー(A)及び(B)の各々の連続調製は、窒素、プロピレン、1-ブテン及び水素を含み、気体状反応媒体の均一化を効果的に行う攪拌子(agitating mobile)を具備する5リットルのオートクレーブ中で行った。オートクレーブの全圧を一定に維持するために、モノマー(C3及びC4)の自動調整を行った。質量分析法(mass spectrometry)により分析した重合オートクレーブの気相のモル組成は、オートクレーブの気相へのC3及びC4の導入モル比を調節できるようにした。コポリマー(A)のサンプルを取り出して分析した。

20

【0046】

重合条件は、以下のTable 1に示す。

アルゴン雰囲気下で反応媒体中に導入された触媒系は、

- 2.6 wt%のTiと、1.1 wt%の MgCl_2 担持ジイソブチルフタレートと、を含む触媒固体、
- トリエチルアルミニウム(TEAL)、
- n-プロピルトリメトキシシラン

を含む。

30

【0047】

こうして得られたプロピレンポリマーの特性は、下記Table 1に示す。

APV 19TC25エクストルーダ(窒素雰囲気)において、以下の組成を有する化合物をグラニュール化した。

- 上述のプロピレンポリマー 100重量部；
- カルシウムステアレート 0.05重量部；
- ジヒドロタルサイト 0.05重量部；
- ペンタエリスリチルテトラキス(3,5-ジ-ターシャリ-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート)1/3(重量)及びトリス(2,4-ジ-ターシャリ-ブチル-フェニル)ホスファイト(CIBA SPECIALTY CHEMICALSからのIRGANOX(登録商標)B215)2/3(重量)からなる安定剤 0.201重量部；
- CRODAからのエルカミドCRODAMIDE(登録商標) 0.101重量部；
- GRACE DAVISONからのシリカSYLOBLOC(登録商標)45 0.126重量部。

40

【0048】

こうして得たグラニュールを用いて非配向キャストフィルムを作った。この非配向キャストフィルムの中心層は、エチレンを約0.45wt%含み且つ2.8g/10minのMFIを呈するプロピレンのランダムコポリマーからなる962 μm 厚であり、外層は上述の化合物からなる25 μm 厚であり、反対側の外層はランダムターポリマーELTEX(登録商標)P KS 30

50

0 (SOLVAY POLYOLEFINS EUROPEから市販されている) からなる $12 \mu\text{m}$ 厚である。サンプル $8.5 \times 8.5 \text{ cm}^2$ をキャストフィルムから切り取り、KARO (登録商標) IV二軸フレーム (BRUECKNER Maschinenbau GmbHから市販されている) 上で延伸させた (共押し出し方向に 5.5 回、横断方向に 8 回)。こうして得たBOPPフィルムの本発明による化合物を含むシーリング層の特性は、下記Table 2に示す。輝度は、化合物を含む二軸フィルムの面で測定したことに留意すべきである。

【実施例 2】

【0049】

以下 (wt%) を含むプロピレンポリマーを下記のように調製した。

コポリマー (A) 55% 及びコポリマー (B) 45%。コポリマー (A) は、C3を82%、C4を18%含み、コポリマー (B) は、C3を61%、C4を39%含んでいた。プロピレンポリマー中のC4の総量は、27.5%であった。

10

【0050】

コポリマー (A) 及び (B) の各々の連続調製は、実施例 1 に述べた一般的な条件に従って行った。

重合条件は、Table 1に示す。

【0051】

このプロピレンポリマーを、実施例 1 に述べた条件でグラジュール化した。こうして得たMFIが $3.2 \text{ g}/10\text{min}$ の化合物を用いて、実施例 1 に述べたようにBOPPフィルムを作製した。このシーリング層は、Table 2に示す特性を呈する。

20

【実施例 3】

【0052】

以下 (wt%) を含むプロピレンポリマーを下記のように調製した。

コポリマー (A) 50% 及びコポリマー (B) 50%。コポリマー (A) は、C3を82%、C4を18%含み、コポリマー (B) は、C3を55%、C4を45%含んでいた。プロピレンポリマー中のC4の総量は31.5%であった。

【0053】

コポリマー (A) 及び (B) の連続調製は、実施例 1 に述べた一般的な条件に従って行った。

APV 19TC25エクストルーダ (窒素雰囲気) にて、以下の成分からなる化合物をグラニュー

30

- 上述のプロピレンポリマー 100重量部；
- ジヒドロタルサイト 0.05重量部；
- ペンタエリスリトールテトラキス (3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート) (CIBA SPECIALITY CHEMICALSからのIRGANOX (登録商標) 1010) 0.101重量部；
- テトラキス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4'
- ジイルビスホスフォナイト (CIBA SPECIALITY CHEMICALSからのIRGANOX (登録商標) P-EPQ) 0.07重量部。

【0054】

40

ペレットについて測定したMFIは $10.1 \text{ g}/10\text{min}$ であった。

融点：DSC測定に2個の最大、65.1 と 124.0 がみられた。

関連する溶融エンタルピー：61.2 J/g

こうして得たペレットを、次いで、総厚が 1 mm に近い 3 層キャストフィルムの製造に用いた。

- チルロール (厚みは $35 \mu\text{m}$ に近い) と接触する層を上述のペレットで作製した；
- 内部層を、SOLVAY POLYOLEFINS EUROPEから製造され市販されているELTEX (登録商標) P HL402N6986 (技術的添加剤なしのホモポリマー) で作製した；
- 最後の層 (厚みは $35 \mu\text{m}$ に近い) を、SOLVAY POLYOLEFINS EUROPEから製造され市販されているELTEX (登録商標) P KS407で作製した。

50

【 0 0 5 5 】

このキャストフィルムから 8.5 cm^2 のサンプルを切り取った。サンプルを、BRUECKNER Maschinenbau GmbH製のKARO IVラボラトリストレッチャで延伸した（共押し出し方向に5.5回、横断方向に8回）。

【 0 0 5 6 】

こうして得たBOPPフィルムの本発明による化合物を含むシーリング層の特性は、下記Table 2に示す。

【 実施例 4 】

【 0 0 5 7 】

下記（wt%）を含むプロピレンポリマーを以下のように調製した。

10

コポリマー（A）50%及びコポリマー（B）50%。コポリマー（A）は、C3を80%、C4を20%含み、コポリマー（B）は、C3を55%、C4を45%含んでいた。プロピレンポリマーのC4の総量は32.5%であった。

【 0 0 5 8 】

コポリマー（A）及び（B）の各々の連続調製は、実施例1について述べた一般的な条件に従って行った。

次いで、ペレット及びフィルムを実施例4に述べたように調製した。

【 0 0 5 9 】

ペレットについて測定したMFIは、 $4.1 \text{ g}/10\text{min}$ であった。DSC測定による融点は2個の最大、 66.3 及び 119.7 を与えた。関連する溶融エンタルピーは、 $58.4 \text{ J}/\text{g}$ であった。

20

【 0 0 6 0 】

こうして得たBOPPフィルムの本発明による化合物を含むシーリング層の特性は、下記Table 2に示す。

【 実施例 5 】

【 0 0 6 1 】

下記（wt%）を含むプロピレンポリマーを以下のように調製した。

コポリマー（A）55%及びコポリマー（B）45%。コポリマー（A）は、C3を80%、C4を20%含み、コポリマー（B）は、C3を55%、C4を45%含んでいた。プロピレンポリマーのC4の総量は31.5%であった。

30

【 0 0 6 2 】

コポリマー（A）及び（B）の各々の連続調製は、実施例1について述べた一般的な条件に従って行った。

次いで、ペレット及びフィルムを実施例4に述べたように調製した。

【 0 0 6 3 】

ペレットについて測定したMFIは、 $4.3 \text{ g}/10\text{min}$ であった。DSC測定による融点は2個の最大、 65.4 及び 119.7 を与えた。関連する溶融エンタルピーは、 $59.6 \text{ J}/\text{g}$ であった。

[比較例 6 R]

本実験は、比較のために行った。

40

【 0 0 6 4 】

C3を81%、C4を18.4%、C2を0.6%（wt%）含むただ1種のコポリマーを含むプロピレンポリマーを以下のように調製した。

このコポリマーの調製は、ガス分配グリルを具備する流動床を備えた連続運転反応器内で行った。安定な定常濃度で窒素、プロピレン、1-ブテン、エチレン及び水素を含む気体シャトルを作って、コンプレッサを介して、この反応器全体に循環させた。

【 0 0 6 5 】

重合条件及びこうして得たコポリマーの特性は、Table 1に示す。

このコポリマーを、MFIが $7.1 \text{ g}/10\text{min}$ であるグラニュールを得るために、必要量の2,5-ジメチル-2,5-ジ（ターシャリブチルペルオキシ）ヘキサンを添加した点を除い

50

て、実施例 1 に述べた条件でグラニュール化した。こうして得たグラニュールは、実施例 1 に述べたようにBOPPフィルムを作製するために用い、このシーリング層はTable 2に示す特性を呈した。

【 0 0 6 6 】

この化合物の比較的高いSITは、非常に高処理量包装機械にヒートシール可能なフィルムとして用いる際のハンディキャップである。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

Table 1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 6R
コポリマー (A)	wt%	65	55	50	50	55	100
H2/C3	mol/mol%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.1
C4/C3	mol/mol%	27	27	27	31	31	30.2
温度	℃	70	70	70	70	70	60
A/Ti	mol/mol	35	35	35	35	35	50
A/Si	mol/mol	5	5	5	5	5	3.5
休止時間	Hour	1	1	1	1	1	2
(A) 中 C2	wt%	0	0	0	0	0	0.6
(A) 中 C4	wt%	18	18	18	20	20	18.4
コポリマー (B)							
コポリマー (B)	wt%	35	45	50	50	45	0
H2/C3	mol/mol%	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	-
C4/C3	mol/mol%	75	75	75	75	75	-
温度	℃	70	70	70	70	70	-
A/Ti	mol/mol	35	35	35	35	35	-
A/Si	mol/mol	5	5	5	5	5	-
休止時間	Hour	1	2	B/A 比に対して調整した			-
C4	wt%	44	39	45	45	45	-
BOPP フィルム中ポリプロピレンポリマー							
C2	wt%	0	0	0	0	0	0.6
C4	wt%	27.1	27.5	31.5	32.5	31.25	18.4
Tf	℃	122	122.7	124.0	119.7	119.7	116.8
MFI	g/10min	3.3	3.2	10.1	4.1	4.3	3.5
粒径>2000 μm^*	wt%	100	NM	NM	NM	NM	-
粒径>1000 μm^*	wt%	87.4	NM	NM	NM	NM	-
粒径>710 μm^*	wt%	79.7	NM	NM	NM	NM	-

(*) スクリーンメッシュ孔径

NM=測定せず

【 0 0 6 8 】

【表 2】

Table 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 6R
MFI (g/10min)	3.3	3.2	10.1	4.1	4.3	7.1
SIT (°C)	79	77	65	66	65	92
ホットタック範囲 (°C)	85-147	79-146	68-144	69-138	69-133	89-139
ヘーズ (%)	1	1	1.4	0.68	0.65	1
輝度 (%)	93	92	86	91	88	92
透明度 (%)	81	80	62	77	73	80

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
10 April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/029346 A1

- (51) International Patent Classification: C08L 23/14
- (21) International Application Number: PCT/JP02/10678
- (22) International Filing Date:
23 September 2002 (23.09.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
01203685.1 26 September 2001 (26.09.2001) EP
- (71) Applicant (for all designated States except US):
POLYPROPYLENE - BELGIUM (N.V.) [BE/BE];
Scheldelaan, 480, B-2040 Antwerpen (Antwerp) (BE).
- (72) Inventors; and
Inventors/Applicants (for US only): COPPINI, Valerio [IT/FR]; 5, rue E. Hulin, F-57130 Sarrebourg (FR);
CUYPERS, Hervé, Joseph, Gislain [BE/BE]; Avenue
des Fauvettes 1, B-1341 Coenx-Mousty (BE); LHOST,
Olivier [BE/BE]; rue Salvador Allende, 127, B-7021
Havre (BE).
- (74) Agent: SMITH, Julian, Philip, Howard; BP International Limited, Patents & Agreements, Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7LN (GB).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW); Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR); OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declaration under Rule 4.17:
— of inventorship (Rule 4.17(ii)) for US only
- Published:
with international search report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/029346 A1

(54) Title: PROPYLENE POLYMER BASED COMPOUNDS AND HEAT-SEALABLE MULTI-LAYER SHEETS CONTAINING THEM

(57) Abstract: A polypropylene composition is disclosed, having a sealing initiation temperature below 80 °C, and containing less than 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of the composition, and comprising:
- from 35 to 68% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (A)) containing 16 to 30% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (A), and
- from 65 to 32% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (B)) containing 35 to 55% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (B). Heat-sealable sheets containing a sealing layer of the above composition are also disclosed.

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

PROPYLENE POLYMER BASED COMPOUNDS AND HEAT-SEALABLE
MULTI-LAYER SHEETS CONTAINING THEM

The present invention concerns propylene polymer based compounds having a sealing temperature below 80°C. More particularly it concerns compounds containing two random copolymers of propylene of different composition which have both a very low sealing temperature and a broad hot-tack range. The present invention also
5 concerns heat-sealable multi-layer sheets in which at least one heat-sealable layer comprises said compounds.

It is known to use acrylic resins or copolymers of vinylidene chloride for the manufacture of heat-sealable layers (called "sealing layers") of multi-layer sheets for packaging, which have their central layer based on a crystalline polymer of propylene
10 and are generally oriented biaxially (called "BOPP films"), sealing at very low temperature.

The disadvantages of such acrylic resins or copolymers of vinylidene chloride are their cost, plus the cost of application to the central layer of the bioriented film. Moreover, they are not compatible with the polypropylene that essentially constitutes
15 the central layer of the bioriented film, which makes it impossible to recycle the BOPP films thus applied.

Another known practice is to use random co- or terpolymers of propylene containing ethylene or 1-butene. A disadvantage of these random co- and terpolymers is that in order to attain a very low sealing temperature it is necessary to incorporate many
20 comonomers. The resulting low melting point creates problems such as sticking to rollers, either of machines making the sheets or of e.g. automatic dispensers.

Attempts have been made to overcome these disadvantages by using compounds

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

containing two copolymers of propylene containing variable amounts of monomeric units derived from ethylene and/or 1-butene.

5 GB 2116989A describes a compound based on copolymers of propylene having a sealing temperature below 80°C. However, that compound, containing more than 1% by weight of monomeric units derived from ethylene, demonstrates poor optical properties and low resistance to blocking.

10 EP-A-0679686 describes compositions based on copolymers of propylene having a sealing temperature below 80°C. However, these compositions are obtained by physical blending of two random copolymers of propylene, one of which is very rich in comonomers and is present in an amount of up to 25%. It is known that this latter copolymer has poor morphology.

Our own FR2819815 discloses a polypropylene composition comprising from 61 to 74% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (A)) containing 8 to 16% by weight of monomeric units derived from 1-butene and less than 15 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (A), and from 26 to 39% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (B)) containing 35 to 50% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (B), wherein the sealing initiation 20 temperature is no more than 100°C. It is stated that the sealing initiation temperature is most often at least 70°C, more particularly at least 80°C; the two examples have sealing initiation temperatures of 86 and 95°C. There is no specific disclosure of a composition containing 16% 1-butene in copolymer (A) and having a sealing initiation temperature of less than 80°C.

25 We have now found polypropylene-based compounds which can have sealing temperatures significantly below 80°C combined with relatively high melting points.

Accordingly in a first aspect the present invention provides a propylene polymer based composition having a sealing temperature below 80°C, said propylene polymer containing less than 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with 30 respect to the total weight of the propylene polymer and comprising:

- from 35 to 68% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (A)) containing 16 to 30% by weight of monomeric units derived from 1-butene and

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

from 0 to 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (A), and

- from 65 to 32% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (B)) containing 35 to 55% by weight of monomeric units derived from 1-butene and
- 5 from 0 to 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (B).

For the purposes of the present invention, the sealing initiation temperature (hereinafter SIT) is determined as follows: two coextruded and bioriented films 25 μm thick are placed between the jaws of an OTTO BRUGGER HSG/C welder with two
10 jaws which are heated in such a way that the layers comprising the compound according to the invention are sealed to one another. A pressure of 3 bars is applied for 1 second. After cooling, a tensile test at a rate of 100 mm/min is effected. The SIT is the temperature, expressed in $^{\circ}\text{C}$, at which the weld presents a strength of 100 g/cm. The
15 bioriented coextruded films consist of a principal layer of propylene homopolymer (MFI: 2.8 g/10 min) 23 μm thick and a layer of the compound according to the invention 1 μm thick. To make these sheets, stretching in the longitudinal direction and stretching in the transverse direction is applied.

The SIT of the compositions according to the invention is preferably no more than 79 $^{\circ}\text{C}$; it is advantageously less than 75 $^{\circ}\text{C}$, more particularly less than 70 $^{\circ}\text{C}$.

20 The propylene polymer used in the compounds according to the invention typically has an ethylene content, determined by infrared spectrometry according to the method described in the examples, not exceeding 0.83% by weight, preferably at most 0.5% by weight, more particularly at most 0.3% by weight with respect to the total weight of the propylene polymer. Propylene polymers not containing ethylene are
25 particularly preferred.

Preferably the amount of 1-butene in copolymer (A) is from 18 to 30% by weight based on the total weight of copolymer (A).

Preferred compositions of the invention comprise:

- from 45 to 67% by weight of a propylene/1-butene copolymer (A)
- 30 containing essentially 84 to 76% by weight of monomeric units derived from propylene and from 18 to 24% by weight of monomeric units derived from 1-butene with respect to the total weight of copolymer (A) and,

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

- from 33 to 55% by weight of a random copolymer of propylene (B) containing from 38 to 50% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (B).

5 Preferably, the amount of copolymer (A) in the composition is no more than 60%, more preferably no more than 58%, and most preferably no more than 56% by weight, and the amount of copolymer (B) is at least 40%, more preferably at least 42%, and most preferably at least 44% by weight, based on the total weight of the propylene polymer.

10 The terms "monomeric units derived from propylene", "monomeric units derived from 1-butene" and monomeric units derived from ethylene" will be hereinafter replaced respectively by the abbreviations "C3", "C4" and "C2".

Compounds containing larger amounts of copolymer (A) generally have too high a SIT, whereas smaller amounts of copolymer (A) often results in compounds which can stick to the rollers used during the making of the sheets and/or during the storage of packaging made with these sheets. Compounds containing higher contents of C4 in copolymer (A) often have poor morphology and/or catalytic activity. Compounds containing higher contents of C4 in copolymer (B) may have problems of low activity, poor morphology or else of maintaining the reactor in gaseous phase. Smaller contents of C4 in copolymers (A) and (B) may lead to too high a SIT. Higher contents of C2 in copolymers (A) and (B) can result in the too low a melting point and a content of fractions soluble in organic solvents that is too high for the application of sheets intended for food packaging.

The propylene polymer based compounds particularly preferred comprise at least 25 40% by weight, more particularly at least 45% by weight of copolymer (A).

Advantageously, the compounds comprise at most 67% by weight of copolymer (A), and in one embodiment comprise no more than 60% by weight of copolymer (A).

Propylene polymer based compounds comprising 45 to 67% by weight of copolymer (A) are particularly preferred.

30 Copolymer (A) is preferably such that the amount of C4 is at least 18%, but no more than 24% by weight with respect to said copolymer (A). Amounts of at most 24% by weight make it possible to obtain compounds having a good compromise between

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

the melting point and the SIT.

Copolymer (A) may contain up to 0.5% by weight of C2. This low content of C2 improves the printability of sheets made from the compounds. Preferably, the amount of C2 contained in copolymer (A) is at most 0.3% by weight. Copolymers (A) not
5 containing C2 lead to good optical properties.

The amount of copolymer (B) present in the compounds according to the invention is preferably at least 33% by weight, and in one embodiment is at least 40% by weight. Advantageously, the compounds comprise at most 60% by weight, more particularly at most 55% by weight of copolymer (B). Propylene polymer based
10 compounds comprising 33 to 55% by weight of copolymer (B) are particularly preferred.

Copolymer (B) contains preferably at least 38% by weight of C4. Good results are obtained when the amount of C4 in copolymer (B) is at most 50% by weight.

Copolymer (B) may also contain 0 to 1% by weight of C2. Advantageously, the content of C2 in copolymer (B) is at most 0.5% by weight. Copolymers (B) not containing C2
15 are particularly preferred and lead to compounds having an optimum compromise between the melting point and the SIT.

A further aspect of the invention provides a polypropylene composition having a sealing initiation temperature below 80°C, and containing less than 1% by weight of
20 monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of the composition, comprising:

- from 35 to 60% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (A)) containing 9 to 30% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total
25 weight of copolymer (A), and

- from 65 to 40% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (B)) containing 35 to 55% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (B).

30 The compounds according to the present invention may contain usual additives such as antioxidants, antiacids, anti-UVs, colourants, filler materials, antistatic agents, lubricating agents or agents that assist sliding. They are generally added by mixing in

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

the molten state, e.g. when making granules from the compounds according to the invention. The MFI of the compounds according to the invention may also, if necessary, be adjusted by mixing preferably in the molten state, with, for instance, a peroxide. The total content of additives does not generally exceed 5% by weight with respect to the total weight of the compound according to the invention. Preferably it does not exceed 2% by weight. Generally, polymers (A) and (B) constitute at least 95% by weight, preferably at least 98% by weight, with respect to the total weight of the compounds. Advantageously, the compounds do not comprise other polymers than polymers (A) and (B).

10 The compounds according to the invention present generally good optical properties. The haze of the compounds according to the invention is usually at most 1.6%, more particularly at most 1.3%. The haze is determined on coextruded and bioriented films obtained as described above and is measured according to standard ASTM D 1003. Generally, the transparency of the compounds according to the invention, measured according to standard ASTM D 1746 on coextruded and bioriented films obtained as described above, is at least 75%, more particularly at least 78%. Most often, this transparency is at most 100%. The brightness according to standard ASTM D 2457 at 45° on coextruded and bioriented films obtained as described above is most often at least 80%, more particularly at least 85%. Generally, this brightness is at most 100%.

20 The compounds according to the invention present generally a melt flow index (MFI) measured according to standard ASTM D 1238 (230°C; 2.16 kg) of at least 0.5 g/10 min, preferably at least 1 g/10 min. The MFI values are typically no more than 20 g/10 min, more usually no more than 15 g/10 min. MFI values of at most 10 g/10 min are particularly preferred.

25 The hot-tack range of the compounds according to the invention is most often from 85 to 145°C, and more particularly from 90 to 140°C. The hot tack range is determined as follows. A strip 4cm wide and 29.5cm long of a coextruded and bioriented film 25 µm thick, obtained according to the method described above in connection with measuring the SIT, is fixed at one end and a weight of 63.3g hung from the other end. The strip is positioned adjacent the jaws of an OTTO BRUGGER HSG/C welder, such that the two jaws, each 1 cm wide and spaced apart, are touching

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

the strip. The distance between the weight and the lower jaw is 8cm, the distance between the fixing point of the film and the upper jaw is 11cm. A horizontal rod is then used to pull the strip transversely between the two jaws, such that the lateral displacement distance of the strip between the jaws is 3cm, with a portion of the strip
5 pulled across the surface of each jaw. The two jaws are then closed for 0.5 s with a pressure of 5 bars, thereby pressing the two portions of the strip together. Upon opening of the jaws, the percentage of weld remaining intact is measured. This measurement is effected at various temperatures between 60 and 160°C (lower for lower SIT values) with a spacing of 5°C, and the "hot tack-range" is defined as the range of temperatures
10 within which at least 80% of the weld is observed are intact after opening the jaws.

The melting point (Tf) of the compositions of the invention, measured by differential scanning calorimetry (DSC) according to standard ASTM D 3418, is advantageously at least 100°C, more particularly at least 110°C. Compounds having a Tf below 100°C may cause sticking problems. The Tf of the compositions of the
15 invention is typically no more than 132°C and more particularly no more than 130°C. Compounds having a Tf of 115 to 128°C are particularly preferred because they make it possible to manufacture BOPP films capable of being used on high-throughput packaging machines and do not cause sticking of the packaging during storage.

The propylene polymers used in the compounds according to the invention may be
20 obtained according to any known technique to that end.

Particularly advantageously, the propylene polymer used in the compounds according to the invention is prepared by polymerisation in at least two successive stages, one of the copolymers being prepared in the course of a first stage and the other copolymer being prepared, in the presence of the first, in the course of a subsequent
25 polymerisation stage. Each of these stages may be effected in the same polymerisation medium or in different polymerisation media. Preferably, the preparation of copolymer (A) is carried out first, followed by the preparation of copolymer (B) in the presence of the copolymer (A) arising from the first stage. A particularly preferred mode of preparation of the propylene polymer used in the compounds consists of synthesising
30 successively copolymer (A) then copolymer (B) in the presence of copolymer (A) by polymerisation in gaseous phase, in interconnected successive reactors functioning in agitated bed or preferably in fluidised bed mode. This latter variant does not result in

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

any agglomeration problems and leads to excellent particle size distribution of the propylene polymer used in the compounds according to the invention, so that generally at most 10% by weight of the propylene polymer particles have a size of at least 2000 μm , more particularly at most 20% by weight of the particles have a size of at least 1000 μm . Usually, the particle size distribution of the propylene polymer used in the compounds according to the invention is such that at most 30% by weight of particles have a size of at least 710 μm . The particle size distribution of the propylene polymer used in the compounds according to the invention has been determined by screening according to ASTM D 1921. The good morphology of the propylene polymer used in the compounds according to the invention prevents problems of discharging the polymerisation reactor and problems of feeding the extruders when making granules from these compounds.

The propylene polymer used in the compound according to the invention may be obtained by means of any sufficiently active and productive known catalytic system.

The catalytic systems preferred for preparing the compounds according to the invention comprise:

- a catalytic solid comprising as essential components magnesium, titanium and chlorine,
- an organoaluminium compound, preferably a trialkylaluminium, more particularly triethylaluminium,
- an electrodonor compound (external electrodonor) chosen generally from among alkoxyasilanes of formula $\text{R}^1_n\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$ in which R^1 represents a hydrocarbon group containing from 1 to 12 carbon atoms, R^2 represents a hydrocarbon grouping containing from 1 to 8 carbon atoms and n is 1, 2 or 3.

The alkoxyasilanes preferred as external electrodonor are alkylalkoxy- and cycloalkylalkoxyasilanes, and among these latter di- and trimethoxyasilanes are quite particularly preferred. N-propyltrimethoxyasilane, dicyclopentyl dimethoxyasilane and cyclohexylmethyl dimethoxyasilane give particularly good results.

The catalytic solids usable according to the invention are well known to one skilled in the art. They contain most often an electrodonor compound (internal electrodonor) chosen from among the mono- and diesters of carboxylic aromatic acids, preferably from among dialkyl phthalates, quite particularly diisobutylphthalate. The

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

catalytic solids usable according to the present invention may also contain more or less substantial amounts of preformed polymers arising from a prepolymerisation stage effected at the time of the synthesis of said solid or at the time of a polymerisation stage preceding directly the making of the compounds according to the present invention.

5 The various constituents of the catalytic system are generally employed in such a way that the atomic ratio between the aluminium of the organoaluminium compound and the titanium of the catalytic solid is from 3 to 300, preferably from 10 to 250 and quite particularly from 15 to 100. Moreover, the molar ratio between the aluminium of the organoaluminium compound and the electrodonor compound is generally from 0.5
10 to 60, preferably from 1 to 50, quite particularly from 2 to 30.

The other general conditions of polymerisation are well known to one skilled in the art. The temperature is generally from 20 to 150°C, preferably from 40 to 95°C, most often from 50 to 75°C. The polymerisation is generally effected at a pressure higher than atmospheric pressure, preferably from 1 to 30 10⁵ Pa.

15 The average molecular weight of the propylene polymer used in the compounds according to the invention may be regulated by adding one or more

known molecular weight regulating agents such as hydrogen, diethylzinc, alcohols, ethers and alkyl halogenides. Hydrogen is the most commonly used.

20 The required amounts of monomers and of molecular weight regulating agent may be introduced continuously or discontinuously into the polymerisation medium.

The compounds according to the invention may possibly be subjected to one or more known treatments with water, an alcohol and/or a hydrocarbon diluent for the elimination of the catalytic residues and/or the low molecular weight fractions.

25 The compounds according to the invention are particularly well suited for use in the fabrication of heat-sealable sheets and more particularly for the fabrication of multi-layer sheets in which they constitute the sealing layer or layers. Two or more compounds according to the invention may of course be used in the sealing layer or layers.

30 Accordingly a further aspect of the invention provides multi-layer sheets comprising at least one sealing layer which comprises a compound according to the invention.

The multi-layer sheets generally contain a base of layer which may consist of any

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

polymer material, generally a crystalline polymer of an α -olefin. Preferably, the base sheet consists substantially of a crystalline polymer of propylene. This crystalline polymer of propylene may also be copolymer of propylene, of ethylene and/or of 1-butene, containing in general less than 8% by weight of the comonomers, preferably less than 5% by weight. Naturally the multi-layer sheets may contain, in addition to the basic sheet and the sealing layer or layers comprising the compounds according to the invention, other intermediate layers between the basic sheet and the sealing layer or layers.

The multi-layer sheets according to the invention may be obtained:

- 10 - by causing mutual bonding, by pressing between heated rollers, of a prefashioned basic sheet and one or more sheets prefashioned from the compounds according to the invention;
- by coating a basic sheet by means of a solution or dispersion comprising the compounds according to the invention in an organic solvent in order to laminate the compounds according to the invention onto the basic sheet;
- 15 - by extruding a layer comprising the compounds according to the invention in molten form in order to laminate it onto the basic sheet;
- by extruding separately the layer or layers comprising the compounds according to the invention and the basic sheet and by joining the molten extrudates via a common die plate;
- 20 - by coextruding the layer or layers comprising the compounds according to the invention and the basic sheet via a multi-channel die plate.

The thickness of the multi-layer sheets according to the invention is generally from 5 to 300 μm , preferably from 10 to 170 μm . The thickness of the sealing layer(s) based on the compound according to the invention is generally from 0.1 to 50 μm , preferably from 0.5 to 30 μm . The thickness of the basic sheet is generally from 5 to 200 μm , preferably from 10 to 70 μm .

The multi-layer sheets according to the invention may be used without being stretched. Preferably they are stretched monoaxially and more particularly biaxially, with a view to their orientation, after cladding of the basic sheet by the layer or layers comprising the compounds according to the invention. This stretching may be effected according to any one of the known methods below:

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

- a layer comprising the compound according to the invention is extruded onto a preformed basic sheet and the multi-layer sheet thus obtained is stretched biaxially;

5 - a basic sheet is first stretched hot monoaxially in the longitudinal direction ("machine" direction (MD)) by means of a series of rollers including a metal roller; a layer of the compound according to the invention is extruded onto this thus monoaxially stretched sheet, and the multi-layer sheet thus obtained is stretched in the transverse direction (TD);

10 - the multi-layer sheet obtained by extrusion via a common die plate of the layer or layers comprising the compounds according to the invention and of the basic sheet is stretched biaxially (in the longitudinal direction (MD) and the transverse direction (TD)) in two successive stages or simultaneously.

The latter method is preferred.

15 The multi-layer sheets thus obtained are appropriate for all packaging applications. They are advantageously used on high-throughput packaging machines. They are particularly well suited for food packaging. The invention therefore also concerns a packaging material based on multi-layer sheets according to the invention.

The following examples serve to illustrate the invention.

20 In these examples, the MFIs, the SIT's, the Tf's, the particle size distribution, the "hot tack" range, the haze, the transparency and the brightness are measured as described above. The C4 contents of copolymer (A) and of the propylene polymer used in the compound are determined by nuclear magnetic resonance (NMR) and are expressed in % by weight. The C4 content of copolymer (B) is determined from the C4 content of the propylene polymer used in the compound, the C4 content of copolymer
25 (A) and the copolymer (B) content. The copolymer (B) content is determined from the catalytic residues of the propylene polymer used in the compound with respect to copolymer (A). The C2 content is determined by FOURIER transform IR spectrometry from the absorption bands at 733 cm^{-1} and at 720 cm^{-1} and is expressed in % by weight. The C3 content is determined by weight balance and expressed likewise in % by weight.

30 Example 1

A propylene polymer was prepared containing 65% of a copolymer (A) and 35% of a copolymer (B) (all percentages by weight). The copolymer (A) contained 82% of

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

C3 and 18% of C4 and the copolymer (B) contained 56% of C3 and 44% of C4. The total C4 content of the propylene polymer was 27.1%.

The successive preparation of each of the copolymers (A) and (B) was performed in a 5 litre autoclave equipped with an agitating mobile effecting homogenisation of the gaseous reaction medium and containing nitrogen, propylene, 1-butene and hydrogen. The automatic regulation of the monomers (C3 and C4) was effected so as to maintain constant the total pressure of the autoclave. The molar composition of the gaseous phase of the polymerisation autoclave, analysed by mass spectrometry, made it possible to regulate the molar ratios of introduction between C3 and C4 into the gaseous phase of the autoclave. A sample of copolymer (A) was taken for analysis.

The polymerisation conditions appear in Table 1 below.

The catalytic system, introduced under argon into the reaction medium, contained:

- a catalytic solid comprising 2.6% by weight of Ti and 11% by weight of diisobutylphthalate supported on $MgCl_2$,
- triethylaluminium (TEAL), and
- n-propyltrimethoxysilane.

The characteristics of the propylene polymer thus obtained appear in Table 1 below.

In an APV 19TC25 extruder (under nitrogen), a compound consisting of the following was granulated:

- 100 parts by weight of the propylene polymer described above;
 - 0.05 part by weight of calcium stearate;
 - 0.05 part by weight of dihydrotalcite;
 - 0.201 part by weight of stabiliser consisting of one-third by weight of pentaerythrityl tetrakis (3,5-di-tertiary-butyl-4-hydroxyphenylpropionate) and two-thirds by weight of tris(2,4-di-tertiary-butyl-phenyl)phospite (IRGANOX[®] B215 from the firm CIBA SPECIALTY CHEMICALS);
 - 0.101 part by weight of erucamide CRODAMIDE[®] ER from the firm CRODA;
 - 0.126 part by weight of silice SYLOBLOC[®] 45 from the firm GRACE
- DAVISON.

The granules thus obtained were used for making an unoriented cast film whose central layer 962 μm thick consisted of a random copolymer of propylene containing

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

about 0.45% by weight of ethylene and characterised by an MFI of 2.8 g/10 min, an outer layer 25 µm thick consisted of the compound described above and the opposite other outer layer 12 µm thick consisted of a random terpolymer ELTEX[®] P KS 300 marketed by the firm SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE. Samples of 8.5 x 8.5 cm² were taken from the cast film and were stretched on a KARO[®] IV biorientation frame (5.5 times in the coextrusion direction and 8 times in the transverse direction) marketed by the firm BRUECKNER Maschinenbau GmbH. The characteristics of the sealing layer comprising the compound according to the invention of the BOPP film thus obtained appear in Table 2 below. It should be noted that the brightness was measured on the face of the bioriented film containing the compound.

Example 2

A propylene polymer comprising the following (percentages by weight) was prepared as follows:

55% of a copolymer (A) and 45% of a copolymer (B). The copolymer (A) contained 82% of C3 and 18% of C4 and the copolymer (B) contained 61% of C3 and 39% of C4. The total C4 content of the propylene polymer was 27.5%.

The successive preparation of each of the copolymers (A) and (B) was performed according to the general conditions set out in Example 1.

The polymerisation conditions appear in Table 1.

This propylene polymer was granulated in the conditions described in Example 1. The compound thus obtained, the MFI of which was 3.2 g/10 min, was used for making a BOPP film as described in Example 1, the sealing layer of which presented the characteristics set out in Table 2.

Example 3

A propylene polymer comprising the following (percentages by weight) was prepared as follows:

50% of a copolymer (A) and 50% of a copolymer (B). The copolymer (A) contained 82% of C3 and 18% of C4 and the copolymer (B) contained 55% of C3 and 45% of C4. The total C4 content of the propylene polymer was 31.5%.

The successive preparation of each of the copolymers (A) and (B) was performed according to the general conditions set out in Example 1.

In an APV 19TC25 extruder (under nitrogen), a compound consisting of the

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

following was granulated:

- 100 parts by weight of the propylene polymer described above;
 - 0.05 parts by weight of dihydrotalcite;
 - 0.101 parts by weight of pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) (IRGANOX[®] 1010 from CIBA SPECIALITY CHEMICALS)
- 5
- 0.07 parts (in weight) of tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) [1,1-biphenyl]-4,4'-diylbisphosphonite (IRGAFOS[®] P-EPQ from CIBA SPECIALITY CHEMICALS)
- MFI measured on pellets was 10.1 g/10 min.
- 10 Melting point: two maxima appeared in the DSC measurement, 65.1 and 124.0°C.
Associated melting enthalpy: 61.2 J/g
- The pellets thus obtained were then used for the production of a three-layer cast film with a total thickness close to 1mm:
- the layer in contact with the chill roll (thickness close to 35µm) was made with the
- 15 pellets described above;
- the internal layer was made with ELTEX[®] P HL402N6986 (a homopolymer without technical additives) produced and commercialised by SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE;
 - the last layer (thickness close to 35µm) was made with ELTEX[®] P KS407 also
- 20 produced and commercialised by SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE.
- 8.5cm² squares samples were cut from this cast film. They were stretched on a KARO IV laboratory stretcher (5.5 times in coextrusion direction and 8 times in the transverse direction) made by BRUECKNER Maschinenbau GmbH.
- The characteristics of the sealing layer comprising the compound according to the
- 25 invention of the BOPP film thus obtained appear in Table 2 below.

Example 4

A propylene polymer comprising the following (percentages by weight) was prepared as follows:

- 30 50% of a copolymer (A) and 50% of a copolymer (B). The copolymer (A) contained 80% of C3 and 20% of C4 and the copolymer (B) contained 55% of C3 and 45% of C4. The total C4 content of the propylene polymer was 32.5%.

The successive preparation of each of the copolymers (A) and (B) was

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

performed according to the general conditions set out in Example 1.

Pellets and films were then prepared as described in Example 4.

The MFI measured on pellets was 4.1 g/10 min. The melting point by DSC measurement gave two maxima, at 66.3 and 119.7°C. Associated melting enthalpy is 58.4 J/g.

The characteristics of the sealing layer comprising the compound according to the invention of the BOPP film thus obtained appear in Table 2 below.

Example 5

A propylene polymer comprising the following (percentages by weight) was prepared as follows:

55% of a copolymer (A) and 45% of a copolymer (B). The copolymer (A) contained 80% of C3 and 20% of C4 and the copolymer (B) contained 55% of C3 and 45% of C4. The total C4 content of the propylene polymer was 31.5%.

The successive preparation of each of the copolymers (A) and (B) was performed according to the general conditions set out in Example 1.

Pellets and films were then prepared as described in Example 4.

The MFI measured on pellets was 4.3 g/10 min. The melting point by DSC measurement gave two maxima, at 65.4 and 119.7°C. Associated melting enthalpy is 59.6J/g.

Example 6R

This example is given by way of comparison.

A propylene polymer comprising only one copolymer containing (percentages by weight) 81% of C3, 18.4% of C4 and 0.6% of C2 was prepared as follows.

The preparation of this copolymer was performed in a continuously running reactor with fluidised beds that was equipped with a gas distribution grille. A gaseous shuttle containing nitrogen, propylene, 1-butene, ethylene and hydrogen, in stable stationary concentration, was made to circulate through this reactor, via a compressor.

The polymerisation conditions and the characteristics of the copolymer thus obtained appear in Table 1.

This copolymer was granulated in the conditions described in example 1 except that the necessary amount of 2,5-dimethyl-2,5-di(tertiary butyl peroxy)hexane was added in order to obtain granules whose MFI was 7.1 g/10 min. The granules thus

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

obtained were used for making a BOPP film as described in example 1, the sealing layer of which presented the characteristics set out in Table 2.

The relatively high SIT of this compound is a handicap for its use as heat-sealable film on very high-throughput packaging machines.

5 Table 1

	Unit	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6R
Copolymer (A)	% weight	65	55	50	50	55	100
H2/C3	% mol/mol	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.1
C4/C3	% mol/mol	27	27	27	31	31	30.2
Temperature	°C	70	70	70	70	70	60
Al/Ti	Mol/mol	35	35	35	35	35	50
Al/Si	Mol/mol	5	5	5	5	5	3.5
Dwell time	Hour	1	1	1	1	1	2
C2 in (A)	% weight	0	0	0	0	0	0.6
C4 in (A)	% weight	18	18	18	20	20	18.4
Copolymer (B)							
	% weight	35	45	50	50	45	0
H2/C3	% mol/mol	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	-
C4/C3	% mol/mol	75	75	75	75	75	-
Temperature	°C	70	70	70	70	70	-
Al/Ti	Mol/mol	35	35	35	35	35	-
Al/Si	Mol/mol	5	5	5	5	5	-
Dwell time	Hour	1	2	adjusted for B/A ratio			-
C4	% weight	44	39	45	45	45	-
Propylene polymer in BOPP film							
C2	% weight	0	0	0	0	0	0.6
C4	% weight	27.1	27.5	31.5	32.5	31.25	18.4
Tf	°C	122	122.7	124.0	119.7	119.7	116.8
MF1	g/10 min	3.3	3.2	10.1	4.1	4.3	3.5
Pcl size >2000µm*	% weight	100	NM	NM	NM	NM	-
Pcl size >1000µm*	% weight	87.4	NM	NM	NM	NM	-
Pcl size >710µm*	% weight	79.7	NM	NM	NM	NM	-

(*) screen mesh aperture

NM = not measured

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

Table 2

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6R
MFI (g/10 min)	3.3	3.2	10.1	4.1	4.3	7.1
SIT (°C)	79	77	65	66	65	92
Hot tack range (°C)	85-147	79-146	68-144	69-138	69-133	89-139
Haze (%)	1	1	1.4	0.68	0.65	1
Brightness (%)	93	92	86	91	88	92
Transparency (%)	81	80	62	77	73	80

5

10

15

20

25

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

CLAIMS

1. Polypropylene composition having a sealing initiation temperature below 80°C, and containing less than 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of the composition, comprising:
- from 35 to 68% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (A))
- 5 containing 16 to 30% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (A), and
- from 65 to 32% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (B)) containing 35 to 55% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0
- 10 to 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (B).
2. Composition according to claim 1, wherein the amount of monomeric units derived from 1-butene in copolymer (A) is from 18 to 30% by weight with respect to the total weight of copolymer (A).
- 15 3. Composition according to claim 1 or 2, comprising:
- from 45 to 67% by weight of a propylene/1-butene copolymer (A) containing essentially 84 to 76% by weight of monomeric units derived from propylene and from 18 to 24% by weight of monomeric units derived from 1-butene with respect to the total weight of copolymer (A) and,
- 20 from 33 to 55% by weight of a random copolymer of propylene (B) containing from 38 to 50% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

- copolymer (B).
4. Composition according to any preceding claim, wherein the amount of copolymer (A) is from no more than 60% by weight, and the amount of copolymer (B) is at least 40% by weight, based on the total weight of the composition.
5. Polypropylene composition having a sealing initiation temperature below 80°C, and containing less than 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of the composition, comprising:
- from 35 to 60% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (A)) containing from 9 to 30% by weight of monomeric units derived from 1-butene and
 - 10 from 0 to 0.5% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total weight of copolymer (A), and
 - from 65 to 40% by weight of a random copolymer of propylene (copolymer (B)) containing 35 to 55% by weight of monomeric units derived from 1-butene and from 0 to 1% by weight of monomeric units derived from ethylene with respect to the total
 - 15 weight of copolymer (B).
6. Composition according to any preceding claim, wherein the amount of copolymer (A) is from no more than 58% by weight, and the amount of copolymer (B) is at least 42% by weight, based on the total weight of the composition.
7. Composition according to any preceding claim, wherein the amount of copolymer (A) is from no more than 56% by weight, and the amount of copolymer (B) is at least
- 20 44% by weight, based on the total weight of the composition.
8. Composition according to any preceding claim, wherein the amount of monomeric units derived from 1-butene in copolymer (B) is from 38 to 47% by weight based on the total weight of copolymer (B).
- 25 9. Composition according to any preceding claim, wherein no more than 10% by weight of the polypropylene particles have a size of 2000µm or more.
10. Composition according to any preceding claim, wherein no more than 20% by weight of the particles have a size of 1000µm or more.
11. Composition according to any preceding claim, having a sealing initiation
- 30 temperature of less than 75°C, preferably less than 70°C.
12. Composition according to any preceding claim, having a melting point of at least 110°C, preferably 115 to 132°C.

WO 03/029346

PCT/EP02/10678

13. Composition according to any preceding claim, having a melt flow index (MFI), measured according to standard ASTM D 1238 (230°C; charge: 2.16 kg) of from 1 g/10 min to 10 g/10 min.
14. Composition according to any preceding claim, having a hot-tack range of 90 to 140°C.
15. Heat-sealable multi-layer sheets characterised in that they incorporate at least one sealing layer comprising a compound as defined in any preceding claim.
16. Packaging material comprising sheets as defined in claim 15.
17. Process for the production of a composition as defined in any of claims 1 to 13, comprising the steps of successively forming copolymer (A) and then copolymer (B) in the presence of copolymer (A) by polymerisation in the gaseous phase, in interconnected successive reactors.

15

20

25

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int'l. Application No. PCT/EP 02/10678
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L23/14		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, MPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 679 686 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 2 November 1995 (1995-11-02) cited in the application examples 1,C-2	1-17
X	GB 2 116 989 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 5 October 1983 (1983-10-05) cited in the application page 1, column 2, line 112; example A5	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 December 2002		Date of mailing of the international search report 03/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schmidt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

International Application No.
 PCT/EP 02/10678

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0679686	A	02-11-1995	DE 69503560 D1 27-08-1998
			DE 69503560 T2 18-03-1999
			EP 0679686 A1 02-11-1995
			JP 3175526 B2 11-06-2001
			JP 8012828 A 16-01-1996
			SG 32341 A1 13-08-1996
			US 5780168 A 14-07-1998
GB 2116989	A	05-10-1983	JP 58162620 A 27-09-1983
			US 4481336 A 06-11-1984

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW, ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES, FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,N Z,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 コッピニーニ, バレリオ

フランス国エフ - 5 7 4 3 0 サラルブ, リュー・イー・フリン, 5

(72)発明者 キュイパー, エルヴェ・ジョセフ・ジズレーン

ベルギー王国ベ - 1 3 4 1 セルー - ムスティ, アヴニユ・デ・フォヴェット 1

(72)発明者 ロスト, オリビエール

ベルギー王国ベ - 7 0 2 1 アブル, リュー・サルバドール・アレンデ 1 2 7

F ターム(参考) 3E086 AB02 AC07 AC22 BA04 BA15 BA33 BB51 BB57 CA01

4F100 AH06 AK01B AK07A AK09A AK64A AL01A AL03A AL05A BA02 CB03A

DE01A EC03 EC032 EH20 EH202 EJ38 EJ382 GB15 JA04A JA06A

JL12 JL12A JL13A YY00A

4J002 BB14W BB14X BB16X GF00

4J026 HA02 HA03 HA04 HA20 HA27 HA35 HA39 HB02 HB03 HB04

HB27 HB39 HB48