



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 32 790 T2 2007.11.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 228 140 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 32 790.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/24061

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 959 751.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/016228

(86) PCT-Anmeldetag: 01.09.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 08.03.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.08.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 03.01.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.11.2007

(51) Int Cl.⁸: C08L 23/04 (2006.01)

B29C 55/00 (2006.01)

C08L 25/04 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

151970 P 01.09.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US

(72) Erfinder:

SRINIVAS, Watson, Srivatsan, Texas, 77584, US;

BRANT, Patrick, Seabrook, TX 77586, US;

CHAMBON, Henri, Francois, B-3080 Teroueu, BE;

STOKES, Peter, James, Houston, Texas 77094, US

(74) Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

(54) Bezeichnung: ATMUNGSFÄHIGER FILM UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von atmungsaktiven Folien aus Blends von synthetischen Polymeren.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Mehrschichten-Folien werden herkömmlicherweise verwendet, um semipermeable oder selektiv permeable Eigenschaften bei Anwendungen bereitzustellen, bei denen eine Atmungsaktivität erwünscht ist. Unter atmungsaktiv versteht man, dass die Folie die Transmission von Wasserdampf und Sauerstoff erlaubt, aber nicht die von Mikroorganismen oder voluminösen Feststoffen oder Flüssigkeiten. Solche Eigenschaften sind bei vielen Anwendungen nützlich, einschließlich Verpackungen für frische Produkte und Blumen, wegwerfbare Kleidungsstücke, Haushaltsfolien und Membranen für verschiedene Trennverfahren. Atmungsaktive Folien sind insbesondere zur Herstellung von Kleidungsstücken brauchbar, bei denen es wichtig ist, den Träger vor Umwelteinwirkungen zu schützen oder das Entweichen von menschlichen Ausscheidungen zu verhindern, wobei dem Träger ein größerer Komfort verliehen wird, als dies durch ein undurchlässiges Material ermöglicht werden würde. Beispiele für solche Produkte umfassen unter anderem Produkte, die mit einer Operation und der Gesundheitspflege verbunden sind, wegwerfbare Arbeitskleidung und absorbierende Hygieneprodukte. Produkte, die mit einer Operation und der Gesundheitspflege verbunden sind, schließen Operationsabdecktücher und -kittel und dergleichen ein. Wegwerfbare Arbeitskleidung schließt Monteuranzüge und Labormäntel und dergleichen ein. Absorbierende Hygieneprodukte umfassen Windeln, Trainingshosen, Inkontinenzkleidung, Damenbinden, Bandagen und dergleichen ein.

[0003] Die primären Funktionen solcher atmungsaktiven Folien dienen dazu, Flüssigkeitssperre-Eigenschaften bereitzustellen und/oder das Durchlassen von Mikroorganismen zu blockieren, jedoch die Transmission von Feuchtigkeit, Luft, anderer Gase oder Kombinationen derselben zu erlauben. Kleidung, die aus atmungsaktiven und/oder mikroporösen Folien hergestellt wird, lässt sich bequemer tragen, indem die Feuchtigkeitsdampf-Konzentration und die daraus resultierende Hauthydratation unter dem Kleidungsstück reduziert werden. Die Porengröße in atmungsaktiven Folien darf jedoch nicht zu groß sein, insbesondere bei Schutzkleidung und Hygiene-Anwendungen, wie industriellen oder medizinischen Kleidungsstücken, Windeln usw., bei denen die Flüssigkeitspenetration ein Kontaminationsrisiko darstellt. Darüber hinaus können Folien, die zu große Poren enthalten, das Durchlassen von Flüssigkeiten und/oder Viren ermöglichen und dadurch die Wirksamkeit der Schutzkleidung reduzieren.

[0004] Das konventionelle Verfahren zum Erhalten einer atmungsaktiven mikroporösen Folie für Warenmärkte besteht im Strecken einer thermoplastischen Folie, die typischerweise anorganische Füllstoffe enthält. Durch Trennung an der Grenzfläche zwischen Füllstoffteilchen und der Polymermatrix, die den Füllstoff enthält, werden Mikrohohlräume erzeugt, wenn die Folie gestreckt oder verstrekt wird. Die Folie wird vor diesen Streckverfahren üblicherweise erwärmt, um die Geschmeidigkeit der Folie während des Streckens zu optimieren. Dieses Strecken oder Ausziehen orientiert auch die molekulare Struktur innerhalb der Folie, wodurch ihre Festigkeit und Haltbarkeit in Bezug auf in der Streckrichtung angelegte Kräfte erhöht wird. Das Strecken kann in der Maschinenrichtung (MD), der Querrichtung (Maschinenquerrichtung) (TD) oder biaxial (sowohl MD als auch TD) erfolgen. Ein uniaxiales oder andernfalls ungleichmäßiges Strecken ergibt typischerweise unausgegliche Eigenschaften (z.B. neigen die Folien zu einem leichteren Aufspalten nach dem Anlegen von Kräften quer zur Richtung eines uniaxialen Streckens). Unabhängig von dem ausgewählten Streckverfahren liegen inhärente Schwierigkeiten bei der Verarbeitung gefüllter Polymere vor.

[0005] Erstens sind für eine gleichmäßige Ausbreitung eines Füllstoffs, wie Calciumcarbonat, in einem Polymer ein separater Komoundierungsschritt und beträchtliche mechanische Arbeit erforderlich. Zweitens können die höheren Schmelztemperaturen, die manchmal während des Komoundierens notwendig sind, eine Verfärbung des Polymers und zuweilen sogar eine Zersetzung des Polymers verursachen. Drittens sind zur Gewährleistung eines effizienten Vakuumstrippens zusätzliche Gerätschaften notwendig, um Wasser, das während des Komoundierungsschritts aus dem Füllstoff freigesetzt wird, zu entfernen. Die Vakuumabzugsöffnungen können verstopfen, und dies führt dazu, dass Wasser in dem komoundierten Produkt vorliegt und die gegossene Folie ruiniert wird. Viertens kann ein Sabbern und Rauchen der Düse erfolgen, da es in zunehmendem Maße schwierig ist, ein gefülltes Polymer zu verarbeiten, wenn die Teilchengröße abnimmt, insbesondere unterhalb von 2 µm. Demgemäß muss Calciumcarbonat gesiebt werden, um Teilchen, die kleiner als 2–3 µm sind, zu entfernen. Kleinere Teilchen erhöhen die Viskosität des komoundierten Polymers derartig, dass

ein mechanisches Versagen der Gerätschaft üblich ist. Schließlich können die mit Calciumcarbonat gefüllten atmungsaktiven Folien einen grobkörnigen Griff haben und sich häufig schwerer anfühlen, da CaCO_3 dichter als die Polymermatrix ist. Daher wäre es höchst erwünscht, ein Verfahren zur Herstellung atmungsaktiver Folien zu besitzen, das die Schwierigkeiten vermeidet, die mit harten Füllstoff-Substanzen wie Calciumcarbonat verbunden sind.

[0006] Andere Verfahren zum Erzeugen oder Erhöhen der Atmungsaktivität umfassen das mechanische Punktieren einer Folie (siehe US-A-4,747,895) oder die Extraktion einer co-kontinuierlichen Phase einer Folie, die aus Polymerblends gebildet wird (siehe US-A-4,804,472). Ein drittes Verfahren verwendet ein kristallines Polymer oder ein Gemisch von amorphen und kristallinen Polymeren, das regelmäßige in Reihen geschichtete Strukturen erzeugt, was gleichmäßige Poren in dem Polymer ergibt, wenn es hergestellt und unter gesteuerten Bedingungen gestreckt wird (siehe US-A-3,843,761, 3,801,404, 4,138,459 und 4,620,956).

[0007] Mehrschichten-Folien, die entweder durch Laminierung oder Coextrusion von Einschichten-Folien hergestellt werden, werden auch verwendet, um atmungsaktive Materialien herzustellen, die sowohl gegenüber Flüssigkeiten undurchlässig sind als auch ein haltbares stoffartiges Aussehen und eine stoffartige Textur aufweisen. Die äußeren Schichten auf Wegwerfwindeln sind nur ein Beispiel. In dieser Hinsicht wird auf US-A-4,818,600 und 4,725,473 Bezug genommen. Operationsabdecktücher und -kittel sind andere Beispiele. Siehe US-A-4,379,102. US-A-5,914,184 offenbart ein atmungsaktives Mehrschichten-Folienlaminat, das eine an eine kontinuierliche Folie geklebte mikroporöse gefüllte Folie einschließt. Eine Trägerschicht, wie ein faseriges Gewebe, kann auf eine oder beide Oberflächen des Folienlaminats geklebt werden. Die Laminierung mehrerer Folienschichten erfordert auch zusätzliche Verarbeitungsschritte und ist daher Gegenstand mehrerer möglicher Verarbeitungsschwierigkeiten.

[0008] Typischerweise werden – wie in den obigen Referenzen – Folien atmungsaktiv gemacht, indem man Füllstoffe zugibt und anschließend die Folien verstreckt, und die Haltbarkeit derselben wird durch Laminieren der Folie mit anderen Folienschichten verbessert, die Eigenschaften aufweisen, welche der ersten Schicht fehlen. Die Verwendung eines Füllstoffs zur Herstellung einer atmungsaktiven Folie und zur Verbesserung der Zähigkeit einer atmungsaktiven Folie durch Laminierung mit anderen Polymerschichten sind zeitraubende und kostspielige zusätzliche Schritte.

[0009] US-A-5,134,173 offenbart opake, biaxial orientierte, polymere Folienstrukturen, die jeweils ein thermoplastisches Polymermatrix-Material umfassen, in dem eine Schicht von Hohlräumen lokalisiert ist, und wobei innerhalb wenigstens einer beträchtlichen Anzahl der jeweiligen Hohlräume wenigstens ein festes einen sphärischen Hohlräum initiiierendes Teilchen aus vernetztem Polystyrol angeordnet ist, das mit dem Matrixmaterial phasenverschieden und inkompatibel ist.

[0010] US-A-4,559,938 offenbart eine flexible Folie, die zur Verwendung in medizinischen Klebverbänden geeignet ist, wobei die Folie ein Blend von Polymeren enthält, das eine kontinuierliche Matrix aus 1,2-Polybutadien und ein inkompatibles Polymer umfasst, das eine diskrete teilchenförmige Phase innerhalb der diskontinuierlichen Matrix bildet. Die Folie enthält Hohlräume. Es besteht daher ein Bedarf an Folien, die sowohl Atmungsaktivität als auch Haltbarkeit bereitstellen, ohne dass weder Füllstoffe noch eine Laminierung mehrerer Schichten notwendig ist.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0011] Die vorliegende Erfindung bezieht sich gemäß Anspruch 1 auf eine kaltgestreckte Folie, die aus einem Blend einer weichen Polymer-Komponente und einer harten Polymer-Komponente gebildet wird. Die weiche Polymer-Komponente (SPC) ist ein Copolymer eines olefinischen Hauptmonomers und eines olefinischen Nebenmonomers. Das olefinische Hauptmonomer ist entweder Ethylen oder Propylen und bildet den Hauptteil der SPC. Das olefinische Nebenmonomer bildet den Rest der SPC und ist ein lineares, verzweigtes oder ringhaltiges $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ -Olefin, das zur Insertionspolymerisation befähigt ist und vom olefinischen Hauptmonomer verschieden ist.

[0012] Die SPC hat einen Schmelzpunkt von mehr als 25 °C und einen Biegemodul bei Umgebungstemperatur von weniger als 100 MPa, und die harte Polymer-Komponente (HPC) hat einen Biegemodul bei Umgebungstemperatur von mehr als 200 MPa.

[0013] In einer anderen Ausführungsform hat die SPC einen Schmelzpunkt von mehr als 25 °C und einen Sekantenmodul bei Umgebungstemperatur von weniger als 350 MPa, und die harte Polymer-Komponente (HPC)

hat einen Sekantenmodul bei Umgebungstemperatur von mehr als 400 MPa.

[0014] Die SPC und die HPC können als co-kontinuierliche Phase vermischt sein, vorzugsweise ist aber die HPC eine dispergierte Phase in einer kontinuierlichen SPC-Phase.

[0015] Eine anfängliche Folie, die aus einem Blend von SPC und HPC gebildet wird, wird bei einer Temperatur unterhalb der höchsten Übergangstemperatur – entweder Schmelz- oder Glasübergang – der HPC kalt gestreckt. Vorzugsweise ist die Strecktemperatur auch höher als die Temperatur, bei der das erste kristalline Schmelzen nachgewiesen werden kann, und niedriger als die maximale Temperatur, bei der das abschließende kristalline Schmelzen in der SPC nachgewiesen werden kann. Das Kaltstrecken ist uniaxial oder biaxial bei einer Ausziehfähigkeit, die ausreichend ist, um eine atmungsaktive Folie einer Dicke zu erzeugen, die geringer ist als diejenige der Folie vor dem Kaltstrecken.

[0016] In einer Ausführungsform ist der Zugmodul der Folie nach dem Kaltstrecken vorzugsweise kleiner als oder gleich 375 MPa. In einer anderen Ausführungsform ist der Zugmodul der Folie nach dem Kaltstrecken vorzugsweise kleiner als oder gleich 160 MPa. Bevorzugte Folien weisen nach dem Kaltstrecken eine Wasserdampf-Transmissionsrate (WVTR) auf, die größer ist als diejenige jeder einzelnen Blend-Komponente, vorzugsweise größer als $2,54 \text{ g} \cdot \text{mm}^2/\text{md}$ ($100 \text{ g} \cdot \text{mil}/\text{m}^2\text{d}$) ist.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0017] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine kaltgestreckte atmungsaktive Folie, die aus einem Blend einer SPC und einer HPC – die beide oben definiert sind – gebildet wird.

Weiche Polymer-Komponente

[0018] Die SPC ist ein einzelnes Copolymer, das ein olefinisches Hauptmonomer und ein olefinisches Nebenmonomer enthält. Das olefinische Hauptmonomer ist Ethylen oder Propylen und wird als "Haupt" bezeichnet, weil es der primäre Bestandteil des Copolymers ist und vorzugsweise wenigstens 80 Mol-% der SPC ausmacht. Das olefinische Nebenmonomer ist ein lineares, verzweigtes oder ringhaltiges C_2 - C_{30} -Olefin, das zur Insertionspolymerisation befähigt ist, oder Kombinationen desselben und ist vom olefinischen Hauptmonomer verschieden. Die SPC ist semikristallin und hat einen Schmelzpunkt von mehr als 25°C , vorzugsweise mehr als 35°C , besonders bevorzugt von mehr als 50°C .

[0019] Eine semikristalline SPC gemäß der Erfindung hat einen Biegemodul von weniger als 100 MPa, mehr bevorzugt von weniger als 90 MPa, besonders bevorzugt von weniger als 80 MPa.

[0020] In einer anderen Ausführungsform hat eine semikristalline SPC gemäß der Erfindung einen Sekantenmodul von weniger als 350 MPa.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das olefinische Hauptmonomer Ethylen. In dieser Ausführungsform, in der die SPC ein Polyethylen-Copolymer ist, schließen bevorzugte olefinische Nebenmonomere lineare, verzweigte oder ringhaltige C_3 - C_{30} -Olefine, die zur Insertionspolymerisation befähigt sind, oder Kombinationen derselben ein. Bevorzugte olefinische Nebenmonomere sind lineare oder verzweigte C_3 - C_{20} - α -Olefine, mehr bevorzugt C_3 - C_8 - α -Olefine, besonders bevorzugt Propylen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen. Bevorzugte verzweigte α -Olefine schließen 4-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten und 3,5,5-Trimethyl-1-hexen ein. Bevorzugte ringhaltige olefinische Monomere enthalten bis zu 30 Kohlenstoffatome und umfassen unter anderem Cyclopenten, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Norbornen und Methylnorbornen.

[0022] Bevorzugte aromatische Gruppen-enthaltende Monomere enthalten bis zu 30 Kohlenstoffatome. Geeignete aromatische Gruppen-enthaltende Monomere umfassen wenigstens eine aromatische Struktur, vorzugsweise eine bis drei aromatische Strukturen, mehr bevorzugt einen Phenyl-, Indenyl-, Fluorenyl- oder Naphthylrest. Das aromatische Gruppen-enthaltende Monomer umfasst zudem wenigstens eine polymerisierbare Doppelbindung, so dass nach der Polymerisation die aromatische Struktur in Seitenstellung zum Polymergerüst vorliegt.

[0023] Bevorzugte aromatische Gruppen-enthaltende Monomere enthalten wenigstens eine aromatische Struktur, die einer polymerisierbaren olefinischen Gruppe beigefügt ist. Die polymerisierbare olefinische Gruppe kann linear, verzweigt, ringhaltig oder eine Mischung dieser Strukturen sein. Wenn die polymerisierbare olefinische Gruppe eine cyclische Struktur enthält, können die cyclische Struktur und die aromatische Struktur

sich 0, 1 oder 2 Kohlenstoffatome teilen. Bei der polymerisierbaren olefinischen Gruppe und/oder der aromatischen Gruppe können auch 1 bis alle Wasserstoffatome durch lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein. Besonders bevorzugte aromatische Monomere umfassen Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluole, Vinylnaphthalin, Allylbenzol und Inden, insbesondere Styrol und Allylbenzol.

[0024] In einer Ausführungsform ist das Polyether-Copolymer ein semikristallines, thermoplastisches, vorzugsweise statistisches Copolymer von Ethylen und wenigstens einem α -Olefin, am meisten bevorzugt lineares oder verzweigte C_3 - C_8 , mit einem Schmelzpunkt von 50 °C oder mehr, mehr bevorzugt von 60 °C oder mehr, besonders bevorzugt von 65 °C oder mehr, am meisten bevorzugt von 70 °C oder mehr. Vorzugsweise hat das Polyethylen-Copolymer einen Schmelzpunkt von 125 °C oder weniger, besonders bevorzugt von 120 °C oder weniger.

[0025] Typischerweise beträgt der mittlere Ethylengehalt 84 Mol-% oder mehr, vorzugsweise 87 Mol-% oder mehr, besonders bevorzugt 89 Mol-% oder mehr. Vorzugsweise ist der mittlere Ethylengehalt 99 Mol-% oder weniger, besonders bevorzugt 98 Mol-% oder weniger. Der Rest des Copolymers stellt ein oder mehrere olefinische Nebenmonomere dar, die zur Insertionspolymerisation befähigt sind, besonders bevorzugt eine oder mehrere α -Olefine, wie oben angegeben ist, und gegebenenfalls geringere Mengen an einem oder mehreren Dienmonomeren.

[0026] Die Dichte des Polyethylen-Copolymers ist vorzugsweise 0,865 g/cm³ oder mehr, besonders bevorzugt 0,870 g/cm³ oder mehr. Die maximale Dichte des Polyethylen in einer Ausführungsform ist 0,930 g/cm³ oder weniger. In einer anderen Ausführungsform ist die maximale Dichte des Polyethylen-Copolymers 0,915 g/cm³ oder weniger, mehr bevorzugt 0,865–0,900 g/cm³ und besonders bevorzugt 0,870–0,890 g/cm³.

[0027] Das Massenmittel der Molmasse (M_w) des Polyethylen-Copolymers ist typischerweise 30 000 oder mehr, vorzugsweise 50 000 oder mehr, besonders bevorzugt 80 000 oder mehr. Das M_w des Polyethylen-Copolymers ist typischerweise 500 000 oder weniger, mehr bevorzugt 300 000 oder weniger, besonders bevorzugt 200 000 oder weniger.

[0028] Polyethylen-Homopolymere und -Copolymere werden typischerweise unter Verwendung von Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatorsystemen hergestellt.

[0029] Besonders bevorzugte Polyethylen-Copolymere werden mit Metallocen-Katalysatoren hergestellt und weisen eine enge Molmassenverteilung auf, was bedeutet, dass das Verhältnis des Massenmittels der Molmasse zum Zahlenmittel der Molmasse gleich oder kleiner als 4 ist, am typischsten in einem Bereich von 1,7 bis 4,0, vorzugsweise von 1,8 bis 2,8 liegt.

[0030] Vorzugsweise haben mit Metallocen-Katalysatoren hergestellte Polyethylen-Copolymere auch eine enge Zusammensetzungsverteilung, was bedeutet, dass der partielle Comonomergehalt von Molekül zu Molekül ähnlich ist. Dies kann durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie-Analyse von diskreten Bereichen des Zahlenmittels oder Massenmittels der Molmasse (M_n oder M_w) gemessen werden, wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC-FTIR) ermittelt wird, und in eingeschränkten Fällen kann auch der Zusammensetzungsverteilungsbreitenindex (CDBI) oder der Löslichkeitsverteilungsbreitenindex (SDBI) zum Messen der Comonomer-Verteilung verwendet werden. Ein bevorzugtes Polyethylen-Copolymer hat eine derartige Comonomer-Verteilung, wenn dieselbe durch GPC-FTIR gemessen wird, dass der Comonomer-Gehalt jedes diskreten Molmassenbereichs, der 10 Gew.-% oder mehr des gesamten eluierten Copolymers umfasst, innerhalb von ± 30 % des Massenmittels des Comonomer-Gehalts des Polyethylen-Copolymers liegt, wenn dieser Mittelwert gleich 100 % ist, mehr bevorzugt innerhalb von ± 20 %, besonders bevorzugt innerhalb von ± 10 %. Wenn eine Messung durch SDBI anwendbar ist, ist der SDBI des Polyethylen-Copolymers vorzugsweise geringer als 35 °C, im Allgemeinen liegt er in einem Bereich von 10 °C bis 25 °C, vorzugsweise in einem Bereich von 15 °C bis 20 °C und am meisten bevorzugt in einem Bereich von 15 °C bis 18 °C. Wenn der CDBI anwendbar ist, ist der CDBI des Polyethylen-Copolymers vorzugsweise größer als 40 %, mehr bevorzugt größer als 50 %, besonders bevorzugt größer als 60 %. Das Polyethylen-Copolymer hat eine enge Zusammensetzungsverteilung, wenn es die oben erläuterten GPC-FTIR-, CDBI- oder SDBI-Kriterien erfüllt.

[0031] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Copolymer ein Single Site-katalysiertes "Polyethylen", das vorzugsweise unter Verwendung der Metallocen-Katalyse hergestellt wird. "Polyethylen", wie es hierin verwendet wird, bedeutet eine SPC, in der Ethylen das olefinische Hauptmonomer ist. Solche Polyethylen-Materialien sind von ExxonMobil Chemical Company of Houston, Texas unter dem Handelsnamen ExactTM- oder ExceedTM-Harzen kommerziell erhältlich. Diese Materialien können durch viele Verfahren (ein-

schließlich Aufschlämmung, Lösung, Hochdruck und Gasphase) unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden. Verfahren zur Herstellung einer Vielfalt von Polyethylen-Materialien mit Metallocen-Katalysatorsystemen sind wohlbekannt, siehe z.B. US 5,017,714, 5,026,798, 5,055,438, 5,057,475, 5,096,867, 5,153,157, 5,198,401, 5,240,894, 5,264,405, 5,278,119, 5,281,679, 5,324,800, 5,391,629, 5,420,217, 5,504,169, 5,547,675, 5,621,126, 5,643,847 und 5,801,113, US-A-08/769,191, 08/877,390, 08/473,693, 08/798,412 und 60/048,965 (jetzt veröffentlicht als US-A-5,767,208, 6,194,341, 6,143,682, 5,851, 6,100,214) und EP-A-277,004, WO-A-92/00333 und WO-A-94/03506. Die Herstellung von Copolymeren von Ethylen und cyclischen Olefinen wird in US-A-5,635,573 und 5,837,787 beschrieben, und Copolymeren von Ethylen und geminal disubstituierten Monomeren wie Isobutylene werden in US-A-5,763,556 beschrieben.

[0032] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist das olefinische Hauptmonomer Propylen. In dieser Ausführungsform schließen bevorzugte olefinische Nebenmonomere Ethylen und lineares oder verzweigtes C_4 - C_{30} - α -Olefin oder Kombinationen derselben ein. Bevorzugte lineare α -Olefine umfassen Ethylen oder C_4 - C_8 - α -Olefine, mehr bevorzugt Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen, besonders bevorzugt Ethylen und 1-Buten. Bevorzugte verzweigte α -Olefine schließen 4-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten und 3,5,5-Trimethyl-1-hexen ein.

[0033] Die niedrigen Kristallinitätsgrade in dem Polypropylen-Copolymer leiten sich ab von isotaktischen oder syndiotaktischen Polypropylen-Sequenzen, vorzugsweise isotaktischen Polypropylen-Sequenzen, die durch Einfügen von wie oben beschriebenen olefinischen Nebenmonomeren als Comonomere erhalten werden. Bevorzugte Polypropylen-Copolymere haben einen mittleren Propylengehalt auf Stoffmengenbasis von 49 % oder mehr, mehr bevorzugt von 59 % oder mehr, noch mehr bevorzugt von 65 % oder mehr, besonders bevorzugt von 72 % oder mehr, am meisten bevorzugt von 78 % oder mehr. Bevorzugte Polypropylen-Copolymere haben auch einen mittleren Propylengehalt auf Stoffmengenbasis von 97 % oder weniger. Der Rest des Copolymers stellt ein oder mehrere lineare oder verzweigte α -Olefine dar, wie oben ausgeführt wurde und gegebenenfalls geringe Mengen an einem oder mehreren Dienmonomeren.

[0034] Das semikristalline Polypropylen-Copolymer hat typischerweise eine Schmelzwärme von 5 J/g oder mehr, vorzugsweise von 9 J/g oder mehr, besonders bevorzugt von 11 J/g oder mehr. Das semikristalline Polypropylen-Copolymer hat typischerweise eine Schmelzwärme von 90 J/g oder weniger, vorzugsweise von 76 J/g oder weniger, besonders bevorzugt von 57 J/g oder weniger. Die Kristallinität des Polypropylen-Copolymers stammt von kristallisierbaren stereoregulären Propylen-Sequenzen.

[0035] In einer anderen Ausführungsform wird die Kristallinität des Polypropylen-Copolymer-SPC in Form der prozentualen Kristallinität ausgedrückt. Die Wärmeenergie für die höchste Polypropylen-Ordnung wird auf 189 J/g geschätzt. D.h. eine Kristallinität von 100 % ist gleich 189 J/g. Daher hat die vorliegende Erfindung gemäß den oben erwähnten Energieniveaus vorzugsweise eine minimale Polypropylen-Kristallinität von 3 % oder mehr, mehr bevorzugt von 5 % oder mehr, besonders bevorzugt von 6 % oder mehr und eine maximale Polypropylen-Kristallinität von 48 % oder weniger, vorzugsweise von 40 % oder weniger, mehr bevorzugt von 30 % oder weniger, besonders bevorzugt von 25 % oder weniger.

[0036] Das Polypropylen-Copolymer hat vorzugsweise einen einzigen breiten Schmelzübergang. Typischerweise zeigt eine Probe des Polypropylen-Copolymers sekundäre Schmelzpeaks neben dem Hauptpeak, wobei diese zusammen als ein einziger Schmelzpunkt angesehen werden. Der höchste dieser Peaks wird als Schmelzpunkt angesehen. Das Polypropylen-Copolymer hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 25 °C bis 110 °C, vorzugsweise in einem Bereich von 30 °C bis 105 °C, besonders bevorzugt in einem Bereich von 35 °C bis 90 °C.

[0037] Das Massenmittel der Molmasse des Polypropylen-Copolymers kann zwischen 10 000 und 5 000 000 g/cm³, vorzugsweise 80 000 und 500 000, liegen, wobei die MWD (M_w/M_n) zwischen 1,5 und 40,0, besonders bevorzugt zwischen 1,8 und 5 und am meisten bevorzugt zwischen 1,8 und 3 liegt. In einer anderen Ausführungsform wird es bevorzugt, dass das Polypropylen-Copolymer eine Mooney-Viskosität ML (1 + 4) bei 125 °C von weniger als 100, mehr bevorzugt von weniger als 75, besonders bevorzugt von weniger als 60, am meisten bevorzugt von weniger als 30 hat.

[0038] Das Polypropylen-Copolymer der vorliegenden Erfindung umfasst vorzugsweise ein zufälliges kristallisierbares Copolymer mit einer engen Zusammensetzungsverteilung. Die intermolekulare Zusammensetzungsverteilung des Polymers wird durch thermische Fraktionierung in einem Lösungsmittel bestimmt. Ein typisches Lösungsmittel ist ein gesättigter Kohlenwasserstoff wie Hexan oder Heptan. Diese Arbeitsweise der thermischen Fraktionierung wird nachstehend beschrieben. Typischerweise werden etwa 75 Gew.-% und be-

sonders bevorzugt 85 Gew.-% des Polymers als eine oder zwei benachbarte lösliche Fraktionen isoliert, wobei der Rest des Polymers in unmittelbar vorhergehenden oder nachfolgenden Fraktionen vorliegt. Jede dieser Fraktionen hat eine Zusammensetzung (Gew.-%-Gehalt an Ethylen oder eines anderen α -Olefins) bei einer Differenz von nicht mehr als 20 % (relativ) und besonders bevorzugt von 10 % (relativ) des mittleren Gew.-%-Gehalts an Comonomer, wie Ethylen oder eines anderen α -Olefins, des Polypropylen-Copolymers. Das Polypropylen-Copolymer hat eine enge Zusammensetzungsverteilung, wenn es den oben aufgeführten Fraktionierungstest erfüllt.

[0039] Die Länge und Verteilung der stereoregulären Propylen-Sequenzen in bevorzugten Polypropylen-Copolymeren steht im Einklang mit der im Wesentlichen zufälligen statistischen Copolymerisation. Es ist wohlbekannt, dass die Sequenzlänge und -verteilung zu den Reaktivitätsverhältnissen der Copolymerisation in Beziehung stehen. Unter im Wesentlichen zufällig verstehen wir ein Copolymer, für das das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse im Allgemeinen 2 oder kleiner ist. In Stereoblock-Strukturen ist die mittlere Länge der PP-Sequenzen größer als diejenige von im Wesentlichen zufälligen Copolymeren mit einer ähnlichen Zusammensetzung. Polymere des Standes der Technik mit Stereoblock-Struktur haben eher eine Verteilung der PP-Sequenzen, die mit diesen blockartigen Strukturen im Einklang steht, als eine zufällige im Wesentlichen statistische Verteilung. Die Reaktivitätsverhältnisse und die Sequenzverteilung des Polymers können durch C-13-NMR bestimmt werden, welche die Ethylenreste in Beziehung zu ihren benachbarten Propylenresten lokalisiert. Zur Herstellung eines kristallisierbaren Copolymers mit der erforderlichen Zufälligkeit und engen Zusammensetzungsverteilung ist es wünschenswert, einen Single-Site-Katalysator zu verwenden. In einer Ausführungsform wird der Single-Site-Katalysator in einem gut gemischten Durchflussröhrtank-Polymerisationsreaktor verwendet, der nur eine einzige Polymerisationsumgebung für im Wesentlichen alle Polymerketten von bevorzugten Polypropylen-Copolymeren erlaubt.

[0040] Bevorzugte Polypropylen-Copolymere dieser Ausführungsform werden durch Polymerisation von Propylen und wenigstens eines C_2 - oder C_4-C_{20} - α -Olefins in Gegenwart eines chiralen Metallocen-Katalysators mit einem Aktivator und gegebenenfalls einem Radikalfänger, am meisten bevorzugt Ethylen und Propylen, hergestellt. Bevorzugte chirale Metallocen-Katalysatoren sind solche, die dafür bekannt sind, dass sie das Einfügen von Propylen in überwiegend isotaktische Polypropylen-Pentaden und das statistische zufällige Einfügen des α -Olefins oder eines anderen olefinischen Comonomers (anderer olefinischer Comonomere) begünstigen. Der Ausdruck "Metallocen" und "Metallocen-Katalysator-Vorstufe" sind in der Technik bekannte Begriffe, um Verbindungen zu bezeichnen, die ein Übergangsmetall M der Gruppe IV, V oder VI mit einem Cyclopentadienyl (Cp)-Liganden oder mehreren Cyclopentadienyl (Cp)-Liganden, die substituiert sein können, mit wenigstens einem von Nicht-Cyclopentadienyl abgeleiteten Liganden X und keinem oder einem Heteroatom-enthaltenden Liganden Y besitzen, wobei die Liganden an M koordinativ angelagert sind und ihre Anzahl der Wertigkeit des Übergangsmetalls entspricht. Die Metallocen-Katalysator-Vorstufen benötigen im Allgemeinen eine Aktivierung mit einem geeigneten Co-Katalysator (als Aktivator bezeichnet), um einen aktiven Metallocen-Katalysator zu ergeben, der sich im Allgemeinen auf einen metallorganischen Komplex mit einer vakanten Koordinationsstelle bezieht, die Olefine koordinativ binden, einfügen und polymerisieren kann.

[0041] Bevorzugte Metallocene sind Cyclopentadienyl (Cp)-Komplexe, die zwei Cp-Ringsysteme als Liganden aufweisen. Die Cp-Liganden bilden vorzugsweise einen gebogenen Sandwich-Komplex mit dem Metall und sind vorzugsweise in einer starren Konfiguration durch eine Verbrückungsgruppe eingeschlossen. Diese Cyclopentadienyl-Komplexe haben die allgemeine Formel: $(Cp^1R^1_m)R^3_n(Cp^2R^2p)MX_q$ wobei Cp^1 von Ligand $(Cp^1R^1_m)$ und Cp^2 von Ligand $(Cp^2R^2_p)$ vorzugsweise identisch sind, R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ein Halogen oder eine Kohlenwasserstoffgruppe, eine Halogenkohlenwasserstoffgruppe, eine Kohlenwasserstoffgruppe-substituierte metallorganische Gruppe oder eine Halogenkohlenwasserstoffgruppe-substituierte metallorganische Gruppe mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen sind, m vorzugsweise 1 bis 5 ist, p vorzugsweise 1 bis 5 ist, und vorzugsweise zwei R^1 - und/oder R^2 -Substituenten an benachbarten Kohlenstoffatomen des damit assoziierten Cyclopentadienylrings unter Bildung eines Rings mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen verbunden werden können, R^3 eine Verbückungsgruppe ist, n die Anzahl der Atome in der direkten Kette zwischen den zwei Liganden ist und vorzugsweise 1 bis 8, am meisten bevorzugt 1 bis 3 ist, M ein Übergangsmetall mit einer Wertigkeit von 3 bis 6, vorzugsweise aus der Gruppe IV, V oder VI des Periodensystems ist und vorzugsweise in der höchsten Oxidationsstufe vorliegt, X jeweils ein Nicht-Cyclopentadienyl-Ligand ist und unabhängig eine Kohlenwasserstoffgruppe, eine Oxykohlenwasserstoffgruppe, eine Halogenkohlenwasserstoffgruppe, eine Kohlenwasserstoffgruppe-substituierte metallorganische Gruppe, eine Oxykohlenwasserstoffgruppe-substituierte metallorganische Gruppe oder eine Halogenkohlenwasserstoffgruppe-substituierte metallorganische Gruppe ist, die bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, q gleich der Wertigkeit von M minus 2 ist.

[0042] Zahlreiche Beispiele der oben für die Erfindung beschriebenen Biscyclopentadienyl-Metallocene sind

in US-A-5,324,800; 5,198,401; 5,278,119; 5,387,568; 5,120,867; 5,017,714; 4,871,705; 4,542,199; 4,752,597; 5,132,262; 5,391,629; 5,243,001; 5,278,264; 5,296,434 und 5,304,614 offenbart.

[0043] Erläuternde, aber nicht einschränkende Beispiele für bevorzugte Biscyclopentadienyl-Metallocene des oben in der Gruppe 1 beschriebenen Typs 1 für die Erfindung sind die racemischen Isomere: μ -(CH₃)₂Si(indenyl)₂M(Cl)₂ μ -(CH₃)₂Si(indenyl)₂M(CH₃)₂ μ -(CH₃)₂Si(tetrahydroindenyl)₂M(Cl)₂ μ -(CH₃)₂Si(tetrahydroindenyl)₂M(CH₃)₂ μ -(CH₃)₂Si(indenyl)₂M(CH₂CH₃)₂ μ -(C₆H₅)₂C(indenyl)₂M(CH₃)₂; wobei M aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Zr, Hf oder Ti besteht.

[0044] Ein bevorzugtes in der vorliegenden Erfindung verwendetes Polypropylen-Copolymer wird ausführlich in "Second Polymer Component (SPC)" in den gleichzeitig anhängigen US-Anmeldungen USSN 60/133,966, eingereicht am 13. Mai 1999 (jetzt als US-A-6,500,563 veröffentlicht), USSN 06/342,854, eingereicht am 29. Juni 1999 (jetzt als US-A-6,642,316 veröffentlicht) und USSN 08/910,001, eingereicht am 12. August 1997 (jetzt als WO 99/07788 veröffentlicht) und ausführlicher als "Propylene Olefin Copolymer" in USSN 09/346,460, eingereicht am 1 Juli 1999 (jetzt als US-A-2002/000 4575 veröffentlicht), beschrieben.

[0045] Zusätzlich dazu können ein oder mehrere Comonomere (d.h. die olefinischen Nebenmonomere), die unter anderem aus Ethylen, Propylen und α -Olefinen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und Styrolen ausgewählt sind – die Polyethylen- und Polypropylen-Copolymere, wie oben beschrieben wurde – gegebenenfalls langketige Verzweigungen aufweisen. Diese können gegebenenfalls unter Verwendung eines oder mehrerer α,ω -Diene gebildet werden. Alternativ dazu kann die weiche Polymer-Komponente geringe Mengen wenigstens eines Dien enthalten, und mehr bevorzugt ist wenigstens eines der Diene ein nicht-konjugiertes Dien, um die Vulkanisation und eine andere chemisch Modifikation zu erleichtern. Die Menge an Dien ist vorzugsweise nicht größer als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht größer als 5 Gew.-%. Das Dien kann aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus solchen besteht, welche für die Vulkanisation von Ethylen-Propylen-Kautschuken und vorzugsweise Ethylen-Norbornen, Vinylnorbornen, Dicyclopentadien und 1,4-Hexadien (erhältlich von Du Pont Chemicals) verwendet werden.

[0046] In einer anderen Ausführungsform kann die SPC ein Blend von diskreten Polymeren sein. Solche Blends können aus zwei oder mehr Polyethylen-Copolymeren (wie oben beschrieben wurde), zwei oder mehr Polypropylen-Copolymeren (wie oben beschrieben wurde) oder wenigstens einem solchen Polyethylen-Copolymers oder Polypropylen-Copolymers bestehen, wobei sich jede der Komponenten des SPC-Blends individuell als eine SPC eignen würde.

[0047] In einer weiteren Ausführungsform können Ethylen-Copolymere mit Vinylacetat (EVA) und/oder Methylacrylat (EMA) entweder als unabhängige SPC oder Blend-Komponenten in dem vermischten SPC verwendet werden.

Harte Polymer-Komponente

[0048] Die harte Polymer-Komponente ist ein Polystyrol-Homopolymer, -Copolymer oder eine Kombination derselben. Die harte Polymer-Komponente hat einen Biegemodul von größer als 200 MPa, mehr bevorzugt von größer als 400 MPa, besonders bevorzugt von größer als 800 MPa.

[0049] Die harte Polymer-Komponente hat vorzugsweise einen Sekantenmodul von größer als 400 MPa, mehr bevorzugt von größer als 600 MPa, besonders bevorzugt von größer als 800 MPa.

[0050] Polystyrol-Homopolymere oder -Copolymere werden typischerweise durch die Additionspolymerisation von Styrol und gegebenenfalls eines oder mehrerer Comonomere gebildet. Bevorzugte Polystyrol-Polymeren, die als harte Polymer-Komponente gemäß der Erfindung verwendet werden sollen, sollten wenigstens 50 Mol-%, mehr bevorzugt mehr als 70 Mol-%, besonders bevorzugt mehr als 85 Mol-% ausmachen. Jedes Copolymer von Styrol und anderen Monomeren mit einer vinylischen oder anderen polymerisierbaren Nichtsättigung kann hierin verwendet werden. Bevorzugte Comonomere umfassen unter anderem p-Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Vinyltoluol, Butadien und C₂-C₂₀- α -Olefine, insbesondere Ethylen.

[0051] In einer anderen Ausführungsform kann die HPC ein Blend von zwei oder mehreren Polystyrol-Polymeren sein (wie oben beschrieben wurde), wobei sich jede der Komponenten des HPC-Blends individuell als eine HPC eignen würde.

Polymer-Blend

[0052] Bei dem physikalischen Verfahren der Herstellung des Blends sollte ein ausreichendes Mischen erfolgen, um zu gewährleisten, dass ein gleichmäßiges Blend hergestellt wird, bevor die Umwandlung in eine Folie erfolgt. Mischverfahren umfassen einfache Festzustand-Blends der Pellets oder pelletisierte Schmelzzustand-Blends von Rohpolymer-Körnchen, von Körnchen mit Pellets oder von Pellets der zwei Komponenten, da das Extrusionsverfahren zur Bildung einer Folie das erneute Schmelzen und Mischen des Rohmaterials einschließt. In dem Verfahren des Formpressens erfolgt jedoch ein geringes Vermischen der Schmelzkomponenten, und ein pelletisiertes Schmelzblend würde gegenüber einfachen Festzustand-Blends der Bestandteil-bildenden Pellets und/oder Körnchen bevorzugt werden. Der Fachmann ist dazu befähigt, die richtige Arbeitsweise zum Vermischen der Polymere auszuwählen, um die Notwendigkeit für ein inniges Vermischen der Komponentenbestandteile mit dem Wunsch nach einem wirtschaftlichen Verfahren auszugleichen.

[0053] Vorzugsweise werden Blends durch Schmelzvermischen der Komponenten oberhalb der Übergangstemperatur beider Komponenten hergestellt.

[0054] Die Blend-Komponenten werden für eine gegebene Anwendung auf der Basis der erwünschten Morphologie ausgewählt. Die SPC kann co-kontinuierlich mit der HPC in der aus dem Blend gebildeten Folie sein, es wird jedoch eine dispergierte HPC-Phase in einer kontinuierlichen SPC-Phase bevorzugt. Die Komponentenauswahl basiert auf der Nichtmischbarkeit oder Inkompatibilität der SPC und der HPC (siehe D.R. Paul, S. Newman, Polymer Blends, Academic Press New York 1978). Dies gewährleistet eine schwache Grenzfläche, die sich unter uniaxalem oder biaxalem Strecken trennen kann. Der Fachmann kann die Volumenfraktionen der zwei Komponenten auswählen, um eine dispergierte HPC-Morphologie in einer kontinuierlichen SPC-Matrix basierend auf dem Viskositätsverhältnis der Komponenten, herzustellen (siehe S. Wu Polymer Engineering and Science, Band 27, Seite 335, 1987). Die Auswahl von nichtmischbaren Komponenten ist entscheidend, um eine Trennung der Grenzfläche zu bilden, da nicht jedes nichtmischbare Blendsystem an der Grenzfläche unter einem Verstrecken versagt.

[0055] Vorzugsweise wird die SPC mit 10–70 Gew.-% der HPC, mehr bevorzugt 15–60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20–50 Gew.-% vermischt, bezogen auf das Gesamtgewicht der zwei Polymer-Komponenten. Vor dem Kaltstrecken hat die Folie vorzugsweise einen Zugmodul von weniger als 400 MPa, besonders bevorzugt von weniger als 300 MPa.

[0056] Bevorzugte Blends sind frei oder im Wesentlichen frei von einer kompatibilisierenden Polymer-Zusammensetzung, solche Blends können aber typische Mengen anderer Additive enthalten, die üblicherweise in Folienblends verwendet werden.

Folienherstellung

[0057] Aus dem SPC/HPC-Blend der Polymere kann eine Folie oder eine Schicht einer Mehrschichtenfolie durch in der Technik wohlbekannte Verfahren wie Formpressen gebildet werden. Alternativ dazu können die Polymere im geschmolzenen Zustand oberhalb der Übergangstemperatur beider Komponenten durch eine flache Düse extrudiert und dann gekühlt werden. Alternativ dazu können die Polymere im geschmolzenen Zustand oberhalb der Übergangstemperatur beider Komponenten durch eine Ringdüse extrudiert und dann geblasen und gekühlt werden, um eine Blasfolie zu bilden. Die Blasfolie kann axial aufgeschnitten und aufgefaltet werden, um eine flache Folie zu bilden. Die Folien der Erfindung werden entweder uniaxial oder biaxial (d.h. im Wesentlichen gleichermaßen in der Maschinenquer- und der Maschinenrichtung) kaltgestreckt oder plastisch verformt.

[0058] Für die Zwecke der Erfindung bedeutet "kaltgestreckt" das Strecken der Folie bei einer vorher ausgewählten Temperatur in einem effektiven Ausmaß, um eine Trennung an der Grenzfläche zwischen den inkompatiblen oder nichtmischbaren HPC- und SPC-Phasen zu erzeugen. Die optimale Kombination der Streckausmaße und der Strecktemperatur variiert gemäß der speziellen HPC und SPC und deren relativen Mengen in dem Blend, im Allgemeinen folgt sie aber den Kriterien, die nachstehend aufgeführt sind.

[0059] Die bevorzugte Strecktemperatur hängt von den Komponenten des Blends ab. Erstens liegt die Strecktemperatur vorzugsweise unterhalb der höchsten Übergangstemperatur der HPC. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der HPC ist die höchste Übergangstemperatur entweder die Glasübergangstemperatur (T_g) oder die kristalline Schmelztemperatur (T_m), wenn das Material eine T_m hat. Für Polystyrol ist die T_g der niedrigste Übergang und wird in der zugänglichen Literatur so angegeben, dass sie in einem Bereich von 100

°C bis 105 °C für ein Polystyrol-Homopolymer liegt. Zweitens liegt die Strecktemperatur oberhalb der Temperatur, bei der das kristalline Schmelzen zuerst durch DSC nachgewiesen werden kann. Für Polyethylen- und Polypropylen-SPCs, wie oben beschrieben wurde, ist die niedrigste Temperatur des kristallinen Schmelzens höher als 25 °C und wahrscheinlich höher als 30 °C.

[0060] Für eine SPC eines einzelnen Polymers liegt die am meisten bevorzugte Strecktemperatur zwischen der Temperatur, bei der das kristalline Schmelzen zuerst nachgewiesen werden kann, und der Temperatur, bei der das kristalline Schmelzen im Wesentlichen beendet ist oder nicht mehr nachgewiesen werden kann. In einer Ausführungsform wird es zugelassen, dass die Folie eine Gleichgewichtstemperatur vor dem Strecken erreicht, und die Strecktemperatur liegt in einem Bereich von $T_m - 20$ °C bis $T_m + 10$ °C, besonders bevorzugt von $T_m - 10$ °C bis $T_m + 5$ °C, wobei T_m die kristalline Schmelzpeak-Temperatur der SPC ist. In einer anderen Ausführungsform wird es zugelassen, dass eine Folie eine Gleichgewichtstemperatur vor dem Strecken erreicht, und die Strecktemperatur liegt in einem Bereich von $T_m - 50$ °C bis $T_m + 10$ °C.

[0061] Für eine SPC, die aus einem Blend von zwei oder mehr Polymeren gebildet wird, verbreitert sich dieser Temperaturbereich, da das Polymerblend mehrere Schmelzpeaks haben kann. In dem Fall solcher SPC-Blends regelt die obere Übergangstemperatur die obere Grenze für die Strecktemperatur. Z.B. wird es wie bei einer Einzelpolymer-SPC zugelassen, dass die Folie eine Gleichgewichtstemperatur vor dem Strecken erreicht. In diesem Fall liegt die Strecktemperatur in einem Bereich von $T_{m1} - 20$ °C bis $T_{m2} + 10$ °C, besonders bevorzugt von $T_{m1} - 10$ °C bis $T_{m2} + 5$ °C, wobei T_{m1} die niedrigste kristalline Schmelzpeak-Temperatur ist und T_{m2} die höchste kristalline Schmelzpeak-Temperatur der vermischten SPC ist.

[0062] Bevorzugte biaxiale Streckgrade reichen von 200 % × 200 % bis zu 850 % × 850 %, mehr bevorzugt von 300 % × 300 % bis zu 800 % × 800 %, besonders bevorzugt von 400 % × 400 % bis zu 700 % × 700 %. Ein hypothetisches Beispiel für ein Strecken von 200 % × 200 % bedeutet, dass eine Folienprobe einer Größe von 10 cm × 10 cm zu nominell 20 cm × 20 cm gestreckt werden würde. Ein minimales Strecken oder Ziehen wird durch eine sichtbare Änderung der Farbe der Folie von halb-transparent hin zu weiß angezeigt. Ohne den Umfang der Erfindung einschränken zu wollen, wird doch angenommen, dass ein Weißwerden der Folie durch Streuung des Lichts durch Hohlräume in der Folie gebildet wird, die durch die Trennung an der Grenzfläche zwischen den inkompatiblen HPC- und SPC-Phasen verursacht werden. Diese Hohlräume vereinigen sich auch unter Bildung weitschweifiger Wege durch die Foliendicke, so dass die Folie semipermeabel oder selektiv permeabel wird. Ein maximales Strecken kann von einigen nicht optimalen Blends vor den oben erwähnten Grenzen in den Folien erreicht werden, und/oder wenn bei nicht optimalen Strecktemperaturen bei einem geringeren Ausziehfähigkeitsverhältnis gestreckt wurde.

[0063] Nach der Aufhebung der Streckkraft ermöglicht man ein Schrumpfen der Folien. Bevorzugte Kombinationen von SPC/HPC-Blends, Streckgraden und Strecktemperaturen ergeben Folien, die zu einer permanent gestreckten Verformung, bezogen auf die Folie vor dem Strecken, von 150 % × 150 % bis zu 850 % × 850 %, mehr bevorzugt von 250 % × 250 % bis zu 800 % × 800 %, besonders bevorzugt von 350 % × 350 % bis zu 700 % × 700 % schrumpfen.

Endeigenschaften der Folie

[0064] Nach dem Kaltstrecken hat die Folie einen Zugmodul von weniger als 160 mPa, mehr bevorzugt von weniger als 100 MPa, besonders bevorzugt von weniger als 80 MPa.

[0065] In einer anderen Ausführungsform hat die Folie nach dem Kaltstrecken vorzugsweise einen Zugmodul von weniger als 375 mPa, mehr bevorzugt von weniger als 250 MPa, besonders bevorzugt von weniger als 200 MPa.

[0066] Folien gemäß der Erfindung weisen eine höhere Wasserdampf-Transmissionsrate (WVTR) auf, als man auf der Basis des Massenmittels der WVTR jeder der Folienblend-Komponenten erwarten würde. Folien gemäß der Erfindung weisen eine WVTR auf von wenigstens 2,54 g·mm/m²d (100 gm-mil/m²d), mehr bevorzugt von wenigstens 5,8 g·mm/m²d (200 gm-mil/m²d), noch mehr bevorzugt von wenigstens 7,62 g·mm/m²d (300 gm-mil/m²d), besonders bevorzugt von wenigstens 12,7 g·mm/m²d (500 gm-mil/m²d), am meisten bevorzugt von wenigstens 25,4 g·mm/m²d (1000 gm-mil/m²d).

[0067] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung weisen atmungsaktive Folien auch eine im Wesentlichen gleichmäßige weiße Farbe auf, im Vergleich zu den trüben lichtdurchlässigen Folien vor dem Strecken.

Beispiele

Testmethoden

[0068] Der Schmelzpunkt (T_m), die Glasübergangstemperatur (T_g) und die Schmelzwärme (ΔH_f), der Mehrfach-Schmelzpeak und alle Messungen, die mit dem Nachweis des kristallinen Schmelzens oder der Kristallisation verbunden sind, werden durch Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) gemessen oder aus üblicherweise anerkannten Veröffentlichungen erhalten, wie typische Übergangstemperaturen, die in Principles of Polymer Systems, Rodriguez, 2. Aufl., McGraw Hill Chemical Engineering Series, Seite 38, Tabelle 3-1 aufgeführt sind. DSC wurde durch eine modifizierte Version der ASTM Methode D-3417 durchgeführt. Vorzugsweise 6 mg bis 10 mg einer Folie des bevorzugten Polymers, die bei etwa 200 °C bis 230 °C gepresst wurde, werden mit einer Stanzdüse entfernt und wenigstens 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gealtert. Am Ende dieser Zeitspanne wird die Probe in ein Differential-Scanning-Kalorimeter gelegt und auf etwa –50 °C bis –70 °C abgekühlt. Die Probe wird mit etwa 10–20 °C/min erwärmt, um eine Endtemperatur von 200 °C bis 220 °C zu erreichen. Die Wärmeabgabe wird als die Fläche unter dem Schmelzpeak oder den Schmelzpeaks der Probe aufgezeichnet, die sich typischerweise bei einem maximalen Peak bei 30 °C bis 150 °C befindet und zwischen den Temperaturen von 0 °C und 180 °C erfolgt. Die Wärmeabgabe wird in Joule als Maß der Schmelzwärme gemessen. Der Schmelzpunkt wird als die Temperatur der größten Wärmeabsorption in dem Schmelztemperaturbereich der Probe aufgezeichnet.

[0069] Der Zugmodul wurde durch die ASTM Methode D-1708 gemessen.

[0070] Der Biegemodul wurde durch die ASTM Methode D-790 gemessen.

[0071] Der Sekantenmodul wurde durch die ASTM Methode D-882 gemessen.

[0072] Die Mooney-Viskosität wurde durch die ASTM Methode D-1646 gemessen.

[0073] Der Schmelzindex (MI) wurde durch die ASTM Methode D-1238(E) gemessen.

[0074] Die Schmelzflussrate wurde durch die ASTM Methode D-1238(L) gemessen.

[0075] Massen- und Zahlenmittel der Molmasse (M_w und M_n) wurden durch Gelpermeationschromatographie mit dem Gelpermeationschromatographie-Detektor Waters 150 und dem Online-Lichtstreuungsphotometer Chromatix KMX-6 gemessen. Das System wird bei 135 °C mit 1,2,4-Trichlorbenzol als mobile Phase verwendet. Showdex (von Showa Denko America, Inc.)-Polystyrolgelsäulen 802, 803, 804 und 805 wurden verwendet. Diese Technik wird in "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III" J. Cazes Herausg., Marcel Dekker, 1981, S. 207 diskutiert. Es wurden keine Korrekturen der Säulenstreuung verwendet. M_w/M_n wurde aus den Eluierungszeiten berechnet. Die numerischen Analysen wurden unter Verwendung der kommerziell erhältlichen Beckman/CIS LALLS Software in Verbindung mit dem Standard-Gelpermeationspaket durchgeführt.

[0076] Der Comonomer-Gehalt diskreter Molmassenbereiche kann durch Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Verbindung mit durch GPC gesammelten Proben gemessen werden. Ein solches Verfahren wird von Wheeler and Willis, Applied Spectroscopy, 1993, Band 47, S. 1128–1130 beschrieben. Unterschiedliche, aber ähnliche Verfahren sind für diesen Zweck auch funktionsfähig und dem Fachmann wohlbekannt.

[0077] Der Comonomer-Gehalt und die Sequenzverteilung der SPC können durch magnetische Kohlenstoff-13-Kernresonanz (C-13 NMR) gemessen werden, und ein solches Verfahren ist dem Fachmann wohlbekannt.

[0078] Das Testen der Wasserdampftransmissionsrate (WVTR) wurde gemäß ASTM E-96-66(E) durchgeführt, außer dass die Temperatur von 38 °C auf 30 °C abgeändert wurde und die relative Feuchtigkeit von 90 % auf 100 % abgeändert wurde. Eine andere Quelle für das Testen der WVTR ist PDL Permeability and Other Film Properties of Plastics and Elastomers, PDL Handbook Series, 1995.

[0079] Der Zusammensetzungsverteilungsbreitenindex ("Composition Distribution Breath Index") (CDBI) ist als die Gew.-% an Copolymer-Molekülen, die einen Comonomer-Gehalt innerhalb von 50 % (d.h. 50 % auf jeder Seite) des medianen gesamten molaren Comonomer-Gehalts haben, definiert. CDBI-Messungen können unter Verwendung der Temperature Rising Elution Traction (TREF) durchgeführt werden, wie in der Technik

wohlbekannt ist. Diese Technik wird von Wild et al. in Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition, Band 20, S. 441 (1982) und in der PCT Patentanmeldung WO-A-93/03093, veröffentlicht am 18. Februar 1993, beschrieben.

[0080] Der Löslichkeitsverteilungsbreitenindex ("Solubility Distribution Breadth Index (SDBI) ist ein Mittel zum Messen der Comonomer-Verteilung in einem Copolymer, das Komponenten mit variierenden Molmassen und MWDs aufweist, wie in US-A-5,008,204 und der veröffentlichten PCT-Anmeldung WO-A-93/03093 beschrieben ist.

Probenherstellung und Testen

[0081] Versuche wurden mit den folgenden Blend-Komponenten durchgeführt.

[0082] SPC1 ist ein Polypropylen-Copolymer, das 12 Gew.-% Ethylen als Comonomer und als Rest Propylen mit einer Mooney-Viskosität ML (1 + 4) bei 125 °C von 13–14 enthält. Das Copolymer wurde unter Verwendung eines chiralen Metallocen-Katalysators hergestellt, der dafür bekannt ist, das statistische, zufällige Einfügen des Ethylen-Comonomers und die Propylen-Zugabe unter Bildung isotaktischer Reihen zu begünstigen. Das Copolymer ist ein thermoplastisches Elastomer und hat eine T_m von 65 °C aus der abgeleiteten Kristallinität, die sich aus isotaktischen Polypropylen-Pentaden ergibt. Dieses Copolymer wurde gemäß der Beschreibung von "Second Polymer Component (SPC)" in den gleichzeitig anhängigen US-Anmeldungen USSN 60/133,966, eingereicht am 13. Mai 1999 (jetzt als US-A-6,500,563 veröffentlicht) und USSN 06/342,854, eingereicht am 29. Juni 1999 (jetzt als US-A-6,642,316 veröffentlicht) hergestellt und weiterhin ausführlicher als "Propylene Olefin Copolymer" in USSN 09/346,460, eingereicht am 1. Juli 1999 (jetzt als US-A-20020004575 veröffentlicht), beschrieben.

[0083] SPC2 ist ein Polypropylen-Copolymer, das 14 Gew.-% Ethylen enthält. Das Copolymer wurde unter Verwendung eines chiralen Metallocen-Katalysators hergestellt, wie oben für SPC1 beschrieben ist. Das Copolymer ist ein thermoplastisches Elastomer und hat eine T_m von 50 °C aus der abgeleiteten Kristallinität, die sich aus isotaktischen Polypropylen-Pentaden ergibt.

[0084] SPC3 ist ein Polyethylen-Copolymer, das als ExactTM 4033 Polymer von ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas verkauft wird. Dieses Copolymer hat eine Dichte von 0,880 g/cm³, einen MI von etwa 0,8 g/10 min und eine T_m von 60 °C.

[0085] SPC4 ist ein Polyethylen-Copolymer, das als ExactTM 4011 Polymer von ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas verkauft wird. Dieses Copolymer hat eine Dichte von 0,887, einen MI von 2,2 und eine Schmelztemperatur von etwa 68 °C.

[0086] HPC1 ist ein Polystyrol-Homopolymer mit einem MI von 7,5 g/10 min, erhältlich von Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin.

[0087] HPC2 ist HD7755 Polyethylen-Polymer, das von ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas verkauft wird. Dieses Polymer hat eine Dichte von 0,95 g/cm³, einen MI von etwa 0,055 und eine T_m von 130 °C.

[0088] HPC3 ist HD6705 Polyethylen-Polymer, das von ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas verkauft wird. Dieses Polymer hat eine Dichte von 0,9525 g/cm³, einen MI von etwa 19 und eine T_m von 127 °C.

[0089] HPC4 ist ein Polyethylen-Polymer, das von ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas verkauft wird. Dieses Polymer hat eine Dichte von 0,9525 g/cm³, einen MI von etwa 7 und eine T_m von 129 °C.

[0090] A1 ist das Antioxidationsmittel IrganoxTM IR 1076, das von Ciba-Geigy Corp., Greensboro, North Carolina erhältlich ist.

[0091] Weiche Polymere und hartes Polymer, die aus dieser obigen Liste ausgewählt sind, wurden in Gewichtsverhältnissen vermischt, wie in den Tabellen 1 bis 6 aufgeführt ist, und für weitere Tests und Bewertungen zu gepressten Folien geformt. Die Blendanteile betragen etwa 40 g jeweils für einen ähnlich großen Mischer. Jedes Blend wurde in einem Brabender-Mischer 5 Minuten lang bei 190 °C bis 200 °C mit einer Mischkopfgeschwindigkeit von etwa 60 U/min vermischt. Jedes Blend wurde dann unter Verwendung einer Carver-Presse zu einer Folie von 10 cm × 10 cm × 254 µm Dicke gepresst. Vermischte Polymeranteile wurden zuerst auf die Presse bei Kontaktdruck während einer gewissen Zeitspanne gelegt, dann unter Last (Lasten)

während einer festen Zeitspanne (fester Zeitspannen) gehalten und schließlich während einer Zeitspanne und unter einer anderen Last abgekühlt. Spezielle Zeiten, Drücke und Temperaturen der Misch- und Pressverfahren sind in den Tabellen 1–6 aufgeführt.

[0092] Alle in den Tabellen 1–6 hergestellten Folien wurden wenigstens 2 Wochen lang bei Umgebungsbedingungen (23 °C und Atmosphärendruck) gealtert, bevor Streckversuche auf einer T M Long Streckmaschine durchgeführt wurden. Proben einer Größe von etwa 5 cm × 5 cm wurden aus den ursprünglichen Folien herausgeschnitten, bevor gestreckt oder gezogen wurde. Beobachtungen des Weißwerdens der Folie wurden als Hinweis auf die Hohlraumbildung und daher die Atmungsaktivität verwendet. Die Verstreckungsgrade, Bedingungen und Zeiten und die Leistungsfähigkeit der verstreckten Folien sind auch in den Tabellen 1–6 aufgeführt.

Tabelle 1 – Folienherstellung und -testen

Beispiel	1	2	3	4	5
SPC1 (Gew.-%)	-	-	-	-	-
SPC2 (Gew.-%)	-	-	-	-	-
SPC3 (Gew.-%)	80	75	70	70	70
HPC1 (Gew.-%)	20	25	30	30	30
HPC2 (Gew.-%)	-	-	-	-	-
HPC3 (Gew.-%)	-	-	-	-	-
A1 (Gew. %)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Mischtemperatur (°C)	190	190	190	190	190
Mischzeit (min)	5	5	5	5	5
Pressstemperatur (°C)	180	180	180	180	180
Zeit in der Presse bei Kontaktdruck (min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zeit in der Presse bei Last in min bei kg (min bei lbs)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6809,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6809,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6809,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6809,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6809,88 (15000)
Zeit auf Kühlplatten bei Last in min bei kg (min bei lbs)	2 bei 2267,96 (5000)				
Vorheiztemperatur in °C (°F)	54 (130)	54 (130)	54 (130)	49 (120)	60 (140)
Griffdruck (psi)	450	450	450	450	450
Streckrate (inch/s)	1	1	1	1	1
Vorheizzeit (s)	15	15	15	15	15
Vorstreckzeit (s)	5	5	5	5	5
Strecken in MD und TD-Richtung (%)	600	650	650	650	650
Weißwerden	ja	ja	ja	ja	ja
elastisch	ja	ja	ja	ja	ja
WVTR in g·mm/m ² d (gm·mil/m ² ·d)	57 (1,45)	6,55 (258)	11,98 (472)	9,40 (370)	52,4 (2063)

Anmerkung: alle Gew.% basierten auf SPC + HPC = 100 %

[0093] SPC3 hatte ein geschätztes WVTR von 1,19 g·mm/m²d (47 gm·mil/m²·d). HPC1 ist wesentlich weniger durchlässig als SPC3. Daher würde man erwarten, dass jedes Blend von SPC3 und HPC1 einen geringeren WVTR-Wert hat als jedes SPC allein. Demgegenüber zeigen die Beispiele 1–5 in Tabelle 1, dass alle fünf Blends WVTR-Werte haben, die höher sind als für jedes SPC3 allein.

[0094] Die Beispiele 1–3 zeigen, dass die WVTR mit der Gewichtsfraktion des HPC in dem Blend zunimmt. Jedoch sollte der maximale HPC-Gehalt, basierend auf dem Viskositätsverhältnis der Komponenten, begrenzt werden, um die HPC in der dispergierten Phase zu halten.

[0095] Die Beispiele 3–5 zeigen, dass WVTR mit der Temperatur zunimmt, bei der der Streckvorgang durch-

geführt wird. Jedoch sollte die maximale Strecktemperatur eingeschränkt werden, um das Reißen der Folie aufgrund des Erweichens und/oder Schmelzens der kontinuierlichen SPC-Komponente zu verhindern. Diese Temperatur variiert gemäß der bestimmten Auswahl der SPC- und HPC-Blendkomponenten und ihrer relativen Gehalte in dem Blend.

Tabelle 2 – Folienherstellung und -testen

Beispiel	6	7	8	9	10	11
SPC1 (Gew.-%)	80	75	70	60	50	40
SPC2 (Gew.-%)	-	-	-	-	-	-
SPC3 (Gew.-%)	-	-	-	-	-	-
HPC1 (Gew.-%)	20	25	-	-	-	-
HPC2 (Gew.-%)	-	-	30	40	50	60
HPC3 (Gew.-%)	-	-	-	-	-	-
A1 (Gew.-%)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Mischtemperatur (°C)	190	190	190	190	190	190
Mischzeit (min)	5	5	5	5	5	5
Presstemperatur (°C)	180	180	180	180	180	180
Zeit in der Presse bei Kontaktdruck (min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zeit in der Presse bei Last in min bei kg (min bei lbs)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)
Zeit auf Kühlplatten bei Last in min bei kg (min bei lbs)	2 bei 2267,96 (5000)					
Vorheiztemperatur in °C (°F)	60 (140)	66 (150)	66 (150)	66 (150)	66 (150)	74 (165)
Griffdruck (psi)	300	300	300	300	300	300
Streckrate (inch/s)	1	1	1	1	1	1
Vorheizzeit (s)	15	15	15	15	15	15
Vorstreckzeit (s)	5	5	5	5	5	5
Strecken in MD und TD-Richtung (%)	500	600	500	500	550	550
Weißwerden	ja	ja	ja	ja	ja	ja
elastisch	ja	ja	ja	ja	ja	ja
WVTR in g·mm/m ² d (gm-mil/m ² -d)	11,07 (436)	95,53 (3756)	2,49 (98)	1,40 (55)	0,69 (27)	32,39 (1275)

Anmerkung: alle Gew.-% basierten auf SPC + HPC = 100 %

[0096] SPC1 hat eine geschätztes WVTR von weniger als 1,65 g·mm/m²d (65 gm-mil/m²-d). HPC1 und HPC2 sind jeweils wesentlich weniger durchlässig als SPC1. Daher wäre zu erwarten, dass jedes Blend von SPC1 mit entweder HPC1 oder HPC2 einen geringeren WVTR-Wert hat als SPC1 allein.

[0097] Beispiele 6–7 zeigen auch, dass die WVTR mit der Gewichtsfraktion des HPC in dem Blend zunimmt. Wiederum jedoch sollte der HPC-Gehalt, basierend auf dem Viskositätsverhältnis der Komponenten, begrenzt werden, um die HPC in der dispergierten Phase zu halten.

[0098] Beispiele 8–11 zeigen, dass die WVTR schließlich mit der Gewichtsfraktion der HPC in dem Blend zunimmt. Diese Beispiele zeigen jedoch eine anfängliche Abnahme der WVTR, wenn der HPC-Gehalt zunimmt. Ohne den Bereich der Erfüllung einschränken zu wollen oder zu wollen, dass sie durch eine Theorie eingeschränkt ist, wird angenommen, dass dies das Ergebnis der ungünstigen Blend-Morphologie als Folge der hohen Viskosität der HPC relativ zur SPC ist. Daher sollten Blends, die HPCs mit einer höheren Viskosität gegenüber der SPC (in der Schmelzphase bei gebräuchlicher Temperatur) enthalten, einen bevorzugten Bereich des HPC-Gehalts in dem HPC/SPC-Blend haben, der höher ist als der bevorzugte HPC-Gehalt für ein HPC

mit einer niedrigeren relativen Viskosität.

Tabelle 3 – Folienherstellung und -testen

Beispiel	12	13	14	15	16
SPC1 (Gew.-%)	-	-	-	-	-
SPC2 (Gew.-%)	70	70	-	-	-
SPC3 (Gew.-%)	-	-	70	80	60
HPC1 (Gew.-%)	-	-	30	20	40
HPC2 (Gew.-%)	-	30	-	-	-
HPC3 (Gew.-%)	30	-	-	-	-
A1 (Gew.-%)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Mischtemperatur (°C)	190	190	190	190	190
Mischzeit (min)	5	5	5	5	5
Presstemperatur (°C)	180	180	180	180	180
Zeit in der Presse bei Kontaktdruck (min)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Zeit in der Presse bei Last in min bei kg (min bei lbs)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)	1,5 bei 680,39 (1500), dann 3 bei 6803,88 (15000)
Zeit auf Kühlplatten bei Last in min bei kg (min bei lbs)	2 bei 2267,96 (5000)				
Vorheiztemperatur in °C (°F)	38 (100)	38 (100)	49 (120)	49 (120)	93 (200)
Griffdruck (psi)	400	300	400	400	400
Streckrate (inch/s)	1	1	1	1	1
Vorheizzeit (s)	15	15	20	20	20
Vorstreckzeit (s)	5	5	5	5	5
Strecken in MD und TD-Richtung (%)	650	550	600	600	400
Weißwerden	ja	ja	ja	ja	ja
elastisch	ja	ja	ja	ja	ja
WVTR in g·mm/m ² d (gm-mil/m ² -d)	4,06 (160)	1,85 (73)	>5,08 (>200)	>5,08 (>200)	>5,08 (>200)

Anmerkung: alle Gew.-% basierten auf SPC + HPC = 100

[0099] SPC2 und SPC3 haben geschätzte WVTR-Werte von 1,65 g·mm/m²d (65 gm-mil/m²-d) bzw. 1,19 g·mm/m²d (47 gm-mil/m²-d). HCP1, HPC2 und HPC3 sind jeweils wesentlich weniger durchlässig als SPC2 oder SPC3. Daher würde man erwarten, dass jedes Blend von SPC2 oder SPC3 mit irgendeinem von HCP1, HPC2 oder HPC3 einen niedrigeren WVTR-Wert hat als jedes der SPCs allein. Demgegenüber zeigen die Beispiele 12–16 der Tabelle 3, dass alle fünf Blends WVTR-Werte haben, die höher sind als derjenige von SPC allein.

[0100] Die Beispiele 12–13 zeigen weiterhin, dass die WVTR-Werte abnehmen, wenn die relative Viskosität (zu SPC) der HPC zunimmt, wie in den Beispielen 8–11 diskutiert wird.

[0101] Die Beispiele 14–16 zeigen, dass der WVTR-Wert mit der Gewichtsfraktion der HPC in dem Blend zunimmt. Der maximale HPC-Gehalt sollte jedoch, basierend auf dem Viskositätsverhältnis der Komponenten, begrenzt werden, um die HPC in der dispergierten Phase zu halten, wie in den Beispielen 1–3 diskutiert wurde.

Tabelle 4 – Folienherstellung und -testen

Beispiele	17	18	19	20	21	22
SPC	SPC1	SPC1	SPC2	SPC2	SPC1	SPC2
HPC	HPC2	HPC2	HPC3	HPC3	HPC2	HPC2
Gewichtsfraktion	60:40	60:40	70:30	70:30	70:30	70:30
Strecktemperatur in °C (°F)	35 (95)	63 (145)	38 (100)	66 (150)	38 (100)	38 (100)
maximales Strecken (%)	-	400	600	150	300	550
Streckfähigkeit	gering	gut	gut	gering	gering	gut
Aussehen	-	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß

[0102] Die Beispiele 17–22 wurden hergestellt und in einer T M Long Maschine deutlich gestreckt, wie in der Tabelle 1 beschrieben ist. Eine Abänderung der Strecktemperatur in diesen Beispielen ergab, dass bei niedrigen Temperaturen die Streckfähigkeit für SPC1 gering war, wobei die Folie fast sofort riss, jedoch gut für SPC2 war. SPC1 hat eine T_m von etwa 65 °C. SPC2 hat eine T_m von etwa 50 °C.

[0103] Die Beispiele 17 und 21 zeigen – im Vergleich zu Beispiel 18 –, dass eine Strecktemperatur, die zu weit unterhalb der Schmelztemperatur der SPC liegt, eine geringe Streckfähigkeit ergibt. Beispiel 20 zeigt – im Vergleich zu den Beispielen 19 und 22 –, dass eine Strecktemperatur, die zu weit oberhalb der Schmelztemperatur der SPC liegt, eine geringe Streckfähigkeit ergibt.

Tabelle 5 – Folienherstellung und- testen

Beispiele	23	24	25
SPC	SPC4	SPC4	SPC4
HPC	HPC2	HPC2	HPC2
Gewichtsfraktion	70:30	60:40	50:50
Strecktemperatur in °C (°F)	63 (145)	63 (145)	63 (145)
maximales Strecken	550	550	550
Streckfähigkeit	gut	gut	gut
Aussehen	trübe	trübe	trübe

[0104] Die Beispiele 23–25 wurden hergestellt und in einer T M Long Maschine deutlich gestreckt, wie in der Tabelle 1 beschrieben ist. Bei den Beispielen 23–25 handelt es sich um ein nichtmischbares Blendsystem, das einen geringeren $x_{SPC/HPC}$ -Wechselwirkungsparameter hat als solche der Blends in den Beispielen 1–22. Es wurde kein Weißwerden für irgendeines der Blends unter Streckbedingungen beobachtet, die gut streckbare Folien ergaben. Dies lässt darauf schließen, dass sich keine oder eine geringe Hohlräumbildung und daher eine schlechte Atmungsaktivität ergab.

Tabelle 6 – Folienherstellung und -testen

Beispiele	26	27
SPC	SPC1	SPC1
HPC	HPC4	HPC2
Gewichtsfraktion	70:30	70:30
Strecktemperatur in °C (°F)	66 (150)	66 (150)
maximales Strecken	500	500
Streckfähigkeit	gut	gut
Aussehen	trübe	weiß

[0105] Die Beispiele 26 und 27 sind der Vollständigkeit halber eingeschlossen, es wird aber angenommen, dass Beispiel 26 Fehler entweder bei seiner experimentellen Durchführung oder bei seiner Aufzeichnung aufweist.

[0106] Daher haben die Folien der vorliegenden Erfindung eine hohe Wasserdampftransmissionsrate, die eine große Vielfalt von Funktionalitäten verleiht, einschließlich Wasserdampfdurchlässigkeit, Undurchlässigkeit für chemischen Dampf und/oder Flüssigkeit. Zudem können solche Folien an Trägerschichten unter Bildung von Laminaten befestigt werden.

[0107] Es wird angenommen, dass die Funktionalität der Erfindung zur Gleichgewichts-Grenzflächen-Mischtiefe eines Polymers mit einem anderen in Beziehung steht, die aus dem Flory-Huggins x_{AB} -Parameter für die zwei Polymere A und B berechnet werden kann (E. Helfand, Accounts of Chemical Research 8, 295 (1975)). Die Penetrationstiefen für verschiedene Polymer-Kombinationen wurden tabellarisch dargestellt (E. Helfand and A. M. Sapse, J. Chem. Phys. 62 (4), 1327 (1975)). Im Allgemeinen ist die Dicke der Grenzfläche ein Maß der Kompatibilität oder im Falle der Erfindung eine Inkompatibilität. Andere bevorzugte SPC/HPC-Blends zur Herstellung atmungsaktiver Folien gemäß diesem Prinzip der Inkompakabilität schließen die Folgenden ein: die Polypropylen-Copolymer-SPC, die oben mit Poly(vinylpyrrolidon) als HPC beschrieben wurde; die Polypropylen-Copolymer-SPC, die oben mit Poly(2-vinylpyridin) als HPC beschrieben wurde; die Polyethylen-Copolymer-SPC, die oben mit Poly(vinylpyrrolidon) als HPC beschrieben wurde; die Polyethylen-Copolymer-SPC, die oben mit Poly(2-vinylpyridin) als HPC beschrieben wurde; die Polyethylen-Copolymer-SPC, die oben mit isotaktischem Polypropylen als HPC beschrieben wurde; EVA-SPC mit Poly(4-methylpenten-1)-HPC; EVA-SPC mit Polystyrol-HPC; EVA-SPC mit Poly(methylmethacrylat) (PMMA)-HPC; EMA-SPC mit Poly(4-methylpenten-1)-HPC; EMA-SPC mit Polystyrol-HPC und EMA-SPC mit PMMA-HPC.

[0108] Der Fachmann ist mit der Verwendung von Additiven vertraut, die typischerweise in solchen Folien verwendet werden, wie Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, Wachsen, Weichmachern, Antioxidationsmitteln, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Antiblockierungsmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln und Kombinationen derselben und weiterhin einschließlich der Füllstoffe. Obwohl es bekannt ist, Füllstoffe bei der Herstellung von atmungsaktiven Folien zu verwenden, sind die Folien der Erfindung atmungsaktiv, ohne dass derartige Füllstoffe benötigt werden.

[0109] Es kann jedoch möglich sein, die Verarbeitungseigenschaften und die Atmungsaktivität einer Folie für eine spezielle Anwendung zu optimieren, indem man einen Füllstoff zu den SPC/HPC-Blends der Erfindung gibt.

[0110] Für bestimmte Anwendungen können Folien der vorliegenden Erfindung durch Einwirkung einer Corona-Entladung oder eines Plasmas (Sauerstoff, Fluor, Stickstoff usw.) behandelt werden. Für andere Anwendungen kann die Folienoberfläche durch Ppropf- oder Kupplungsmittel chemisch modifiziert werden oder chemisch oxidiert werden, um die Bindungs- und/oder Hafteigenschaften zu verbessern oder den Flüssigkeits- oder Gasfluss zu verändern, zu erhöhen oder zu verringern.

Patentansprüche

1. Kaltgestreckte Folie, umfassend ein Blend aus

a) einer halbkristallinen Copolymer-Komponente eines olefinischen Hauptmonomers und eines olefinischen Nebenmonomers mit einem Schmelzpunkt von mehr als 25 °C und einem (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von weniger als 100 MPa, wobei das olefinische Hauptmonomer Ethylen oder Propylen ist und das olefinische Nebenmonomer vom olefinischen Hauptmonomer verschieden ist und aus der aus linearen, verzweigten oder ringhaltigen, zur Insertionspolymerisation befähigten C₂- bis C₃₀-Olefinen und Kombinationen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und
b) einer Polystyrol-Komponente mit einem (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von mehr als 200 MPa,
wobei das Copolymer in der Folie als kontinuierliche Phase vorhanden ist und die Folie einen (mittels ASTM D-1708 getesteten) Zugmodul von weniger als 160 MPa und eine (mittels ASTM E96-66 (E) bei einer Temperatur von 30 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 100 % getestete) Wasserdampf-Transmissionsrate von wenigstens 2,54 g·mm/m²d (100 g·mil/m²d) hat.

2. Folie nach Anspruch 1, wobei das olefinische Hauptmonomer Ethylen ist und im Copolymer in einer Menge von mehr als oder gleich 84 mol-% und weniger als oder gleich 98 mol-% vorhanden ist.

3. Folie nach Anspruch 2, wobei das Copolymer eine Molmassenverteilung (MWD) von 1,5 bis 4,0 hat.

4. Folie nach Anspruch 1, wobei das olefinische Hauptmonomer Propylen ist und im Copolymer in einer Menge von mehr als oder gleich 49 mol-% und weniger als oder gleich 90 mol-% vorhanden ist.

5. Folie nach Anspruch 4, wobei das Copolymer eine Kristallinität von 5 bis 40 Gew.-% enthält.

6. Folie nach Anspruch 1, wobei das olefinische Nebenmonomer ein oder mehrere ist, die aus Ethylen und einem α-Olefin ausgewählt sind.

7. Folie nach Anspruch 6, wobei das Neben-α-Olefin aus der aus Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 3,5,5-Trimethyl-1-hexen und 1-Octen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

8. Folie nach Anspruch 1, umfassend von 30 bis 90 Gew.-% der Copolymer-Komponente und von 70 bis 10 Gew.-% der Polystyrol-Komponente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Blendkomponenten.

9. Folie nach Anspruch 1, weiterhin umfassend ein oder mehr Additive, die aus der aus Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, Wachsen, Weichmachern, Antioxidantien, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Anti-blockmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln und Kombinationen davon bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

10. Folie nach Anspruch 1, wobei die Folie frei von Füllstoff ist und eine Wasserdampf-Transmissionsrate hat, die größer als die einer jeden der Komponenten allein ist.

11. Kaltgestreckte Folie, umfassend einen Blend aus

a) einer ersten Polymerkomponente, ausgewählt aus

i) einem oder mehreren thermoplastischen Copolymeren, die jeweils zwischen 49 und 90 mol-% Propylen und wenigstens entweder Ethylen oder ein C₄- bis C₂₀-α-Olefin umfassen, wobei das thermoplastische Copolymer einen Schmelzpunkt von 25 °C oder mehr, eine MWD von 1,5 bis 4,0, eine Kristallinität von 5 bis 40 Gew.-% und einen (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von weniger als 100 MPa hat,
ii) einem oder mehreren thermoplastischen Copolymeren, die jeweils zwischen 84 und 98 mol-% Ethylen und wenigstens ein C₃- bis C₂₀-α-Olefin umfassen, wobei das thermoplastische Copolymer einen Schmelzpunkt von 25 °C oder mehr, eine MWD von 1,5 bis 4,0, eine schmale Verteilung der Zusammensetzung und einen (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von weniger als 100 MPa hat, und
iii) Blends aus i) und ii) und

b) einer Polystyrol-Komponente mit einem (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von mehr als 200 MPa,

wobei die Folie einen (mittels ASTM D-1708 getesteten) Zugmodul von weniger als 160 MPa und eine (mittels ASTM E96-66 (E) bei einer Temperatur von 30 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 100 % getestete) Wasserdampf-Transmissionsrate von wenigstens 2,54 g·mm/m²d (100 g·mil/m²d) hat.

12. Folie nach Anspruch 11, die im Wesentlichen frei von Füllstoff ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Folie, die aus einem Blend von zwei unverträglichen Polymer-Kompo-

nenten besteht, wobei die Folie eine höhere Wasserdampf-Transmissionsrate (WVTR) als eine Folie aus einer der Polymerkomponenten hat, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) die Bildung einer Folie aus einem Blend aus einer halbkristallinen ersten Polymer-Komponente und einer zweiten Polymer-Komponente in Mengen und bei Bedingungen, die ausreichend sind, um ein Blend zu erzeugen, bei dem die erste Polymer-Komponente eine kontinuierliche Phase ist, und

b) das Strecken der Folie bei einer Temperatur, die ausreichend ist, um ein Schmelzen der Kristallinität der weichen Polymer-Komponente von weniger als 100 % zu einer gestreckten Abmessung zu bewirken, wobei das Strecken ausreichend ist, um eine Trennung wenigstens eines Teils der Grenzfläche zwischen dem ersten und dem zweiten Polymer zu bewirken,

wobei die erste Polymer-Komponente ausgewählt ist aus

i) einem oder mehreren thermoplastischen Copolymeren, die jeweils zwischen 49 und 90 mol-% Propylen und wenigstens ein von Propylen verschiedenes, zur Insertionspolymerisation befähigtes, olefinisches C₂- bis C₃₀-Monomer umfassen, wobei das thermoplastische Copolymer einen Schmelzpunkt von 25 °C oder mehr, eine MWD von 1,5 bis 4,0, eine Kristallinität von 5 bis 40 Gew.-% und einen (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von weniger als 100 MPa hat,

ii) einem oder mehreren thermoplastischen Copolymeren, die jeweils zwischen 84 und 98 mol-% Ethylen und wenigstens ein zur Insertionspolymerisation befähigtes, olefinisches C₃- bis C₃₀-Monomer umfassen, wobei das thermoplastische Copolymer einen Schmelzpunkt von 25 °C oder mehr, eine MWD von 1,5 bis 4,0, eine schmale Verteilung der Zusammensetzung und einen (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von weniger als 100 MPa hat, und

iii) Blends aus i) und ii)

und wobei die zweite Polymer-Komponente ein Polystyrol-Polymer mit einem (mittels ASTM D-1708 getesteten) Biegemodul von mehr als 200 MPa ist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das olefinische Monomer ein oder mehrere ist, das aus Ethylen und α-Olefinen ausgewählt ist.

15. Kaltgestreckte Folie, umfassend ein Blend aus

a) einer halbkristallinen Copolymer-Komponente eines olefinischen Hauptmonomers und eines olefinischen Nebenmonomers mit einem Schmelzpunkt von mehr als 25 °C und einem (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von weniger als 100 MPa, wobei das olefinische Hauptmonomer Propylen ist und das olefinische Nebenmonomer ein oder mehrere ist, die aus Ethylen und C₄- bis C₂₀-α-Olefinen und Kombinationen davon ausgewählte, zur Insertionspolymerisation befähigte sind, und

b) einer Polyethylen-Homopolymer- oder Copolymerkomponente mit einer Dichte von 0,93 g/cm³ oder mehr und einem (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von mehr als 200 MPa,

wobei das halbkristalline Copolymer in der Folie als kontinuierliche Phase vorhanden ist und die Folie einen (mittels ASTM D-1708 getesteten) Zugmodul von weniger als 160 MPa hat.

16. Folie nach Anspruch 15, wobei das halbkristalline Copolymer eine MWD von 1,5 bis 4,0 hat.

17. Folie nach Anspruch 15, wobei das olefinische Hauptpolymer im halbkristallinen Copolymer in einer Menge von mehr als oder gleich 49 mol-% und weniger als oder gleich 90 mol-% vorhanden ist.

18. Folie nach Anspruch 15, wobei das halbkristalline Copolymer eine Kristallinität von 5 bis 40 Gew.-% enthält.

19. Folie nach Anspruch 15, wobei das olefinische Nebenmonomer Ethylen ist.

20. Folie nach Anspruch 15, umfassend von 30 bis 90 Gew.-% der Copolymer-Komponente und von 70 bis 10 Gew.-% der Polyethylen-Komponente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Blendkomponenten.

21. Folie nach Anspruch 15, weiterhin umfassend ein oder mehrere Additive, die aus der aus Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, Wachsen, Weichmachern, Antioxidantien, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Antiblockmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln und Kombinationen davon bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

22. Folie nach Anspruch 15, wobei die Folie frei von Füllstoff ist und eine Wasserdampf-Transmissionsrate hat, die größer als diejenige einer Folie aus einer der Komponenten allein ist.

23. Kaltgestreckte Folie, umfassend ein Blend aus

a) einer halbkristallinen Copolymer-Komponente aus einem olefinischen Hauptmonomer und einem olefini-

schen Nebenmonomer mit einem Schmelzpunkt von mehr als 25 °C und einem (mittels ASTM D-790 getesteten) Sekantenmodul von weniger als 350 MPa, wobei das olefinische Hauptmonomer Ethylen oder Propylen ist und das olefinische Nebenmonomer vom olefinischen Hauptmonomer verschieden ist und aus der aus linearen, verzweigten oder ringhaltigen, zur Insertionspolymerisation befähigten C₂- bis C₃₀-Olefinen und Kombinationen davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist, und

b) einer Polystyrol-Komponente mit einem (mittels ASTM D-790 getesteten) Biegemodul von mehr als 400 MPa,

wobei das Copolymer in der Folie als kontinuierliche Phase vorhanden ist die Folie einen (mittels ASTM D-1708 getesteten) Zugmodul von weniger als 375 MPa und eine (mittels ASTM E96-66 (E) bei einer Temperatur von 30 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 100 % getestete) Wasserdampf-Transmissionsrate von wenigstens 2,54 g·mm/m²d (100 g·mil/m²d) hat.

24. Folie nach Anspruch 23, wobei das olefinische Hauptmonomer Ethylen ist und im Copolymer in einer Menge von mehr als oder gleich 84 mol-% und weniger als oder gleich 98 mol-% vorhanden ist.

25. Folie nach Anspruch 23, wobei das Copolymer eine MWD von 1,5 bis 4,0 hat.

26. Folie nach Anspruch 23, umfassend von 30 bis 90 Gew.-% der Copolymer-Komponente und von 70 bis 10 Gew.-% der Polystyrol-Komponente, bezogen auf das Gesamtgewicht der Blendkomponenten.

27. Folie nach Anspruch 23, weiterhin umfassend Additive, die aus der aus Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, Wachsen, Weichmachern, Antioxidantien, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Antiblockmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln und Kombinationen davon bestehenden Gruppe ausgewählt sind.

28. Folie nach Anspruch 23, wobei die Folie frei von Füllstoff ist und eine Wasserdampf-Transmissionsrate hat, die größer als die einer Folie aus einer der Komponenten allein ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen