



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 387 T2 2006.06.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 417 260 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 387.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/26161**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 761 404.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/016396**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.08.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 23/04 (2006.01)**
C08F 10/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

313357 P 17.08.2001 US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**VANDUN, J., Jozef, Bellaire Texas 77401, US;
SCHOUTERDEN, J., Patrick, B-9185 Wachtebeke,
BE; SEHANOBISH, Kalyan, Lake Jackson, US;
VAN DEN BERGHEN, F., Peter, NL-4569 AW
Graauw, NL; JIVRAJ, Noorallah, Lake Jackson,
US; VANVOORDEN, Johan, B-3590 Diepenbeek,
BE; DIXIT, S., Ravi, Lake Jackson, US; NICASY,
Ruddy, B-2260 Westerlo, BE; GEMOETS, E.,
Frederik, B-2160 Wommelgem, BE**

(54) Bezeichnung: **BIMODALE POLYETHYLENZUSAMMENSETZUNG UND GEGENSTÄNDE DARAUS**

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 eingelegt, 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 Erfindung betrifft eine Niederdruckpolyethylenzusammensetzung mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung und daraus hergestellte Artikel, insbesondere Blasformteile mit hoher Oberteilbelastbarkeit und Hochdruck- oder Hochtemperaturrohre mit langer Lebensdauer.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Polyethylenrohre sind leicht, einfach zu handhaben und wirken nicht korrodierend. Zusätzlich ist ihre Starrheit relativ hoch, sodass sie unterhalb des Erdreichs verlegt werden können, und ihre Flexibilität ist relativ hoch, sodass sie einer Bewegung des Erdreichs folgen können. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften nahm die Zahl der verwendeten Polyethylenrohre in den letzten Jahren rasch zu.

[0003] Zusätzlich zu den obigen wünschenswerten Eigenschaften sollten Polyethylenrohre (1) eine ausreichende Schlagbeständigkeit aufweisen, um zum Zeitpunkt ihres Aufstellens und danach auftretende Aufschläge zu überstehen, und (2) eine ausgezeichnete Langzeitbeständigkeit unter Gas- oder Wasserdruck aufweisen (insbesondere eine umgebungsbedingte Spannungsrissbeständigkeit und eine Innendruckkriechfestigkeit).

[0004] In Bezug auf die Langzeitbeständigkeit können herkömmliche Rohre den ISO-Standard erfüllen, d.h. eine 50-jährige Beständigkeit bei normalen Temperaturen unter einem Innendruck von etwa 8 MPa, der in Bezug auf die Umfangsspannung ausgedrückt wird, aufweisen. Die herkömmlichen Polyethylenrohre sind jedoch für eine Verwendung unter strengeren Bedingungen, wie bei Hauptrohren für Gase oder Fließwasser, die einen großen Durchmesser aufweisen und einem hohen Innendruck ausgesetzt sind, in Bezug auf die Langzeitbeständigkeit immer noch unzureichend. Aus diesem Grund werden sie derzeit nur für Rohrabzweige und dgl. mit einem kleinen Durchmesser verwendet.

[0005] Die Langzeitbeständigkeit eines Polyethylenrohrs wird durch die umgebungsbedingte Spannungsrissbeständigkeit bestimmt, welche der Rissbeständigkeit entspricht, die vorliegt, wenn ein auf das Rohr ausgeübter Innendruck über eine lange Zeitdauer als Zugspannung in der Umfangsrichtung auf das Rohr wirkt. Um die Langzeitbeständigkeit von Polyethylenrohren zu verbessern, ist es daher notwendig, die umgebungsbedingte (Zug-)Spannungsrissbeständigkeit zu verbessern.

[0006] Für Plastikrohranwendungen ist das in ISO 9080 und ISO 1167 dargelegte Umfangs(ring)spannungsverhalten eine wichtige Anforderung. Diese Verfahren beschreiben das Langzeitstandbruchverhalten von Plastikmaterialien durch eine Extrapolationsmethode, wobei die hydrostatische Festigkeit von Rohrmaterialien über 50 Jahre bei 20°C abgeschätzt wird. Bei Langzeitverhaltenprognosetests werden Rohrmaterialkandidaten verschiedenen Beanspruchungen ausgesetzt und die Lebensdauer wird bei einer festgelegten Temperatur bestimmt. Für Extrapolationen auf 50 Jahre bei 20°C wird der Test auch bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die bestimmten Lebensdauercurven bestehen bei jeder Temperatur üblicherweise entweder aus einem duktilen Bruchmodus mit hoher Beanspruchung, geringer Lebensdauer oder einem spröden Bruchmodus bei geringerer Beanspruchung und längerer Lebensdauer. Der duktile Bruchmodus wird als Stufe I-Bruch bezeichnet und umgekehrt wird der spröde Bruchmodus als Stufe II-Bruch bezeichnet.

[0007] Polyethylenrohre für eine Wasser- und Gasverteilung der ersten und zweiten Generation weisen Mindestsollfestigkeits(MRS)-Werte für entsprechende Ringspannungen von 6,3 und 8 MPa auf und sind als PE63 bzw. PE80 bekannt. Polyethylenrohre der dritten Generation, die als PE100-Rohre bekannt sind, weisen einen MRS-Wert von 10 auf. Der MRS-Wert basiert auf den oben genannten ISO-Verfahren, wobei ein MRS-Wert von 10 ausdrückt, dass aus den Polyethylenmaterialien hergestellte Rohre 10 MPa bei 20°C für 50 Jahre widerstehen müssen.

[0008] Eine andere wichtige Anforderung an das Materialverhalten in Bezug auf die Rohre bzw. die Dauerhaftigkeit ist die Beständigkeit gegenüber einer schnellen Rissausbreitung (RCP). Die RCP eines Rohrmaterials wird üblicherweise durch das Untersuchen eines extrudierten Rohres gemäß ISO 13477 (der sogenannte "S4"-Test) gemessen. Der S4-Test ist jedoch nicht empfindlich für Kleinbestimmungen und so hat die Plastikrohrindustrie verschiedene Kleinversuche eingeführt. Die Kleinversuche umfassen den invertierten Charpy-Test und den ebenen Hochgeschwindigkeitsdoppeltorsionstest als auch Rangversuche, wie einen kritischen Beanspruchungsenergiefreisetzungsratentest oder die G_c -Messung mit formgepressten Materialien. Je niedriger auch die Versprödungstemperatur T_{db} eines Materials ist, desto besser ist die RCP-Beständigkeit.

[0009] Um die umgebungsbedingte Spannungsrissbeständigkeit einer Polyethylenzusammensetzung zu verbessern, ist bekannt, das Molekulargewicht des Polyethylens zu erhöhen oder die Dichte des Polyethylens zu verringern. Wird das Molekulargewicht erhöht, verringert sich jedoch das Fließvermögen des Polyethylens, so dass die Verformbarkeiten, wie die Rohrextrusionseigenschaften und die Spritzgießbarkeit, beeinträchtigt sind. Wird die Dichte erhöht, so verringert sich die Starrheit des Polyethylens unvorteilhaft.

[0010] Das U.S. Patent Nr. 6,114,483 offenbart Mischungen aus unterschiedlichen Polyolefinen oder verzweigten Polyolefinen, die durch Polymerisation von einem oder mehreren polymerisierbaren Olefinen unter Verwendung von zwei oder mehreren Übergangsmetall-enthaltenden aktiven Polymerisationskatalysatorsystemen, wobei eines davon vorzugsweise mit ausgewählten Liganden komplexierte späte Übergangsmetalle enthält, hergestellt sind. Nichts deutet jedoch darauf hin, dass diese Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polymeren mit geringen Versprödungstemperaturen oder einer umgekehrten Comonomerverteilung fähig sind.

[0011] WO-A-0022040 offenbart Polymerzusammensetzungen mit S4-Werten für eine schnelle Rissausbreitung (RCP) im Bereich von -19°C bis 29°C . Die Polymere sind unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt worden und zeigen keine umgekehrte Comonomerverteilung.

[0012] Obwohl zahlreiche Rohrzusammensetzungen bekannt sind und verwendet werden, besteht immer noch eine Notwendigkeit für Materialien mit verbesserter Dauerhaftigkeit, insbesondere für Weiterleitungs- und Verbreitungsrohre für Gase und Wasser. Vorzugsweise sollten diese Materialien eine verbesserte Dauerhaftigkeit und/oder Betriebsdauer bei höheren Temperaturen aufweisen. Insbesondere besteht immer noch eine Notwendigkeit für dauerhafte Niederdruckpolyethylenmaterialien mit einer besseren Beständigkeit gegenüber einer langsamen Rissausbreitung und/oder einer schnellen Rissausbreitung.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Wir haben eine bimodale Niederdruckpolyethylenzusammensetzung aufgefunden, die eine verbesserte Dauerhaftigkeit aufweist. Die neue Zusammensetzung umfasst wenigstens eine niedermolekulare (LMW) Ethylenhomopolymerkomponente mit einer Molekulargewichtsverteilung MWD^L von weniger als etwa 8, und eine homogene, hochmolekulare (HMW) Ethylencopolymerkomponente. Die Zusammensetzung ist durch eine bimodale Molekulargewichtsverteilung und eine Versprödungstemperatur T_{ob} von weniger als -20°C gekennzeichnet. Vorzugsweise ist die Gesamt- M_w/M_n (indikativ für die Molekulargewichtsverteilung oder MWD) der neuen Zusammensetzung relativ eng und die M_w/M_n der LMW-Komponente ist relativ eng oder die MWD für die LMW-Komponente als auch für die HMW-Komponente ist auch relativ eng, oder die MWD für jede Komponente ist relativ eng und völlig unterschiedlich zueinander. In einigen Ausführungsformen ist die HMW-Komponente durch eine "umgekehrte Comonomerverteilung" gekennzeichnet.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0014] [Fig. 1A–Fig. 1C](#) sind graphische Darstellungen der Molekulargewichtsverteilung bimodaler Polymere gemäß den Ausführungsformen der Erfindung.

[0015] [Fig. 2](#) ist eine schematische Darstellung der Zeitstandbruchversuchsvorrichtung, die verwendet wurde, um die erfindungsgemäßen Beispiele zu untersuchen.

[0016] [Fig. 3](#) ist eine graphische Darstellung von G_c gegen das PENT-Verhalten für das erfindungsgemäße Beispiel 6 verglichen mit dem Verhalten der PE100- und PE80-Standardharze.

[0017] [Fig. 4](#) ist eine graphische Darstellung der Rissausbreitung (bezogen auf die G_c -Daten) für erfindungsgemäße Beispiele und Vergleichsläufe.

[0018] [Fig. 5](#) ist eine graphische Darstellung des Zeitstandbruchverhaltens für die erfindungsgemäßen Beispiele und Vergleichsläufe.

BESCHREIBUNG VON ERFINDUNGSGEMÄSSEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0019] Die erfindungsgemäßen Ausführungsformen stellen eine neue Polyethylenzusammensetzung bereit, die zur Herstellung von Wasser- oder Ölrohren und anderen Produkten verwendet werden kann. Die neue Zusammensetzung umfasst eine niedermolekulare (LMW) Ethylenhomopolymerkomponente und eine hochmolekulare (HMW) Ethylencopolymerkomponente. Die neue Zusammensetzung ist durch eine relativ enge bimo-

dale Molekulargewichtsverteilung gekennzeichnet. Die Bimodalität der Molekulargewichtsverteilung der neuen Zusammensetzung beruht auf dem Unterschied der MWD der LMW-Komponente und der HMW-Komponente. Vorzugsweise ist die MWD der LMW-Komponente als auch der HMW-Komponente unimodal, jedoch unterschiedlich und deutlich voneinander verschieden, sodass, wenn diese gemischt werden, die resultierende Zusammensetzung eine bimodale Gesamtmolekulargewichtsverteilung aufweist. Die LMW-Ethylenhomopolymerkomponente weist eine Molekulargewichtsverteilung MWD von weniger als etwa 8 auf und die neue Zusammensetzung ist durch eine Versprödungstemperatur T_{db} von weniger als -20°C gekennzeichnet. In einigen Ausführungsformen ist die HMW-Komponente durch eine im Wesentlichen gleichmäßige Comonomerverteilung oder eine umgekehrte Comonomerverteilung gekennzeichnet.

[0020] In der folgenden Beschreibung sind alle hierin offenbarten Zahlenwerte ungefähre Werte, gleichgültig, ob das Wort "etwa" oder "ungefähr" in Verbindung damit verwendet wird. Sie können um 1%, 2%, 5% und manchmal 10 bis 20% variieren. Wird ein Zahlenbereich mit einer unteren Grenze R^L und einer oberen Grenze R^U offenbart, ist jede innerhalb dieses Bereichs liegende Zahl spezifisch offenbart. Insbesondere sind die folgenden Zahlen innerhalb des Bereichs spezifisch offenbart: $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$, wobei k eine Variable im Bereich von 1% bis 100% mit einer 1%-Zunahme ist, d.h. dass k 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% oder 100% ist. Überdies ist jeder der oben definierten durch zwei R -Zahlen definierte Zahlenbereich auch spezifisch offenbart.

[0021] Die Bezeichnung "im Wesentlichen gleichmäßige Comonomerverteilung" wird hierin verwendet, um anzuzeigen, dass der Comonomergehalt der Polymerfraktionen im Molekulargewichtsbereich der HMW-Komponente um weniger als 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 8 Gewichtsprozent, 5 Gewichtsprozent oder 2 Gewichtsprozent variiert.

[0022] Die Bezeichnung "homogenes Polymer" wird hierin zur Bezeichnung von Polymerisationsprodukten mit relativ enger Molekulargewichtsverteilung und einem Comonomergehalt der Ketten mit im Wesentlichen demselben Molekulargewicht, der nicht wesentlich von Kette zu Kette variiert, verwendet, d.h. dass die Polymere bei einem gegebenen Molekulargewicht eine relativ gleichmäßige Abfolge der Comomere innerhalb einer Kette aufweisen.

[0023] Die Bezeichnung "umgekehrte Comonomerverteilung" wird hierin verwendet, um im Molekulargewichtsbereich der HMW-Komponente anzuzeigen, dass die Comonomergehalte für die verschiedenen Polymerfraktionen im Wesentlichen nicht gleichmäßig sind und die höheren Molekulargewichtsfractionen davon proportional höhere Comonomergehalte aufweisen. Sowohl die im Wesentlichen gleichmäßige Comonomerverteilung als auch die umgekehrte Comonomerverteilung kann unter Verwendung von Fraktionierungsverfahren, wie Gelpermeations-differenzielle Viskosimetrie-Verfahren (GPC-DV), temperaturanstiegende Elutionsfraktionierungs-differenzielle Viskosimetrie-Verfahren (TREF-DV) oder Querfraktionierungsverfahren, bestimmt werden.

[0024] Die Bezeichnung "bimodal", wie hierin verwendet, bedeutet, dass die MWD in einer GPC-Kurve zwei Polymerkomponenten zeigt, wobei eine Polymerkomponente in Bezug auf die MWD der anderen Polymerkomponente als Buckel, Schulter oder Endbereich vorliegen kann. Eine bimodale MWD kann wieder in zwei Komponenten aufgeteilt werden: die LMW-Komponente und die HMW-Komponente. Nach der Wiederaufteilung kann die Peakbreite am halben Maxima (WAHM) und die mittlere Molekülmasse (M_w) jeder Komponente erhalten werden. Dann kann der Trennungsgrad ("DOS") zwischen den zwei Komponenten durch die folgende Gleichung berechnet werden:

$$DOS = \frac{M_w^H - M_w^L}{WAHM^H + WAHM^L}$$

wobei M_w^H und M_w^L die entsprechenden gewichtsgemittelten Molekulargewichte der HMW-Komponente und der LMW-Komponente sind; und $WAHM^H$ und $WAHM^L$ die entsprechenden Peakbreiten am halben Maxima der wiederaufgeteilten Molekulargewichtsverteilungskurve für die HMW-Komponente und die LMW-Komponente sind. Der Trennungsgrad der neuen Zusammensetzung beträgt etwa 0,01 oder mehr. In einigen Ausführungsformen ist der DOS höher als etwa 0,05, 0,1, 0,5 oder 0,8. Vorzugsweise ist der DOS für die bimodalen Komponenten wenigstens etwa 1 oder mehr. Beispielsweise ist der DOS wenigstens etwa 1,2, 1,5, 1,7, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5 oder 5,0. In einigen Ausführungsformen ist der DOS zwischen etwa 5,0 und etwa 100, zwischen etwa 100 bis 500 oder zwischen etwa 500 bis 1.000. Es sollte beachtet werden, dass der DOS jeden in dem obigen Bereich liegenden Wert aufweisen kann. In anderen Ausführungsformen übersteigt der DOS 1.000. Natürlich kann in einigen Ausführungsformen eine "bimodale Molekulargewichtsverteilung" so wieder aufgeteilt werden, dass sie auf mehr als zwei Peaks passt. In einigen Ausführungsformen umfasst die Bezeich-

nung "bimodal" keine multimodalen Polymere, wie beispielsweise LDPE.

[0025] Die Bezeichnung "unimodal", wie hierin in Bezug auf die Gesamt-MWD der Vergleichsbeispiele oder in Bezug auf die MWD einer Polymerkomponente der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet, bedeutet, dass die MWD in einer GPC-Kurve im Wesentlichen nicht mehrere Polymerkomponenten zeigt (d.h. dass in der GPC-Kurve keine Buckel, Schultern oder Endbereiche existieren oder im Wesentlichen nicht wahrnehmbar sind). In anderen Worten ist der DOS null oder im Wesentlichen nahe null.

[0026] Die Bezeichnung "deutlich verschieden von", wie hierin in Bezug auf die Molekulargewichtsverteilung der LMW-Komponente und der HMW-Komponente verwendet, bedeutet, dass die zwei entsprechenden Molekulargewichtsverteilungen in der resultierenden GPC-Kurve nicht wesentlich überlappen. D.h. dass jede Molekulargewichtsverteilung ausreichend eng ist und ihre mittleren Molekülmassen ausreichend unterschiedlich sind, sodass die MWD beider Komponenten im Wesentlichen eine Basislinie auf der Hochmolekulargewichtsseite als auch auf der Niedermolekulargewichtsseite zeigt. In anderen Worten ist der DOS wenigstens 1, vorzugsweise wenigstens 2, 4, 5, 7, 9 oder 10.

[0027] Die Bezeichnung "Copolymer" wird hierin beispielsweise zur Bezeichnung eines Copolymers oder eines Terpolymers bezeichnet. D.h. dass wenigstens ein weiteres Comonomer mit dem Ethylen polymerisiert wird, um ein Copolymer herzustellen.

[0028] Die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n der Zusammensetzung ist vorzugsweise kleiner als 20, mehr bevorzugt kleiner als oder gleich 19, am meisten bevorzugt kleiner als oder gleich 18, insbesondere kleiner als oder gleich 17,5 und am meisten bevorzugt im Bereich von etwa 10 bis etwa 17,5. In einigen Ausführungsformen ist die MWD der Gesamtzusammensetzung kleiner als 10, wie etwa 5, etwa 7 oder etwa 9. Alternativ dazu ist die Zusammensetzung vorzugsweise durch ein $I_{21,6}/I_5$ -Verhältnis von weniger als oder gleich 22,5, mehr bevorzugt weniger als oder gleich 22, am meisten bevorzugt weniger als oder gleich 21 und insbesondere weniger als oder gleich 20 gekennzeichnet.

[0029] Die bimodale Polyethylenzusammensetzung mit einer relativ engen Molekulargewichtsverteilung ist auch durch eine Gesamtdichte von größer als oder gleich $0,94 \text{ g/cm}^3$, vorzugsweise im Bereich von etwa $0,94$ bis etwa $0,97 \text{ g/cm}^3$, mehr bevorzugt von etwa $0,948$ bis etwa $0,968 \text{ g/cm}^3$, und einen I_5 -Schmelzindex von weniger als oder gleich $0,5 \text{ g/10 Minuten}$, vorzugsweise im Bereich von etwa $0,01$ bis etwa $0,5 \text{ g/10 Minuten}$, mehr bevorzugt von etwa $0,05$ bis etwa $0,45 \text{ g/10 Minuten}$ gekennzeichnet.

[0030] Alternativ dazu kann die neue Zusammensetzung durch ein M_{v1}/M_{v2} -Verhältnis von weniger als oder gleich $0,8$, vorzugsweise weniger als oder gleich $0,6$, mehr bevorzugt weniger als oder gleich $0,4$ gekennzeichnet sein, wobei M_{v1} das Viskositätsmittel des Molekulargewichts der LMW-Niederdruckkomponente ist und M_{v2} das Viskositätsmittel des Molekulargewichts der HMW-Copolymerkomponente ist, wie gemäß der detailliert in WO 99/14271, auf dessen Offenbarung hierin Bezug genommen wird, beschriebenen ATREF-DV-Analyse bestimmt. WO 99/14271 beschreibt auch ein geeignetes Wiederaufteilungsverfahren für Mehrkomponentenpolymermischungszusammensetzungen.

[0031] In einigen Ausführungsformen ist die neue Zusammensetzung durch eine niedrige Versprödungstemperatur T_{db} gekennzeichnet. Die T_{db} kann durch den S4-Test bestimmt werden und wird manchmal als die kritische Temperatur für die Messungen der schnellen Rissausbreitung bezeichnet. Die T_{db} kann auch durch Messungen der kritischen Beanspruchungsenergiefreisetzungsrates G_c in dem Charpy-Modus bestimmt werden. Einige der hierin beschriebenen neuen Zusammensetzungen weisen eine T_{db} von weniger als etwa -20°C auf. Vorzugsweise ist die T_{db} etwa -30°C oder weniger oder etwa -40°C oder weniger. Mehr bevorzugt ist die T_{db} etwa -45°C oder weniger. In einigen Ausführungsformen ist die T_{db} etwa -50°C oder etwa -60°C oder weniger.

[0032] Einige der neuen Zusammensetzungen sind auch durch eine ungewöhnliche Beständigkeit gegenüber Rissausbreitung, wie gemäß dem PENT-Test gemessen, gekennzeichnet. Üblicherweise weisen die hierin beschriebenen Zusammensetzungen bei $2,4 \text{ MPa}$ und 80°C eine PENT-Lebensdauer von etwa 110.000 Minuten oder mehr auf. Vorzugsweise weisen die Zusammensetzungen eine PENT-Lebensdauer von etwa 150.000 bis etwa 200.000 Minuten oder mehr auf. Mehr bevorzugt weisen die Zusammensetzungen eine PENT-Lebensdauer von etwa 250.000 bis etwa 500.000 Minuten auf.

[0033] Im Allgemeinen kann die neue Zusammensetzung jede Menge der LMW-Komponente oder der HMW-Komponente umfassen, d.h. dass jede Komponente von etwa $0,5$ Gewichtsprozent bis etwa $99,5$ Gewichtsprozent vorliegen kann. In einigen Ausführungsformen umfasst die neue Zusammensetzung von etwa

35 bis etwa 65 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 45 bis etwa 55 Gewichtsprozent einer niedermolekularen (LMW) Niederdruckethylenhomopolymerkomponente. Die LMW-Komponente weist einen I_2 -Schmelzindex von weniger als oder gleich 2.000 g/10 Minuten auf, vorzugsweise ist sie durch einen I_2 -Schmelzindex von etwa 30 bis etwa 2.000 g/10 Minuten, mehr bevorzugt 40 bis 1.000 g/10 Minuten, am meisten bevorzugt von etwa 50 bis etwa 150 g/10 Minuten gekennzeichnet. Das M_w der LMW-Komponente liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 10.000 bis etwa 40.000 g/mol, mehr bevorzugt im Bereich von etwa 25.000 bis etwa 31.000 g/mol. Die M_w/M_n der LMW-Komponente ist vorzugsweise kleiner als 8, mehr bevorzugt kleiner als 5, am meisten bevorzugt kleiner als 3 oder weniger. In anderen Ausführungsformen ist die M_w/M_n der LMW-Komponente etwa 2 oder weniger. In einigen Ausführungsformen ist die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n der LMW-Komponente in dem Bereich von etwa 1,5 bis etwa 4,8. In einigen Ausführungsformen ist die M_w/M_n der LMW-Komponente am meisten bevorzugt in dem Bereich von etwa 3,2 bis etwa 4,5. Die Dichte der LMW-Komponente ist vorzugsweise größer als 0,960 g/cm³, mehr bevorzugt größer als oder gleich 0,965 g/cm³ und am meisten bevorzugt größer als oder gleich 0,970 g/cm³.

[0034] Die neue Zusammensetzung umfasst von etwa 65 bis etwa 35 Gewichtsprozent, mehr bevorzugt von etwa 55 bis etwa 45 Gewichtsprozent einer hochmolekularen (HMW) Ethylencopolymerkomponente. Die HMW-Copolymerkomponente weist einen I_2 -Schmelzindex von weniger als oder gleich 0,1 g/10 Minuten auf, vorzugsweise ist sie durch einen I_2 -Schmelzindex von etwa 0,001 bis etwa 0,1 g/10 Minuten, mehr bevorzugt von etwa 0,005 bis etwa 0,05 g/10 Minuten, am meisten bevorzugt von etwa 0,0085 bis etwa 0,016, gekennzeichnet. Die HMW-Komponente ist auch durch einen $I_{21,6}$ -Schmelzindex im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 1,0 g/10 Minuten gekennzeichnet. In einigen Ausführungsformen liegt der $I_{21,6}$ vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 0,6 g/10 Minuten, bevorzugt von etwa 0,1 bis etwa 0,5 g/10 Minuten, mehr bevorzugt von etwa 0,3 bis etwa 0,4 g/10 Minuten. In anderen Ausführungsformen liegt der $I_{21,6}$ im Bereich von mehr als 0,6 bis etwa 1,0 g/10 Minuten, vorzugsweise von etwa 0,65 bis etwa 0,95 g/10 Minuten, mehr bevorzugt von etwa 0,7 bis etwa 0,9 g/10 Minuten.

[0035] Das M_w der HMW-Komponente liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 100.000 bis etwa 600.000 g/mol, mehr bevorzugt im Bereich von etwa 300.000 bis etwa 500.000 g/mol und am meisten bevorzugt im Bereich von etwa 375.000 bis etwa 450.000 g/mol. Die Molekulargewichtsverteilung der HMW-Komponente MWD^H kann breit sein, ist typischerweise jedoch geringer als etwa 8. In einigen Ausführungsformen ist die MWD^H kleiner als etwa 5. Einige bevorzugte Ausführungsformen basieren auf einer HMW-Komponente mit einer MWD^H von etwa 3 oder weniger, mehr bevorzugt etwa 2 oder weniger.

[0036] Vorzugsweise weist die HMW-Komponente eine Dichte im Bereich von etwa 0,905 bis etwa 0,955 g/cm³ auf. In einigen Ausführungsformen liegt eine tiefere Grenze des bevorzugten Dichtebereichs bei etwa 0,910 oder etwa 0,915 g/cm³ oder etwa 0,920 g/cm³. In einigen Ausführungsformen liegt eine obere Grenze für die Dichte der HMW-Komponente bei etwa 0,950 g/cm³, etwa 0,940 g/cm³ oder etwa 0,930 g/cm³.

[0037] Vorzugsweise ist die MWD jeder Komponente unimodal und mehr bevorzugt unimodal und deutlich verschieden voneinander. Vorzugsweise ist das Verhältnis der Molekulargewichte der HMW-Komponente und der LMW-Komponente M_w^H/M_w^L etwa 1,3 oder größer.

[0038] In einigen Ausführungsformen ist die M_w/M_n der HMW-Komponente relativ eng. D.h. dass vorzugsweise die M_w/M_n der HMW-Komponente weniger als 4,8, mehr bevorzugt weniger als oder gleich 4,5, am meisten bevorzugt von 1,5 bis etwa 4, und insbesondere von etwa 2,7 bis etwa 3,1 beträgt. Die Dichte der HMW-Komponente ist geringer als oder gleich etwa 0,949 g/cm³, vorzugsweise geringer als oder gleich etwa 0,945 g/cm³ und mehr bevorzugt im Bereich von etwa 0,92 bis etwa 0,943 g/cm³.

[0039] In anderen Ausführungsformen ist die HMW-Copolymerkomponente ein homogenes Polymer oder sie ist durch eine im Wesentlichen gleichmäßige Comonomerverteilung gekennzeichnet. Angaben betreffend die relative Gleichmäßigkeit der Comonomerverteilung für Ethylencopolymere werden üblicherweise durch den SCBDI (Kurzkettenverzweigungsverteilungsindex) oder CDBI (Zusammensetzungsverteilungsverzweigungsindex), die hierin austauschbar verwendet werden, angegeben. Der SCBDI ist definiert als der Gewichtsprozentanteil der Polymermoleküle mit einem Comonomergehalt innerhalb von 50 Gewichtsprozent des mittleren molaren Gesamtcomonomergehalts und stellt einen Vergleich der Comonomerverteilung in dem Copolymer und der nach einer Bernoullieschen Verteilung erwarteten Comonomerverteilung dar. Der SCBDI eines Copolymers kann leicht, wie beispielsweise durch Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Band 20, S. 441 (1982); das U.S. Patent Nr. 4,798,081; das U.S. Patent Nr. 5,008,204 oder durch L. D. Cady, "The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance", SPE Regional Technical Conference, Quaker Square Hilton, Akron, Ohio, 1.-2. Oktober, S. 107-119 (1995), beschrieben, anhand der TREF berech-

net werden.

[0040] Das bevorzugte TREF-Verfahren umfasst bei den SCBDI-Berechnungen keine Spülmengen. Mehr bevorzugt werden die Comonomerverteilung des Copolymers und der SCBDI unter Verwendung einer ^{13}C -NMR-Analyse gemäß den in dem U.S. Patent Nr. 5,292,845; dem U.S. Patent Nr. 4,798,081; dem U.S. Patent Nr. 5,089,321 und durch J. C. Randall, Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, S. 201–317 beschriebenen Verfahren bestimmt.

[0041] Bei der analytischen temperaturansteigenden Elutionsfraktionierungsanalyse (wie in dem U.S. Patent Nr. 4,798,081 beschrieben und hierin mit "ATREF" abgekürzt) wird die zu analysierende Zusammensetzung in einem geeigneten heißen Lösungsmittel (z.B. Trichlorbenzol) aufgelöst und in einer Säule enthaltend einen inerten Träger (Edelstahlgranulat) durch langsames Verringern der Temperatur auskristallisiert. Die Säule ist sowohl mit einem Brechungsindexdetektor als auch mit einem Differenzialviskosimeter(DV)-Detektor ausgestattet. Eine ATREF-DV-Chromatogrammkurve wird dann durch Elution der kristallisierten Polymerprobe von der Säule durch langsames Erhöhen der Temperatur des Elutionslösungsmittels (Trichlorbenzol) erzeugt. Die ATREF-Kurve wird häufig auch als Kurzkettenverzweigungsverteilung (SCBD) bezeichnet, da sie anzeigt, wie gleichmäßig das Comonomer (z.B. Octen) in der Probe verteilt ist, da die Elutionstemperatur abnimmt, wenn der Comonomergehalt zunimmt. Der Brechungsindexdetektor gibt die Kurzkettenverteilungsinformation an und der Differenzialviskosimeterdetektor ermöglicht eine Abschätzung des Viskositätsmittels des Molekulargewichts. Die Kurzkettenverzweigungsverteilung und die anderen Angaben über die Zusammensetzung können auch unter Verwendung einer Kristallisationsanalysefraktionierung, wie dem kommerziell von PolymerChar, Valencia, Spanien, erhältlichen CRYSTAF-Fraktionalysis-Package, bestimmt werden.

[0042] Demzufolge hat die Comonomerverteilung der Copolymerkomponente, wenn diese im Wesentlichen gleichmäßig ist, einen SCBDI von mehr als 50 Prozent, insbesondere mehr als 70 Prozent und am meisten bevorzugt mehr als etwa 90, 95 oder 99 Prozent. Die SCBDI-Bestimmung unterscheidet solche Polymere eindeutig von Polyethylenen mit sehr niedriger Dichte (VLDPEs), die im Allgemeinen eine breite Zusammensetzungsverteilung aufweisen, wie gemäß den SCBDI-Werten, die im Allgemeinen kleiner als etwa 55 Prozent sind, abgeschätzt.

[0043] Vorzugsweise zeigen die homogenen Copolymere eine im Wesentlichen singuläre Schmelzpunktcharakteristik mit einem Schmelzpunktpeak (T_m) von etwa 60°C bis etwa 110°C , wie durch Differenzialscanningkalorimetrie (DSC) bestimmt. Vorzugsweise weist das homogene Copolymer einen DSC-Peak T_m von etwa 80°C bis etwa 100°C auf. Wie hierin verwendet, bedeutet die Bezeichnung "im Wesentlichen einzelner Schmelzpunkt", dass wenigstens etwa 80 Gewichtsprozent des Materials einen einzelnen T_m -Peak bei einer Temperatur im Bereich von etwa 60°C bis etwa 110°C entspricht und im Wesentlichen kein beträchtlicher Anteil des Materials einen Schmelzpunktpeak von mehr als etwa 115°C , wie durch DSC-Analyse bestimmt, aufweist. Die DSC-Messungen werden mit einem Perkin Elmer System 7 Thermoanalysesystem durchgeführt. Die berichteten Schmelzangaben sind zweite Schmelzdaten, d.h. dass die Probe bei einer programmierten Rate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ auf eine Temperatur unterhalb des kritischen Bereichs erhitzt wird. Die Probe wird dann wieder bei einer programmierten Rate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt (zweites Schmelzen). Die Gegenwart höherer Schmelzpeaks ist nachteilig für die Filmeigenschaften, wie Trübung, und beeinträchtigt die Veränderungen für eine bedeutsame Verringerung der Dichtungsinitiierungstemperatur des Endfilms.

[0044] Verfahren zur Herstellung von homogenen Polymeren sind in dem U.S. Patent Nr. 5,206,075, dem U.S. Patent Nr. 5,241,031 und der internationalen PCT-Anmeldung WO 93/03093 offenbart. Weitere Details in Bezug auf die Herstellung und die Verwendung von homogenen Ethylen- α -Olefin-Copolymeren sind in dem U.S. Patent Nr. 5,206,075 von Hodgson, Jr.; dem U.S. Patent Nr. 5,241,031 von Mehta; der internationalen PCT-Veröffentlichung Nr. WO 93/03093 im Namen der Exxon Chemical Company; der internationalen PCT-Veröffentlichung Nr. WO 90/03414 im Namen von Exxon Chemical Patents, Inc. offenbart. Weitere homogene Ethylen/ α -Olefin-Copolymere sind in dem U.S. Patent Nr. 5,272,236 von Lai et al.; und dem U.S. Patent Nr. 5,278,272 von Lai et al. offenbart.

[0045] Homogen verzweigte lineare Ethylen/ α -Olefin-Copolymere können auch unter Verwendung von Polymerisationsverfahren (beispielsweise wie durch Elaston in dem U.S. Patent Nr. 3,645,992 beschrieben), die zu einer homogenen Kurzkettenverzweigungsverteilung führen, hergestellt werden. In seinem Polymerisationsverfahren verwendet Elston lösliche Vanadiumkatalysatorsysteme, um solche Polymere herzustellen. Andere, wie Mitsui Petrochemical Company und Exxon Chemical Company, haben jedoch sogenannte Singel-Site-Katalysatorsysteme verwendet, um Polymere mit einer homogenen linearen Struktur herzustellen. Das U.S. Patent Nr. 4,937,299 von Ewen et al. und das U.S. Patent Nr. 5,218,071 von Tsutsui et al. offenbaren die Verwen-

derung von auf Hafnium basierten Katalysatorsystemen zur Herstellung von homogenen linearen Ethylenpolymeren. Homogene lineare Ethylen/ α -Olefin-Copolymere sind derzeit von Mitsui Petrochemical Company unter der Marke "Tafmer" und von Exxon Chemical Company unter der Marke "Exact" erhältlich.

[0046] Im Wesentlichen lineare Ethylen/ α -Olefin-Copolymere sind von The Dow Chemical Company als AFFINITY™-Polyolefinplastomere erhältlich. Im Wesentlichen lineare Ethylen/ α -Olefin-Copolymere können gemäß den in dem U.S. Patent Nr. 5,272,236, dem U.S. Patent Nr. 5,278,272 und dem U.S. Patent Nr. 5,665,800 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0047] Andere geeignete homogene Ethylen/ α -Olefin-Polymere umfassen ultraniedermolekulare Polymere, die gemäß dem in dem U.S. Patent Nr. 6,054,544 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden.

[0048] In einer weiteren Ausführungsform ist die HMW-Ethylencopolymerkomponente durch eine umgekehrte Comonomerverteilung gekennzeichnet, sodass eine größere Menge des Comonomers in der Copolymerkomponente in den hochmolekularen Fraktionen der Copolymerkomponente eingebaut vorliegt. D.h. dass die Polymerfraktionen mit einem M_w von größer als oder gleich dem durchschnittlichen M_w der Copolymerkomponente durch eine größere massengemittelte Comonomermenge gekennzeichnet ist als die Polymerfraktionen mit einem M_w von weniger als dem durchschnittlichen M_w der Copolymerkomponente. In einigen Ausführungsformen ist der molare Gesamtcomonomergehalt aller Polymerfraktionen mit einer M_w von größer als oder gleich 300.000 g/mol, beispielsweise wenigstens 25 Gewichtsprozent größer, mehr bevorzugt wenigstens 30 Gewichtsprozent größer als der molare Comonomergehalt derjenigen Polymerfraktionen mit einer M_w von weniger als oder gleich 100.000 g/mol.

[0049] Eine umgekehrte Comonomerverteilung kann wie folgt bestimmt werden. In Bezug auf die Ethylencopolymerkomponente wird, wenn die Extraktion des Ethylencopolymers bei der Querfraktionierungschromatographie (CFC) bei einer willkürlichen Temperatur $T(^{\circ}\text{C})$, die innerhalb des Bereichs zwischen einer ersten Temperatur, bei der eine maximale Extraktionsmenge vorliegt, und einer zweiten Temperatur, die die niedrigere Temperatur entweder der Temperatur von 10°C höher als die erste Temperatur von 96°C ist, durchgeführt wird, die Methode der kleinsten Annäherung auf die Beziehung zwischen der willkürlichen Temperatur $T(^{\circ}\text{C})$ und einem Molekulargewichtspunkt auf einem Molekulargewichtsverteilungsprofil einer bei der willkürlichen Temperatur $T(^{\circ}\text{C})$ extrahierten Copolymerfraktion, wobei an dem Molekulargewichtspunkt das Molekulargewichtsverteilungsprofil der Copolymerfraktionen einen Peak mit einer maximalen Intensität zeigt, angewendet, um eine annähernd gerade Linie innerhalb des Bereichs zwischen der ersten Temperatur und der zweiten Temperatur zu erhalten. Liegt eine Polymerfraktion vor, deren Menge weniger als 1 Gewichtsprozent der Gesamtmenge der bei den Temperaturen in dem Gesamtbereich der Extraktionstemperaturen der CFC extrahierten Copolymerfraktion beträgt, wobei Spülmittel ausgeschlossen sind, so kann die Copolymerfraktion von der Berechnung der annähernd geraden Linie ausgenommen werden. Die annähernd gerade Linie weist einen Gradienten innerhalb des durch die Formel (I) definierten Bereichs auf:

$$-1 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2) \leq 0,005 \quad (\text{I})$$

wobei:

T^1 und T^2 zwei unterschiedliche willkürliche Extraktionstemperaturen $T(^{\circ}\text{C})$ innerhalb des Bereichs zwischen der ersten Temperatur und der zweiten Temperatur sind, und $M_p(T^1)$ bzw. $M_p(T^2)$ die T^1 und T^2 auf dieser annähernd geraden Linie entsprechenden Molekulargewichte sind.

[0050] In der obigen Formel (I) zeigt der Ausdruck $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\} / (T^1 - T^2)$ einen Gradienten der oben genannten annähernd geraden Linie an.

[0051] In einigen Ausführungsformen wird die Querfraktionierungschromatographie (CFC) unter Verwendung von CFC T-150A (hergestellt und vertrieben durch Mitsubishi Kagaku Corp., Japan) durchgeführt. Die CFC-Messung wird wie folgt durchgeführt: 20 mg einer Probe werden in 20 ml Dichlorbenzol, das eine Temperatur von 140°C aufweist, gelöst, um eine Lösung der Probe zu erhalten. Dann werden 5 ml der erhaltenen Lösung zu einer mit Glaskügelchen gefüllten TREF (temperaturansteigende Elutionsfraktionierungs)-Säule gegeben und die Lösung wird mit einer Rate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 0°C abgekühlt. Nachfolgend wird die Lösung erhitzt, wobei die Temperatur der Lösung bei einer Rate von $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erhöht wird, wodurch Copolymerfraktionen extrahiert werden. Dann werden die extrahierten Copolymerfraktionen einer Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung einer GPC-Säule Shodex AD806MS (hergestellt und vertrieben durch Showa Denko K. K., Japan) und nachfolgend einer Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (FT-IR) unter Verwendung eines Nicolet Magna IR-Spektrometers 550 (hergestellt und vertrieben durch Nicolet Co., Ltd., U.S.A.) unterwor-

fen.

[0052] In Bezug auf herkömmliche Ethylencopolymere, die unter Verwendung eines herkömmlichen Ziegler-Katalysators hergestellt wurden, weist der Gradient $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\}/(T^1 - T^2)$ im allgemeinen einen positiven Wert auf. In Bezug auf die herkömmlichen Ethylencopolymere, die unter Verwendung von herkömmlichen Metallocen-Katalysatoren, die erst seit kurzem praktische Anwendung finden, hergestellt wurden, ist der Gradient $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\}/(T^1 - T^2)$ nahezu 0, wodurch sie eine im Wesentlichen gleichmäßige Comonomerverteilung aufweisen.

[0053] In einigen Ausführungsformen der Erfindung weist die Ethylencopolymerkomponente einen Gradienten $\{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\}/(T^1 - T^2)$ auf, der relativ stark negative Werte (innerhalb des Bereichs von $-0,005$ bis -1) aufweist. Dies zeigt an, dass das Copolymer eine umgekehrte Comonomerverteilung aufweist. In anderen Worten weist bei der Ethylencopolymerkomponente eine Copolymerfraktion mit einem hohen Comonomergehalt ein hohes Molekulargewicht auf, was gegensätzlich zu den herkömmlichen Ethylencopolymeren ist, bei denen eine Copolymerfraktion mit einem hohen Comonomergehalt üblicherweise ein niedriges Molekulargewicht aufweist.

[0054] In einigen Ausführungsformen sollte der Gradient vorzugsweise innerhalb der Bereiche liegen:

$$-0,5 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\}/(T^1 - T^2) \leq 0,007;$$

oder

$$-0,1 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\}/(T^1 - T^2) \leq 0,01;$$

oder

$$-0,08 \leq \{\log M_p(T^1) - \log M_p(T^2)\}/(T^1 - T^2) \leq 0,02;$$

wobei T^1 , T^2 , $M_p(T^1)$ und $M_p(T^2)$ wie für die Formel (I) definiert sind.

[0055] In anderen Ausführungsformen sind die Mengen solcher Copolymerfraktionen, die bei Temperaturen, die um wenigstens 10°C niedriger sind als die oben definierte erste Temperatur, extrahiert wurden, in Bezug auf die Ethylencopolymerkomponente relativ klein. Insbesondere, wenn die Ethylencopolymerkomponente durch CFC gemessen wird, zeigt das Ethylencopolymer Charakteristika dergestalt, dass die Summe der entsprechenden Mengen der Copolymerfraktionen, die bei Temperaturen, die um wenigstens 10°C niedriger sind als die oben definierte erste Temperatur, extrahiert wurden, 8 Gewichtsprozent oder weniger, vorzugsweise 5 Gewichtsprozent oder weniger, mehr bevorzugt 3,5 Gewichtsprozent oder weniger, bezogen auf die Gesamtmenge der Copolymerfraktionen, die bei Temperaturen in dem Gesamtbereich der Extraktionstemperaturen der CFC extrahiert wurden, wobei Spülmittel ausgenommen sind, beträgt.

[0056] In einigen Ausführungsformen erfüllen einige Fraktionen der Ethylencopolymerkomponente die folgende Formel (II):

$$\log(M_t) - \log(M_c) \leq 0,5 \quad (\text{II})$$

wobei M_t ein Molekulargewichtspunkt auf einem Molekulargewichtsverteilungsprofil ist, bei dem das Profil einen Peak mit einer maximalen Intensität zeigt, und M_c ein willkürlicher Molekulargewichtspunkt auf dem Molekulargewichtsverteilungsprofil ist.

[0057] Das Molekulargewichtsverteilungsprofil wird zusammen mit einem Comonomergehaltverteilungsprofil erhalten, in dem das Ethylencopolymer einer Gelpermeationschromatographie-Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (GPC/FT-IR) unterworfen wird. Eine annähernd gerade Linie wird mithilfe der Methode der kleinsten Annäherung aus dem Comonomergehaltverteilungsprofil erhalten. Die Linie weist einen Gradienten (im Folgenden "Comonomerverteilungsgradient") auf, der durch die Formel (III) definiert ist:

$$\{C(M_c^1) - C(M_c^2)\}/(\log M_c^1 - \log M_c^2) \quad (\text{III})$$

wobei:

M_c^1 und M_c^2 zwei unterschiedliche willkürliche Molekulargewichtspunkte (M_c) sind, welche die Formel (II) er-

füllen, und

$C(Mc^1)$ bzw. $C(Mc^2)$ die Mc^1 und Mc^2 auf der annähernd geraden Linie entsprechenden Comonomergehalte sind.

[0058] Der in Formel (III) definierte Comonomerverteilungsgradient kann von etwa 0,0001 bis etwa 0,1, von etwa 0,0005 bis etwa 0,05 oder von etwa 0,001 bis etwa 0,02 variieren, obwohl auch andere Werte außerhalb dieser Bereiche möglich sind.

[0059] Wie oben bereits erwähnt, können das Molekulargewichtsverteilungsprofil und das Comonomergehaltverteilungsprofil erhalten werden, indem das Ethylencopolymer einer Gelpermeationschromatographie-Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie (GPC/FT-IR) unterzogen wird. Die Messung durch GPC wird beispielsweise unter Verwendung von 150C ALC/GPC (hergestellt und vertrieben durch Waters Assoc. Co. U.S.A.) durchgeführt, wobei drei Säulen [eine Shodex At-807S (hergestellt und vertrieben durch Showa Denko K. K., Japan) und zwei TSK-Gel GMH-H6 (hergestellt und vertrieben durch Tosoh Corp., Japan)], die in Serie miteinander verbunden sind, verwendet werden, und die Messung durch FT-IR kann durch Auflösen von 20 bis 30 mg einer Probe in 15 ml Trichlorbenzol, das eine Temperatur von 140°C aufweist, und Einbringen von 500 bis 1.000 µl der resultierenden Lösung in einen FT-IR-Apparat (PERKIN-ELMER 1760X, hergestellt und vertrieben durch Perkin Elmer Cetus, Co., Ltd., U.S.A.) durchgeführt werden.

[0060] Wie hierin verwendet, ist der "Comonomergehalt" definiert als ein Wert, der durch Division der in dem Copolymer pro 1.000 Methylenheiten enthaltenen Anzahl von Comonomereinheiten durch 1.000 erhalten wird. Sind in Bezug auf 1.000 Methylenheiten beispielsweise 5 Copolymereinheiten enthalten, so ist der Comonomergehalt 0,005. Der Wert des Comonomergehalts kann aus dem Verhältnis der Intensität einer den Comonomereinheiten zugeschriebenen Extinktion zu der Intensität einer den Methylenheiten zugeschriebenen Extinktion erhalten werden, wobei das Verhältnis durch FT-IR erhalten werden kann. Wird beispielsweise ein lineares α -Olefin als Comonomer verwendet, wird das Verhältnis der Intensität der den Methylgruppen zugeschriebenen Extinktion bei 2.960 cm^{-1} zu der Intensität der den Methylengruppen zugeschriebenen Extinktion bei 2.926 cm^{-1} durch FT-IR erhalten. Aus dem erhaltenen Verhältnis kann der Comonomergehalt erhalten werden. Die umgekehrte Comonomerverteilungscharakteristik als auch die Querfraktionierungsanalyse sind detaillierter in WO 97/43323 beschrieben.

[0061] Die neue Zusammensetzung kann durch verschiedene Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise kann sie durch Mischen oder Mixen einer LMW-Niederdruckhomopolyethylenkomponente und einer HMW-Ethylencopolymerkomponente hergestellt werden. Alternativ dazu kann sie in einer Vielzahl von Polymerisationsreaktoren hergestellt werden.

[0062] In einigen Ausführungsformen wird die Zusammensetzung unter Verwendung von wenigstens einem Metallocen-Katalysatorsystem entweder alleine oder in Kombination mit anderen Metallocen-Katalysatoren oder einem Ziegler-Natta-Katalysator hergestellt. Vorzugsweise ist das Metallocen- oder Single-Site-Katalysatorsystem ein Constrained-Geometry-Katalysatorsystem, wie in WO 96/16092, WO 98/27119 und WO 96/28480 beschrieben, wodurch sichergestellt wird, dass die HMW-Komponente durch eine umgekehrte Comonomerverteilung gekennzeichnet ist. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die neue Zusammensetzung unter Verwendung von mehreren in Serie oder parallel zueinander befindlichen Reaktoren hergestellt, wobei ein Metallocen-Katalysator entweder jedem einzelnen Reaktor zugeführt wird oder nur dem ersten Reaktor zugeführt wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das gleiche Metallocen-Katalysatorsystem getrennt in zwei unabhängig voneinander kontrollierte kontinuierlich gerührte Autoklav-Suspensionsreaktoren (CSTR), die nacheinander angeordnet sind, zugegeben.

[0063] Vorzugsweise befindet sich der Single-Site- oder Metallocen-Katalysator auf einem inerten Material, wie Siliciumdioxid. Mehr bevorzugt, selbst wenn Radikalfänger verwendet werden, wird der Single-Site- oder Metallocen-Katalysator mit einem geeigneten Cokatalysator (z.B. einer Bor enthaltenden Verbindung oder einem Alumoxan) umgesetzt, der in einem ersten Schritt an einen Träger gebunden oder fixiert wird, sodass der Single-Site- oder Metallocen-Katalysator immobilisiert wird, sodass im Wesentlichen keine lösliche Katalysatorspezies während der Polymerisation von dem Träger extrahiert wird; am meisten bevorzugt sind die Spezies derart fixiert oder gebunden, dass im Wesentlichen keine Extraktion auftritt, wenn das feste Katalysatorsystem in Toluol für 2 Stunden gekocht wird. Geeignete Single-Site-Katalysatorsysteme zur Verwendung bei der Herstellung der neuen Zusammensetzung sind auch detailliert in den U.S. Patenten Nrn. 6,043,180 und 5,834,393 beschrieben.

[0064] Obwohl davon ausgegangen wird, dass jedes bekannte Polymerisationsverfahren bei der Herstellung

der Zusammensetzung verwendet werden kann, wird die neue Zusammensetzung vorzugsweise durch Verwendung eines teilchenbildenden Polymerisationsverfahrens (d.h. ein Suspensions- oder Gasphasenverfahren), mehr bevorzugt durch Verwendung eines Suspensionspolymerisationsverfahrens und am meisten bevorzugt durch Verwendung eines Suspensions-Loop- oder Suspensions-Autoklav(CSTR)-Polymerisationsverfahrens, das aus wenigstens zwei aufeinanderfolgend (d.h. in Serie) betriebenen Reaktoren besteht, hergestellt. Insbesondere wird ein sequenzielles Doppel-Autoklav-Polymerisationssystem verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die sequenzielle Polymerisation so durchgeführt, dass frischer Katalysator in jeden Reaktor getrennt injiziert wird. Erfolgt eine getrennte Katalysatorinjektion in jeden Reaktor, so wird vorzugsweise kein (oder im Wesentlichen kein) Polymer oder aktiver Katalysator von dem ersten Reaktor in den zweiten Reaktor überführt, da die Polymerisation in dem zweiten Reaktor nur infolge der Injektion eines frischen Katalysators und Monomers (und Comonomers) dazu erfolgt.

[0065] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung unter Verwendung mehrerer in Serie befindlicher Reaktorsysteme (vorzugsweise ein Zweireaktorsystem) mit frischer Katalysatorinjektion eines auf einem Träger befindlichen Katalysatorsystems in dem ersten Reaktor hergestellt, wobei die Prozesseinstellungen dergestalt erfolgen, dass das Polymer und/oder die Katalysatorspezies von dem ersten Reaktor in einen nachfolgenden zweiten Reaktor überführt wird, um eine Polymerisation mit frischem Monomer und gegebenenfalls Comonomer zu bewirken. Egal, ob eine getrennte Injektion in jeden Reaktor erfolgt oder eine Injektion in den ersten Reaktor erfolgt, ist die resultierende Zusammensetzung am meisten bevorzugt dadurch gekennzeichnet, dass sie Polymerkomponenten mit unterschiedlichen unimodalen Molekulargewichtsverteilungen umfasst.

[0066] Für mehrere Reaktorpolymerisationen kann eine Druckkontrollvorrichtung (z.B. ein Extrusionsventil und/oder eine Pumpe) in dem Fließstrom zwischen den aufeinanderfolgenden Reaktoren verwendet werden.

[0067] Bei der sequenziellen Polymerisation kann die LMW-Niederdruckkomponente oder die HMW-Copolymerkomponente in dem ersten Reaktor hergestellt werden. Aufgrund von Prozesskontrollbetrachtungen wird die HMW-Komponente vorzugsweise in dem ersten Reaktor hergestellt.

[0068] Zusätzlich zu der sequenziellen Polymerisation kann die neue Zusammensetzung auch mit Hilfe von Einzelreaktor- oder Mehrfachreaktor-Polymerkomponenten unter Verwendung von Trocken-, Taumel- oder Extrusionsmischverfahren hergestellt werden.

[0069] Die HMW-Copolymerkomponente umfasst Ethylen mit wenigstens einem Olefin, vorzugsweise einem C_3 - C_{20} - α -Olefin oder einem C_4 - C_{18} -Diolefin. Geeignete Comonomere umfassen das C_3 - C_{20} - α -Olefin, wie Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Decen, sind jedoch nicht darauf beschränkt. In einigen Ausführungsformen ist die HMW-Copolymerkomponente ein Copolymer aus Ethylen und 1-Buten. Kettenübertragungsmittel können auch bei der Polymerisation verwendet werden.

[0070] Die Dichte wird gemäß ASTM D-792 gemessen. Die Schmelzindex-Messungen werden gemäß ASTM D-1238, Bedingung 190°C/2,16 Kilogramm (kg) und Bedingung 190°C/5 kg durchgeführt und sind als I_2 bzw. I_5 bekannt. Der Schmelzindex ist umgekehrt proportional zu dem Molekulargewicht des Polymers. Demzufolge ist der Schmelzindex umso geringer, je höher das Molekulargewicht ist, obwohl die Beziehung nicht linear ist. Der Schmelzindex wird in g/10 Minuten angegeben. Schmelzindexbestimmungen können selbst auch mit höheren Gewichten durchgeführt werden, beispielsweise gemäß ASTM D-1238, Bedingung 190°C/10 kg und Bedingung 190°C/21,6 kg, und sind als I_{10} bzw. $I_{21,6}$ bekannt.

[0071] Die Bezeichnung "Schmelzfließverhältnis" wird hierin im herkömmlichen Sinne als das Verhältnis einer Schmelzindexbestimmung bei höherem Gewicht zu einer Schmelzindexbestimmung bei niedrigerem Gewicht verwendet. Für gemessene I_{10} - und I_2 -Schmelzindexwerte wird das Schmelzfließverhältnis üblicherweise mit I_{10}/I_2 bezeichnet. Für $I_{21,6}$ - und I_{10} -Werte wird das Verhältnis durch $I_{21,6}/I_{10}$ bezeichnet.

[0072] Gelpermeationschromatographie(GPC)-Daten wurden entweder durch Waters 150C/ALC, Polymer Laboratories Model PL-210 oder Polymer Laboratories Model PL-220 erzeugt. Die Säule und die Rundlaufkompartimente wurden bei 140°C betrieben. Die verwendeten Säulen waren drei Polymer Laboratories 10 Mikrometer Mixed-B-Säulen. Die Proben wurden bei einer Konzentration von 0,1 Gramm Polymer in 50 Milliliter 1,2,4-Trichlorbenzol hergestellt. Das für die Herstellung der Proben verwendete 1,2,4-Trichlorbenzol enthielt 200 ppm butyliertes Nydroxytoluol (BHT). Die Proben wurden durch vorsichtiges Schütteln für 2 Stunden bei 160°C hergestellt. Das verwendete Injektionsvolumen betrug 100 Mikroliter und die Fließgeschwindigkeit be-

trug 1,0 Milliliter/Minute. Die Kalibrierung der GPC erfolgte mit von Polymer Laboratories bezogenen Polystyrolstandards mit enger Molekulargewichtsverteilung. Diese Polystyrolstandardmolekulargewichtspeaks wurden unter Verwendung der folgenden Gleichung (wie in Williams und Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) beschrieben) in Polyethylenmolekulargewichte umgerechnet:

$$M_{\text{Polyethylen}} = A \times (M_{\text{Polystyrol}})^B$$

wobei M das Molekulargewicht ist, A einen Wert von 0,4316 aufweist und B gleich 1,0 ist. Die Molekulargewichtsberechnungen wurden unter Zuhilfenahme der Viskotek TriSEC-Software durchgeführt.

[0073] Die GPC-Daten wurden dann wieder aufgeteilt, um die wahrscheinlichste Passung für zwei Molekulargewichtskomponenten zu erhalten. Es sind sowohl kommerziell als auch in der Literatur mehrere Dekonvolutionsalgorithmen verfügbar. Diese können abhängig von den gemachten Annahmen zu unterschiedlichen Antworten führen. Der hier zusammengefasste Algorithmus ist für das Dekonvolutionsproblem der zwei wahrscheinlichsten Molekulargewichtsverteilungen (plus einem regulierbaren Fehlerterm) optimiert. Um Variationen in den zugrundeliegenden Verteilungen aufgrund des Makromereinbaus und von kleinen Schwankungen der Reaktorbedingungen (d.h. Temperatur, Konzentration) zu ermöglichen, wurden die Basisfunktionen so modifiziert, dass ein normaler Verteilungsterm eingebaut wurde. Dieser Term ermöglicht, dass die Basisfunktion für jede Komponente an die unterschiedlichen Grade entlang der Molekulargewichtsachse angepasst werden. Der Vorteil ist, dass die Basisfunktion bei dem Grenzwert (niedriger LCB, perfekte Konzentrations- und Temperaturkontrolle) eine einfache, am meisten wahrscheinliche Flory-Verteilung annimmt.

[0074] Drei Komponenten ($j = 1, 2, 3$) werden hergeleitet, wobei die dritte Komponente ($j = 3$) ein regulierbarer Fehlerterm ist. Die GPC-Daten müssen normalisiert und genau in Gewichtsfraktion-versus- Log_{10} -Molekulargewichts-Vektoren transformiert werden. In anderen Worten sollte jede potenzielle Kurve für eine Dekonvolution aus einem Höhenvektor h_i bestehen, wobei die Höhen an bekannten Intervallen von Log_{10} -Molekulargewicht berichtet werden, wobei der h_i genau von dem Elutionsvolumenbereich in den Log_{10} -Molekulargewichtsbereich transformiert wird und der h_i normalisiert wird. Zusätzlich sind diese Daten aus der EXCEL-Anwendung erhältlich.

[0075] Verschiedene Annahmen werden bei der Dekonvolution gemacht. Jede Komponente j besteht aus einer Flory-Verteilung, die am wahrscheinlichsten ist und die aus einer normalen oder Gausschen Streuungsfunktion unter Verwendung eines Parameters μ_j wieder aufgeteilt wird. Die erhaltenen drei Basisfunktionen werden in einer Chi-Quadrat- μ^2 -Minimierungsroutine verwendet, um die Parameter aufzufinden, die am besten auf die n -Punkte in h_i , dem GPC-Datenvektor, passen.

$$X^2(\mu_j, \sigma_j, w_j) = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^3 \cdot \sum_{k=1}^{20} w_j \cdot M_i^2 \cdot \lambda_{j,k}^2 \cdot \text{CumND}_{j,k} \cdot e^{-\lambda_{j,k} \cdot M_i} \cdot \Delta \text{Log}_{10} M - h_i \right]^2$$

$$\lambda_{j,k} = 10^{\mu_j + \frac{k-10}{3} \cdot \sigma_j}$$

[0076] Die Variable $\text{CumND}_{j,k}$ wird unter Verwendung der EXCEL*-Funktion "NORMDIST (x, Mittel, Standardabweichung, kumulativ)" mit den folgenden Parametern berechnet:

$$X = \mu_j + (k - 10) \cdot \mu_j / 3$$

Mittel = μ_j

Standardabweichung = μ_j

kumulativ = TRUE

[0077] Tabelle 1 unten fasst diese Variablen und deren Definitionen zusammen. Die Verwendung der Microsoft® EXCEL-Softwareanwendung Solver ist für diesen Zweck ausreichend. Zwangsbedingungen werden der Solver-Eigenminimierung hinzugefügt.

Tabelle 1: Definitionen der Variablen

Name der Variable	Definition
$\mu_{j,k}$	Kehrwert des gewichtsgemittelten Molekulargewichts der wahrscheinlichsten Verteilung der Komponente j, normaler Verteilungsanteil k
μ_j	Sigma (Quadratwurzel der Varianz) für die normale (Gaussche) Verteilungsfunktion für Bestandteil j
W_j	Gewichtsfraction der Komponente j
K	Normalisierungsausdruck ($1,0 / \log_e 10$)
M_i	Molekulargewicht bei dem Elutionsvolumenanteil i
h_i	Höhe des \log_{10} (Molekulargewicht)-Diagramms an Anteil i
n	Anzahl der Anteile in dem Log-Molekulargewicht-Diagramm
i	Log-Molekulargewicht-Anteilsindex (1 bis n)
j	Komponentenindex (1 bis 3)
1, k	Normalverteilungsanteilsindex
$\mu \log_{10} M$	Durchschnittlicher Unterschied zwischen $\log_{10} M_i$ und $\log_{10} M_{i-1}$ in der Höhe vs. $\log_j M$ -Diagramm

[0078] Die aus der Chi-Quadrat-Minimierung abgeleiteten 8 Parameter sind $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_1, \mu_2, \mu_3, w_1$ und w_2 . Der Ausdruck w_3 wird danach aus w_1 und w_2 abgeleitet, da die Summe der 3 Komponenten gleich 1 sein muss. Die Tabelle 2 ist eine Zusammenfassung der Solver-Zwangsbedingungen, die in dem EXCEL-Programm verwendet wurden.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Zwangsbedingungen

Beschreibung	Zwangsbedingung
Maximum von Fraktion 1	$w_1 < 0,95$ (benutzereinstellbar)
Untere Grenze der Verteilungsfunktion	$\mu_1, \mu_2, \mu_3 > 0,001$ (muss positiv sein)
Obere Grenze der Verteilungsfunktion	$\mu_1, \mu_2, \mu_3 < 0,2$ (benutzereinstellbar)
Normalisierte Brüche	$w_1 + w_2 + w_3 = 1,0$

[0079] Zusätzliche Zwangsbedingungen, die verstanden werden müssen, umfassen die Beschränkung, dass nur $\mu_j > 0$ erlaubt sind, obwohl diese Zwangsbedingung, wenn Solver richtig initialisiert ist, nicht eingegeben werden muss, da die Solver-Routine keine der μ_j auf Werte kleiner als etwa 0,005 setzt. Auch müssen alle w_j positiv sein. Diese Zwangsbedingung kann außerhalb von Solver gehandhabt werden. Wenn w_j aufgrund der Auswahl von zwei Punkten entlang des Intervalls $0,0 < P_1 < P_2 < 1,0$, wobei $w_1 = P_1, w_2 = P_2 - P_1$ und $w_3 = 1,0 - P_2$, ansteigt, dann sind die eingeschränkten P_1 und P_2 äquivalent zu den oben für w_j geforderten Zwangsbedingungen.

[0080] Tabelle 3 ist eine Zusammenfassung der Solver-Einstellungen unter den Optionen tab.

Tabelle 3: Solver-Einstellungen

Name	Wert oder Auswahl
Max. Zeit (Sekunden)	1000
Iterationen	100
Genauigkeit	0,000001
Toleranz (%)	5
Konvergenz	0,001
Abschätzungen	Tangens
Derivate	Vorwärts
Suche	Newton
ALLE ANDEREN AUSWAHLEN	Keine ausgewählt

[0081] Eine erste Schätzung der Werte für μ_1 , μ_2 , w_1 und w_2 kann erhalten werden, indem zwei ideale Flory-Komponenten angenommen werden, die die beobachteten gewichtsgemittelten, zahlengemittelten und z-gemittelten Molekulargewichte für die beobachtete GPC-Verteilung ergeben.

$$M_{n, GPC} = \left[w_1 \cdot \frac{1}{10^{\mu_1}} + w_2 \cdot \frac{1}{10^{\mu_2}} \right]^{-1}$$

$$M_{w, GPC} = \frac{w_1 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 2 \cdot 10^{\mu_2}}{M_{n, GPC}}$$

$$M_{z, GPC} = \frac{w_1 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_1} + w_2 \cdot 6 \cdot 10^{\mu_2}}{M_{w, GPC}}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

[0082] Die Werte für μ_1 , μ_2 , w_1 und w_2 werden dann berechnet. Diese sollten vorsichtig eingestellt werden, um einen kleinen Fehlerterm w_3 zu erlauben und die in Solver für den Minimierungsschritt eingegebenen Zwangsbeschränkungen der vorigen Tabelle 2 zu erfüllen. Die Startwerte für μ_i werden alle auf 0,05 gesetzt.

[0083] Eine Präparative GPC zur Sammlung von ausgewählten Polymerfraktionen wurde mit einer Waters 150C/ALC, ausgestattet mit präparativen Pumpköpfen und modifiziert mit einem 3000 Mikroliter Injektionsloop und 14 Milliliter Probevials, durchgeführt. Die Säule und die Rundlaufkompartimente wurden bei 140°C betrieben. Die verwendete präparative GPC-Säule war eine Jordi Associates 5 Mikrometer Divinylbenzol(DVB)-Säule mit der Katalognummer 15105. Die Säulenabmessungen waren 500 mm Länge und 22 mm innerer Durchmesser. 1,2,4-Trichlorbenzol wurde sowohl für die Probenherstellung als auch als mobile Chromatographiephase verwendet. Die Proben wurden bei einer Konzentration von 0,1 Gramm Polymer in 50 Milliliter Lösungsmittel hergestellt. Das zur Herstellung der Proben verwendete Lösungsmittel enthielt 200 ppm butyliertes Hydroxytoluol (BHT). Die Proben wurden durch vorsichtiges Schütteln für 2 Stunden bei 160°C hergestellt. Das verwendete Injektionsvolumen betrug 2.500 Mikroliter und die Fließgeschwindigkeit betrug 5,0 Milliliter/Minute.

[0084] Etwa 200–300 Injektionen wurden durchgeführt, um ausreichend Probenmengen für eine Off-Line-Analyse zu sammeln. 16 Fraktionen wurden gesammelt, die den gesamten Säulenelutionsbereich abdeckten, wobei 8–12 Fraktionen üblicherweise den Probenelutionsbereich abdeckten. Der Elutionsbereich wurde durch Brechungsindexanalyse während der Inbetriebnahme überprüft. Die gesammelten Lösungsmittelfraktionen wurden mit einer Buchi Rotovapor R-205-Einheit, die mit einem Vakuumkontrollmodul V-805 und einem Wärmebadmodul B-409 ausgestattet war, auf Volumen von etwa 50–60 Milliliter eingedampft. Die Fraktionen wurden dann auf Raumtemperatur abgekühlt und das Polyethylenmaterial wurde durch Zugabe von etwa 200 Millilitern Methanol präzipitiert. Eine Überprüfung der Molekulargewichtsfractionierung wurde durch Hochtemperatur-GPC-Analyse mit einer Brechungsindexbestimmung durchgeführt. Typische Polydispersitäts-

ten der Fraktionen, wie durch GPC-Analyse bestimmt, betragen etwa 1,1 bis 1,4.

[0085] Der gewichtsgemittelte Verzweigungsindex für ausgewählte Fraktionen wurde durch direkte Bestimmung der intrinsischen Viskosität und des Molekulargewichts bei jedem Chromatographiedatenanteil erhalten. Das Chromatographiesystem bestand entweder aus Polymer Laboratories Model PL-210 oder Polymer Laboratories Model PL-220, ausgestattet mit einem Viscotek Differenzialviskosimeter Modell 210R und einem PrecisionDetectors 2-Winkel-Laserlichtstreuungsdetektor Modell 2040. Der 15 Grad-Winkel des Lichtstreuungsdetektors wurde für die Berechnung der Molekulargewichte verwendet.

[0086] Die Säule und die Rundlaufkompartimente wurden bei 140°C betrieben. Die verwendeten Säulen waren drei Polymer Laboratories 10 Mikrometer Mixed-B-Säulen. Das verwendete Lösungsmittel war 1,2,4-Trichlorbenzol. Die Proben wurden bei einer Konzentration von 0,1 Gramm Polymer in 50 Milliliter Lösungsmittel hergestellt. Das zur Herstellung der Proben verwendete Lösungsmittel enthielt 200 ppm butyliertes Hydroxytoluol (BHT). Die Proben wurden durch leichtes Schütteln für 2 Stunden bei 160°C hergestellt. Das verwendete Injektionsvolumen betrug 100 Mikroliter und die Fließgeschwindigkeit betrug 1,0 Milliliter/Minute.

[0087] Die Kalibrierung der GPC-Säule wurde mit Polystyrol-Standards mit enger Molekulargewichtsverteilung, die von Polymer Laboratories bezogen wurden, durchgeführt. Die Kalibrierung der Detektoren wurde auf eine NBS 1475 zu rechenbare Art und Weise unter Verwendung eines linearen Polyethylenhomopolymers durchgeführt. ¹³C-NMR wurde verwendet, um die Linearität und Zusammensetzung des Homopolymerstandards zu überprüfen. Das Refraktometer wurde für Massenüberprüfungszwecke in Bezug auf die bekannten Konzentrationen und Injektionsvolumen kalibriert. Das Viskosimeter wurde mit NBS 1475 unter Verwendung eines Werts von 1,01 Deziliter/Gramm kalibriert und der Lichtstreuungsdetektor wurde unter Verwendung von NBS 1475 mit einem Molekulargewicht von 52.000 Dalton kalibriert.

[0088] Der systemische Ansatz zur Bestimmung von Multi-Detektor-Offsets wurde auf eine Art und Weise durchgeführt, die mit derjenigen übereinstimmt, die durch Mourey und Balke, Chromatography of Polymers: T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993) S. 180–198 und Balke, et al.; T. Provder, Ed.; ACS Symposium Series 521; American Chemical Society: Washington, DC, (1993): S. 199–219 veröffentlicht wurde. Die Triple-Detektor-Ergebnisse wurden mit dem Polystyrolstandardreferenzmaterial NBS 706 (National Bureau of Standards) oder dem DOW Chemical Polystyrolharz 1683 mit den Polystyrolsäulenkalibrierungsergebnissen der Kalibrierungskurve der engen Polystyrolstandards verglichen.

[0089] Die Überprüfung des Detektorabgleichs und der Kalibrierung erfolgte durch Analysieren eines linearen Polyethylenhomopolymers mit einer Polydispersität von etwa 3 und einem Molekulargewicht von 115.000. Es wurde bestätigt, dass die Steigung des resultierenden Mark-Houwink-Diagramms des linearen Homopolymers bei einem Molekulargewicht zwischen 30.000 und 600.000 im Bereich von 0,725 bis 0,730 lag. Die Überprüfungsprozedur umfasste das Analysieren von wenigstens drei Injektionen, um eine Zuverlässigkeit zuzusichern. Die Polystyrolstandardpeakmolekulargewichte wurden unter Verwendung der oben beschriebenen Verfahrens von Williams und Ward in Polyethylenmolekulargewichte umgerechnet. Die Übereinstimmung für Mw und Mn zwischen dem Polystyrolkalibrierungsverfahren und dem absoluten Triple-Detektor-Verfahren wurden überprüft und lagen für das Polyethylenhomopolymer innerhalb von 5%.

[0090] Die Querfraktionierungschromatographie (CFC) wird unter Verwendung von CFC T-150A (hergestellt und vertrieben durch Mitsubishi Kagaku Corp., Japan) wie folgt durchgeführt: 20 mg einer Probe werden in 20 ml Dichlorbenzol, das eine Temperatur von 140°C aufweist, gelöst, um eine Lösung der Probe zu erhalten. Dann werden 5 ml der erhaltenen Lösung auf eine TREF(temperaturanstiegende Elutionsfraktionierungs)-Säule, die mit Glaskügelchen gefüllt ist, gegeben und die Lösung wird bei einer Rate von 1°C/min auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird die Lösung erhitzt, wobei die Temperatur der Lösung bei einer Rate von 1°C/min erhöht wird, wodurch die Copolymerfraktionen extrahiert werden. Dann werden die extrahierten Copolymerfraktionen einer Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung einer GPC-Säule Shodex AD806MS (hergestellt und vertrieben durch Showa Denko K. K., Japan) und gefolgt davon einer Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) unter Verwendung eines Nicolet Manga IR-Spektrometers 550 (hergestellt und vertrieben durch Nicolet Co., Ltd., USA) unterworfen. Weitere Details der CFC-Analyse befinden sich in dem oben erwähnten CFC T-150A beiliegenden Katalog. Die Zugfestigkeitseigenschaften wurden gemäß ASTM D 638-76 bestimmt.

[0091] Aus den neuen Zusammensetzungen hergestellte Artikel:
Die neue Zusammensetzung ist insbesondere zur Herstellung von Blasformteilen (insbesondere diejenigen,

die eine hohe Oberteilbelastbarkeit aufweisen) und von Weiterleitungs- oder Verbreitungsrohren für Wasser und Gase, insbesondere von Rohren, die eine PE100-Leistungsgradschätzung übersteigen, besonders geeignet. In anderen Worten kann die neue Zusammensetzung verwendet werden, um die Gebrauchsdauer von Rohren zu erhöhen. Die U.S. Patente Nrn. 6,204,349; 6,191,227; 5,908,679; 5,683,767; 5,417,561 und 5,290,498 offenbaren verschiedene Rohre und Verfahren zur Herstellung der Rohre, die in Ausführungsformen der Erfindung verwendet werden können.

[0092] Viele geeignete hergestellte Artikel können aus den hierin offenbarten neuen Zusammensetzungen hergestellt werden. Beispielsweise können Formgebungsverfahren verwendet werden, um geeignete hergestellte Artikel oder Teile aus den hierin offenbarten Zusammensetzungen herzustellen, was verschiedene Spritzgießverfahren (z.B. das in *Modern Plastics Encyclopedia/89*, Mid October 1988 Issue, Band 65, Nummer 11, S. 253–268, "Introduction to Injection Molding" von H. Randall Parker und auf S. 270–271, "Injection Molding Thermoplastics" von Michael W. Green beschriebene Verfahren) und Blasformverfahren (z.B. das in *Modern Plastics Encyclopedia/89*, Mid October 1988 Issue, Band 65, Nr. 11, S. 217–218, "Extrusion-Blow Molding" von Christopher Irwin beschriebene Verfahren), Profilextrusionsverfahren, Kalandrierverfahren, Pultrusionsverfahren (z.B. Rohre) und dgl. umfasst. Durch Rotationsschmelzverfahren hergestellte Artikel können auch von den hierin beschriebenen neuen Zusammensetzungen profitieren. Rotationsschmelzverfahren sind dem Fachmann gut bekannt und umfassen beispielsweise diejenigen, die in *Modern Plastics Encyclopedia/89*, Mid October 1988 Issue, Band 65, Nr. 11, S. 296–301, "Rotational Molding" von R. L. Fain beschrieben sind.

[0093] Fasern (z.B. Stabfasern, Schmelzblasfasern oder Spinnfließfasern (z.B. unter Verwendung der in den U.S. Patenten Nrn. 4,340,563, 4,663,220, 4,668,566 oder 4,322,027 offenbarten Systemen) und Gelspinnfasern (z.B. das in dem U.S. Patent Nr. 4,413,110 offenbarte System), sowohl Webwaren als auch Textilverbundstoffe (z.B. die in dem U.S. Patent Nr. 3,485,706 offenbarten Spinnartikel) oder aus solchen Fasern hergestellte Strukturen (z.B. umfassend Mischungen dieser Fasern mit anderen Fasern, z.B. PET oder Baumwolle) können auch aus den hierin offenbarten neuen Zusammensetzungen hergestellt werden.

[0094] Filme und Filmstrukturen können auch aus den hierin beschriebenen Zusammensetzungen unter Verwendung von herkömmlichen Heißblasfolienherstellungsverfahren oder anderen biaxialen Orientierungsverfahren, wie Spannrahmen- oder Doppelblasenverfahren, hergestellt werden. Herkömmliche Heißblasfolienverfahren sind beispielsweise in *The Encyclopedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Band 16, S. 41617 und Band 18, Seiten 191–192 beschrieben. Biaxiale Orientierungsfilmherstellungsverfahren, wie in einem "Doppelblasen"-Verfahren in dem U.S. Patent Nr. 3,456,044 (Pahlke) beschrieben, und die in dem U.S. Patent Nr. 4,352,849 (Mueller), dem U.S. Patent Nr. 4,597,920 (Golike), dem U.S. Patent Nr. 4,820,557 (Warren), dem U.S. Patent Nr. 4,837,084 (Warren), dem U.S. Patent Nr. 4,865,902 (Golike et al.), dem U.S. Patent Nr. 4,927,708 (Herran et al.), dem U.S. Patent Nr. 4,952,451 (Mueller), dem U.S. Patent Nr. 4,963,419 (Lustig et al.) und dem U.S. Patent Nr. 5,059,481 (Lustig et al.) beschriebenen Verfahren können auch zur Herstellung von Filmstrukturen aus den hierin beschriebenen neuen Zusammensetzungen verwendet werden. Die Filmstrukturen können auch wie in einem Spannrahmenverfahren, wie das für ausgerichtetes Polypropylen verwendete Spannrahmenverfahren, hergestellt werden.

[0095] Andere Mehrschichtherstellungsverfahren für Lebensmittelverpackungsanwendungen sind in *Packaging Foods With Plastics*, von Wilmer A. Jenkins und James P. Harrington (1991), S. 19–27 und in "Coextrusion Basics" von Thams I. Butler, *Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties*, S. 31–80 (veröffentlicht von TAPPI Press (1992)) beschrieben.

[0096] Die Filme können Monoschicht- oder Mehrschichtfilme sein. Der aus den neuen Zusammensetzungen hergestellte Film kann auch mit einem anderen Film (anderen Filmen) koextrudiert sein, oder der Film kann auf eine andere Schicht (andere Schichten) in einem zweiten Verfahren, wie das in *Packaging Foods With Plastics* von Wilmer A. Jenkins und James P. Harrington (1991) oder in "Coextrusion For Barrier Packaging" von W. J. Schrenk und C. R. Finch, *Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings*, 15.–17. Juni (1991), S. 211–229 beschriebene Verfahren, laminiert werden. Wird ein Monoschichtfilm durch Schlauchfolienextrusion (d.h. Blasfolienverfahren) oder durch Breitschlitzdüsen (d.h. Gießfolienverfahren), wie durch K. R. Osborn und W. A. Jenkins in "Plastic Films, Technology and Packaging Applications" (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)) beschrieben, hergestellt, muss der Film zusätzliche Postextrusionsschritte einer Klebe- oder Extrusionslaminiierung an andere Verpackungsmaterialschichten durchlaufen, um eine Mehrschichtstruktur zu bilden. Wurde der Film durch ein Koextrusionsverfahren von zwei oder mehreren Schichten (auch durch Osborn und Jenkins beschrieben) hergestellt, kann der Film immer noch in Abhängigkeit von den anderen physikalischen Anforderungen des Endfilms auf zusätzliche Schichten von Verpackungsmaterialien laminiert werden. "Laminations Vs. Coextrusion" von D. Dumbleton (*Converting Magazine* (September 1992)) diskutiert auch die Laminiierung ge-

genüber einer Koextrusion. Monoschicht- und koextrudierte Filme können auch durch andere Postextrusionsverfahren, wie ein biaxiales Orientierungsverfahren, bearbeitet werden.

[0097] Das Extrusionsbeschichten ist ein anderes Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtfilmstrukturen unter Verwendung der hierin beschriebenen neuen Zusammensetzungen. Die neuen Zusammensetzungen umfassen wenigstens eine Schicht der Filmstruktur. Ähnlich zu Gießfolienverfahren ist das Extrusionsbeschichten auch ein Breitschlitzdüsenverfahren. Ein Dichtungsmaterial kann auf ein Substrat entweder in der Form einer Monoschicht oder eines koextrudierten Extrudats extrusionsbeschichtet werden.

[0098] In Bezug auf eine Mehrschichtfilmstruktur gilt im Allgemeinen, dass die hierin beschriebenen neuen Zusammensetzungen wenigstens eine Schicht der gesamten Mehrschichtfilmstruktur ausmachen. Andere Schichten der Mehrschichtstruktur umfassen Sperrschichten und/oder Haftvermittler und/oder Strukturschichten, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Verschiedene Materialien können für diese Schichten verwendet werden, wobei einige davon mehr als eine Schicht in derselben Filmstruktur bilden können. Einige dieser Materialien umfassen: Folie, Nylon, Ethylen/Vinylalkohol(EVOH)-Copolymere, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyethylenterephthalat (PET), orientiertes Polypropylen (OPP), Ethylen/Vinylacetat(EVA)-Copolymere, Ethylen/Acrylsäure(EAA)-Copolymere, Ethylen/Methacrylsäure(EMAA)-Copolymere, LLDPE, HDPE, LDPE, Nylon, Ppropfklebepolymere (z.B. Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polyethylen) und Papier. Im Allgemeinen umfassen die Mehrschichtfilmstrukturen 2 bis etwa 7 Schichten.

BEISPIELE

[0099] Die folgenden Beispiele sollen die verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung veranschaulichen. Sie sind nicht repräsentativ für alle Ausführungsformen der Erfindung und sie sollen den Umfang der beschriebenen beanspruchten Erfindung nicht einschränken. Alle hierin angegebenen Zahlen sind ungefähre Werte und können innerhalb ihrer Messbereiche variieren.

[0100] Beispiel 1 wurde unter Verwendung eines immobilisierten, auf einem Träger befindlichen Borat-Constrained-Geometry-Katalysatorsystems in einem kleinen kontinuierlich gerührten Pilottank(Autoklav)-Suspensionspolymerisationssystem, das aus zwei seriell angeordneten Reaktoren bestand, durchgeführt. Das immobilisierte feste Katalysatorsystem wurde wie folgt hergestellt: Silicagel (Handelsklasse 948, erhältlich von Grace-Davidson) wurde bei einer erhöhten Temperatur auf einen Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen von ca. 3 Gew.-% dehydriert. 24,71 kg des resultierenden Siliciumdioxids wurden in 130 Liter trockenem Hexan suspendiert und dann mit 30,88 kg einer 1,21 M Lösung von Triethylaluminium (TEA) in Hexan behandelt. Die Suspension wurde filtriert und mit frischem trockenem Hexan (130 Liter pro Waschgang) bei Umgebungstemperatur gewaschen, bis der Aluminiumrückstand in der Waschflüssigkeit $< 0,5$ mmol/l betrug. Die Feststoffe wurden dann durch Filtration isoliert und unter Vakuum (~ 10 Torr) bei 60°C getrocknet, bis ein Lösungsmittelrückstand von weniger als oder gleich 1,0 Gew.-% vorlag. 1,5 Mol $[\text{NHMe}(\text{C}18\text{-}22\text{H}37\text{-}45)_2][\text{HOC}6\text{H}4\text{B}(\text{C}6\text{F}5)_3]$ (16,95 kg einer 10,1 Gew.-%igen Lösung in Toluol) wurden durch Zugabe von 9,61 Liter (0,32 kg) Toluol verdünnt. Diese Lösung wurde für 10 Minuten gerührt und dann wurden 1,65 Mol TEA (0,88 Liter (0,76 kg)) einer 1,87 M Lösung aus TEA in Toluol zugegeben und die resultierende Lösung wurde für 15 Minuten gemischt. Dann wurde das feste Siliciumdioxid/TEA über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten zugegeben. Nach der Zugabe wurde das imprägnierte Material für 60 Minuten gemischt. Bei kontinuierlichem Mischen wurden 195 Liter (128,7 kg) trockenes, frisches Hexan bei Umgebungstemperatur zu dem Feststoff zugegeben und die resultierende Suspension wurde für 30 Minuten geführt. Dann wurden 1,2 Mol eines Constrained-Geometry-Katalysators ($\text{C}5\text{Me}4\text{SiMe}2\text{NtBuTi}(\eta^4\text{-}1,4\text{-Pentadien})$) (3,69 kg einer 0,223 M Lösung in Heptan) zugegeben und die Suspension wurde für 2 Stunden gemischt. Das Lösungsmittel wurde von der Suspension durch Filtration entfernt und der resultierende Feststoff wurde viermal mit trockenem frischem Hexan bei Umgebungstemperatur gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wodurch ein rieselfähiges Pulver bereitgestellt wurde.

[0101] Dieses immobilisierte, auf einem Träger befindliche Borat-Constrained-Geometry-Katalysatorsystem wurde dann in eine Bombe gegeben und den Katalysatorzufuhrgefäßen des Reaktorsystems, das frischen Katalysator getrennt in jeden Reaktor injiziert, zugegeben. In diesen Gefäßen wurde das auf einem Träger befindliche Katalysatorsystem weiter mit trockenem frischem Hexan verdünnt.

[0102] Die kleinen Pilotsuspensionsdoppelreaktoren wiesen ein Volumen von 10 Litern auf und wurden bei einer Flüssigkeitsmenge von etwa 70% (Volumen-%) betrieben und bei 1000 rpm unter Verwendung eines Lightnin A310 Mischarms umgerührt. Die Reaktortemperatur wurde durch Mantelkühlung konstant gehalten und der Schmelzindex wurde durch Wasserstoffzugabe kontrolliert, während die Dichte über die Comonomer-

zugabe kontrolliert wurde, wobei das Comonomer in allen Fällen 1-Buten war. Alle Zufuhrströme wurden durch Tauchrohrstränge der flüssigen Phase zugeführt, um ein inniges Mischen zu ermöglichen. Das Verdünnungsmittel war Hexan.

[0103] Beispiel 1 wurde durch Schmelzcompoundieren in zwei im Wesentlichen gleichen Pilotreaktorläufen, Beispiel 1A und Beispiel 1B, durchgeführt. Das Schmelzcompoundieren war bei Läufen mit kleinen Ausbeuten notwendig, um ausreichende Mengen zur Untersuchung und Herstellung der Artikel bereitzustellen.

[0104] Die für die Durchführung von Beispiel 1A und Beispiel 1B verwendeten Bedingungen sind in Tabelle 4a und Tabelle 4b zusammengefasst. Der erste Reaktor wurde bei 65°C betrieben und die Ethylenfließgeschwindigkeit betrug 900 Gramm/Stunde (verbraucht); die Wasserstofffließgeschwindigkeit betrug 3,55 NLiter/Stunde in einem Hexanfluss von 2500 g/Stunde. Um einen konstanten Druck von 12 bar zu halten, wurden 30 Mikromol/h Ti zugegeben. In keinem der Fälle wurde ein nicht gebundener Cokatalysator zugegeben, um ein Reaktor-Fouling zu vermeiden und kein (oder eine Spurenmenge) Comonomer wurde zugegeben, um in dem ersten gerührten Suspensionstankreaktor ein Niederdruckpolyethylen herzustellen.

[0105] Der Gesamtinhalt des ersten Reaktors wurde kontinuierlich in den zweiten gerührten Suspensionstankreaktor abgelassen, der bei 75°C betrieben wurde, wobei neue Zufuhrströme zugegeben wurden: 750 g/h Ethylen (verbraucht), kein Wasserstofffluss und 15 g/h 1-Buten in 2500 g/h Hexan. Der zweite Reaktor wurde bei einem geringfügig niedrigeren Druck (11 bar) betrieben, um das Ablassen aus dem ersten in den zweiten Reaktor zu ermöglichen. Ein Teil der Gasphase des zweiten Reaktors wurde abgelassen, um die Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase zu kontrollieren. Eine zusätzliche Katalysatorzufuhr wurde in den zweiten Reaktor zugegeben, um eine relative Herstellung von 48,3% in dem ersten Reaktor und 51,7% in dem zweiten Reaktor zu ermöglichen. Die relative Herstellung pro Reaktor wird hier als "Teile", in Prozent oder als Bruchteile ausgedrückt, bezeichnet.

[0106] Für ausgewählte Läufe wurden die Gasphasen in den zwei Reaktoren analysiert und die Ergebnisse davon sind in Tabelle 5 gezeigt. Der Inhalt des zweiten Reaktors wurde kontinuierlich in einen Verdunstungstank überführt, der bei einem Druck von 1,3 bar und einer Temperatur von 75°C betrieben wurde, und aus dem das Lösungsmittel und das nicht reagierte Monomer und Comonomer abgetrieben wurden. Das Abtreiben führte zu einem trockenen Pulver. Die Ausbeuten und Produkteigenschaften von Beispiel 1A und Beispiel 1B sind in Tabelle 6 angegeben.

[0107] Das erfindungsgemäße Beispiel 1 wurde durch Schmelzcompoundieren gemäß den Beispielen 1A und 1B durchgeführt, wobei 750 ppm Calciumstearat und 3000 ppm Irganox™ B225 in einem LEISTRITZ ZSE 60 Gegenlaufdoppelschneckenextruder verwendet wurden. Von dem Schmelzcompoundieren umfasst war ein auf DOWLEX™ LLDPE 2384-Harz basierter Rußmasterbatch, um eine Endrußkonzentration von 2,28 Gewichtsprozent bereitzustellen. Das Schmelzcompoundieren wurde mild durchgeführt, wobei der Extruder (65 mm, L/D 24) unter Verwendung eines Temperaturprofils von 190 bis 220°C bei 28 kg/h und 40 rpm betrieben wurde. Das erfindungsgemäße Beispiel 1 wurde beschickt, um eine minimale spezifische Energie zu erzielen und die Atmosphäre in der Pulverzufuhrrinne wurde kontrolliert bei 1–4% Sauerstoff gehalten, indem ein Stickstoffspülstrom in der Zufuhrrinne verwendet wurde. Das erfindungsgemäße Beispiel 1 wurde zweimal extrudiert, um eine gute Homogenität sicherzustellen. Die Endprodukteigenschaften für das erfindungsgemäße Beispiel 1 können in Tabelle 4 gefunden werden. Sein I₅-Schmelzindex betrug 0,27 g/10 Minuten und seine Dichte betrug 0,9668 g/cm³.

[0108] Wie in den Tabellen 4–7 beschrieben, wurde das erfindungsgemäße Beispiel 2 auf eine zu dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 ähnliche Art und Weise hergestellt, mit der Ausnahme, dass bei dem erfindungsgemäßen Beispiel 2 kein Mischen von doppelten Läufen erforderlich war, um die verfügbaren Mengen zu erhöhen. Das erfindungsgemäße Beispiel 2 wurde mit Kohle auf dieselbe Art und Weise wie in dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 stabilisiert und compoundiert und weist, wie in Tabelle 7 beschrieben, einen I₅-Schmelzindex von 0,20 g/10 Minuten und eine Dichte von 0,9604 g/cm³ auf.

Tabelle 4a – Verfahrensbedingungen für den ersten Reaktor

Bei- spiel	Reaktor- temp. °C	Reaktor- druck bar	Katalysa- torfluss µmol/h	Cokataly- satorfluss g/h	C ₂ - Fluss g/h	C ₂ Entlüftet g/h	C ₂ Verbraucht g/h	H ₂ - Fluss g/h	C ₄ - Fluss g/h	C ₆ - Fluss g/h	Rührer- geschwin- digkeit rpm
1a	65	12	30	Kein	900	200	700	3,55	0	2500	1000
1b	65	12	30	Kein	800	200	600	3,55	0	2500	1000
2	65	12	13,55	Kein	880	200	680	3,7	0	2500	750
3a	65	11	32,8	Kein	900	200	700	3,55	0	2500	1000
3b	65	11	24	Kein	920	200	720	3,55	0	2500	1000
3c	65	12	34	Kein	950	200	750	3,55	0	2500	1000
4a	65	12	11,25	Kein	962	200	761,5	4,4	0	2500	750
4b	65	12	19,77	Kein	846	200	645,5	3,887	0	2500	750

Tabelle 4b – Verfahrensbedingungen für den zweiten Reaktor

Beispiel	Reaktor-temp. °C	Reaktor-druck bar	Katalysatorfluss $\mu\text{mol/h}$	Cokatalysatorfluss g/h	C ₂ -Fluss g/h	C ₂ Entlüftet g/h	C ₂ Verbraucht g/h	H ₂ -Fluss g/h	C ₄ -Fluss g/h	C ₆ -Fluss g/h	Rührergeschwindigkeit rpm
1a	75	11	30	Kein	1350	600	750	0	15	2500	1000
1b	75	11	30	Kein	1400	600	800	0	15	2500	1000
2	65	11	32,8	Kein	1075	380	695	0	40	2500	935
3a	75	11	32,8	Kein	1400	600	800	0	15	2500	1000
3b	75	11	24	Kein	1380	600	780	0	15	2500	1000
3c	75	11	34	Kein	1350	600	750	0	15	2500	1000
4a	65	11	30	Kein	938	350	588	0	38	2500	750
4b	65	11	32,8	Kein	919	380	539	0	37,7	2500	935

Tabelle 4c – Gesamtverfahrensbedingungen

Beispiel	Verdunstungstank- Temperatur, °C	R1/R2- Teile %/%
1a	75	48,3/51,7
1b	75	42,9/57,1
2	75	46,3/53,7
3a	75	47,4/52,6
3b	75	48,0/52,0
3c	75	50,0/50,0
4a	75	50,5/49,5
4b	75	52,7/47,3

Tabelle 5 – Gasanalyse des ersten und zweiten Reaktors

Beispiel	Erster Reaktor						Zweiter Reaktor					
	Buten Mol-%	Stickstoff Mol-%	Ethylen Mol-%	Hexan Mol-%	Wasser- stoff Mol-%	Ethan Mol-%	Buten Mol-%	Stickstoff Mol-%	Ethylen Mol-%	Hexan Mol-%	Wasser- stoff Mol-%	Ethan Mol-%
2	0,00	1,17	94,58	1,46	1,34	0,00	0,47	0,56	95,07	1,81	0,02	0,00
3a	0,01	1,14	90,7	3,99	1,41	0,17	0,28	0,7	93,3	2,92	0,17	0,01
4a	0,00	0,83	92,35	3,02	1,27	0,22	0,42	0,82	91,33	4,49	0,03	0,15
4b	0,00	1,17	95,19	1,63	1,27	0,00	0,45	0,54	95,05	2,43	0,02	0,00

Tabelle 6 – Herstellung und Produkteigenschaften des erfindungsgemäßen Beispiels

Beispiel	Laufzeit Stunden	Produkt- ausbeute kg	I_{21} g/10 min	I_5 g/10 min	I_{21}/I_5	Dichte g/cm ³	FTIR Buten Mol-%	DSC Kristallinität %	RCD ₁
1a	12	6,5	10	0,32	31,4	0,9576	0,475	77,76	Ja
1b	6	5,5	12,6	0,41	30,7	0,9591	0,5	77,53	Ja
2	15	18	4,22	0,21	20,1	0,9501	ND	74	Ja
3a	10	5,8	8,50	0,4	21,3	0,9554	0,55	76,35	Ja
3b	12	5,5	7,75	0,3	25,2	0,9547	0,57	77,84	Ja
3c	7	3,8	8,37	0,4	20,9	0,954	0,69	74,34	Ja
4a	13	12	9,55	0,47	20,3	0,9518	ND	68,8	Ja
4b	12	9	8,63	0,39	22,1	0,9504	ND	ND	Ja

ND entspricht "nicht bestimmt".

Tabelle 7 – Produkteigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele und Vergleichsläufe

Beispiel	Erfindungsgemäßes Beispiel 1	Erfindungsgemäßes Beispiel 2	Erfindungsgemäßes Beispiel 3	Erfindungsgemäßes Beispiel 4	Vergleichslauf 1	Vergleichslauf 2
I_5 g/10 min	0,27	0,20	0,42	0,41	0,21	0,40
I_{10} g/10 min	ND	0,69	ND	1,37	0,85	ND
$I_{21,6}$ g/10 min	5,28	4,36	8,75	8,14	6,21	9,39
$I_{21,6/15}$	19,6	21,8	20,8	19,9	29,6	22,7
Dichte, g/cm ³	0,9668	0,9604	0,9640	0,9611	0,9640	0,9593
GPC M_w	216.500	229.900	209.000	200.800	239.200	ND
GPC M_w/M_n	15,3	17,4	15,5	12,6	19,1	ND
RCD	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Nein
Reißspannung, MPa	26,7	23,5	26,9	23,7	25,0	23,1

ND entspricht nicht bestimmt.

[0109] Wie in den Tabellen 4–6 beschrieben, wurde für das erfindungsgemäße Beispiel 3, das aus dem Schmelzcompounding von drei im Wesentlichen äquivalenten Polymerisationsläufen bestand, um ausrei-

chende Mengen (d.h. Beispiele 3a, 3b und 3c) bereitzustellen, jeder Lauf auf eine ähnliche Art und Weise zu dem oben für das erfindungsgemäße Beispiel 1 beschriebenen Lauf durchgeführt. Das erfindungsgemäße Beispiel 3 wurde stabilisiert und mit Ruß auf eine ähnliche Art und Weise wie in dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 compoundingiert und weist, wie in Tabelle 7 beschrieben, einen I_5 -Schmelzindex von 0,42 g/10 Minuten und eine Dichte von 0,9630 g/cm³ auf. Wie in den Tabellen 4–6 beschrieben, wurde für das erfindungsgemäße Beispiel 4, das aus dem Trockenmischen zweier im Wesentlichen äquivalenter Polymerisationsläufe bestand, um ausreichende Mengen (d.h. Beispiele 4a und 4b) bereitzustellen, jeder Lauf auf eine ähnliche Art und Weise, wie oben für das erfindungsgemäße Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Das erfindungsgemäße Beispiel 4 wurde stabilisiert und mit Kohle auf eine ähnliche Art und Weise wie in dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 compoundingiert, und wies, wie in Tabelle 7 beschrieben, einen I_5 -Schmelzindex von 0,41 g/10 Minuten und eine Dichte von 0,9611 g/cm³ auf.

[0110] Vergleichslauf 1 bestand aus HOSTALEN CRP 100, das kommerziell von BASELL als ein PE100-Druckrohrharz erhältlich ist. Der Vergleichslauf 1 wies einen I_5 -Schmelzindex von 0,21 g/10 Minuten und eine Dichte von 0,9640 g/cm³ auf und ist in der Druckrohrindustrie als das PE100-Harz mit der größten hydrostatischen Festigkeit anerkannt. HOSTALEN CRP 100 wird ausschließlich mit Ziegler-Natta-Katalysatoren in einem Doppelreaktorsystem hergestellt.

[0111] Vergleichslauf 2 bestand aus einem HDPE PE100-Druckrohrharz. Der Vergleichslauf 2 wies einen I_5 -Schmelzindex von 0,40 g/10 Minuten und eine Dichte von 0,9593 g/cm³ auf. Wie CRP 100 wird dieses Harz unter Verwendung eines herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatorsystems hergestellt. Eine Differenzialscanningkalorimetrieanalyse wurde unter Verwendung eines Seiko DSC durchgeführt, um die Kristallinität und den Scheitelschmelzpunkt zu bestimmen.

[0112] Zeitstandbruchversuche wurden mit einer Frank Typ 68317-Kriechvorrichtung durchgeführt, die mit 15 Probenstationen ausgestattet war. [Fig. 2](#) zeigt die Vorrichtung, jedoch ist lediglich eine Front- und Seitenansicht einer Probenstation und nicht alle 15 Probenstationen veranschaulicht. Die Vorrichtung war mit einem optischen Extensiometer für Dehnungsmessungen und einem Ofen, der eine Untersuchung bei erhöhten Temperaturen ermöglichte, ausgestattet. Die Kriechversuchsproben (d.h. profilierte Stränge) wurden aus formgepressten rechteckigen Tafeln mit einer nominalen Dicke von etwa 2 mm ausgestanzt. Die Dimensionen der profilierten Probestäbe waren in Übereinstimmung mit ASTM D412, Probetyp C. Die Formpressbedingungen für die Tafeln waren in Übereinstimmung mit ASTM D1928. Die Querschnittsfläche jeder einzelnen Versuchsprobe wurde getrennt gemessen, um die Genauigkeit der Berechnung der Beladung, welche angewendet werden kann, um den erforderlichen Spannungsgrad zu erhalten, sicherzustellen. Bei der Untersuchung wurde die Fehlerdauer (Dauer bis zum Eintreten des Fehlers) als auch das Kriechverhalten unter Verwendung des auf der Kriechvorrichtung montierten optischen Extensiometers überwacht. Um das Kriechverhalten zu überwachen, wurden zwei Markierungslinien in den mittleren Bereich der Proben über ihre vollständige Breite bei einem Abstand von 35 mm zueinander aufgezeichnet. Für eine Untersuchung bei erhöhten Temperaturen wurde der Ofen auf die gewünschte Temperatur erhitzt, bevor die Versuchsproben hineingegeben wurden. Nachdem sich der Ofen auf eine gewünschte erhöhte Temperatur eingestellt hatte, wurde er ausgemacht und geöffnet und die Proben wurden hineingegeben und die Ofentür wurde verschlossen und der Ofen wurde wieder angeschlossen. Diese Prozedur dauerte 10–15 Minuten, wobei der Ofen sofort nach dem Hineingeben der Proben ein thermisches Gleichgewicht erreichte. Eine Stunde nach Verschließen der Kriechofentür wurde die Nulldehnung gemessen und die Proben wurden beladen. Zu geeigneten Zeitpunkten wurde die Dehnung der Probe unter Verwendung des optischen Extensiometers bestimmt, um eine Kriechkurve zu erhalten. Die Fehlerdauer wurde mit einem Timer bestimmt, der sowohl durch einen mechanischen Schalter als auch durch einen magnetischen Schalter, wie in [Fig. 2](#) gezeigt, betrieben wurde. Der Timer wurde nur aktiviert, wenn sich beide Schalter in der "An"-Position befanden. Jede Probenstation in der Kriechvorrichtung wies ihren eigenen Timer auf.

[0113] Nach der Beladung wurde die Feder über der Kriechvorrichtung zusammengepresst, was dazu führte, dass der mechanische Schalter den Timer aktivierte. Der Metallstreifen an der Probenbodenhaltevorrichtung hielt den magnetischen Schalter aktiviert. Wenn sich der Metallstreifen abwärts bewegte, wenn sich die Probe während der Untersuchung ausdehnte, stoppte der magnetische Schalter den Timer bei einer Dehnung, die von der Positionierung des Streifens auf der Haltevorrichtung abhängig war. Ein einstellbarer Streifen wurde eingebaut, sodass der Timer bei einer Dehnung von 200 Prozent ausgeschaltet wurde. Der Timer ermöglichte, dass die Fehlerdauer mit einer Genauigkeit von 0,05 Stunden bestimmt wurde.

Tabelle 8 – Aktuelle und berechnete Zeitstandbruchlebensdauer bei unterschiedlichen Temperaturen und Spannungen

Temp. °Kelvin	Spannung MPa	Vergl.- Lauf 1: aktuelle Lebens- dauer	Erfind.gem. Beisp. 1: aktuelle Lebens- dauer	Erfindungsgem. Beispiel 1: Berechnete Lebensdauer			Vergl.- Lauf 2: aktuelle Lebens- dauer	Erfind.gem. Beisp. 2: aktuelle Lebens- dauer	Erfindungsgem. Beispiel 2: Berechnete Lebensdauer		
				Glei- chung 1	Glei- chung 2	Glei- chung 3			Glei- chung 1	Glei- chung 2	Glei- chung 3
296	12,49	2483	3966	3494	3481	3472	ND	2590	ND	ND	ND
296	12,6	2406	3623	3379	3366	3358	1217	2620	1640	1634	1630
296	12,94	1670	ND	2294	2285	2280	568	1410	731	728	726
296	13,4	450	1305	571	569	567	309	890	338	382	381
333	7,93	552	ND	1304	1635	1820	1320	10000	3288	4122	4589
333	8,17	700	2000	1678	2103	2342	300	ND	683	856	953
333	8,34	350	1100	804	1008	1123	120	475	258	324	361
333	8,69	90	320	190	239	266	ND	83	ND	ND	ND
353	6,3	225	4320	663	923	1080	552	ND	1719	2391	2798
353	6,37	215	6528	632	880	1029	313	2850	942	1310	1533
353	6,54	22	969	56	78	92	140	200	401	558	653
353	6,68	30	135	32	109	127	10	119	24	34	40

ND bedeutet nicht bestimmt oder nicht berechnet.

Tabelle 9 – Minimale Ringspannungsanforderungen für PE100

Temperatur °C	Ringspannung MPa	Minimale Fehlerdauer Stunden
20	12,4	> 100
80	5,5	> 165
80	5	> 1000

Tabelle 10 – Ringspannungsverhalten

Erfind.gem. Beispiel	Temp. °C	Außen- durch- messer mm	Mindest- wand- dicke mm	Druck bar	Ring- spannung MPa	Fehler- dauer Stunden
2	20	32,00	2,85	24,22	12,39	>3397
2	60	31,90	2,81	15,50	8,02	>8088
2	60	31,90	2,66	14,51	7,98	>8088
2	60	32,00	2,78	14,51	7,63	>8088
2	60	31,95	2,86	14,91	7,58	>8088
2	80	31,80	2,79	10,59	5,51	>8088
2	80	31,85	2,86	10,79	5,47	>8088
2	80	32,00	2,80	9,61	5,01	>8088
2	80	31,82	2,79	9,61	5,00	>8088
2	80	31,97	2,82	9,51	4,89	>8088
3	20	31,90	2,78	23,73	12,43	>8040
3	60	31,90	2,88	15,89	8,00	5819
3	60	31,90	2,85	15,69	8,00	7412
3	60	31,90	2,81	14,71	7,61	>8040
3	60	31,90	2,82	14,71	7,61	>8040
3	80	31,90	2,89	10,98	5,51	2098
3	80	31,90	2,90	10,98	5,49	1525
3	80	31,90	2,85	9,81	5,00	1936
3	80	31,90	2,86	9,81	4,98	4115
3	80	31,90	2,91	9,81	4,89	1967
4	20	32,00	2,80	23,73	12,38	3372

4	60	32,00	2,82	15,50	8,02	4251
4	60	32,00	2,82	15,50	8,02	3271
4	60	32,00	2,80	14,51	7,57	>8064
4	60	32,00	2,78	14,51	7,63	>8064
4	80	32,00	2,81	10,79	5,60	>8064
4	80	32,00	2,81	10,59	5,50	>8064
4	80	32,00	2,81	10,59	5,50	>8064
4	80	32,00	2,84	10,10	5,19	>8064
4	80	32,00	2,69	9,22	5,02	>8064
4	80	32,00	2,81	9,61	4,99	>8064
4	80	32,00	2,83	9,51	4,90	>8064

[0114] Tabelle 8 vergleicht die Lebensdauer der unterschiedlichen Beispiele in Bezug auf die Spannungen bei 23, 60 und 80°C. Aus einem Vergleich des erfindungsgemäßen Beispiels 1 mit dem Vergleichslauf 1 und dem erfindungsgemäßen Beispiels 2 mit dem Vergleichslauf 2 wird klar, dass die Lebensdauer der erfindungsgemäßen Beispiele bei allen untersuchten Spannungen und Temperaturen signifikant länger waren als diejenigen der Vergleichsläufe.

[0115] Um die Lebensdauerunterschiede zu beschreiben, wurden die mathematischen Gleichungen entwickelt. Bei einer gegebenen T (in Kelvin) war die Lebensdauer t_2 der erfindungsgemäßen Beispiele länger als die Lebensdauer t_1 der Vergleichsläufe: vorzugsweise

$$\log t_2 \geq 1,0607 \times \log t_1 + 2,324 - 707/T \quad \text{Gleichung (1)}$$

mehr bevorzugt

$$\log t_2 \geq 1,0607 \times \log t_1 + 3,221 - 971/T \quad \text{Gleichung (2)}$$

am meisten bevorzugt

$$\log t_2 \geq 1,0607 \times \log t_1 + 3,649 - 1098/T \quad \text{Gleichung (3)}$$

[0116] Ein Vergleich der gemessenen Lebensdauer der erfindungsgemäßen Beispiele mit der unter Verwendung der obigen Gleichungen 1–3 berechneten Lebensdauer ist in Tabelle 8 gezeigt.

[0117] Für einen Vergleich der Ringspannungen sind die PE100-Druckanforderungen gemäß der Europäischen Norm ISO/DIS 4437 in Tabelle 9 gezeigt. Zusätzlich zu den obigen Zeitstandbruchlebensdauerdaten zeigt Tabelle 10, dass die erfindungsgemäßen Beispiele auch eine überlegene Ringspannung zeigen, wenn die hydrostatische Spannung der Rohrproben von 32 mm SDR 11 gemäß ISO 1167 gemessen wurde. Demzufolge ist anhand der Tabellen 8–10 klar, dass die erfindungsgemäßen Beispiele die Standardanforderungen für PE100-Druckrohre stark übersteigen.

[0118] Bei einer anderen Beurteilung wurden zwei zusätzliche erfindungsgemäße Beispiele durchgeführt. Diese Beispiele, erfindungsgemäßes Beispiel 5 und 6, wurden in demselben Reaktorsystem auf eine Art und Weise durchgeführt, die zu der oben für das erfindungsgemäße Beispiel 1 beschriebenen Art und Weise im Wesentlichen äquivalent ist, was das Schmelzcompoundieren zur Erhöhung der Probenmengen beinhaltet. Anstelle der Injektion von frischem Katalysator in jeden Reaktor, wie es gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 der Fall war, wurde bei diesen Beispielen frischer Katalysator nur in den ersten Reaktor injiziert und kein Katalysator wurde in den zweiten Reaktor injiziert. Auch wurden die Verfahrensbedingungen so eingestellt, dass der Katalysator in beiden Reaktoren aktiv blieb. Zudem waren die erfindungsgemäßen Beispiele 5 und 6 mit Ausnahme des zusätzlichen Compoundierens identisch. Tabelle 11 stellt die Produkt- und Verhaltensdaten als auch die zusätzlichen Compoundierdaten für diese erfindungsgemäßen Beispiele bereit.

[0119] Die kritische Beanspruchungsenergiefreisetzungsrates wurde in dem Charpy-Modus gemäß dem durch

E. Plati und J. G. Williams in *Polymer Engineering and Science*, Juni 1975, Band 15, Nr. 6, S. 470 bis 477 beschriebenen Verfahren bestimmt. Für jede Temperatur wurden wenigstens 6 Proben verwendet. Die Probenabmessungen waren 125 mm × 10 mm × 10 mm. Die Stäbe wurden aus dicken formgepressten Platten hergestellt. Das verwendete Verfahren, um diese Platten formzupressen, bestand aus einer Modifikation des in "A compression molding technique for thick sheets of thermoplastics" von M. J. Cawood und G. A. H. Smith in *Polymer Testing*, 1 (1980), 3–7, umrissenen Verfahrens.

[0120] So wurden die Proben in einem 10 mm dicken Presswerkzeug formgepresst und seitlich unter Verwendung von Teflon™ isoliert. Die Proben wurden bis auf 160°C aufgewärmt und bei 6,7 MPa für drei Minuten gehalten, woraufhin drei Einminutenzyklen von Kraftanstrengung und Entspannung folgten. Die überschüssige Formmasse wurde entfernt. Das Material wurde dann auf 180°C aufgewärmt und für etwa 5 Minuten bei 6,7 MPa gehalten, wobei wiederum 3 Einminutenzyklen von Kraftanstrengung und Entspannung folgten. Dann wurde die Schmelze unter einem Druck von 1,7 MPa verfestigt und über Nacht langsam durch Ausschalten der Wärmezufuhr abgekühlt.

[0121] Der Pennsylvania-Kerbversuch (PENT), ein langsamer Rissausdehnungstest, wurde gemäß dem durch X. Lu und N. Brown, *Polymer Testing*, 11 (1992), Seiten 309–319, beschriebenen Verfahren durchgeführt. Bei dem PENT-Verfahren wird ein Einzelkerbblockprüfkörper bei einer gut kontrollierten Temperatur einer konstanten Beladung ausgesetzt. Die Fehlerdauer kann mit einem Timer gemessen werden und die Fehlerrate kann mit einem Mikroskop oder einer Messuhr bestimmt werden. Die Kerbtiefe beträgt etwa 35% der Dicke der Probe. Die Breite der Kerbe kann von etwa 15 bis etwa 25 mm variieren und die Seitenrillen können in Abhängigkeit von der Breite des Prüfkörpers von etwa 0,5 bis etwa 1,05 mm variieren.

[0122] Eine Kerbe in der Probe wird erzeugt, indem eine Rasierklinge bei einer Geschwindigkeit von etwa 300 µ/min in den Prüfkörper gepresst wird. Bei Geschwindigkeiten von etwa 300 µ/min wird eine Kerbspitzenbeschädigung vermieden und es werden immer noch relativ kurze Kerbzeiten ermöglicht. Bei Kerbgeschwindigkeiten von mehr als etwa 525 µ/min ist die Fehlerdauer signifikant erhöht. Die Kerbgeschwindigkeiten für die Seitenrillen sind nicht besonders wichtig. Die Apparatur sollte sicherstellen, dass die Kerbe und die Seitenrillen koplanar sind.

[0123] Während der Untersuchung sollte darauf geachtet werden, dass sichergestellt wird, dass die Prüfkörperspannvorrichtung annähernd ausgerichtet ist. Zu diesem Zweck sollte die Spannvorrichtung in Bezug auf die longitudinale Achse des Prüfkörpers ausgerichtet und zentriert werden. Während des Einspannens sollte die Kerbe nicht durch Biegen oder Verdrehen des Prüfkörpers aktiviert werden. Eine Ausrichtungsschablone kann verwendet werden, um ein genaues Einspannen des Prüfkörpers zu unterstützen und so die Spannvorrichtung auszurichten und ein Biegen und Verdrehen des Prüfkörpers zu verhindern. Zudem sollte die Spannvorrichtung gezackte Oberflächen aufweisen, um ein Verschieben zu verhindern und die Enden der Spannvorrichtung sollten wenigstens 10 mm von der Kerbe entfernt sein.

[0124] Die Versuchsapparatur kann eine Direktbeladungsvorrichtung oder eine Hebelbeladungsvorrichtung sein. Ein Beladungsverhältnis von 5:1 ist besonders geeignet. Die Spannvorrichtungen können durch Aufhänger an der Beladungsmaschine angebracht sein, wobei die Aufhänger eine derartige Universalwirkung zeigen, dass die angewendete Beladung eine reine Zugspannung bewirkt.

[0125] Die angewandte Spannung bezieht sich auf die nicht gekerbte Querschnittsfläche. Der Wert der angewandten Spannung hängt von der Versuchstemperatur ab. Der empfohlene Wert ist derjenige, der so schnell als möglich zu einem brutalen Bruch führt. Höhere Spannungen erzeugten einen duktilen Bruch und geringere Spannungen während der Versuchsdauer. In Bezug auf die maximale Spannung für einen spröden Bruch bei Polyethylenen sollte die angewandte Spannung bei Temperaturen von 23, 42, 50 bzw. 80°C die Werte von 5,6, 4,6, 4,2 bzw. 2,4 MPa aufweisen. Im Allgemeinen sollte die Spannung für einen spröden Bruch durch langsame Rissausbreitung geringer sein als die Hälfte der Kriechgrenze bei der speziellen Versuchstemperatur.

[0126] Die Temperatur sollte innerhalb von ±0,5°C kontrolliert werden. Es wird empfohlen, das Polyethylen oberhalb von 80°C zu untersuchen, da während des Versuchs signifikante morphologische Veränderungen auftreten können. Im Allgemeinen kann in Abhängigkeit von der Versuchstemperatur eine 1°C-Veränderung der vorherigen Temperatur die Fehlerdauer um etwa 10–15% verändern.

[0127] Ein einfacher Timer kann verwendet werden, um die Fehlerdauer aufzuzeichnen. Der Timer sollte so konfiguriert sein, dass er ausgeschaltet wird, wenn der Prüfkörper bricht. Die langsame Rissausbreitungsrate kann mit einem Mikroskop mit einer 2–100×-Vergrößerung durch Messen der Verschiebung der Rissöffnung

mit der Zeit aufgezeichnet werden. Ein Zeigerindikator, der die Gesamtdehnung des Prüfkörpers misst, kann auch das Einsetzen der Rissinhibierung feststellen.

[0128] Die hierin berichteten PENT-Messungen wurden bei 2,4 MPa und 80°C durchgeführt. Die Probenabmessungen betragen 50 mm × 25 mm × 10 mm und die Proben wurden aus derselben Platte wie die G_c-Stäbe hergestellt.

[0129] Die Viskositäten wurden mit einem mechanischen Rheometrics Spektrometer (RMS) bei 190°C in dem Oszillationsmodus gemessen.

[0130] Schmelzfestigkeitsbestimmungen wurden bei 190°C unter Verwendung eines Goettfert-Rheotens- und eines Instron-Kapillarrheometers durchgeführt. Das Kapillarrheometer wird oberhalb der Rheotens-Einheit ausgerichtet und angebracht und liefert bei einer konstanten Kolbengeschwindigkeit von 25,4 mm/min ein Filament von geschmolzenem Polymer an die Rheotens-Einheit. Das Instron ist mit einer Standardkapillardüse mit einem Durchmesser von 2,1 mm und einer Länge von 42 mm (20:1 L/D) ausgestattet und liefert das Filament an die gezahnten Abzugräder der bei 10 mm/s rotierenden Rheotens-Einheit. Der Abstand zwischen dem Austritt aus der Instron-Kapillardüse und der Auflaufstelle auf den Rheotens-Abzugrädern betrug 100 mm. Das Experiment zur Bestimmung der Schmelzfestigkeit startete durch Antreiben der Abzugräder der Rheotens-Einheit bei 2,4 mm/s²; die Rheotens-Einheit ist zu Beschleunigungsraten von 0,12 bis 120 mm/s² fähig. Nimmt die Geschwindigkeit der Rheotens-Abzugräder mit der Zeit zu, wird die herunterziehende Kraft in Zenti-Newton (cN) unter Verwendung des Aufnehmers für lineare variable Bewegungen (LVDT) auf der Rheotens-Einheit aufgezeichnet. Das computergesteuerte Datenerfassungssystem der Rheotens-Einheit zeichnet die herunterziehende Kraft als eine Funktion der Geschwindigkeit der Abzugräder in cN/s auf. Der aktuelle Schmelzfestigkeitswert wird von dem Plateau der aufgezeichneten herunterziehenden Kraft in cN entnommen. Die Geschwindigkeit am Filamentbruch wurde auch in cm/s als die Schmelzfestigkeitsbruchgeschwindigkeit aufgezeichnet.

Tabelle 11 – Produkt- und Verhaltenseigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele

Erfindungsgemäßes Beispiel		2	5	6
Schmelzindex				
I ₅	g/10min	0,21	0,25	0,25
I _{21,6}	g/10min	4,71	5,04	6,31
I _{21,6} /I ₅		22,43	20,16	25,24
Dichte	g/cm ³	0,9511	0,9508	0,9508
Buten (FTIR)	Mol-%	0,53	0,45	ND
GPC				
M _w		229900	223100	201400
M _n		13213	15200	15700
M _w /M _n		17,4	14,68	12,83
M _z			832600	727200
RCD (Fraktionierung)		Ja	Ja	Ja
Calciumstearat	ppm		680	
Irganox™ 1010	ppm	2080	845	329
Irgafos™ 168, gesamt	ppm	2691		1900
Irgafos™ 168, verbleibend	ppm	2784	2000	1723
DSC				
T _o	°C	122,2	122,1	121,2
T _m	°C	133,2	134,4	133,1
Kristallinität	%	72,77	68,11	69,0
OIT °C	min	66	46	50
PENT	min	>464484	>179796	>150000
G_c spröde/duktile, °C				
40	kJ/m ²			
23	kJ/m ²	33	36,7 ^d	39,8 ^d
0	kJ/m ²			
-5				
-10	kJ/m ²		21,5 ^d	23,2 ^d
-20	kJ/m ²	18,4	17,7 ^d	21,0 ^d
-30	kJ/m ²		17,1 ^d	17,4 ^d
-40	kJ/m ²		14,5 ^d	17,1 ^d
-50	kJ/m ²		13,6 ^d	12,5 ^b
-60	kJ/m ²		12,8 ^b	12,0 ^b
IZOD	kJ/m ²	545	44,6	44,7
Zugfestigkeitseigenschaften				
Reißspannung	MPa	23,1	23,7	24,8
Reißbeanspruchung	%	11,7	10,6	11,0
Bruchspannung	MPa	36,6	42,4	42,2
Endzugspannung	MPa	36,6	42,4	42,2
Dehnung	%	673	683	697
Sekantenmodul	MPa	556	622	614
Youngscher Modul	MPa	954	1044	957
3-Punkflexibilitätsmodul	MPa	831	918	983

b: zeigt den beobachteten spröden Bruch-Modus an;

d: zeigt den beobachteten duktilen Bruch-Modus an.

Tabelle 11 – Produkt- und Verhaltenseigenschaften (Fortsetzung)

Erfindungsgemäßes Beispiel		2	5	6
Rheologie				
Viskosität @1/s		88371	86924	81283
Viskosität @ 100/s		3100	2879	2680
Potenzansatz k		37311	35654	34597
Potenzansatz N		0,50565	0,4972	0,4747
Schmelzzugfestigkeit				
Drehung	rpm		27,9	27,0
Druck	bar		107	115
V ₀	cm/s		3,1	3,2
V _z	cm/s		46,0	53
M _c			13,84	15,56
Kraft	cN		44,0	38,0
T _z	cN/s		8225	8675
Volumenzunahme	%		127	122

[0131] Ausgehend von den in Tabelle 11 gezeigten Daten wurden Diagramme erstellt, die den duktilen Bruchpunkt bei niedrigen Temperaturen als auch das Verhalten der langsamen und schnellen Rissausbreitung (bezogen auf G_c- und PENT-Daten) veranschaulichen. Fig. 2 zeigt, dass das erfindungsgemäße Beispiel 5 ein hervorragendes Gleichgewicht zwischen dem langsamen Rissausbreitungsverhalten und dem schnellen Rissausbreitungsverhalten relativ zu den PE80- und PE100-Standards zeigt. Fig. 3 zeigt, dass die erfindungsgemäßen Beispiele 2, 5 und 6 ausgezeichnete niedrige T_{db} zeigen. Ferner wurde die aktuelle Zeitstandbruchuntersuchung auch mit verschiedenen erfindungsgemäßen Beispielen durchgeführt, um einen direkten Vergleich mit den Vergleichsläufen 1 und 2 zu ermöglichen. Fig. 4 zeigt, dass die Lebensdauer für die Vergleichsläufe bei 80°C und einer Spannung von 5,8 MPa etwa sieben (7) Tage betrug, während die Lebensdauer für die erfindungsgemäßen Beispiele 2, 5 und 6 auf 1400 Tage (d.h. 2.000.000 Minuten oder 33.000 Stunden) extrapoliert wurde.

[0132] In einer weiteren Beurteilung wurden die Unterschiede zwischen einer Doppelkatalysatorinjektion und einer Einzelkatalysatorinjektion weiter untersucht. In dieser Beurteilung wurde das erfindungsgemäße Beispiel 7 über eine Doppelkatalysatorinjektion durchgeführt und das erfindungsgemäße Beispiel 8 wurde über eine Einzelkatalysatorinjektion durchgeführt. Das gleiche auf einem Träger befindliche Borat-CGC-Katalysatorsystem, wie es für das erfindungsgemäße Beispiel 1 verwendet wurde, wurde bei jeder Durchführung verwendet.

[0133] Für das erfindungsgemäße Beispiel 7 wurde die Polymerisation kontinuierlich in einem ersten kontinuierlich gerührten Autoklavtankreaktor (CSTR) durchgeführt, der bei einem Flüssigkeitsvolumen von 130 Liter eines Hexanverdünnungsmittels betrieben wurde. Der Katalysator wurde als Suspension unter Verwendung von Hexan als Träger in die Flüssigkeit des Reaktors injiziert. Der Reaktor wurde bei einer konstanten Flüssigkeitstemperatur durch Zirkulation von kaltem Wasser in dem Kühlmantel des Reaktors kontrolliert. Hexan, Ethylen und Wasserstoff wurden zu diesem ersten Reaktor zugegeben. Der Schmelzindex des in dem Reaktor erzeugten Pulvers wurde durch die Wasserstofffließgeschwindigkeit kontrolliert. Das Flüssigkeitsvolumen von 130 Litern wurde durch Überführen von Suspension aus dem ersten Reaktor an einen Stripper kontrolliert.

[0134] Der Stripper wies ein Flüssigkeitsvolumen von 110 Litern auf und wurde bei einem Druck von 0,4 bar und einer Temperatur von 40°C betrieben. Die Temperatur wurde durch Zirkulation von kaltem Wasser in dem Kühlmantel des Strippers kontrolliert und der Druck wurde durch Ablassen der Strippergasphase kontrolliert und eine Hexanzufuhr von 60 l/h wurde verwendet. In dem Stripper fand im Wesentlichen keine Polymerisation statt und ungelöster Wasserstoff wurde aus der Flüssigkeit entfernt. Das Flüssigkeitsvolumen von 110 Litern des Strippers wurde durch Übertragen des Inhalts des Strippers in einen zweiten CSTR, der seriell mit dem ersten CSTR angeordnet war, kontrolliert.

[0135] Der zweite Reaktor wurde bei einer Temperatur von 70°C durch Zirkulation von kaltem Wasser in dem Kühlmantel des Reaktors kontrolliert. Ethylen wurde zu dem zweiten Reaktor zugegeben, um die Teile zu kontrollieren, und Buten wurde als Comonomer zu dem zweiten Reaktor zugegeben, um die Dichte des Produkts zu kontrollieren. Das gleiche Katalysatorsystem, das zu dem ersten Reaktor zugegeben wurde, wurde getrennt zu dem zweiten Reaktor zugegeben. Der Schmelzindex des in dem zweiten Reaktor erzeugten Produkts wurde kontrolliert, indem die Wasserstoffkonzentration in dem Reaktor durch kontinuierliches Entlüften der Gasphase

des Reaktors kontrolliert wurde. Das Flüssigkeitsvolumen von 180 Litern wurde durch diskontinuierliches Überführen der Suspension aus dem zweiten Reaktor an einen Fließbettrockner kontrolliert, in dem das pulverförmige Produkt von der Flüssigkeit und den nicht reagierten Monomeren abgetrennt wurde. Das pulverförmige Produkt wurde unter Verwendung eines Rotationstrockners weiter getrocknet, um ein trockenes pulverförmiges Produkt zu erhalten. Die Bedingungen des Laufs sind in Tabelle 12 aufgeführt.

[0136] Die zwei Reaktorpulverproben wurden mit 2400 ppm Irganox B215 und 750 ppm Calciumstearat trocken gemischt und dann durch einen Leistritz Compoundierungsextruder, der bei einem Temperaturprofil von 190 bis 220°C bei 30 kg/h und 40 rpm (minimale spezifische Energie) betrieben wurde, schmelzcompoundiert. Ein Stickstoffspülstrom wurde verwendet, um den Sauerstoffgehalt so gut als möglich zu verringern, und das Produkt wurde drei mal vor der Produktbestimmung schmelzcompoundiert. Das erfindungsgemäße Beispiel 8 wurde wie das erfindungsgemäße Beispiel 7 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass keine Katalysatorzufuhr in den zweiten Reaktor erfolgte.

[0137] Bei dieser Beurteilung wurden der Schmelzindex und die Schmelzindexverhältnisse gemäß ASTM D-1238 bestimmt; der Comonomergehalt wurde unter Verwendung von Fourier-Transformation-Infrarot (FTIR) bestimmt; die Molekulargewichtsverteilungen wurden unter Verwendung einer Hochtemperatur-GPC bestimmt; das langsame Rissausbreitungsverhalten wurde unter Verwendung der PENT-Lebensdauer (Pennsylvania-Kerbversuch) bestimmt, die kritische Beanspruchungsenergiefreisetzungsrates, oder G_c , wurde wie oben beschrieben bestimmt; und die Viskosität wurde unter Verwendung eines Bohlin Rheometers mit konstanter Spannung in dem Oszillationsmodus bei 190°C gemessen, wobei die Winkelgeschwindigkeiten von 0,1 rad/s bis 100 rad/s variiert wurden. Die Viskosität bei 100 rad/s ist repräsentativ für die Verarbeitbarkeit des Harzes in einer Verarbeitungsapparatur: Je niedriger die Viskosität ist, desto leichter wird die Verarbeitbarkeit sein. Die Viskosität bei 0,1 rad/s ist proportional zu der Schmelzfestigkeit des Materials. Das Verhältnis dieser zwei Viskositäten deutet auch die Scherempfindlichkeit des Materials an. Die verschiedenen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele 7 und 8, verglichen mit dem Vergleichslauf 2, sind in Tabelle 13 gezeigt.

[0138] Tabelle 13 zeigt, dass die Härte des erfindungsgemäßen Beispiels 7 und des erfindungsgemäßen Beispiels 8, wie durch G_c bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt, hervorragend war, da beide durch eine sehr niedrige Versprödungstemperatur nahe von -50°C gekennzeichnet waren. Auch war die langsame Rissausbreitungsbeständigkeit für beide erfindungsgemäßen Beispiele 7 und 8, wie durch PENT bestimmt, hervorragend, da beide eine PENT-Lebensdauer von mehr als 140.000 Minuten aufwiesen. Demzufolge zeigen diese Harze ein einzigartiges Gleichgewicht zwischen der sehr niedrigen Versprödungstemperatur und der guten Beständigkeit gegenüber einer langsamen Rissausbreitung.

[0139] Um die Rohreigenschaften zu bestimmen, wurden Rohre aus 32 mm SDR 11 aus den erfindungsgemäßen Beispielen 7 und 8 und dem Vergleichslauf 2 auf einem Weber NE 45 Rohrextruder hergestellt. Der Extruder wies eine Einzelschnecke mit einem Durchmesser von 45 mm und eine 30 D-Länge gefolgt von einem Standard-PE-Layout auf, das eine kreisförmige Weber Typ PO 63 Rohrdüse, zwei 6,6 m lange Kühlbäder, wobei in dem ersten Bad eine Vakuumkalibrierung stattfand, ein Caterpillar-Abzug und ein Schneideelement umfasste. Die hergestellten Rohre wurden dann einer hydrostatischen Untersuchung gemäß ISO1167 unterzogen. Die Ringspannungsergebnisse für die Rohre sind in den Tabellen 14–16 gezeigt.

[0140] Aus diesen Daten konnte durch eine Regressionsanalyse die folgende Potenzansatzgleichung für das erfindungsgemäße Beispiel 7 aufgestellt werden, die für eine 50-jährige Lebensdauer eine Fehlerspannung oberhalb von 12,5 MPa bei 20°C vorhersagt und das Verhalten der PE125-Druckklasse darstellt durch: Spannung = $13,4 \cdot \text{Zeit}^{-0,005}$, wobei die Spannung in MPa und die Zeit in Stunden angegeben sind.

Tabelle 12 – Bedingungen der Läufe

			Erfindungs- gemäßes Beispiel 7	Erfindungs- gemäßes Beispiel 8
R1	Temperatur	°C	70	70
	Druck	barg	5,9	1,9
	Hexanfließgeschwindigkeit	l/h	70	70
	Ethylenfließgeschwindigkeit	kg/h	8,9	8,1
	Wasserstofffließgeschwindigkeit	NI/h	34	26
	Katalysatorfließgeschwindigkeit	g/h	4,7	13,7
	Herstellungsrate	kg/h	6,7	7,7
R2	Temperatur	°C	70	70
	Druck	barg	4,7	4,0
	Hexanfließgeschwindigkeit	l/h	40	-
	Ethylenfließgeschwindigkeit	kg/h	10,6	9,3
	Butenfließgeschwindigkeit	l/h	0,64	0,73
	Katalysatorfließgeschwindigkeit	g/h	4,7	-
	Entlüftungsfliessgeschwindigkeit	kg/h	2,0	0,5
	Herstellungsrate	kg/h	7,4	8,0

Tabelle 13 – Produkteigenschaften

		Erfindungs- gemäßes Beispiel 7	Erfindungs- gemäßes Beispiel 8	Vergleichs- lauf 2
Schmelzindex				
I_5	g/10 min	0,21	0,17	0,40
I_{10}	g/10 min	0,79	0,66	
$I_{21,6}$	g/10 min	5,72	4,87	9,39
Verhältnis $I_{21,6}/I_5$	-	27,24	28,65	22,70
Dichte	g/cm ³	0,951	0,9493	0,9593
Comonomer	Mol-%	0,45	0,55	
GPC-Ergebnisse	M_w	226400	246800	
	M_w/M_n	15,61	15,14	
RCD		Ja	Ja	Nein
Rheologie				
Viskosität @ 1/s	Pa.s	95622	109292	60703
Viskosität @ 100/s	Pa.s	2758	2860	2338
Zugfestigkeitseigenschaften				
Reißspannung	MPa	24,25	24,09	23,08
Youngscher Modul (Zugfestigkeit)	MPa	1013	1002	986
Youngscher Modul (Flexibilität)	MPa	1014	921	
G_c spröde/duktil				
40 °C	kJ/m ²	45,5 ^d	48,5 ^d	
23 °C	kJ/m ²	36,6 ^d	43,6 ^d	11
0 °C	kJ/m ²	26,9 ^d	29,2 ^d	
-10 °C	kJ/m ²	23,3 ^d	25,8 ^d	
-20 °C	kJ/m ²	22,1 ^d	22,7 ^d	
-30 °C	kJ/m ²	19 ^d	20,5 ^d	
-50 °C	kJ/m ²	19,1 ^d	20,3 ^d	
-60 °C	kJ/m ²	14 ^b	14,8 ^b	
-70 °C	kJ/m ²	13,2 ^b	13,7 ^b	
Pent-[SCG]	Minuten	>142338	>200000	>10000

b: zeigt den beobachteten spröden Bruch-Modus an

Tabelle 14 – Ringspannungsergebnisse für das erfindungsgemäße Beispiel 7

Temperatur, °C	Spannung, MPa	Fehlerdauer, Stunden	Fehler- Modus
20	12,9	845,56	Duktil
20	12,95	762,27	Duktil
20	13	214,93	Duktil
20	13	86,6	Duktil
20	13,05	672,33	Duktil
20	13,1	121,33	Duktil
20	13,2	81,71	Duktil
80	6	1484,85	Duktil
80	6,3	1496,62	Duktil

Tabelle 15 – Ringspannungsergebnisse des erfindungsgemäßen Beispiels 8

Temperatur, °C	Spannung, MPa	Fehlerdauer, Stunden	Fehler- Modus
20	12,7	85,17	Duktil
20	12,7	164,02	Duktil
20	12,75	235,78	Duktil
20	12,8	88,89	Duktil
20	12,8	157,98	Duktil
20	12,85	67,41	Duktil
20	12,9	56,37	Duktil
20	12,95	64,07	Duktil
20	13	33,21	Duktil
20	13	51	Duktil
80	5,5	1505,43	Duktil
80	6,3	24,09	Duktil

Tabelle 16 – Ringspannungsergebnisse für Vergleichslauf 2

Temperatur, °C	Spannung, MPa	Fehlerdauer, Stunden	Fehler- Modus
20	13,06	65	Duktil
20	13,02	32	Duktil
20	12,97	48	Duktil
20	12,97	72	Duktil
20	12,55	178	Duktil
20	12,5	314	Duktil
20	12,45	208	Duktil
20	12,09	3120	Duktil
20	12,04	3120	Duktil
20	11,98	1285	Duktil
20	11,95	3762	Duktil
20	11,9	3120	Duktil
20	11,74	9936	Duktil

[0141] Für das erfindungsgemäße Beispiel 7 wurde während der Ringspannungsuntersuchung bei 80°C und einer Spannung von 5,8 MPa für > 4000 Stunden kein spröder Bruch beobachtet. Für das erfindungsgemäße Beispiel 8 wurde durch eine Regressionsanalyse eine 50-jährige Lebensdauer bei 11,6 MPa und 20°C gemäß der folgenden Potenzansatzgleichung, die das Verhalten der PE112-Druckklasse darstellt, vorhergesagt: $\text{Spannung} = 13,53 \cdot \text{Zeit}^{-0,0118}$, wobei die Spannung in MPa und die Zeit in Stunden angegeben sind.

[0142] In einer anderen Beurteilung wurde die Auswirkung der Bereitstellung einer engen MWD für die Komponente mit höherem Molekulargewicht und geringerer Dichte untersucht. Vergleichslauf 3 wurde unter Verwendung des Einzelreaktors mit kontinuierlich gerührter Tanksuspensionspolymerisation mit einem Ziegler-Natta-Katalysatorsystem durchgeführt. Der Katalysator war ein nicht dekantiertes Alkoxid (NDA) und das Produkt wurde unter den in Tabelle 15 gezeigten Verfahrensbedingungen hergestellt. Das resultierende Produkt mit hoher Dichte wies einen I_2 -Schmelzindex von 94 g/10 Minuten und eine Dichte von 0,9719 g/cm³ auf und wurde bei einem Gesamtdruck von 12 bar, einer Hexanzufuhr rate von 1500 g/h Hexan, einer Ethylenzufuhr rate von 816 g/h Ethylen und einer Wasserstoffzufuhr rate von 140 NLiter/h hergestellt und der Reaktor wurde bei einer durchschnittlichen Verweildauer von 82 Minuten betrieben.

[0143] Vergleichslauf 4 wurde mit demselben Katalysatorsystem wie Vergleichslauf 3 unter Verwendung der in Tabelle 17 gezeigten unterschiedlichen Verfahrensbedingungen durchgeführt. Der Vergleichslauf 4 betraf ein Ethylen/1-Buten-Copolymer und wies einen $I_{21,6}$ -Schmelzindex (Bedingung 190°C, 21,6 kg) von 0,38 g/10

Minuten und eine Dichte von $0,9306 \text{ g/cm}^3$ auf. Der Vergleichslauf 4 wurde bei einem Gesamtdruck von 12 bar, einer Hexanzufuhr rate von 2800 g/h , einer Ethylenzufuhr rate von 856 g/h , einer Wasserstoffzufuhr rate von $7,2 \text{ NLiter/h}$ und einer Butenzufuhr rate von 200 g/h durchgeführt und der Reaktor wurde bei einer durchschnittlichen Verweildauer von 48 Minuten betrieben.

[0144] Vergleichslauf 5 betraf eine unmittelbar nach dem ersten Reaktor eines Zwei-Reaktor-Suspensionspolymerisationssystems entnommene Produktprobe. Der Vergleichslauf 5 betraf ein Produkt mit hoher Dichte, ein Produkt mit geringem Molekulargewicht und wies einen I_2 -Schmelzindex von 118 g/10 Minuten und eine Dichte von $0,9720 \text{ g/cm}^3$ auf.

[0145] Vergleichslauf 6 wurde unter Verwendung eines auf einem Träger befindlichen Constrained-Geometry-Katalysatorsystems, das hier als "CGC" bezeichnet wird, wie oben für das erfindungsgemäße Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt. Der Vergleichslauf 6 wurde in einem Einzelreaktor-Suspensionspolymerisationssystem unter Verwendung eines 26 L CSTR (kontinuierlich gerührter Tankreaktor) unter ausreichendem Rühren, um die Partikel in Suspension zu halten, durchgeführt. Der Reaktor war ummantelt, um die Reaktionswärme abzuleiten, und ein konstanter Fluss von 5900 g/h Propan wurde dem Reaktor zugeführt und ein konstanter Fluss von Stickstoff wurde dem Dampfraum des Reaktors zugeführt. Der Reaktorüberdruck wurde durch Ablassen des Gases kontrolliert und 2500 g/h Ethylen und $4,96 \text{ NI/h}$ Wasserstoff wurden unterhalb des Flüssigkeitslevels unter Verwendung eines herkömmlichen Rohres injiziert. Der CGC-Katalysator wurde zusammen mit flüssigem Propanverdünnungsmittel unterhalb des Flüssigkeitslevels injiziert. Die CGC-Katalysatorkonzentration in dem Katalysatorgefäß betrug $0,8 \text{ Gew.-%}$ in Hexan und Feststoffe wurden periodisch entfernt. Für die Herstellung wurde die Reaktortemperatur bei 70°C gehalten und der Druck wurde bei 55 bar gehalten. Der Reaktor wurde bei einer durchschnittlichen Verweildauer von 60 Minuten betrieben und die resultierende Polymerherstellungsrate betrug 714 g/h , wobei ein Katalysatorwirkungsgrad von $170.813 \text{ g PE/g Ti}$ berechnet wurde. Details zu den Verfahrensbedingungen, die zur Durchführung des Vergleichslaufs 6 verwendet wurden, befinden sich in Tabelle 14. Der Vergleichslauf 6 betraf ein Produkt mit hoher Dichte und zeigte einen I_2 -Schmelzindex von 119 g/10 Minuten und eine Dichte von $0,9731 \text{ g/cm}^3$.

[0146] Vergleichslauf 7 wurde mit demselben Katalysatorsystem und demselben Polymerisationssystem wie in Vergleichslauf 6 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass $163,4 \text{ g/h}$ Hexan zu dem Reaktor zugegeben wurden und der Wasserstofffluss sehr gering und mit Stickstoff verdünnt war. Die durchschnittliche Verweildauer für die Durchführung des Vergleichslaufs 7 betrug 60 Minuten und die Polymerherstellungsrate betrug 441 g/h , wobei ein Katalysatorwirkungsgrad von $150.000 \text{ g PE/g Ti}$ berechnet wurde. Vergleichslauf 7 betraf ein Ethylen/1-Hexen-Copolymer und zeigte einen $I_{2,1,6}$ -Schmelzindex von $0,25 \text{ g/10 Minuten}$ und eine Dichte von $0,9235 \text{ g/cm}^3$.

[0147] Die Produkteigenschaften für die Vergleichsläufe 3–7 sind in Tabelle 18 gezeigt. Zum Zweck der Abkürzung wurde bei dieser Untersuchung die breite MWD-Komponente mit NDA bezeichnet, da sie unter Verwendung von nicht dekantiertem Alkoxid, einem herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatorsystem, hergestellt wurde. Die enge MWD-Komponente wurde mit CGC bezeichnet, da sie unter Verwendung eines Constrained-Geometry-Katalysatorsystems hergestellt wurde. Der Ausdruck "NDA/CGC" meint daher, dass die niedrige MW-Fraktion eine breite MWD aufwies und die hohe MW-Fraktion eine enge MWD aufwies. NDA/NDA, CGC/NDA und CGC/CGC sind die bei dieser Untersuchung verwendeten anderen Bezeichnungen.

[0148] Vergleichslauf 8 wurde durch Trockenmischen des Vergleichslaufs 3 und des Vergleichslaufs 4 bei einem Verhältnis von 48:52 (NDA/NDA) durchgeführt. Dieses Material wies eine breite MWD-LMW und eine breite MWD-HMW auf. Zu dieser Mischung wurden 500 ppm Calciumstearat und 2250 ppm IRGANOX B215 gegeben. Die Mischung wurde dann mit einem kleinen APV-Doppelschneckenextruder unter Verwendung einer Schmelztemperatur von 220°C und eines Schmelzdrucks von 35 bis 50 bar bei 200 rpm extrudiert. Der resultierende Ausstoß betrug etwa $2,6 \text{ kg/h}$ und die spezifische Extrusionsenergie betrug $0,24 \text{ kWh/kg}$. Der Extruderzufuhrtrichter wurde unter einen Stickstoffspülstrom gesetzt, um die Möglichkeit einer oxidativen Quervernetzung zu verhindern oder zu minimieren.

[0149] Das erfindungsgemäße Beispiel 9 wurde durch Trockenmischen von Vergleichslauf 6 und Vergleichslauf 4 bei einem Verhältnis von 48:52 durchgeführt. Die resultierende Mischung, CGC/NDA wies eine enge MWD-LMW-Komponente und eine breite MWD-HMW-Komponente auf. In einem ersten Arbeitsgang wurde die Mischung bei einer niedrigen Temperatur (140°C) und einem niedrigen Durchsatz ($0,4 \text{ kg/h}$) mit einem kleinen 60 mm Goettfert Einzelschneckenextruder schmelzextrudiert. In einem zweiten Arbeitsgang wurde die Mischung mit einem APV-Doppelschneckenextruder bei den gleichen Bedingungen schmelzcompoundiert.

[0150] Das erfindungsgemäße Beispiel 10 wurde durch Trockenmischen von Vergleichslauf 5 und Vergleichs-

lauf 7 bei einem Verhältnis von 48:52 durchgeführt. Diese resultierende Mischung, NDA/CGC, wies eine breite MWD-LMW-Komponente und eine enge MWD-HMW-Komponente auf. Als erster Arbeitsgang wurde diese Mischung bei einer niedrigen Temperatur (140°C) und einem niedrigen Durchsatz (0,4 kg/h) mit einem kleinen 60 mm Goettfert Einzelschneckenextruder schmelzextrudiert. In einem zweiten Arbeitsgang wurde die Mischung mit einem APV-Doppelschneckenextruder bei denselben Bedingungen schmelzcompoundiert.

[0151] Das erfindungsgemäße Beispiel 11 wurde durch Trockenmischen der Pulver des Vergleichs laufs 6 und des Vergleichs laufs 7 bei einem Verhältnis von 48:52 durchgeführt. Diese Mischung, CGC/CGC, wies eine enge MWD-LMW-Komponente und eine enge MWD-HMW-Komponente auf. Als erster Arbeitsgang wurde die Mischung bei einer niedrigen Temperatur (140°C) und einem niedrigen Durchsatz (0,4 kg/h) mit einem kleinen 60 mm Goettfert Einzelschneckenextruder schmelzextrudiert. In einem zweiten Arbeitsgang wurde die Mischung mit einem APV-Doppelschneckenextruder bei denselben Bedingungen schmelzcompoundiert.

Tabelle 17 – Verfahrensbedingungen und Gasanalyse für die Einzelreaktorprodukte

Beispiel		Vergleichslauf 3	Vergleichslauf 4	Vergleichslauf 6	Vergleichslauf 7
Katalysator		NDA	NDA	CGC	CGC
Verfahrensbedingungen					
P	[barg]	12	12	55	55
T	Grad C	88	70	70	70
C ₆ -Fluss	[g/h]	1501	2800		
Propanfluss	[g/h]			5902	5902
Tau	[min]	82	48	60	60
Gasanalyse					
N ₂	[V-%]	0,87	0,8533	77,11	78,14
H ₂	[V-%]	69,47	4,746	0,04	0,002
C ₂	[V-%]	19,89	82,206	10,70	11,56
C ₂ H ₆	[V-%]	1,07	0,04052		
C ₄	[V-%]	0,01	5,152		
Isopentan	[V-%]	0,01	0,7445		
C ₆	[V-%]	1,44	9,452	0,07	0,03
C ₃ H ₆	[V-%]	0,22	0,2034		
C ₃ H ₈	[V-%]	0,01	0,009156	12,50	10,80
H ₂ /C ₂ - Gasphasenverhältnis	[Mol-%/Mol-%]	3,511	0,057733012	0,003383	0,000173
C ₄ /C ₂ -Gasphase	[Mol-%/Mol-%]	0,000	0,062671824		

Tabelle 17 - Verfahrensbedingungen und Gasanalyse für die Einzelreaktorprodukte [Fortsetzung]

Beispiel		Vergleichslauf 3	Vergleichslauf 4	Vergleichslauf 6	Vergleichslauf 7
Verfahrens- Flüsse	C ₂ -Flussstart	68,66	230	2497,00	2497,00
	H ₂ -Fluss	140,42	7,213	4,96	0,00
Produkt- eigenschaften	C ₂ -Fluss	816,23	856,475	2497,00	2497,00
	C ₄ -Fluss (AK 3)	0,00	199,941		
	Hexenfluss			0,00	163,44
	Katalysatorfluss	62,06	21,2	87,36	61,30
	Hexanfluss	207,90	71,02	5902(C3), 896(C6)	5902(C3), 628,3(C6)
	Pulver (vor dem Compoundieren)	94		100	
			0,38		0,33
		Dichte, g/cm ³			0,9285
		0,9306			

Tabelle 18 – Produkteigenschaften

Beispiel Katalysator	Vergleichslauf 3 NDA	Vergleichslauf 4 NDA	Vergleichslauf 5 NDA	Vergleichslauf 6		Vergleichslauf 7	
				CGC	CGC	CGC	CGC
I_2	95	0,36	118	119	0,25		
DSC							
T_0	nicht verfügbar	nicht verfügbar	125,0	127,4	108,8		
T_m	nicht verfügbar	nicht verfügbar	132,1	135,3	124,2		
Kristallinität	nicht verfügbar	nicht verfügbar	85,1	86,81	51,49		
GPC							
M_n	7370	82500	3970	133700	137200		
M_w	26500	389200	44400	355900	345300		
M_n/M_w	3,6	4,72	11,18	2,66	2,52		
RCD	Nein	Nein	Nein	Nein	Ja		
Dichte	0,9719	0,9298	0,9720	0,9731	0,9235		

Tabelle 19 – Produktverhaltenseigenschaften

Beispiel		Vergleichs- lauf 8	Erfind.gem. Bsp. 9	Erfind.gem. Bsp.10	Erfind.gem. Bsp. 11
Mischung	48%/52%	NDA/NDA	CGC/NDA	NDA/CGC	CGC/CTC
Schmelzindex					
I_5	g/10 min	0,32	0,43	0,27-0,27	0,31
$I_{21,6}$	g/10 min	8,64	9,97	4,11-4,09	5,24
$I_{21,6}/I_5$	Verhältn.	27,00	23,19	15,22-15,15	16,90
Dichte	g/cm ³	0,9519	0,9528	0,9506	0,9505
RCD		Nein	Nein	Ja	Ja
Bohlin- Rheologie					
Viskosität@1/s	Pa.s	74251	60151	66489	61290
Viskosität@100/s	Pa.s	2298	2110	3006	3085
Potenzansatz K		28047	23925	32067	30370
Potenzansatz n		0,4817	0,5077	0,5304	0,5439
Zugfestigkeits- eigenschaften					
Reißspannung	MPa	25,4	25,1	24,7	24,6
Youngscher Modul	MPa	1072	1011	946	960
3-Punkt-Young- scher Flexibili- tätsmodul	MPa	986	910	837	848
Schlagbiege- festigkeit	kJ/m ²	22,1	17,1	34,7	42,7
Schnelle Rissausbreitung duktil-spröde					
20	kJ/m ²	14,8	21,4	24,0	38,9
0	kJ/m ²	10,9			
-5	kJ/m ²	9,6			
-10	kJ/m ²	8,8		10,5	20,9
-15	kJ/m ²	7,5		8,3	
-20	kJ/m ²	6,6	11,8	7,6	19,3
-30	kJ/m ²	6,4	10,0		17,3
-40	kJ/m ²		7,7		12,9
-50	kJ/m ²		7,3		10,4
-60	kJ/m ²			6,3	10,3
T_{db}	°C	-12	-35	-17	-45
Langsame Riss- ausbreitung PENT	Minuten	59700	16362	>110000	>110000
GPC					
M_n		11700	14100	7660	19700
M_w		198800	271600	233100	218900
M_w/M_n		16,99	19,26	30,43	11,11
M_z		797100	2183000	757000	732600

[0152] Die Produkteigenschaften (in Tabelle 19 angegeben) wurden bei dieser Untersuchung wie in EP 089 586 und WO 01/005852 beschrieben bestimmt und die kritische Beanspruchungsenergiefreisetzungsrade wie oben beschrieben bestimmt.

[0153] Tabelle 19 zeigt deutlich, dass in einem Vergleich von Vergleichslauf 8 mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 9 die Änderung der LMW-Komponente von einer breiten zu einer engen MWD (wenn die HMW-Komponente eine breite MWD aufweist) die G_c erstaunlicherweise von 14,8 auf 24,1 kJ/m² erhöht und die T_{db} von

-12°C auf -35°C erniedrigt. Ferner zeigt ein Vergleich des erfindungsgemäßen Beispiels 10 mit dem erfindungsgemäßen Beispiel 11, dass eine Änderung der LMW-Komponente von einer breiten zu einer engen MWD (wenn die HMW-Komponente eine enge MWD aufweist) die G_c von 24 auf 38,9 kJ/m² erhöht und die T_{db} von -17°C auf -45°C erniedrigt.

[0154] Wie oben gezeigt, stellen die Ausführungsformen der Erfindung eine neue Polyethylenzusammensetzung bereit, die zur Herstellung von Wasser- und Gasrohren und von verschiedenen anderen Herstellungsaufgaben geeignet ist. Die neue Zusammensetzung weist einen oder mehrere der folgenden Vorteile auf. Zunächst weist die neue Zusammensetzung eine bessere Dauerhaftigkeit auf. In einigen Fällen wird von einigen Zusammensetzungen eine außergewöhnliche Dauerhaftigkeit erreicht. Die verbesserte Dauerhaftigkeit wird jedoch nicht auf Kosten der Widerstandsfähigkeit erreicht. Einige Zusammensetzungen zeigen eine gute Widerstandsfähigkeit und Dauerhaftigkeit. So sollten aus den neuen Zusammensetzungen hergestellte Artikel längere Betriebsdauern aufweisen. Da die neue Zusammensetzung wenigstens zwei Komponenten umfasst, können die gewünschten Eigenschaften der Gesamtzusammensetzung durch Einstellen der Charakteristika jeder Komponente, wie die MWD, das durchschnittliche Molekulargewicht, die Dichte, die Comonomerverteilung etc., erhalten werden. Daher ist es möglich, eine gewünschte Zusammensetzung durch molekulares Engineering zu entwickeln. Andere Charakteristika und zusätzliche Vorteile sind dem Fachmann offensichtlich.

[0155] Obwohl die Erfindung in Bezug auf eine begrenzte Anzahl von Ausführungsformen beschrieben wurde, sollten die besonderen Merkmale einer Ausführungsform nicht anderen erfindungsgemäßen Ausführungsformen zugeordnet werden. Keine einzelne Ausführungsform ist repräsentativ für alle Aspekte der Erfindung. Überdies existieren Variationen und Modifikationen dazu. Beispielsweise kann die Polyethylenzusammensetzung eine dritte Komponente, entweder ein Ethylenhomopolymer oder Copolymer, umfassen, welches die Zusammensetzung bezüglich der Gesamtmolekulargewichtsverteilung trimodal macht. Ähnlich kann auch eine vierte, fünfte oder sechste Komponente zugegeben werden, um die physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung einzustellen. Verschiedene Additive können auch verwendet werden, um eine oder mehrere Eigenschaften zu verstärken. In anderen Ausführungsformen besteht die Zusammensetzung im Wesentlichen aus der hierin beschriebenen LMW-Komponente und der hierin beschriebenen HMW-Komponente. In einigen Ausführungsformen ist die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von jeglichem Additiv, das hier nicht ausdrücklich aufgezählt wurde. In einigen Ausführungsformen ist die Zusammensetzung im Wesentlichen frei von einem Nukleierungshilfsmittel. Eine Quervernetzung durch physikalische oder chemische Verfahren ist eine andere Möglichkeit, die Zusammensetzung zu modifizieren. Die beigefügten Ansprüche sollen solche Variationen und Modifikationen als innerhalb des Rahmens der Erfindung fallend abdecken.

Patentansprüche

1. Polyethylenzusammensetzung umfassend eine niedermolekulare (LMW) Ethylenhomopolymerkomponente und eine homogene, hochmolekulare (HMW) Ethylencopolymerkomponente, wobei die LMW-Komponente durch eine Molekulargewichtsverteilung MWD^L von weniger als 8 und ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht M_w^L gekennzeichnet ist, und wobei die Polyethylenzusammensetzung durch eine bimodale Molekulargewichtsverteilung und eine Versprödungstemperatur T_{db} von weniger als -20°C gekennzeichnet ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die LMW-Komponente der Polyethylenzusammensetzung eine Dichte von größer als 0,965 g/cm³ aufweist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die HMW-Komponente der Polyethylenzusammensetzung durch eine unimodale Molekulargewichtsverteilung MWD^H von 8 oder weniger und ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht M_w^H gekennzeichnet ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei M_w^H/M_w^L 1,3 oder mehr beträgt.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyethylenzusammensetzung durch eine Molekulargewichtsverteilung (MWD), definiert durch das Verhältnis M_w/M_n , von 30 oder weniger gekennzeichnet ist und die HMW-Komponente durch eine im wesentlichen gleichmäßige Comonomerverteilung oder eine umgekehrte Comonomerverteilung gekennzeichnet ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die HMW-Komponente der Polyethylenzusammensetzung eine umgekehrte Comonomerverteilung aufweist, die dadurch gekennzeichnet ist, dass der molare Comonomergehalt der Copolymerfraktionen mit einem M_w von größer als oder gleich 300.000 g/mol wenigstens 25% größer ist als der molare Comonomergehalt der Copolymerfraktionen mit einem M_w von weniger als oder gleich

100.000 g/mol.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die T_{db} weniger als -25°C beträgt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die T_{db} weniger als -30°C beträgt.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die T_{db} weniger als -40°C beträgt.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die T_{db} weniger als -50°C beträgt.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n der Polyethylenzusammensetzung weniger als oder gleich 20, wie durch Verwendung von Gelpermeationschromatographie bestimmt, beträgt.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyethylenzusammensetzung durch ein $I_{21,6}/I_5$ -Verhältnis von weniger als oder gleich 22,5, wie gemäß ASTM D-1238 (Bedingung 21,6 kg/190°C und Bedingung 5 kg/190°C) bestimmt, gekennzeichnet ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyethylenzusammensetzung durch einen $I_{21,6}$ im Bereich von 3 bis 12 g/10 min, wie gemäß ASTM D-1238 (Bedingung 21,6 kg/190°C) bestimmt, gekennzeichnet ist.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyethylenzusammensetzung durch einen $I_{21,6}$ im Bereich von 12 bis weniger als 50 g/10 min, wie gemäß ASTM D-1238 (Bedingung 21,6 kg/190°C) bestimmt, gekennzeichnet ist.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyethylenzusammensetzung durch einen I_5 im Bereich von 0,1 bis 2 g/10 min, wie gemäß ASTM D-1238 (Bedingung 5 kg/190°C) bestimmt, gekennzeichnet ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Polyethylenzusammensetzung durch eine Dichte von größer als $0,938\text{ g/cm}^3$ gekennzeichnet ist.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die HMW-Komponente durch eine umgekehrte Comonomerverteilung gekennzeichnet ist.
18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei M_w/M_n der Polyethylenzusammensetzung 25 oder weniger beträgt.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei M_w/M_n der Polyethylenzusammensetzung zwischen 5 und 20 beträgt.
20. Fabrikationsartikel hergestellt aus der Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
21. Artikel nach Anspruch 20, wobei der Artikel ein Wasserrohr ist.
22. Artikel nach Anspruch 20, wobei der Artikel ein Gasrohr ist.
23. Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer eines Rohres, umfassend die Verwendung der Polyethylenzusammensetzung nach Anspruch 1, um ein Rohr zu bilden, wobei die Polyethylenzusammensetzung durch eine bimodale Molekulargewichtsverteilung gekennzeichnet ist, die Molekulargewichtsverteilung, definiert durch das Verhältnis M_w/M_n , 30 oder weniger beträgt und die HMW-Komponente durch eine umgekehrte Comonomerverteilung gekennzeichnet ist.
24. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 und 23 zur Verlängerung der Lebensdauer eines Rohres.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

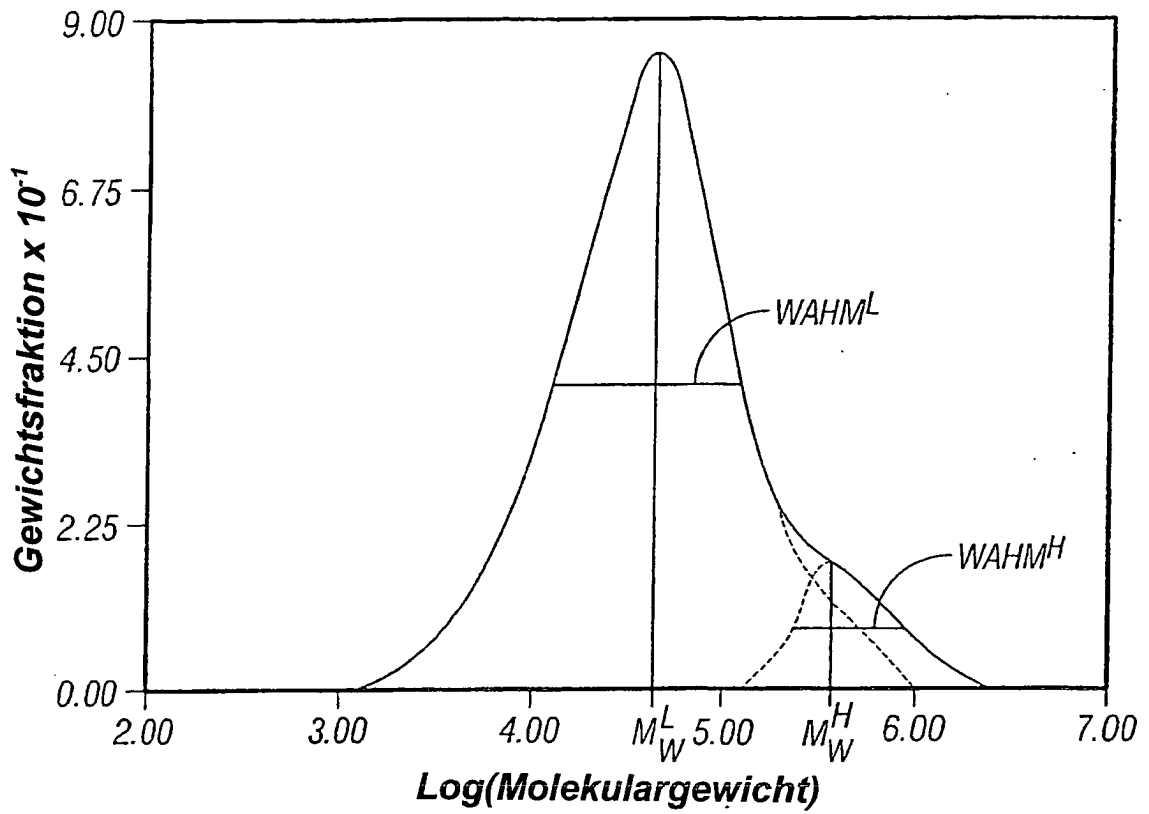


FIG. 1A

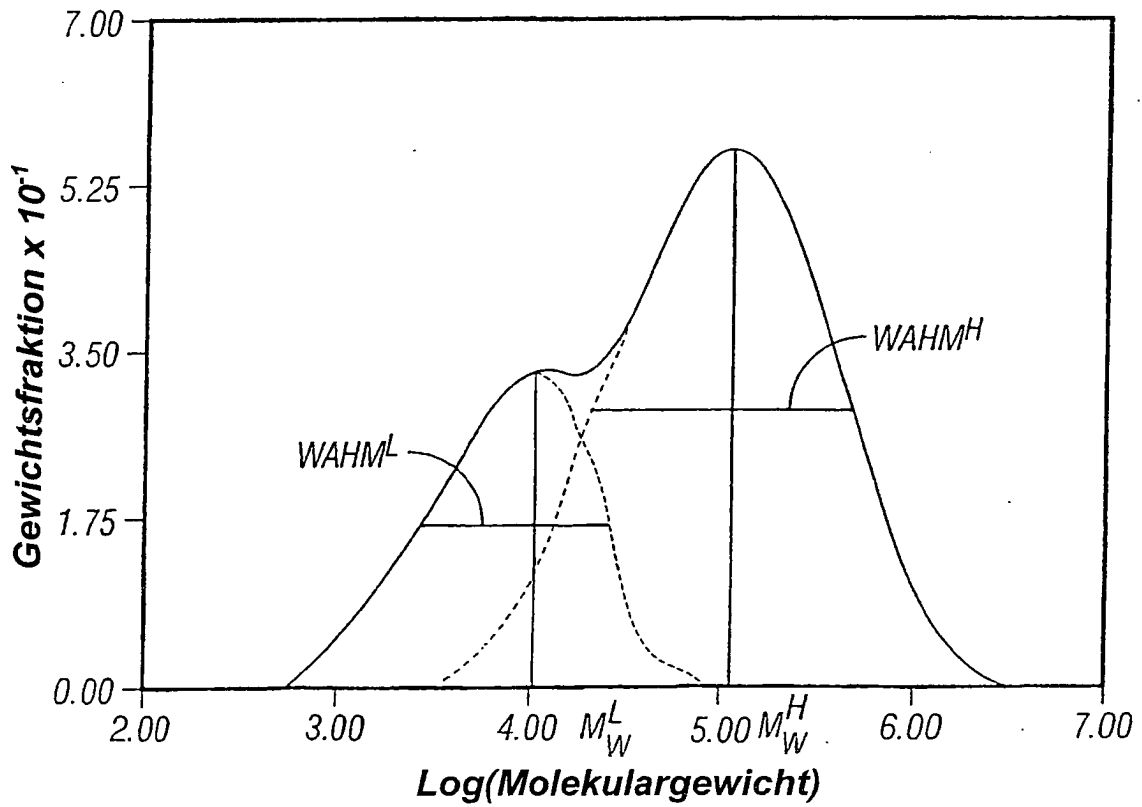


FIG. 1B

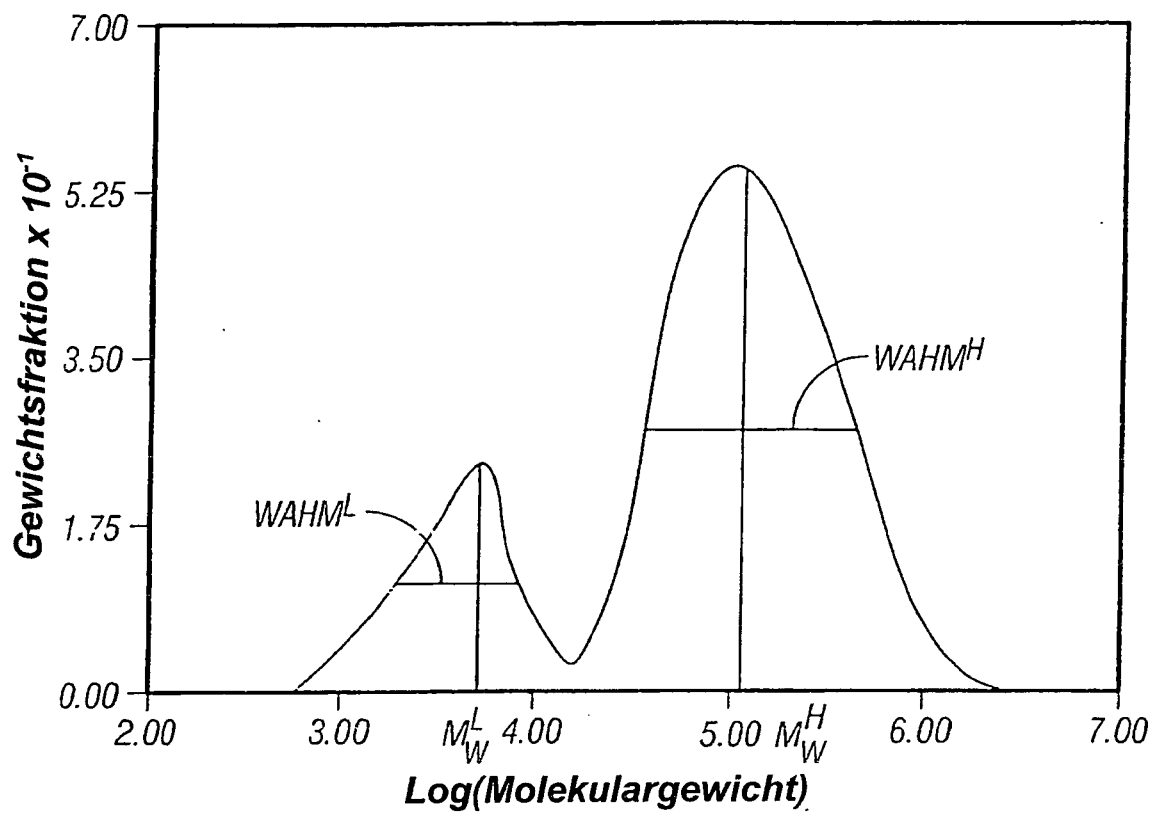


FIG. 1C

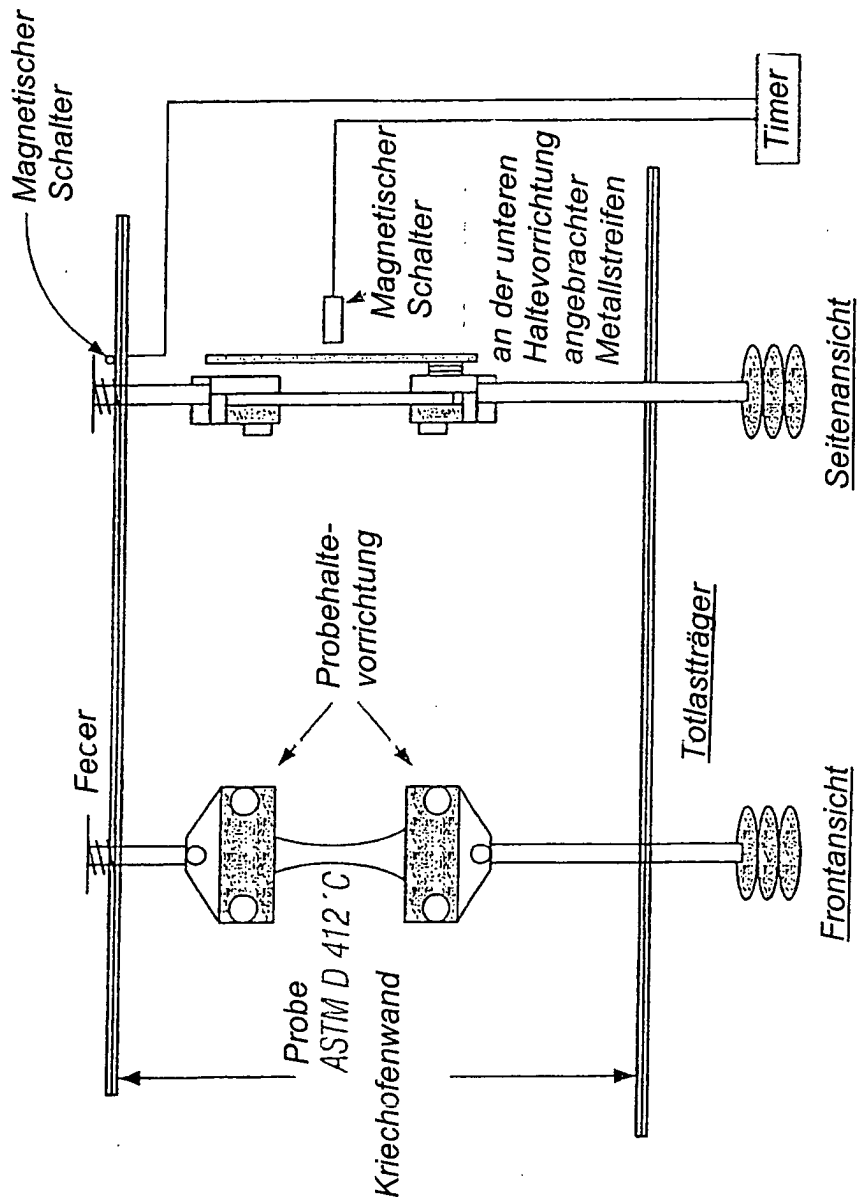


FIG. 2

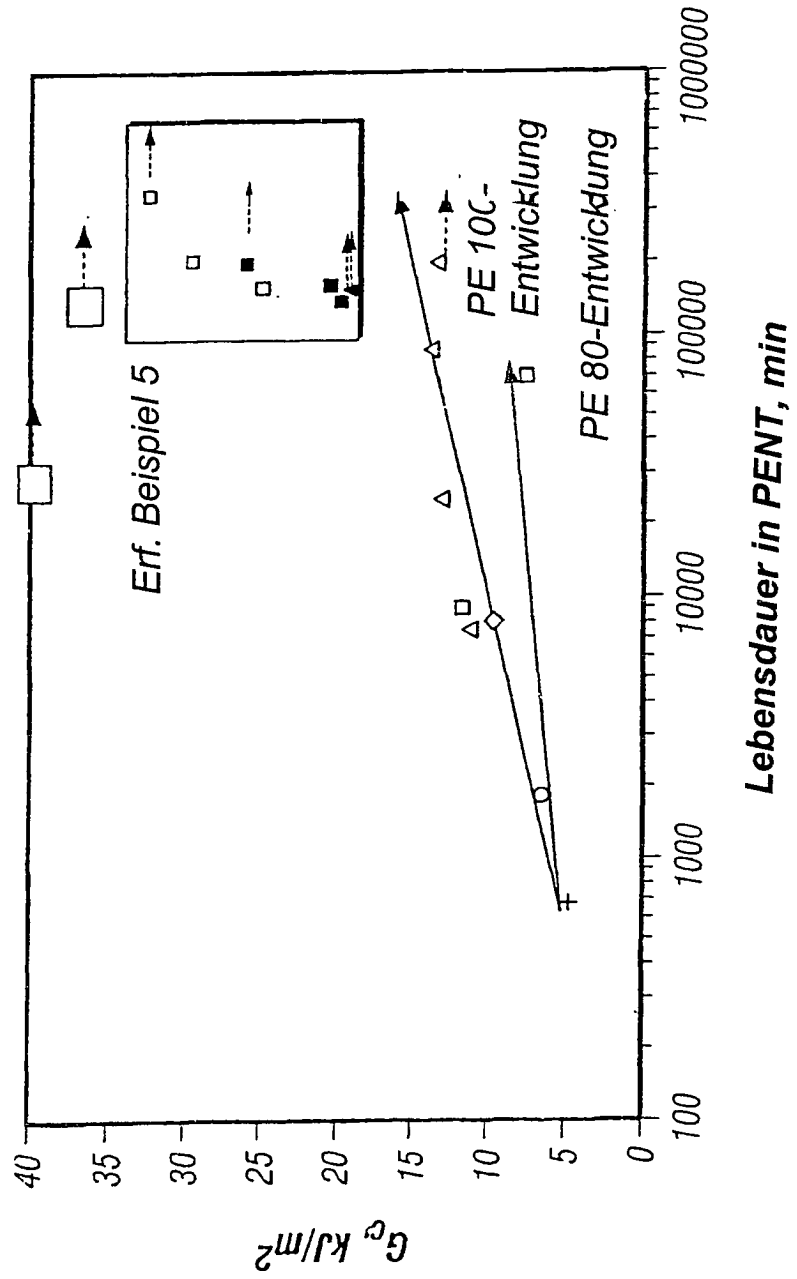


FIG. 3

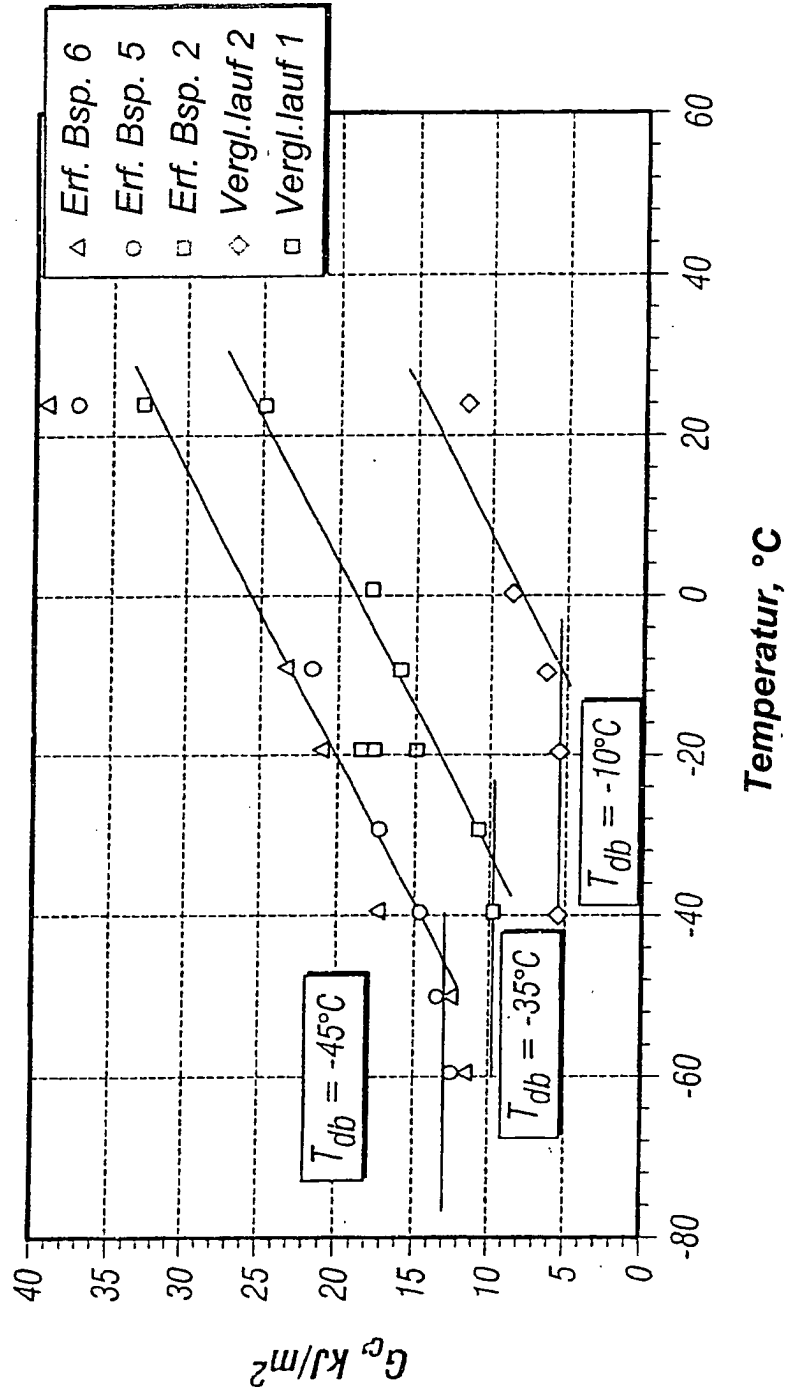


FIG. 4

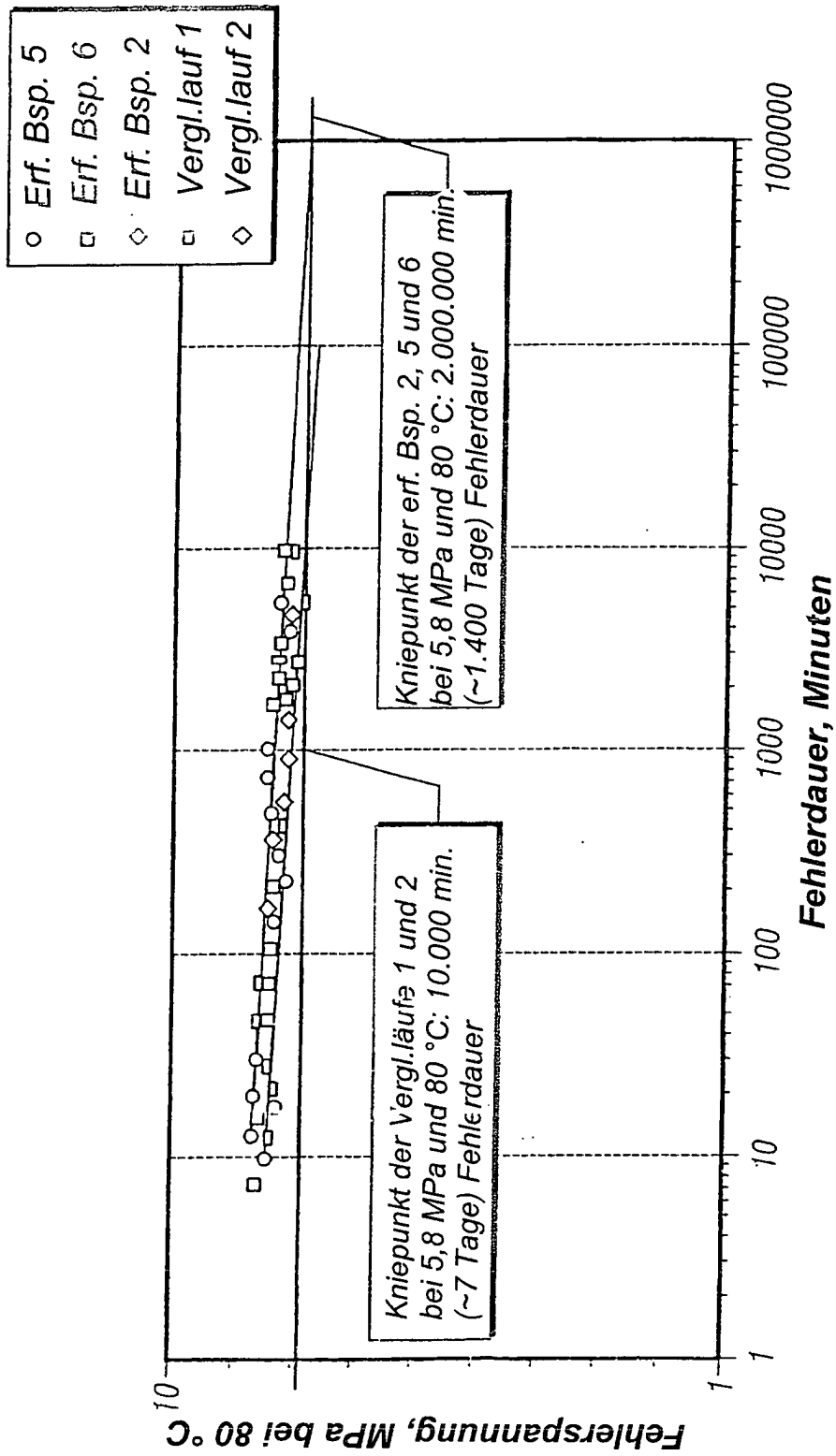


FIG. 5