



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 16 037 T2 2004.04.22

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 958 323 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 16 037.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US98/02648

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 906 326.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/034986

(86) PCT-Anmeldetag: 06.02.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.08.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 24.11.1999

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 02.07.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 22.04.2004

(51) Int Cl.⁷: C08L 23/08

C08F 290/04, C08F 255/02

(30) Unionspriorität:

37323 P 07.02.1997 US

37149 P 14.02.1997 US

65739 P 17.11.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:

GARCIA-FRANCO, Cesar, Houston, US; LOHSE, John, David, Bridgewater, US; MENDELSON, Allen, Robert, Houston, US; MILNER, T., S., Clinton, US; FETTERS, John, Lewis, Annandale, US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(54) Bezeichnung: OLEFINPOLYMERISATE MIT VERBESSERTER VERARBEITUNG

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 eingereicht, 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

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft verbesserte Olefin-Copolymere mit einer Mehrzahl von im Wesentlichen linearen Verzweigungen und diese enthaltende Verbindungen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Ethylen-Copolymere sind eine gut bekannte Klasse von Olefin-Copolymeren, aus denen jetzt zahlreiche Kunststoffprodukte hergestellt werden. Solche Produkte umfassen Folien, Fasern und solcher thermisch geformten Gegenstände wie Behälter und Beschichtungen. Die zur Herstellung dieser Gegenstände verwendeten Polymere werden aus Ethylen hergestellt, gegebenenfalls mit einem oder mehrere copolymerisierbaren Monomeren. Polyethylen mit niedriger Dichte ("LDPE"), z. B. durch freiradikalische Polymerisation hergestellt, besteht aus hochverzweigten Polymeren, bei denen die Verzweigungen statistisch im Polymer auftreten, d. h. an jeglicher Zahl gebildeter Abschnitte oder Verzweigungen. Die Struktur zeigte leichte Verarbeitbarkeit, d. h., dass Polymere damit in hohen Volumina mit niedrigen Energieeinsatz schmelzverarbeitet werden konnten. Ausrüstung zur Durchführung dieser Schmelzverarbeitung, beispielsweise Extruder und Foliendüsen verschiedener Konfigurationen, wurden in Herstellungsverfahren für Endprodukt herstellung eingearbeitet, wobei die optimalen Ausstattungsmerkmale auf den Verarbeitungseigenschaften von LDPE beruhten.

[0003] Allerdings wurde mit dem Aufkommen effektiver Koordinationskatalyse von Ethylen-Copolymeren der Verzweigungsgrad signifikant erniedrigt, sowohl für die jetzt traditionellen Ziegler-Natta Ethylen-Copolymere und solcher von den neueren Metallocen-katalysierten Ethylen-Copolymeren. Beide, insbesondere die Metallocen-Copolymere, sind im Wesentlichen lineare Polymere, bei denen die Schmelzverarbeitung schwerer ist, wenn die Molekulargewichtsverteilung ($MWD = M_w/M_n$), wobei M_w das Molekulargewicht (Gewichtsmittel) und M_n das Molekulargewicht (Zahlenmittel) ist) enger als 3,5 ist. Somit lassen sich Copolymere mit breiter MWD leichter verarbeiten, ihnen können jedoch erwünschte Feststoffeigenschaften fehlen, die ansonsten von den Metallocen-Copolymeren erhältlich sind. Somit ist es erwünscht, effektive und effiziente Verfahren zur Verbesserung der Schmelzverarbeitung von Olefin-Copolymeren zu entwickeln, während erwünschte Schmelzeigenschaften und Endverwendungseigenschaften erhalten bleiben.

[0004] Es wurde beobachtet, dass die Einführung langkettiger Verzweigungen in im Wesentlichen lineare Olefin-Copolymere die Verarbeitungseigenschaften der Polymere verbessert. So etwas wurde unter Verwendung von Metallocen-Polymeren erreicht, wodurch eine signifikante Anzahl von olefinisch ungesättigten Kettenenden während der Polymerisationsreaktion hergestellt werden (siehe z. B. US-A-5 324 800). Die olefinisch ungesättigten Polymerketten können "Makromonomere" oder "Makromere" werden und können offensichtlich mit anderen copolymerisierbaren Monomeren wieder eingesetzt werden, um die verzweigten Copolymere zu bilden. Die WO-A-94/07930 offenbart Vorteile der Einbringung von langkettigen Verzweigungen in Polyethylen durch Einbringung Vinyl-endständiger Makromere in Polyethylenketten, wobei die Makromere kritische Molekulargewichte größer als 3.800 oder, in anderen Worten, 250 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten. Bedingungen, die die Bildung von Vinyl-endständigen Polymeren angeblich verbessern sind hohe Temperaturen, kein Comonomer, keine Transfermittel und ein Nicht-Lösungsverfahren oder eine Dispersion mit einem Alkan-Verdünnungsmittel. Erhöhung der Temperatur während der Polymerisation liefert angeblich auch β -Hydrid-eliminiertes Produkt, beispielsweise während Ethylenzugabe, um eine Ethylen-"Endkappe" zu bilden. Dieses Dokument beschreibt weiterhin eine große Klasse von sowohl Monocyclopentadienyl- als auch Biscyclopentadienyl-Metallocenen als erfindungsgemäß geeignet, wenn sie entweder durch Alumoxane oder ionisierende Verbindungen aktiviert werden, wobei stabilisierende, nichtkoordinierende Anionen gebildet werden.

[0005] Die US-A-5 272 236 und US-A-5 278 272 beschreiben "im Wesentlichen lineare" Olefinpolymere, die angeblich bis zu etwa 3 langkettige Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatome aufweisen. Es wird beschrieben, dass diese Polymere mit bestimmten Monocyclopentadienyl-Übergangsmetall-Olefinpolymerisationskatalysatoren hergestellt sind, wie solchen, die in der US-A-5 026 798 beschrieben sind. Das Copolymer kann für eine Anzahl an hergestellten Gegenständen verwendet werden und als eine Komponente in Mischungen mit anderen Polymeren. Die EP-A-0 659 773 beschreibt ein Gasphasenverfahren unter Verwendung von Metallocen-Katalysatoren, die angeblich für die Herstellung von Polyethylen mit bis zu 3 langkettigen Verzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette geeignet sind, wobei die Verzweigungen mehr als 18 Kohlenstoffatome aufweisen.

[0006] Polymere mit verminderter Schmelzviskosität werden in US-A-5 206 303 und US-A-5 294 678 beschrieben. Es wird eine "Bürsten"-Polymerarchitektur beschrieben, wenn die verzweigten Copolymere Seitenketten aufweisen, die Molekulargewichte besitzen, die eine Verwicklung der Grundgerüstkette verhindern. Es wird beschrieben, dass diese Verzweigungsmolekulargewichte (Gewichtsmittel) von 0,02 bis 2,0 M_c^B sind, wobei M_c^B das Verwicklungsmolekulargewicht der Seitenketten ist. Obwohl die Polymere als Isobutyl-Sty-

rol-Copolymere beschrieben werden, sind berechnete Verwicklungsmolekulargewichte für Ethylenpolymere und Ethylen-Propylen-Copolymere von 1.250 und 1.660 beschrieben. Kammartige Polymere von Ethylen und längeren α -Olefinen mit 10 bis 100 Kohlenstoffatomen sind in US-A-5 475 075 beschrieben. Die Polymere werden durch Copolymerisation von Ethylen und den längeren α -Olefinen hergestellt, die Seitenketten bilden. Es werden Verbesserungen in Endanwendungseigenschaften beschrieben, wie für Folien und Klebstoffzusammensetzungen.

Offenbarung der Erfindung

[0007] Die Erfindung betrifft eine Polymerzusammensetzung, die im Wesentlichen gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere enthält mit: A) einer Grundgerüstkette; B) einer Mehrzahl von im Wesentlichen kohlenwasserstoffhaltigen Seitenketten, die an A) gebunden sind, wobei die Seitenketten jeweils ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.500 Dalton bis 125.000 Dalton und eine MWD nach SEC von 1.0 bis 6 aufweisen, und C) ein Massenverhältnis der Molekularmasse der Seitenketten zu Molekularmassen des Grundgerüsts von 0,01 : 1 zu 100 : 1 aufweisen. Diese erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen im Wesentlichen gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere mit: D) einem M_n größer oder gleich 20.000 Dalton, E) einer MWD nach SEC von kleiner oder gleich 2,0, F) einer Newtonschen limitierenden Viskosität (η_0) bei 190°C von mindestens 50% höher als der des linearen olefinischen Polymeren der gleichen chemischen Zusammensetzung und des gleichen durchschnittlichen Molekulargewichts (Gewichtsmittel), vorzugsweise doppelt so hoch als besagtem linearem Polymer und G) ein Verhältnis der Newtonschen limitierten Viskosität (η_0) zum Absolutwert der komplexen Viskosität in oszillatorischer Scherkraft (η^*) bei 100 rad/sec bei 190°C von mindestens 5. Das Kohlenwasserstoffpolymer hat vorzugsweise zusätzlich (I) ein Verhältnis der Extensionsviskosität gemessen bei einer Spannungsrate von 1 s⁻¹ bei 190°C und Zeit = 3 s (d. h. eine Zugspannung von 3) zur vorausgesagten linearen Viskoelastizität bei der gleichen Temperatur und Zeit von 2 oder größer. Die erfindungsgemäßen Polymere weisen hochverbesserte Verarbeitungseigenschaften, verbesserte Scherverdünnungseigenschaften und Schmelzstärke auf.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0008] Figuren I–IV zeigen viskosymmetrische Werte eines erfindungsgemäßen Ethylen-Butylen-Copolymers im Vergleich mit ähnlich erhaltenen Werten für traditionelle Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE) und Metallocen-Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE). **Fig. I** zeigt die Komplexviskosität im Verhältnis zur Frequenz der oszillatorischen Deformation bei 190°C. **Fig. II** zeigt die normalisierte Viskosität im Verhältnis zu Frequenzzeiten der Viskosität bei keiner Scherung bei 190°C. **Fig. III** zeigt den Lagermodul im Verhältnis zur Frequenz bei 190°C. **Fig. IV** zeigt den Lagermodul im Verhältnis zur Frequenzzeit der Viskosität bei Null Scherung bei 190°C. **Fig. V** zeigt das Verhältnis zwischen Extensionsviskosität (η_{ext} (linear)) und der gemessenen (η_{ext} (gemessen)) für ein Polymer, das signifikante Kettenhärtung zeigt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0009] Die erfindungsgemäßen verzweigten Kohlenwasserstoff-Copolymere können als solche beschrieben werden, die eine Haupt- oder Grundgerüstkette aus Ethylen und anderen insertionscopolymersierbaren Monomeren aufweisen, die statistisch verteilte Seitenketten von Ethylen und anderen insertionscopolymersierbaren Monomeren enthalten. Die Grundgerüstkette hat ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 1.000.000 Dalton, vorzugsweise 10.000 bis 500.000 Dalton, insbesondere 20.000 bis 200.000 Dalton. Die Seitenketten haben Molekulargewichte (Zahlenmittel) von 2.500 bis 125.000 Dalton, vorzugsweise 3.000 bis 80.000 Dalton, insbesondere 4.000 bis 60.000 Dalton. Wie durch M_c^B ausgedrückt wird, haben Seitenketten Molekulargewichte (Zahlenmittel) im Bereich vom über 2 bis 100fachen des Verwicklungsgewichts des Copolymers, vorzugsweise dem 3- bis 70fachen des Verwicklungsgewichts des Copolymers und insbesondere dem 4- bis 50fachen des Verwicklungsgewichts des Copolymers. Die Anzahl der Seitenketten pro Grundgerüstkette wird durch den durchschnittlichen Abstand zwischen den Verzweigungen bestimmt, wobei der Grundgerüstabschnitt zwischen jeder Kette einem Zahlenmittel von mindestens dem 2fachen des Verwicklungsmolekulargewichts von Polyethylen entspricht, vorzugsweise dem 3- bis 25fachen des Verwicklungsmolekulargewichts von Polyethylen. In der Praxis entspricht dies einer Anzahl von Armen von 2 bis 100, vorzugsweise 2 bis 70, insbesondere 3 bis 50.

[0010] Die MWD, definiert als das Verhältnis von Molekulargewicht (Gewichtsmittel) zu Molekulargewicht (Zahlenmittel), kann sowohl für die Grundkette als auch für die Seitenketten unabhängig von 1,0 bis 6,0, vorzugsweise 1 bis 5 und insbesondere 1 bis 3,5 betragen. Das Massenverhältnis von Grundgerüst- zu Seitenkette kann 0,1 : 1 bis 10 : 1, 0,3 : 1 bis 3,1 oder 0,5 : 1 bis 2 : 1 betragen.

Rheologische Eigenschaften

[0011] Die Definition von linearem viskoelastischem Verhalten von Polymermaterialien ist komplex, verwendet jedoch gut bekannte Konzepte. So kann die Erfindung im Hinblick auf schmelzrheologische Parameter definiert werden, einschließlich der Newtonschen limitierenden Viskosität, dem Kautschukplateau-Modul, sowie im Hinblick auf "Scherungsverdünnungs"-Eigenschaften einfach im Hinblick auf das Verhältnis der Newtonschen limitierenden Viskosität (η_0) zum Absolutwert der komplexen Viskosität in oszillierischer Scherung (η_0) bei 100 rad/sec bei 190°C bestimmt werden. Scherungsverdünnung kann durch das Verhältnis der Newtonschen Viskosität (η_0) zur komplexen Viskosität bei einer willkürlich gewählten Frequenz von 100 rad/sec (η^{*100}) gekennzeichnet werden. Dieser η_0 kann auf verschiedene Weise gemessen werden, die dem Fachmann gut bekannt sind. Dazu gehören Drehschwingungsscherrheometrie und Drehdauerscherrheometrie, einschließlich Scherkriechen. Der Wert von η_0 kann durch diese Methoden durch direkte Bestimmung des frequenzunabhängigen oder scherratenunabhängigen Werts der Viskosität bestimmt werden, oder kann aus einer geeigneten Anpassfunktion bestimmt werden, wie der Cross-Gleichung, wenn sich die Werte in den Newtonschen Bereich erstrecken. Alternative Datenverarbeitungsverfahren schließen das Einschätzen des Grenzwerts des Verhältnis von Verlustmodul zu Frequenz G''/ω bei niedriger Frequenz:

$$\eta_0 = \lim G''/\omega \mid_{\omega \rightarrow 0},$$

oder das lineare Extrapolieren der reziproken Viskosität gegen Scherbelastung für Belastung ohne Scherung ein (z. B. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, *Rheology of Polymers*, Mir Publications Moskau, Springer-Verlag, 1980, S. 153). Die direkte Beobachtung des frequenzunabhängigen Werts der Komplexviskosität η_0 aus Drehschwingungsscherung und/oder dem Anpassen der Cross-Gleichung an die gleichen Daten sind die Verfahren, die für diese Beschreibung verwendet wurden.

[0012] Bei niedrigen Frequenzen ist die Schmelzviskosität, angegeben als der absolute Wert der Komplexviskosität (η^*), von hohen Polymeren von der Frequenz unabhängig, d. h. mit der Frequenz konstant und wird die Newtonsche limitierende Viskosität η_0 genannt. Beim Erhöhen der Frequenzen sinkt η^* mit steigender Frequenz in einer Weise, die durch das Relaxationsspektrum bestimmt wird, und diese Senkung der Viskosität wird Scherungsverdünnung (oder in der früheren Nomenklatur Pseudoplastizität) genannt. Der Plateaumodul kann auf miteinander in Beziehung stehende Weise definiert werden, z. B. der Wert des Lagermoduls (reeller Teil des Komplexmoduls), G' in einem Bereich von G' , der mit der Frequenz konstant ist, oder der Wert von G' bei der Frequenz bei einem Minimum des Verlustmoduls (imaginärer Teil des Komplexmoduls), G'' , oder der Wert von G' beim Minimum von $\tan \delta$, wobei $\tan \delta = G''/G'$, oder andere Definitionen, die zu ähnlichen Antworten führen. Für die Zwecke der Beschreibung ist die Verwendung des Verhältnisses von Newtonscher Viskosität zu der Komplexviskosität wie oben diskutiert ausgewählt worden.

[0013] Definitionen und Beschreibungen von diesen und anderen hier diskutierten Parametern lassen sich z. B. in Ferry (J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, N.Y., U.S.A., 1980) und in Dealy und Wissbrun (J. M. Dealy, K. F. Wissbrun, *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing, Theory and Applications*, Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1990) finden. Die Messverfahren, z. B. Drehschwingungsscherung zwischen parallelen kreisförmigen Platten in einem Instrument wie dem Rheometrics Scientific Mechanical Spectrometer und die Datenverarbeitung, z. B. die Umwandlung von komplexen variablen rheologischen Parametern und die Zeit-Temperatur-Überlagerung sind ebenfalls gut bekannt und werden vom Fachmann regelmäßig verwendet. Diese sind wiederum in den oben genannten Literaturstellen und in zahlreichen anderen Texten und von Fachleuten geprüften Publikationen auf dem Fachgebiet beschrieben.

[0014] Die Fähigkeit eines Polymers, bei Dehnung Streckhärtung zu zeigen (d. h. die Erhöhung der Extensionsviskosität mit der Dehnungsrate) hat sich als mit der Schmelzfestigkeit des Polymers und der Einfachheit, eine Blase daraus zu bilden, wie in Blasfolienanwendungen in der Industrie, korrelierend herausgestellt. Ein Maß für die Streckhärtung kann wie folgt angegeben werden. Man kann durch das Modell von Chang und Lodge (H. Chang und A. S. Lodge, *Rheologica Acta*, 11 (1972), S. 127–129) vorhersagen, wie die Extensionsviskosität ist, wenn das Polymer einer linearen Viskoelastizität gehorcht. Dies ist in **Fig. V** als η_{ext} (linear) gezeigt. Dies kann mit der experimentell bestimmten Viskosität verglichen werden, die in der Figur als η_{ext} (gemessen) bezeichnet wird. Der starke Anstieg von η_{ext} (gemessen) gegenüber dem vorhergesagten Wert η_{ext} (linear) ist das Ergebnis von Streckhärtung. Um aus den Werten eine Zahl entnehmen zu können, die das Ausmaß dieser Streckhärtung ausdrückt, haben wir den Wert von η_{ext} (gemessen) bei Bedingungen ausgewählt, die für das Folienblasen charakteristisch sind – eine Umformgeschwindigkeit von 1 s^{-1} , Temperatur von 190°C und Zeit von 3 sec. Das Verhältnis wird dann der gemessene Wert, geteilt durch den nach dem Modell von Chang und Lodge vorhergesagten Wert bei der gleichen Temperatur und Zeit. Dieses Verhältnis muss für einen klaren Hinweis auf Streckhärtung größer als 2 sein, so dass es wie folgt angegeben werden kann:

$$\eta_{ext} \text{ (gemessen)} / \eta_{ext} \text{ (linear)} \equiv \eta_{ext} \text{-Verhältnis} \geq 2.$$

[0015] Die Polymerschmelzdehnung (oder -streckung) ist eine weitere wichtige Verformung bei der Polymerverarbeitung. Sie ist die vorherrschende Verformung beim Folienblasen, Blasformen, Schmelzspinnen und beim biaxialen Strecken von extrudierten Lagen. Oft findet unmittelbar vor der Verfestigung eine Extensionsverformung statt, die zu molekularen Orientierungen führt, was zu einer Anisotropie der Endanwendungseigenschaften führt.

[0016] Rheometrische Extensionswerte sind deshalb gegenüber der molekularen des Polymersystems sehr empfindlich, und diese Werte sind ein wertvolles Werkzeug für die Polymercharakterisierung.

[0017] Die zeitabhängige, uniaxiale Extensionsviskosität wurde mit einem Rheometrics Scientific Melt Elongational Rheometer (RME) bestimmt. Das RME ist ein Dehnungsrheometer für hohe Dehnungen von Polymerschmelzen. Die Probe wird durch ein inertes Gas getragen und durch elektrische Heizer, die an den Seitenplatten des Rheometers angebracht sind, auf die Versuchstemperatur erhitzt. Die Temperatur wird von Umgebungstemperatur bis 350 °C gesteuert. Die Polymerschmelzprobe wird homogen durch zwei Metallzugkraftorganklammern gedeckt, die jeweils aus zwei Metallzugkraftorganen mit den Festmachern bestehen. Die Metallzugkraftorgane steuern einen Bereich von Extensionsbelastungsgeschwindigkeiten von 0,0001 bis 1,0 s⁻¹. Die von der Probe erzeugten Kräfte werden mit einem Messwandler vom Federtyp im Bereich von 0,001 bis 2,0 N bestimmt. Die maximale Henky-Last, die mit diesem Gerät erreicht werden kann, beträgt 7 (Streckverhältnis = 1100). Das Gerät basiert auf einem veröffentlichten Aufbau, siehe J. Meissner und J. Hostettler, *Rheologica Acta*, 33 (1994), 1–21, und ist von der Rheometrics Scientific, Inc. erhältlich.

[0018] Das rheologische Verhalten dieser Polymere mit gesteuerter Verzweigung zeigt überraschende und brauchbare Merkmale. Diese Polymere haben eine Viskosität bei Null Scherung, die größer als die eines linearen Polymers des gleichen Molekulargewichts ist. Sie zeigen einen schnellen Abfall der Viskosität mit der Scherrate (großes Ausmaß von Scherungsverdünnung), und einen Plateau-Modul, der niedriger ist als der von linearen und verzweigten Polymeren des Standes der Technik. Diese letztgenannte Eigenschaft ist insbesondere überraschend, weil Ethylenpolymere verschiedenen Typs im Wesentlichen den gleichen Plateau-Modul zeigen. Es wurde angenommen, dass dies für den Monomertyp typisch und nicht von dem Polymeraufbau abhängig ist. Der niedrige Plateau-Modul bedeutet, dass Kammpolymere wahrscheinlich weniger verwickelt als die Linearen sind, was ihnen angesichts ihres Molekulargewichts eine solche geringe Viskosität verleiht. Die Brauchbarkeit dieser Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere besteht darin, dass sie angesichts ihrer Molekulargewichte unter Schmelzverarbeitungsbedingungen eine sehr geringe Viskosität haben und sich somit viel leichter als Polymere des Standes der Technik verarbeiten lassen, während sie eine erhöhte Extensionsviskosität zeigen, was eine erhöhte Schmelzfestigkeit andeutet.

Polymerherstellung

[0019] Erste Studien, die durchgeführt wurden, um optimale Polymerstrukturen zu bestimmen, die für die gesuchten verbesserten Eigenschaften geeignet sind, basierten auf der Kenntnis der Herstellung von Kohlenwasserstoffpolymeren mit genau gesteuerten Strukturen durch die Sättigung von anionisch synthetisierten Polydienen. Verschiedene Polydiene können gesättigt werden, um Strukturen zu ergeben, die mit Polyolefinen identisch sind, wie von H. Rachapudy, G. G. Smith, V. R. Raju, W. W. Graessley, *J. Polym. Sci.-Phys.* 1979, 17, 1211 berichtet wird. Diese Techniken sättigen das Polydien vollständig ohne irgendwelche Nebenreaktionen, die die Moleküle abbauen oder vernetzen könnten. Das gesteuerte Molekulargewicht und die gesteuerte Struktur, die durch anionische Polymerisation von konjugierten Dienen erhalten werden, werden somit be wahrt. Eine Butadieneinheit, die 1,4 in die Polybutadienkette eingebaut wurde, hat nach Sättigung die Struktur von zwei Ethylenen (vier Methylenen), und die Einheiten, die 1,2 einbauen, sind wie eine Buteneinheit. Somit sind die gesättigten Versionen von Polybutadienen in einem Bereich von Mikrostrukturen in der Struktur mit einer Reihe von Ethylen-Buten-Copolymeren identisch. Entsprechend ähneln gesättigte Polyisoprene einem alternierenden Ethylen-Propylen-Copolymer, und andere Polydiene können nach Sättigung die Strukturen von Polypropylen und anderen Polyolefinen ergeben. Eine breite Vielzahl von gesättigten Kohlenwasserstoffpolymeren kann auf diese Weise hergestellt werden.

[0020] Somit können lineare Ethylen-Buten-Copolymere durch die Sättigung von linearen Polybutadienen hergestellt werden, und lineare Ethylen-Propylen-Copolymere der vorliegenden Erfindung können durch die Sättigung von linearen Polyisoprenen hergestellt werden. Die linearen Polymere können durch anionische Synthese an einer Vakuumleiste gemäß der Lehre von M. Morton, L. J. Fetters, *Rubber Chem. & Technol.* 1975, 48, 359 hergestellt werden. Die auf diese Weise hergestellten erfindungsgemäßen Polymere wurden in Cyclohexan bei etwa ~0°C mit Butyllithium als Initiator hergestellt. Die Polydienpolymere wurden dann unter H₂-Druck unter Verwendung eines Pd/CaCO₃-Katalysators gemäß *J. Polym. Sci.-Phys.* 1979, 17, 1211, die oben erwähnt ist, gesättigt. Diese Technik kann verwendet werden, um Polymere mit einem breiten Bereich der Molekulargewichte herzustellen, z. B. Polymere mit Molekulargewichten von 3.500 bis 800.000.

[0021] Die erfindungsgemäßen verzweigten Polymere können hergestellt werden, indem ein oder mehrere lineare Polymere, die wie oben hergestellt wurden, als Verzweigungen an einem anderen der linearen Poly-

mere angebracht werden, das als das Grundgerüst oder Hauptkettenpolymer dient. Das allgemeine Verfahren besteht darin, lineare mit Verzweigungen oder Arm versehene Polymere gemäß der oben beschriebenen Prozedur unter Verwendung des Butyllithium-Initiators herzustellen, dies ergibt ein Polybutadien mit einem Lithiumion am terminalen Ende. Ein lineares Grundgerüst wird auf die oben beschriebene Weise hergestellt, eine gewisse Anzahl der anhängenden Vinyldoppelbindungen an den Grundgerüstpolymeren wird dann mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiClH}$ unter Verwendung eines Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Katalysators umgesetzt. Die Lithiumenden der Arm-Polybutadien-Polymere werden dann mit den verbliebenen Chloratomen des Grundgerüst-Polybutadien-Vinyls umgesetzt und bringen die Arme an. Weil sowohl die Plazierung der Vinylgruppen in dem Grundgerüst als auch die Hydrosilylierungsreaktion statistisch sind, ist dies auch für die Verteilung der Arme entlang und unter den Grundgerüstmolekülen der Fall. Diese Polybutadienkämme können gesättigt sein, wie oben für die Bildung der Ethylen-Buten-Copolymerkämme mit fast monodispersen Verzweigungen gezeigt ist, die statistisch an einem fast monodispersen Grundgerüst plaziert sind. Polymere mit zwei Verzweigungen können durch ein ähnliches Syntheseverfahren hergestellt werden. Vier anionisch synthetisierte Polymere (Arme) werden an die Enden von separat synthetisiertem Polymer ("Verbinder") angebracht, zwei an jedem Ende. Dies führt zu einer H-förmigen Struktur, d. h. einer symmetrischen Plazierung der Arme und nicht statistischen Verteilung der Arme des Moleküls.

[0022] Ein alternatives Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen verzweigten Olefin-Copolymere, insbesondere Ethylen-Copolymere, besteht darin, olefinisch ungesättigte Makromere mit Molekulargewichtseigenschaften innerhalb der für die Verzweigungs- oder Arm-Polymere oder -Copolymere Beschriebenen herzustellen und diese durch Copolymerisation in ein verzweigtes Polymer einzubauen. Dies kann z. B. erfolgen, indem Verzweigungsmakromere so aus Olefinen hergestellt werden, dass sich am oder in der Nähe des Makromerkettenendes Vinyl- oder Vinyliden-Ungesättigtheit befindet. Dies ist in der Technik bekannt, und die Lehren des Standes der Technik für die Herstellung von Metallocenen zur Herstellung dieser Makromere, und dann zur Insertion oder zum Einbau dieser Makromere in ein sich bildendes Polymer als langkettige Verzweigungen sind diesbezüglich anwendbar. US-A-5 324 800 und Internationale Veröffentlichung WO 94/07930.

[0023] Dies kann durch den Einsatz von Reihenreaktionen oder in situ-Einzelverfahren erfolgen, wobei die Auswahl des Katalysators oder des Katalysatorgemisches die Herstellung von olefinisch ungesättigten Makromeren und den nachfolgenden Einbau derselben in sich bildende Polymerketten ermöglicht.

[0024] Um die gewünschte Qualität und Anzahl von Verzweigungen sicherzustellen ist es angezeigt, ein Mehrschrittreaktionsverfahren zu verwenden, bei dem ein oder mehrere Verzweigungsmakromere hergestellt und nachfolgend in ein Reaktionsmedium mit einem Katalysator eingebracht werden, der zur Koordinationscopolymerisation von sowohl dem Makromeren als auch anderen koordinationspolymerisierbaren Monomeren in der Lage ist. Die Makromerherstellung wird vorzugsweise so durchgeführt, dass man Makromere mit enger MWD erzeugt, z. B. 2,0 bis 3,5, oder noch weniger, wenn dies die Polymerisationsbedingungen und die Katalysatorauswahl erlauben. Die Comonomerverteilung kann entweder eng oder breit sein, oder das Makromer kann ein homopolymeres Makromer sein. Die Verwendung von Katalysatoren mit im Wesentlichen singulär aktiver Stelle, wie Metallocen-Katalysatoren, ermöglicht die gesuchte enge MWD. Der Verzweigungsabstand oder anders gesagt die Verzweigungszahlen pro Molekulargewicht der Grundgerüstkette wird typischerweise gesteuert, indem sichergestellt wird, dass die Reaktivitätsverhältnisse der Makromere zu den copolymerisierbaren Monomeren in einem Verhältnis sind, die die bevorzugten Bereiche der Verzweigungsstruktur wie oben beschrieben ermöglicht. Dies kann vom Fachmann empirisch bestimmt werden. Einzustellende Faktoren schließen ein: Katalysatorauswahl, Temperatur, Druck und Reaktionszeit sowie Reaktantkonzentrationen, all dies ist in der Technik gut bekannt.

[0025] Auf diese Weise werden verzweigte Copolymere direkt ohne Hydrierung hergestellt und die Auswahl der Comonomere erstreckt sich auf das volle Maß, das durch Insertions- oder Koordinationspolymerisation möglich ist. Brauchbare Comonomere schließen Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobutylen, 1-Hexen, 1-Octen und höhere α -Olefine, Styrol, Cyclopenten, Norbornen und cyclische Olefine mit höherer Kohlenstoffatomanzahl, alkylsubstituiertes Styrol oder alkylsubstituiertes Norbornen, Ethylennorbornen, Vinylnorbornen, 1,4-Hexadien und andere nichtkonjugierte Diolefine. Solche Monomere können homopolymerisiert oder mit zwei oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren copolymerisiert werden, in entweder die Verzweigungsmakromere oder Grundgerüstketten zusammen mit den Makromeren, oder beides. Auf die Lehre der gleichzeitig anhängigen U. S. Provisional Patent Application 60/037323 (Anwaltssaktenzeichen 96B006), eingereicht am 7. Februar 1997, wird hier Bezug genommen. Siehe auch die nachfolgenden Beispiele, bei denen ein gemischter Zirkonocen-Katalysator in einer Wirbelgasphasenpolymerisation eines Ethylen-Hexen-Copolymerprodukts verwendet wurde, das Copolymerkomponentenfraktionen enthielt, die den hier beschriebenen erfindungsgemäßen beschränkenden Merkmalen entsprachen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0026] Die erfindungsgemäßen verzweigten Polyethylen-Copolymere sind sowohl als unverdünnte Polymere

als auch als Teil oder Fraktion von Ethylen-Copolymer-Gemischzusammensetzungen brauchbar. Als unverdünnte Polymere finden die Polymere als Folienpolymere oder als Klebstoffkomponenten Anwendung, wobei die Beschreibung der WO 94/07930 hierfür veranschaulichend ist. Außerdem sind die hergestellten Gegenstände der US-A-5 272 236 und US-A-5 278 272 veranschaulichend.

[0027] Die erfindungsgemäßen Copolymere sind in Gemischen brauchbar, und diese Gemische umfassen das erfindungsgemäße verzweigte Copolymer in 0,1 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 25 Gew.-%, und am meisten bevorzugt 1,0 bis 5 Gew.-%, wobei der Rest im Wesentlichen lineares Ethylen-Copolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 25.000 Dalton bis 500.000 Dalton umfasst, typischerweise solche mit einer MWD von 1,75 bis 30, vorzugsweise 1,75 bis 8,0 und insbesondere 1,9 bis 4,0, wobei Dichten von 0,85 bis 0,96, vorzugsweise 0,85 bis 0,93, wie beispielsweise die kommerziellen Polymere, die in dieser Anmeldung zum Vergleich verwendet wurden. Die erfindungsgemäßen Gemische können zusätzlich konventionelle Additive oder Hilfsmittel in konventionellen Mengen für konventionelle Zwecke umfassen. Die erfindungsgemäßen Gemische zeigen verbesserte Verarbeitbarkeit, vor allem wegen des Einbaus des erfindungsgemäßen verzweigten Ethylen-Copolymers, und können in konventionellen Ausrüstungen einfacher verarbeitet werden.

BEISPIELE

Beispiel 1 – Herstellung von C1

[0028] Ein Kamm-Polybutadienpolymer (PBd) wurde hergestellt, indem hydrosilylierte Polybutadien-Grundgerüsketten mit Polybutadienyllithium-Seitenketten oder -Verzweigungen gekoppelt wurden. Das als Grundgerüst für die Hydrosilylierungsreaktion verwendete Polybutadien wurde durch anionische Polymerisation unter Verwendung von Hochvakuumtechniken mit sec-BuLi in Benzol bei Raumtemperatur hergestellt. (Charakterisierung: $M_n = 106.500$ durch Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography, SEC) auf der Basis eines Polybutadien-Standards, 10% 1,2-Einheiten). 10 g dieser Grundgerüstpolymerkette wurden in 120 ml Tetrahydrofuran (THF) in einem 1 l-Rundkolben gelöst, der mit einem guten Kühler ausgerüstet war, dazu wurden 3 Tropfen Platin-Divinyldisiloxan-Komplex in Xylol (Katalysator, Petrarch PC072) gegeben. Die Lösung wurde über Nacht mit 1,5 ml Trimethylchlorsilan getrocknet, gefolgt von der Zugabe von 7,55 mmol Dimethylchlorsilan. Die Temperatur der Mischung wurde langsam auf 70°C erhöht. Eine Änderung der Farbe, kräftiges Sieden und Sieden am Rückfluss zeigten den Beginn der Reaktion an, die 24 Stunden lang bei 70°C fortgesetzt wurde. THF und Chlorsilanverbindung wurden an einer Vakuumleiste durch Erhitzen des Polymers auf 45°C für 5 Tage entfernt. Das hydrosilylierte Polymer wurde im Hochvakuum 2 Tage lang gefriergetrocknet.

[0029] Lebende Polybutadien-Verzweigungspolymere (PBdLi, $M_n = 6.400$ durch SEC, T3), die für die Kopplungsreaktion verwendet wurden, wurden auf die gleiche Weise wie das Grundgerüst hergestellt. Die Synthese von PBdLi wurde durchgeführt, indem 12,75 g Butadienmonomer mit 2,550 mmol Initiator umgesetzt wurden. Vor der Kopplungsreaktion wurde 1 g PBdLi entnommen, mit Methanol zersetzt und für die Charakterisierung verwendet. Für die Kopplungsreaktion wurde ein 40%iger Überschuss PBdLi verwendet, die durch das SEC überwacht und zwei Wochen lang fortschreiten gelassen wurde. Überschüssiges PBdLi wurde mit Methanol zersetzt.

[0030] Das Kammpolymer wurde durch 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol gegen Oxidation geschützt und wurde in einem Toluol-Methanol-System fraktioniert. Die Fraktionierung wurde durchgeführt, bis durch SEC gezeigt wurde, dass keine Verzweigung oder ungewünschte Produkte mehr vorhanden waren. Der Kamm wurde letztendlich in Methanol, das Antioxidationsmittel enthielt, gefällt, getrocknet und im Vakuum im Dunklen gelagert. Die Charakterisierung, die durch SEC, Membranosmometrie (MO), Dampfdruckosmometrie (vapor pressure osmometry, VPO), Flachwinkellaserlichtstreuung (lowangle laser light scattering, LALLS) und Laserdifferentialrefraktometrie (vapor pressure osmometry, VPO), Flachwinkellaserlichtstreuung (lowangle laser light scattering, LALLS) und Laserdifferentialrefraktometrie) belegten den hohen Grad der molekularen und Zusammensetzungshomogenität. Die Ergebnisse der molekularen Charakterisierung sind in Tabelle I gezeigt. Unter Verwendung von M_n (MO, VPO) und M_w (LALLS) von Tabelle I wurde die experimentell erhaltene Anzahl von Armen berechnet, die geringer als die theoretisch Erwartete ist, was eine geringe Ausbeute der Hydrosilylierungsreaktion belegt. Die Ergebnisse der Fraktionierung und Charakterisierung sind in Tabelle I und II gezeigt.

[0031] Die Anzahl der Verzweigungen und Seitenketten wurden durch sowohl ^{13}C -NMR als auch ^1H -NMR bestimmt. Signale, die für Methylgruppen neben einem Si-Atom (am Punkt der Verbindung zu dem Grundgerüst) charakteristisch sind, wurden durch beide Verfahren gefunden, entsprechend wurden Signale bestimmt, die für das Methyl charakteristisch sind, das neben dem Methin in einer sec-Butylgruppe ist (am Ende des Arms aus dem Initiator, der zu seiner Polymerisation verwendet wurde). Aus der Kombination dieser Verfahren ergab sich die Anzahl von Armen pro 10.000 Kohlenstoffatome zu 15 ± 5 , was 34 Armen für dieses Beispiel entspricht.

[0032] Der erhaltene Kamm (verzweigtes Polybutadienpolymer, "C1") wurde katalytisch gesättigt. 3 g des Kammpolymers wurden in Cyclohexan gelöst und mit H_2 -Gas bei 90°C und 700 psi (4,8 MPa) in Gegenwart

von 3 g eines Katalysators umgesetzt, der durch Trägern von Pd auf CaCO_3 hergestellt wurden. Die Reaktion wurde fortschreiten gelassen, bis der Abfall des H_2 -Drucks aufhörte, oder nach etwa 24 Stunden. Die Polymerlösung wurde dann filtriert, um die Katalysatorrückstände zu entfernen. Die Sättigung des Polymers stellte sich als größer als 99,5% gemäß $^1\text{H-NMR}$ heraus. Das Polymer wurde somit durch Hydrierung zu einem verzweigten Ethylen-Buten-Copolymer umgewandelt, siehe die nachfolgenden Tabellen I und II.

Beispiel 2 – Herstellung von C2

[0033] 8 g PBd ($M_n = 87.000$ nach MO, hergestellt wie in Beispiel 1, BB_3), gelöst in 150 ml THF, wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung von 0,5 ml Trimethylchlorsilan und 2,43 mmol Dimethylchlorsilan hydrosilyliert. Das hydrosilylierte Polymer wurde im Hochvakuum 5 Tage lang gefriergetrocknet. PBdLi ($M_n = 4.500$ nach VPO, T_5) wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durch Umsetzung von 11,5 g Butadien mit 2,550 mmol Initiator hergestellt. 1 g T_5 wurde entnommen, um zur Charakterisierung zu dienen. Die Kopplungsreaktion wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse der Fraktionierung und Charakterisierung sind in Tabelle I und Tabelle II gezeigt.

[0034] Der erhaltene Kamm PBd (C2) wurde katalytisch wie in Beispiel 3 gesättigt. Die Sättigung des Polymers war größer als 99,5% gemäß $^1\text{H-NMR}$. Das erhaltene gesättigte Polymer hatte ein M_w von 97.000 nach LALLS.

Beispiel 3 – Herstellung von C3

[0035] 2 g PBd ($M_n = 108.000$ nach SEC, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, BB_4), gelöst in 50 ml THF wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung von 0,5 ml Trimethylchlorsilan und 0,77 mmol Dimethylchlorsilan hydrosilyliert. Das hydrosilylierte Polymer wurde im Hochvakuum 2 Tage lang gefriergetrocknet. PBdLi ($M_n = 23.000$ nach SEC, T_6) wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durch Umsetzung von 22 g Butadien mit 0,936 mmol Initiator hergestellt. 1 g T_6 wurde entnommen, um zur Charakterisierung zu dienen. Die Kopplungsreaktion wurde wie in Beispiel 2 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse der Fraktionierung und Charakterisierung sind in Tabelle I und Tabelle II gezeigt.

[0036] Der erhaltene Kamm PBd (C3) wurde wie in Beispiel 3 katalytisch gesättigt. Die Sättigung des Polymers betrug mehr als 99,5% nach $^1\text{H-NMR}$. Das erhaltene gesättigte Polymer hatte ein M_w von 588.000 nach LALLS.

Beispiel 4 – Herstellung von C4

[0037] 6 g PBd ($M_n = 100.000$ nach SEC, hergestellt wie in Beispiel 1, BB_5), gelöst in 60 ml THF wurden auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung von 1,0 ml Trimethylchlorsilan und 3,83 mmol Dimethylchlorsilan hydrosilyliert. Das hydrosilylierte Polymer wurde im Hochvakuum 2 Tage lang gefriergetrocknet. PBdLi ($M_n = 5.100$ nach SEC, T_7) wurde wie in Beispiel 1 beschrieben durch Umsetzung von 27 g Butadien mit 5,370 mmol Initiator hergestellt. 1 g T_7 wurde zum Zwecke der Charakterisierung entnommen. Die Kopplungsreaktion wurde wie in Beispiel 2 beschrieben durchgeführt. Die Ergebnisse der Fraktionierung und Charakterisierung sind in Tabelle I und Tabelle II gezeigt.

[0038] Der erhaltene Kamm PBd (C4) wurde wie in Beispiel 3 katalytisch gesättigt. Die Sättigung des Polymers betrug mehr als 99,5% nach $^1\text{H-NMR}$.

Tabelle I: Molekulare Eigenschaften von Vorläufern und Endpolymeren.

Teil	Probe	$10^{-3}M_n$ (SEC) ^a	$10^{-3}M_n$ (MO) ^b	$10^{-3}M_w$ (LALLS) ^c	$10^{-3}M_w$ (VOP) ^d	M_w/M_n
Grund- gerüst	BB ₂	106,5	101	103	---	1,05
Arm	T ₃	6,4	---	---	6,5	1,03
Kamm	C1	---	274	---	---	1,07
Grund- gerüst	BB ₃	99,0	87	90,0	---	1,04
Arm	T ₅	4,8	---	---	4,5	1,05
Kamm	C2	---	105,5	107	---	1,08
Grund- gerüst	BB ₄	108	97	104	---	1,05
Arm	T ₆	23	---	23,5	---	1,04
Kamm	C3	---	---	612	---	1,07
Grund- gerüst	BB ₅	100	100,5	---	---	1,04
Arm	T ₇	5,1	---	---	4,75	1,04
Kamm	C4	---	194	198	---	1,04

^a THF bei 30 °C, Phenomenex-Säule (Typ P Phenogel 5 linear, Porengröße: 60 bis 10⁶ Å).

^b Toluol bei 35 °C, Modell 231, Wescan.

^c Cyclohexan bei 30 °C, KMX-6, Chromatix.

^d Toluol bei 50 °C, Modell 833, Jupiter Instrument Company

Tabelle II: Anzahl der Arme

Kamm	Maximal möglich ^a	Berechnung ^b	Gemessen ^d	Ausbeute (%)
C1	100	29 ^c	34	29-34
C2	--	3,9	2,4	--
C3	--	22 ^c	--	--
C4	--	19 ^c	--	--

^a Aus der Gesamtzahl von anhängenden Vinylgruppen.

^b Berechnet aus M_n nach MO und VPO.

^c Berechnet aus M_w nach LALLS.

^d Berechnet nach ¹³C-NMR.

Beispiel 5 – Herstellung von Gemisch 1

[0039] Gemisch 1: 6,8685 g EXCEED® 103 ("ECD103"), ein kommerziell erhältliches Ethylen-1-Hexen, lineares Polyethylen geringer Dichte von Exxon Chemical Co, mit einer Dichte von 0,917 und MI 1,0, und 0,1405 g C1 (siehe oben) wurden in 100 ml Xylol bei 130°C gelöst. 0,0249 g Stabilisatorpaket (eine Mischung von Irganox® 1076 und Irgafos® 168 von Ciba-Geigy, Inc., 1 : 2) wurden ebenfalls zugegeben. Die Lösung wurde 2

Stunden lang bei 130°C Mischen gelassen, und dann wurde das Polymergemisch durch Zugabe der Xylollösung zu 1800 ml auf 2 °C abgekühltes Methanol ausgefällt. Das Fällungsprodukt wurde mit mehr Methanol gewaschen, und das verbliebene Xylol durch Trocknen im Vakuumofen für 2 Tage bei 88°C entfernt.

Beispiel 6 – Herstellung von Gemisch 2

[0040] Gemisch 2: 6,8607 g EXCEED® 103 (ECD103), 0,1402 g C3 (siehe oben) und 0,0248 g des Stabilisatorpaket wurden auf die gleiche Weise wie Gemisch 1 gemischt.

Beispiel für das Polymer mit H-Form

Beispiel 1 – Herstellung von H1

Herstellung von Armen:

[0041] 6,3 ml (5,0 g) 1,3-Butadien wurden in 75 ml Benzol (6,1% Gew./Vol.) gelöst. Zu dieser Lösung wurden 16,3 ml sec-BuLi, 0,062 M in n-Hexan ($1,01 \times 10^{-3}$ mol sec-BuLi) gegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur war die Reaktion vollständig. 1,0 g des Polybutadienprodukts ($Y, M_n = 5.500$ nach SEC) in 18 ml Lösung wurden für das Charakterisierungsverfahren entnommen, und der Rest von Y wurde mit 8,3 ml CH_3SiCl_3 , 0,046 M in Benzol ($0,38 \times 10^{-4}$ mol CH_3SiCl_3) gemischt. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur war die Reaktion vollständig und es hatte sich das $\text{Y}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ gebildet.

Herstellung von Verbindern:

[0042] Ein bifunktioneller Initiator wurde durch die Zugabe von sec-Butyllithium zu 1,3-Bis(1-phenylethenyl)benzol gegeben, was zu 1,3-Bis(1-phenyl-3-methylpentylithium)benzol führte, das hier DLI genannt wird. 15,4 ml (11,4 g) 1,3-Butadien wurden in 355 ml Benzol (2,3% Gew./Vol.) verdünnt. Zu dieser Lösung wurden 33,8 ml DLI, 0,0225 M in Benzol ($7,3 \times 10^{-4}$ mol DLI), und 8,4 ml sec-BuOLi, 0,10 M in Benzol ($8,36 \times 10^{-4}$ mol sec-BuOLi) gegeben. Nach 4 Tagen bei Raumtemperatur war die Reaktion vollständig. 1,0 g des bifunktionellen Produktpolybutadiens ($X, M_n = 27.100$ nach SEC, $M_w = 24.500$ nach LALLS) in 35 ml Lösung wurden für das Charakterisierungsverfahren entnommen. 4,8 g X in 175 ml Lösung wurden zur Bildung des $\text{Y}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{X}(\text{CH}_3)\text{SiY}_2$ entnommen.

Bildung von H1:

[0043] 44,0 g $\text{Y}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und 34,8 g X wurden gemischt. Zu dieser Lösung wurden 1,0 ml THF gegeben. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur war die Bildung des H1 vollständig. H1 besitzt eine Struktur mit einem Grundgerüst von etwa M_n 38.000 plus zwei Arme Y mit jeweils etwa 5.500 M_n (Y-Arme).

Fraktionierung:

[0044] Das Produkt der vorangegangenen Reaktion wurde in 1000 ml Methanol gefällt und wurde in 900 ml Tolouol (1% Gew./Vol.) wieder gelöst. 450 ml Methanol wurden zugegeben, und die Lösung wurde bei Raumtemperatur gerührt, um den Trübungspunkt zu erreichen. Es wurden weitere 20 ml Methanol zugegeben und die Temperatur langsam erhöht, bis die Lösung klar wurde. Danach wurde sie abkühlen gelassen, und am nächsten Tag wurde der abgeschiedene Teil des H1 als untere Phase in einem Zweiphasensystem gesammelt. Zu der oberen Phase wurden 25 ml Methanol gegeben, um wiederum den Trübungspunkt zu erreichen, und dann weitere 20 ml Methanol. Die Temperatur wurde langsam erhöht und nach dem Klarwerden der Lösung wurde sie abkühlen gelassen. Der neu abgeschiedene Teil des H1 wurde mit dem ersten Teil aus der ersten Fraktionierung gemischt und ergab das reine End-H1. Nach LALLS hatte das H1 ein M_w von 50.000.

Sättigung:

[0045] Das H1 wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3 gesättigt, außer dass für jedes Gramm Polymer 0,2 g Triphenylphosphat und 0,0366 g Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid zu der Reaktion gegeben wurden. Es wurde eine im wesentlichen vollständige Sättigung erreicht. Das erhaltene gesättigte Polymer besaß ein M_w von 48.000 nach LALLS.

Beispiel 8 – Herstellung von H2

Herstellung der Arme:

[0046] 9,0 ml (6,7 g) 1,3-Butadien wurden in 65 ml Benzol verdünnt (10,3% Gew./Vol.). Zu dieser Lösung wurden 10,7 ml sec-BuLi, 0,062 M in n-Hexan ($6,66 \times 10^{-4}$ mol sec-BuLi) gegeben. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur war die Reaktion vollständig. 1,0 g des Polybutadienprodukts (Z , $M_n = 11.000$ nach SEC, $M_w = 10.800$ nach LALLS) in 13 ml Lösung wurden für das Charakterisierungsverfahren entnommen, und der Rest von Z wurde mit 5,8 ml CH_3SiCl_3 , 0,046 M in Benzol ($0,27 \times 10^{-3}$ mol CH_3SiCl_3) gelöst. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur war die Reaktion vollständig und das $Z_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ hatte sich gebildet.

Herstellung von Verbinder:

[0047] 3,4 g X in 125 ml Lösung wurden für die Bildung des $Z_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{X}(\text{CH}_3)\text{SiZ}_2$ (H2) gemäß Beispiel 7 entnommen.

Bildung von H2

[0048] 5,7 g $Z_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ und 3,4 g X wurde gemischt. Zu der Lösung wurden 1,0 ml THF gegeben. Nach 7 Tagen bei Raumtemperatur war die Bildung des H2 vollständig. H2 hatte eine resultierende Struktur in H-Form wie H1.

Fraktionierung:

[0049] Das verwendete Verfahren war das gleiche wie in Beispiel 7. Das erhaltene Polymer hatte ein M_w von 67.000 nach LALLS.

Hydrierung:

[0050] Das verwendete Verfahren war das gleiche wie in Beispiel 7. Das erhaltene gesättigte Polymer besaß ein M_w von 64.700 nach LALLS.

Rheologische Eigenschaften der Beispiele

[0051] Das rheologische Schmelzscherverhalten der verschiedenen erhaltenen Copolymerbeispiele wurde durch gut bekannte Methoden bestimmt, d. h. Drehscherung mit Sinusschwingung zwischen parallelen Platten in einem mechanischen Spektrometer RMS 800 von Rheometrics Scientific. Es wurden Frequenzbereiche von 0,1 bis 100 rad/sec oder von 0,1 bis ca. 250 rad/sec oder von 0,1 bis ca. 400 rad/sec oder von 0,01 bis 100 rad/sec oder von 100 bis 0,01 rad/sec in einer Temperaturreihe von 120°C bis 250°C und in einigen Fällen bis zu 330°C abgedeckt. Typischerweise wurden die Proben bei isothermen Bedingungen von 0,1 bis 100 rad/sec oder bis etwa 250 rad/sec nacheinander bei 120°C, 150°C, 170°C, 190°C und 220°C und dann von 0,01 bis 100 rad/sec bei 250°C, 280°C oder höher getestet, wie notwendig war; um das Ende des linearen viskoelastischen Bereichs zu erreichen. Es wurden periodisch mit den gleichen Prüfkörpern bei 150°C (manchmal bei 220°C) Testwiederholungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Alle Messungen wurden bei Dehnungen im linearen viskoelastischen Bereich durchgeführt, und entweder ein oder zwei Probekörper wurden verwendet, um alle getesteten Temperaturen abzudecken. Die parallelen Platten hatten einen Durchmesser von 25 mm, und der Abstand zwischen den Platten (Probendicke) wurde genau auf Werte von ca. 1,6 mm bis 2,3 mm für verschiedene Testprobekörper und Temperaturen festgelegt. Die Verwendung von mehreren Temperaturtestversuchen an einzelnen Probekörpern erfordert einen Ausgleich für die Ausdehnung des Werkzeug mit steigender Temperatur, um bei allen Temperaturen einen konstanten Spaltabstand beizubehalten. Dies wurde in allen Fällen dadurch erreicht, dass die obere Andruckplatte (Platte) bei jeder neuen erhöhten Temperatur um 0,0029 mm/°C angehoben wurde. Außerdem wurde in einigen Fällen eine Probenausdehnung, die sich durch eine Erhöhung der Normalspannung zeigte, durch das Aufrechterhalten einer konstanten (niedrigen) Normalspannung in der Probe bei den verschiedenen Temperaturen ausgeglichen. Die genannten Methoden sind alle praktisch arbeitenden Rheologen gut bekannt. Die Proben wurde durch die Zugabe von 1 Gew.-% einer 1 : 2-Mischung von Irganox 1076/Irgafos 168 (Ciba-Geigy, Inc.) vor dem Kompressionsformen der Testprobekörper in einer Carver Laboratory-Presse stabilisiert.

[0052] Die erhaltenen Werte der linearen Viskoelastizität, die auf verschiedene Weise ausgedrückt werden können aber hier als Komplexviskosität η^* , elastischer Lagermodul G' , Verlustmodul G'' und Komplexmodul G^* angegeben sind, wurden bei der Referenztemperatur von 190°C durch gut bekannte Zeit-Temperatur-Überla-

gerungsmethoden überlagert, was Stammkurven der genannten Parameter gegen die Frequenz bis zu sieben Größenordnungen der Frequenz, vom Endregime bis zum Kautschukplateaubereich (wo möglich) ergab. Die Überlagerung wurde genauer gesagt durchgeführt, indem das \log_{10} -Komplexmodul gemäß der Formel

$$b_T = \rho_o T_o / \rho T$$

vertikal verschoben wurde, wobei b_T der vertikale Verschiebungsfaktor, ρ die Schmelzdichte bei einer Temperatur ist, T absolute Temperatur in Kelvin ist und der Index o sich auf die Referenztemperatur von 190°C bezieht. Der vertikalen Verschiebung folgte eine willkürliche horizontale Verschiebung des \log_{10} -Komplexmoduls entlang der \log_{10} -Frequenzachse, um die horizontalen Verschiebungsfaktoren a_T zu ergeben, die dann an eine Gleichung mit Arrheniusform angeglichen wurden, um die Aktivierungsenergie für den viskosen Fluss E_a zu ergeben, wobei E_a abgeleitet ist von

$$a_T = \exp[(E_a/R)(1/T - 1/T_o)],$$

und wobei $R = 1,987 \times 10^{-3}$ kcal/mol °K.

[0053] Die folgenden entscheidenden rheologischen Schmelzschermerkmale bei 190°C, die von den Stammkurvenwerten abgeleitet sind und Aspekte der Erfindung beschreiben, sind in den Tabellen III und VI für jedes der Beispiele angegeben:

Newtonischen Viskosität η_0 in Pa·s,

Plateaumodul G_N^0 in Pa (bei einer Frequenz beim G'' -Minimum abgeschätzt),

Verhältnis von Newton-Wert zu Viskosität bei 100 rad/sec η_0/η^* (100 s⁻¹),

Verhältnis der Extensionsviskosität, bestimmt bei einer Spannungsrate von 1 sec⁻¹, 190°C und Zeit gleich 3 sec (d. h. eine Spannung von 3) zu derjenigen, die bei linearer Viskoelastizität bei der gleichen Temperatur und Zeit vorhergesagt wird, und

Aktivierungsenergie E_a .

[0054] Die erfindungsgemäßen hohen Newtonischen Viskositäten belegen vorteilhafte Extensionsviskositäten (bei geringer Spannungsrate). Die erfindungsgemäßen geringen Plateaumoduls als auch die Belege für Scherverdünnung verdeutlichen eine geringe Viskosität z. B. bei Extrusions-, Blasformungs- und Injektionsformungsscherraten.

BEISPIEL 1-1 (C1)

[0055] C1 wurde zu einem groben Pulver gemahlen und trocken mit 1 Gew.-% einer 1 : 2-Mischung von Irganox® 1076/Irgafos® 168 (Ciba-Geigy, Inc.) gemischt. Das Material wurde dann in Scheiben mit 1 Zoll (25,4 mm) Durchmesser × 2 mm Dicke in einer Carver Laboratory-Presse (Fred S. Carver, Inc.) unter Verwendung eines Hohlraums mit diesen Abmessungen und Teflon®-beschichteten Aluminiumschichtauskleidungen kompressionsgeformt. Das Formen wurde bei ca. 190°C und 10.000 psi (69 MPa) durchgeführt. Die Untersuchung auf schmelzlineare Viskosität als Funktion der Frequenz wurde bei den nachfolgend angegebenen verschiedenen Temperaturen bei zwei solchen Probekörpern in einem Rheometrics Scientific RMS-800 Mechanical Spectrometer im Parallelplatten-Sinusschwingungsschermodus durchgeführt. Plattendurchmesser und Probekörperdurchmesser bei den Testbedingungen waren 25 mm, und die Spalteinstellung (Probendicke) bei der Anfangstemperatur von 150°C betrug 1,865 mm. Messungen wurden an einzelnen Probekörpern bei 150°C (0,1 bis 251 rad/sec, 1,865 mm Spalt), 120°C (0,1 bis 251 rad/sec, 1,865 mm Spalt), 170°C (0,1 bis 251 rad/sec, 1,908 mm Spalt), 190°C (0,1 bis 158 rad/sec, 1,993 mm Spalt) und 220°C (0,1 bis 251 rad/sec, 2,071 mm Spalt) durchgeführt. Mit einem zweiten Probekörper wurden dann Messungen bei 220°C (0,1 bis 251 rad/sec, 2,081 mm Spalt), 250°C (0,01 bis 100 rad/sec, 2,111 mm Spalt) und 220°C (100 bis 0,01 rad/sec, 2,081 mm Spalt) durchgeführt. Die Aufrechterhaltung der konstanten Spalteinstellung mit steigender Temperatur bei den geringeren Temperaturen wurde erreicht, indem thermische Ausdehnung/Schrumpf des Werkzeugs wie in dem allgemeinen Abschnitt oben beschrieben ausgeglichen wurde. Die erhöhte Spalteinstellung bei höheren Temperaturen glich sowohl die Werkzeuggrößenänderung als auch die Probenausdehnung aus, wobei das Letztgenannte erreicht wurde, indem eine konstante (geringe) Normalspannung auf die Probe aufrechterhalten wurde.

[0056] Die erhaltenen rheologischen Schmelzparameterwerte wurden wie in dem allgemeinen Abschnitt oben beschrieben angegeben und wurden auf Stammkurven bei einer Referenztemperatur von 190°C überlagert, die sieben Größenordnungen der verminderten Frequenz abdeckt, auf die oben beschriebene, gut bekannte Weise unter Verwendung der Computer-Software IRIS (IRIS Version 2.5, IRIS Development, Amherst, MA, USA) überlagert. Bestimmte Werte der Parameter Newtonsche Viskosität, Plateaumodul, Verhältnis von Newtonscher Viskosität zu 100 rad/sec und Aktivierungsenergie für viskosen Fluss sind in Tabelle III angegeben.

[0057] Die Figuren I–IV veranschaulichen die überraschenden Merkmale von C1, verglichen mit denen von

kommerziellen Polyethylenpolymeren mit geringer Dichte und linearem Polyethylenpolymeren mit geringer Dichte.

[0058] **Fig.** I zeigt, dass das erfindungsgemäße C1 eine stärkere Frequenzabhängigkeit der Viskosität als irgendeines der Vergleichsbeispiele A, B, C und D zeigte. Dies entspricht einem geringeren Energieeintrag pro Durchsatzeinheit für das erfindungsgemäße Polymer. Es sei angemerkt, dass diese Auftragung von der Temperatur und dem Molekulargewicht des Beispieldpolymers und außerdem der MWD und dem molekularen Aufbau abhängt.

[0059] **Fig.** II ist eine Auftragung dieser Variablen mit reduzierter Variable, was zu Viskositätskurven führt, die von der Temperatur und der Größenordnung des Molekulargewichts unabhängig sind, somit wurde der Vergleich auf gleicher Grundlage durchgeführt. Die Unterschiede ergaben sich ausschließlich aus der MWD und den Verzweigungscharakteristika. Es sei erwähnt, dass die reduzierten Viskositäten der zwei LDPE-Beispiele (A und B) übereinander lagen. Die Auftragung **Fig.** I zeigt klar, dass bei hohen Durchsätzen, wie es bei der Schmelzverarbeitung gewünscht ist, dass erfindungsgemäße Beispiel I niedrigere Werte der Viskosität zeigte als irgendeines der Vergleichsbeispiele (A, B, C und D). Dies entspricht geringerem Energiebedarf pro Durchsatzeinheit.

[0060] **Fig.** III zeigt, dass C1 einen Bereich besitzt, in dem G' im Wesentlichen Frequenz-unabhängig ist, was als Plateaumodul angesehen werden kann. Das Verhalten des Lagermoduls der Vergleichsbeispiele zeigte jeweils eine Erhöhung mit der Frequenz, selbst über die Frequenz hinaus, bei der die Erfindung ein Plateau erreicht. Wie bei **Fig.** I wurden die Effekte des Molekulargewichts unter Temperatur nicht ausgeschlossen.

[0061] **Fig.** IV zeigt den Lagermodul der Beispieldpolymere im Vergleich mit dem Produkt der Viskosität ohne Scherung und Frequenz und schließt somit die Effekte von Temperatur und Molekulargewicht aus. Entsprechend gibt diese Auftragung nur den Einfluss der MWD und Verzweigungscharakteristika auf das Verhalten des Lagermoduls wieder. Diese Auftragung zeigt zweifelsfrei, dass der Lagermodul von Beispiel I den Kautschukplateaubereich erreicht hatte, während die Lagermodule der Vergleichsbeispiele sich noch mit der Frequenz erhöhten.

BEISPIEL 2-1 (C2)

[0062] Ein einzelner Testprobekörper von C2 wurde mit Stabilisierung und Kompressionsformen wie in der allgemeinen Diskussion oben beschrieben hergestellt und bei einer Reihe von Temperaturen von 150°C (0,1 bis 100 rad/sec, 1,221 mm Spalt), 120°C (0,1 bis 100 rad/sec, 1,221 mm Spalt), 170°C (0,1 bis 100 rad/sec, 1,221 mm Spalt), 190°C (100 bis 0,01 rad/sec, 1,221 mm Spalt), 220°C (100 bis 0,01 rad/sec, 1,221 mm Spalt) und 150°C ((0,1 bis 100 rad/sec, 1,221 mm Spalt) getestet. Die erhaltenen rheologischen Schmelzparameterwerte sind wie oben in dem allgemeinen Abschnitt beschrieben angegeben und wurden auf die gut bekannte und oben beschriebene Weise unter Verwendung der Computer-Software IRIS (IRIS Version 2.5, IRIS Development, Amherst, MA, USA) mit den Stammkurven bei einer Referenztemperatur von 190°C überlagert, die sechs bis sieben Größenordnungen der reduzierten Viskosität überstrichen. Bestimmte Werte der Parameter Newtonsche Viskosität, Plateaumodul, Verhältnis der Newtonschen Viskosität zur Viskosität bei 100 rad/sec und Aktivierungsenergie für viskosen Fluss sind in Tabelle III angegeben.

BEISPIEL 3-1 (C3)

[0063] Ein einzelner Testprobekörper von C3, hergestellt wie in Beispiel 2-1, wurde bei einer Reihe von Temperaturen im Bereich von 120°C bis 230°C getestet, wobei nach den Tests bei 250°C und 300°C Wiederholungstests bei 150°C durchgeführt wurden. Die Frequenzbereiche bei den einzelnen Temperaturen waren wie bei der allgemeinen Beschreibung der Methodik oben angegeben. Die erhaltenen rheologischen Schmelzparameterwerte sind wie in dem obigen allgemeinen Abschnitt beschrieben angegeben und wurden mit Stammkurven bei einer Referenztemperatur von 190°C, die sieben bis acht Größenordnungen der reduzierten Frequenz überstrichen, nach den in den Beispielen 1-1 und 2-1 beschriebenen Verfahren überlagert. Bestimmte Werte der Parameter Newtonsche Viskosität, Plateaumodul, Verhältnis der Newtonschen Viskosität zur Viskosität bei 100 rad/sec und Aktivierungsenergie für den viskosen Fluss sind in Tabelle III angegeben.

BEISPIELE 4-1 bis 8-1 (C4, Gemisch 1, Gemisch 2, H1, H2)

[0064] Die Beispiele 4-1 bis 8-1 wurden hergestellt und mit der in den obigen Abschnitten beschriebenen allgemeinen Methodik auf verschiedene Weise getestet. Die Werte der verschiedenen Temperaturen für jedes Beispiel wurden mit Stammkurven bei 190°C wie in Beispiel 1-1 beschrieben überlagert. Bestimmte Werte der Parameter Newtonsche Viskosität, Plateaumodul, Verhältnis der Newtonschen Viskosität zur Viskosität bei 100 rad/sec und Aktivierungsenergie für viskosen Fluss sind in Tabelle III angegeben. Wenn bestimmte Werte ausgelassen sind, dann konnten diese aus den Daten nicht mit vernünftiger Sicherheit bestimmt werden.

BEISPIEL 9-1 (ECD103, Vergleich)

[0065] Beispiel 9-1 war das in den Gemischen Beispiel 5-1 und 6-1 verwendete lineare Polyethylen. Es wurde wie in der allgemeinen Verfahrensbeschreibung beschrieben stabilisiert und zu einer Platte mit $2,5'' \times 2,5'' \times 2$ mm kompressionsgeformt, aus der drei Scheiben mit 25 mm Durchmesser \times 2 mm Dicke geschnitten wurden. Die Untersuchung auf Schmelzviskoelastizität erfolgte an dem ersten Probekörper von 0,1 bis 400 rad/sec bei der Reihe von Temperaturen 130°C, 120°C, 115°C und 150°C. Nachfolgende Tests wurden an separaten Probekörpern von 0,1 bis 100 rad/sec bei 170°C und bei 190°C durchgeführt. Die Datenüberlagerung mit den Stammkurven bei 190°C erfolgte wie in den vorangegangenen Beispielen beschrieben, und bestimmte Werte der Parameter Newtonsche Viskosität, Plateaumodul, Verhältnis der Newtonschen Viskosität zur Viskosität bei 100 rad/sec und Aktivierungsenergie für viskosen Fluss sind in Tabelle III angegeben. Wenn bestimmte Werte ausgelassen sind, dann konnten diese aus den Werten nicht mit vernünftiger Sicherheit bestimmt werden.

Probenherstellung für die Extensionsrheologie

[0066] Die in den Tabellen III und VI angegebenen Proben wurden in einem Rheometrics Polymer Melt Elongational Rheometer (RME) bezüglich des Werts des η_{ext} -Verhältnisses getestet. Sie wurden als rechteckige Quader hergestellt, deren Längen, Breiten und Dicken ungefähr 60,8 bzw. 1,5 mm betragen. Diese Proben wurden durch Kompressionsformen des in Betracht kommenden Polymers in einer Messingmaske hergestellt.

[0067] Der erste Schritt bei dem zum Formen dieser Proben verwendeten Verfahren bestand im Auswiegen von ungefähr 0,9 g Polymer, was ausreichte, um die Maske vollständig zu füllen. Wenn sich das Material in Pellet- oder Pulverform befand, war das Wiegeverfahren einfach. Wenn das zu testende Material jedoch in harten Brocken erhalten wurde, wurde ein Exacto-Messer verwendet, um kleine Polymerstücke von der Masse abzuschneiden, bis das genannte Gewicht gesammelt war. Der nächste Schritt bestand in der Stabilisierung des Polymers, was nur für solche Materialien notwendig war, die nicht in pelletisierter Form waren. Dies erfolgte durch Zugabe von 1 Gew.-% Stabilisator IRGAFOS® 168 (Ciba-Geigy, Inc.) zu dem ausgewogenen Polymer. Die Messingextrusionsdüse wurde dann mit dem stabilisierten Polymer gefüllt und sandwichartig zwischen geheizte Andruckplatten bei 190°C, die an einer hydraulischen Presse (Carver Inc.) angebracht waren, gebracht. Der Zweck der Düse bestand im Mischen des geschmolzenen Polymers, so dass die erhaltenen Testprobekörper frei von Luftblasen und Schweißlinien sind. Die Gegenwart von Luftblasen oder Schweißlinien kann dazu führen, dass die Testprobekörper bei geringeren Gesamtspannungen versagen, im Vergleich mit einem Fall, bei dem die Polymerketten des Testprobekörpers vollständig verwickelt sind. Es sei erwähnt, dass Mylar-Lagen mit $1'' \times 1'' \times 1/16''$ (25,4 mm \times 25,4 mm \times 1,59 mm) verwendet wurden, um die Düsen mit dem Ziel abzudecken, dass das Polymer in der Düse nicht mit den Andruckplatten in Kontakt kommt und an diesen kleben bleibt.

[0068] Nach dem Schmelzen des Polymers in der Düse wurde die untere Mylar-Lage entfernt, und der Druckkolben in dem Loch der Düse plaziert. Die Messingmaske wurde dann auf die untere Andruckplatte gebracht, wobei eine Mylar-Lage (3'' \times 2'' \times 1/16'', 76,2 mm \times 50,8 mm \times 1,59 mm) zwischen die Maske und die Andruckplatte plaziert wurde. Die Düse und der Presskolben wurden darin in die Messingmaske plaziert, so dass das Loch der Düse mit dem geometrischen Zentrum des Maskenschlitzes übereinstimmt. Das Polymer wurde dann in die Maske extrudiert, indem die Andruckplatten der Presse geschlossen wurden, was den Presskolben in die Düse trieb. Die Maske und die Düse wurden dann aus der Presse entnommen und auf ungefähr 100°C abkühlen gelassen. An diesem Punkt wurde die Maske von der Düse getrennt. Weil die in der Maske gehaltene Probe nach Extrusion nicht dimensionshomogen ist, wurde sie wiederum in der Presse bei 190 °C und 2000 psi (14 MPa) zwischen zwei Mylar-Lagen mit 4'' \times 2'' \times 1/16'' (102 mm \times 50,8 mm \times 1,59 mm) geformt. Nach Anwendung von Wärme auf die Probe und die Maske für ungefähr 10 Minuten wurde die Energiezufuhr zu den Andruckplattenheizern abgeschaltet und die Probe und die Maske wurden auf Raumtemperatur abkühlen gelassen (ungefähr 2 Stunden). Es ist notwendig, die Polymerprobekörper auf diese Weise langsam abzukühlen, so dass die geformte Probe frei von verbleibenden Spannungen ist. Letztendlich wurde der Probekörper vorsichtig aus der Maske entnommen, seine Maße bestimmt und in dem RME getestet.

Probentestung in dem Rheometrics Polymer Melt Elongational Rheometer (RME)

[0069] Nachdem der Ofen des RMI auf die gewünschte Testtemperatur erhitzt wurde, erfolgte die Kalibrierung des Messwandlers. Dies erfolgte mit den Drehklammern (mit den Zugkraftorganen aus rostfreiem Stahl) eingebaut und der oberen Klammer an der Messwandlerseite (rechte Seite) des Ofens in abgesenkter Position. Ohne an Schafft und Flasche des Messwandlers, die sich hinten in dem Ofen befinden, hängendem Gewicht wurde das Kraftkalibrierungsfenster in der Datenerfassungssoftware geöffnet. Nach Auswahl der gewünschten Kraftskala wurden die Kraftverstärkung auf 1 gestellt und Offset-Werte eingegeben, bis der mittlere Kraftableswert auf dem Bildschirm Null war. Es wurde dann ein Gewicht an dem Messwandlerschaft angebracht und

über die Flasche gehangen, das demjenigen entspricht, das für die Kraftsskala ausgewählt wurde. Dann wurde die Verstärkung in dem Kalibrierungsfenster eingestellt, bis die durchschnittliche gemessene Kraft gleich dem an dem Messwandler angebrachten Gewicht war. Danach wurde das Gewicht von dem Schaf der Flasche abgenommen und der Offset in dem Kraftkalibrierungsfenster eingestellt, bis die durchschnittliche gemessene Kraft wiederum Null war. Das Gewicht wurde dann wiederum angebracht und die Verstärkung wiederum eingestellt, bis der richtige Kraftablesewert erreicht wurde. Dieses Verfahren der Null-Einstellung und Skalierung des Messwandlerablesewerts wurde iterativ wiederholt, bis die Werte für das Offset und die Verstärkung in dem Kalibrierungsfenster der Datenerfassungssoftware erhalten wurden, die sowohl Null Kraft zeigten, als der Messumandlerschaft beladungsfrei war, als auch die richtige Kraft für das angebrachte Gewicht zeigten.

[0070] Nach Kalibrieren des Kraftmessumwandlers und Bestimmen der Abmessungen der quaderförmigen Testprobekörper wurde die Temperatur in dem Ofen geprüft, um sicherzustellen, dass sich der Ofen bei der richtigen Testtemperatur befand. Das Ventil des Gasflussreglers wurde dann um 180° gedreht, so dass 99,6% reiner Stickstoff in den Ofen zur Temperatursteuerung gebracht wurde. Nachdem gewartet wurde, dass der Ofen mit Stickstoffgas geflutet war (2 bis 3 Minuten) wurden die Probekörper zwischen die Drehklammern unter Verwendung des RME-Beladeblocks gebracht (d. h. die oberen Klammern sind in geschlossener oder oberer Position). Typischerweise wurden dem Lufttisch 16 cm³/min Gas zugeführt, und 14 cm³/min wurden verwendet, um die Drehklammern zu heizen. Beim Beladen war es wichtig, dass die Probekörper den oberen Teil des Lufttischs nicht berühren, weil dies dazu führen kann, dass die Probekörper kleben bleiben und bei der Dehnungsprüfung eine zusätzliche Kraft gemessen wird.

[0071] Unmittelbar nach dem Loslassen der Probekörper oberhalb des Lufttischs wurde die rechte Klammer gesenkt, um den Probekörper an Ort und Stelle zu halten. Die Probe wurde dann schmelzen gelassen, während sie ungefähr 5 bis 6 Minuten lang schwerelos über den Tisch gehalten wurde. Die linke Drehklammer wurde dann geschlossen und der Probekörper geprüft, um sicherzustellen, dass er nicht an dem Lufttisch kleben blieb. Im Allgemeinen war der geschmolzene Probekörper etwas zwischen dem Tisch und den Klammern abgesunken, dies kann zu einem gewissen Klebenbleiben an dem Lufttisch und fehlerhaften Kraftwerten bei geringer Streckung führen. Um dieses Problem zu überwinden, wurde der Spielraum etwas angezogen, indem die Klammern mit einer Winkelgeschwindigkeit von 1 rev/min geschüttelt wurden. Dann wurde die Probenprüfung begonnen, indem das VCR auf "Aufnahmemodus" gesetzt wurde, die Zeitzählung des Videogeräts gestartet wurde bzw. "Start test" in der Datenerfassungssoftware ausgewählt wurde. Nachdem die Probe gedehnt wurde, wurden das Ventil des Gasflussreglers wieder auf Luft gestellt und die notwendigen Testparameter in die Datenerfassungssoftware eingegeben. Die Drehklammern und die Ofentür wurden dann geöffnet und die Klammern entnommen. Letztendlich wurde das getestete Polymer aus den Zugkraftorganen aus rostfreiem Stahl entnommen und für zusätzliche Dehnungstests wiederverwendet.

TABELLE III: 190 °C-SCHERRHEOLOGIE-UND EXTENSIONSRHEOLOGIE-BEISPIELE

BEISPIEL	η_0 (Pa·s)	η_0 (190 °C), lineares Äquivalent (Pa·s)	G_N^0 (Pa)	η_{ext} -Verhältnis	η_0/η (100 s ⁻¹)	E_a (kcal/mol)
MEHRFACHVERZWEIGTE (> 2) STRUKTUREN						
1 (C1)	1,0x10 ⁶	1,0x10 ⁵	1,3x10 ⁵	--	710	18,4
2 (2)	9x10 ⁵	4,5x10 ³	~6x10 ⁶	--	130	15,0
3 (C3)	>5x10 ⁷	1,6x10 ⁶	~3x10 ⁴	--	>1200	17,6
4 (C4)	>1x10 ⁷ (Kein Endbereich)	3,5x10 ⁴	~3x10 ⁵	--	>2500	17,0
5 (GEMISCH 1) (2% C1/98% ECD103)	7,5x10 ³	--	--	2,25 (Kautschukplateau nicht erreicht)	3,2	7,88
6 (GEMISCH 2) (2% C3/98% ECD103)	8x10 ³	--	--	3,18 (Kautschukplateau nicht erreicht)	3,3	8,54
H-Strukturen						
7 (H1)	6,4x10 ³	3,0x10 ²	5x10 ⁵	--	2,4	12,2
8 (H2)	6,4x10 ⁴	8,2x10 ²	~3x10 ⁵	--	2,6	15,8
LINEAR						
9 (ECD103) (Vergleich)	6,7x10 ³	8,3x10 ³	--	1,48	2,7	7,86

[0072] ANMERKUNG: G_N^0 wurde als der Wert von G' bei der Frequenz des G"-Minimums bestimmt. Zum Vergleich ist in Spalte 2 unter der Verwendung der Gleichung η_0 (190°C) = $5,62 \times 10^{-14} M_w^{3,36}$ (Pa·s), hergeleitet aus Gleichung 16, Mendelson et al., J. Poly. Sci., Part A, 8, 105–126 (1970) die η_0 für ein lineares äquivalentes

(gleiches M_w) Polymer gezeigt.

Beispiel 10 – In situ gemischtes Zirkonocen-Katalysator-Beispiel

[0073] Dieses Beispiel veranschaulicht die Herstellung von verzweigten Copolymeren durch ein in situ-Koordinationspolymerisationsverfahren unter Verwendung eines gemischten Zirkonocen-Katalysators wie in der US-A-5 470 811 beschrieben.

1) Herstellung einer Mischung von Isomeren von $(MeEtCp)_2ZrCl_2$ [Bis (1,2-McEtCp)ZrCl₂, Bis (1,3-McEtCp)ZrCl₂ und (1,2-McEtCp)(1,3-McEtCp)ZrCl₂, wobei Me = Methyl, Et = Ethyl, Cp = Cyclopentadienyl], im Folgenden (1,2/1,3-McEtCp)₂ZrCl₂ genannt:

[0074] Methylcyclopentadiendimer wurde über hochviskosem Silikonöl in die monomeren Einheiten gespalten. Eine Probe von frisch hergestelltem Methylcyclopentadien (100,5 g, 1,26 mol) wurde in 500 cm³ Tetrahydrofuran in einem 3 l-Kolben verdünnt. Der Kolben wurde in einem Eisbad auf 0°C abgekühlt und 900 cm³ 1,3 M-Lösung Methylolithium in Hexan wurden langsam zugegeben. Nach vollständiger Zugabe des MeLi wurde das Eisbad entfernt und das Röhren 3 Stunden lang bei Raumtemperatur fortgesetzt. Dann wurde der Kolben wiederum auf 0°C abgekühlt und Bromethan (139,2 g, 1,28 mol) als Lösung in THF langsam zugegeben. Die Mischung wurde dann 15 Stunden lang gerührt. Das erhaltene Produkt wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und die organische Schicht über Natriumsulfat getrocknet. Diese wurde dann filtriert und im Vakuum aufkonzentriert, und das Konzentrat wurde bei einer leichten N₂-Spülung gelöst. Die bei 118 bis 120°C siedende Fraktion wurde aufgefangen.

[0075] Die frisch destillierten Methyl/Ethylcyclopentadien-Isomere (41,9 g, 0,388 mol) wurden in 30 cm³ THF gelöst. Dazu wurden 242 cm³ 1,6 M-Lösung n-BuLi in Hexan langsam zugegeben und das Röhren 3 Stunden nachdem das gesamte n-BuLi zugegeben war fortgesetzt. Diese Lösung wurde dann langsam zu einer Aufschämmung von ZrCl₄ (45,2 g, 0,194 mol) in 200 cm³ THF bei -80°C gegeben. Das Röhren wurde 15 Stunden lang fortgesetzt, während die Temperatur langsam auf 20°C erhöht wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der gewonnene Feststoff mit Toluol extrahiert. Der Toluolextrakt wurde aufkonzentriert und Pentan zugegeben, um die Ausfällung der reinen Verbindung bei -30°C zu unterstützen.

2) Herstellung von gemischem Zirkonocen-Katalysator:

[0076] 2300 g Siliciumdioxid Davison 948, getrocknet bei 200°C, wurden in 6000 cm³ Heptan in einem Reaktionskolben aufgeschämmmt. Der Kolben wurde bei 24°C gehalten und 2500 cm³ 30 Gew.-% Methylalumoxan in Toluol zugegeben. Nach 0,5 Stunden wurde die Temperatur auf 68°C erhöht und 4 Stunden lang gehalten. Dann wurde eine Toluollösung von 24,88 g (1,3-McBuCp)₂ZrCl₂ (wobei Bu Butyl ist), gemischt mit 21,64 g des wie oben hergestellten isomeren Gemischs (1,2/1,3-McEtCp)₂ZrCl₂, langsam zugegeben, gefolgt von 1stündigem Halten bei den Reaktionsbedingungen. Dann wurde der erhaltene Katalysator mit Hexan viermal gewaschen und dann mit einem leichten N₂-Strom zu einem freiströmenden Pulver getrocknet.

[0077] Wirbelbettpolymerisation. Die Polymerisation wurde in einem kontinuierlichen Wirbelbettgasphasenreaktor durchgeführt. Das Wirbelbett bestand aus Polymerkörnern. Die gasförmigen Einsatzmaterialströme von Ethylen und Wasserstoff zusammen mit flüssigem Comonomer wurden in einem T-Mischstück vermischt und unter das Reaktorbett in die Gasrückführleitung eingebracht.

[0078] Hexen wurde als Comonomer verwendet. Triethylaluminium (TEAL) wurde mit diesem Strom als 1 gew.-%ige Lösung in Isopentan als Trägerlösungsmittel gemischt. Die einzelnen Fließraten von Ethylen, Wasserstoff und Comonomer wurden gesteuert, um feste Zusammensetzungsziele beizubehalten. Die Ethylenkonzentration wurde gesteuert, um einen konstanten Ethylenpartialdruck aufrechtzuerhalten. Der Wasserstoff wurde gesteuert, um ein konstantes Wasserstoff-zu-Ethylen-Molverhältnis beizubehalten. Die Konzentration von allen Gasen wurde durch einen Online-Gaschromatographen bestimmt, um eine relativ konstante Zusammensetzung in dem Rückführgasstrom sicherzustellen.

[0079] Der feste Katalysator (wie oben erwähnt) wurde direkt in das Wirbelbett unter Verwendung von reinem Stickstoff als Träger initiiert. Seine Rate wurde eingestellt, um eine konstante Produktionsrate beizubehalten. Das reagierende Bett von wachsenden Polymerteilchen wurde durch einen kontinuierlichen Strom von Ersatz-einsatzmaterial und Rückföhrgas durch die Reaktionszone im verwirbelten Zustand gehalten. Eine Oberflächengasgeschwindigkeit von 1 bis 2 ft/sec (300 bis 600 mm/sec) wurde verwendet, um dies zu erreichen. Der Reaktor wurde bei einem Gesamtdruck von 300 psig (2,1 MPa) betrieben. Um eine konstante Reaktortemperatur beizubehalten, wurde die Temperatur des Rückföhrgases kontinuierlich nach oben oder nach unten eingestellt, um irgendwelche Änderungen in der Wärmeerzeugung infolge der Polymerisation anzupassen.

[0080] Das Wirbelbett wurde bei einer konstanten Höhe gehalten, indem ein Teil des Betts mit einer Rate entnommen wurde, die gleich der Bildungsrate von teilchenförmigen Produkt war. Das Produkt wurde halbkonti-

nuierlich durch eine Reihe von Schiebern in eine Kammer mit festem Volumen entnommen, die gleichzeitig zurück in den Reaktor entlüftet wurde. Dies erlaubte eine hocheffiziente Entnahme des Produkts, während gleichzeitig ein großer Teil der nicht umgesetzten Gase zurück in den Reaktor geführt wurde. Dieses Produkt wurde gespült, um mitgeschleppte Kohlenwasserstoffe zu entfernen, und mit einem kleinen Strom von angefeuchtem Stickstoff behandelt, um irgendwelche Spurenmengen von restlichem Katalysator zu deaktivieren.

Tabelle IV

Polymerisationsbetriebsbedingungen			
Metallocen-Katalysator ¹	gemischtes Zr	Gewicht des Betts (kg)	110
Zr (Gew.-%)	0,58	TEAL-Bettkonzentration (ppm)	49
Al (Gew.-%)	14,92	Katalysatorproduktivität (kg/kg)	3900
Al/Zr (mol/mol)	87	Massendichte (g/cm ³)	0,456
Temperatur (°C)	78,9	Durchschnittliche Teilchengröße (Mikron)	777
Druck (bar)	21,7	Schmelzindex (dg/min)	0,83
Ethylen (Mol %)	40,2	Schmelzindexverhältnis	21,5
Wasserstoff (Mol ppm)	147	Dichte (g/cm ³)	0,9166
Hexen (Mol %)	1,13	Produktionsgeschwindigkeit (kg/h)	33

Siehe Beispiel 1-1) und 1-2.) für die Katalysatorherstellung oben.

Copolymer aus gemischtem Zirkonocen-Katalysator ("EXP10")

[0081] Diese experimentelle Copolymer war ein Ethylen-Hexen-Copolymer, das mit dem oben beschriebenen gemischten Zirkonocen-Katalysator hergestellt wurde. Dieses Beispiel besaß die folgenden Eigenschaften: 0,9187 g/cm³ Dichte, 0,91 dg/min I_2 , 6,53 dg/min I_{10} , 21,1 dg/min I_{21} , 7,18 I_{10}/I_2 , 23,2 I_{21}/I_2 , 31. 900 M_n, 98.600 M_w, 231.700 M_z, 3,08 M_w/M_n, 2,35 M_z/M_w und 10,9 cN Schmelzfestigkeit.

Kommerzielle Harze

[0082] Vergleichsbeispiel A ist ESCORENE® LD-702 von Exxon Chemical Co., ein kommerzielles Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (LDPE-Folienharz) mit einem Schmelzindex von 0,3 g/10 min, einer Dichte von 0,943 und einem Vinylacetatgehalt von 13,3 Gew.-%. Vergleichsbeispiel B ist ESCORENE® LD-113 von Exxon Chemical Co., ein kommerzielles Homopolyethylenpolymer (LDPE-Verpackungsharz) mit einem Schmelzindex von 2,3 g/10 min und einer Dichte von 0,921. Vergleichsbeispiel C ist EXCEED 399L60 von Exxon Chemical Co., ein kommerzielles Ethylen-Hexen-Copolymer (LLDPE-Blasfolienharz) mit einem Schmelzindex von 0,75 g/10 min und einer Dichte von 0,925. Vergleichsbeispiel D ist AFFINITY PL-1840 von The Dow Chemical Company, ein kommerzielles Ethylen-Octen-Copolymer (LLDPE-Blasfolienharz) mit einem Schmelzindex von 1,0 g/10 min und einer Dichte von 0,908 und einem Octengehalt von 9,5 Gew.-%. Vergleichsbeispiel E ist ELVAX 3135 von DuPont Co., ein kommerzielles Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA-Harz für Blasfolien/flexible Verpackungen als Anwendungen) mit einem Schmelzindex von 0,3 g/10 min und einem Vinylacetatgehalt von 12 Gew.-%.

Testmethoden

[0083] Schmelzindex (I_2) der Harzproben wurde gemäß ASTM-D-1238, Bedingung E bestimmt. Schmelzflussrate mit 10 kg Kopflast (I_{10}) wurde gemäß ASTM-D-1239, Bedingung N bestimmt. Schmelzflussrate mit 21,6 kg Kopflast (I_{21}) wurde gemäß ASTM-D-1238, Bedingung F bestimmt. Dichte der Harzproben wurde gemäß ASTM-D-1505 bestimmt. Massendichte: Das Harz wurde durch einen Trichter mit 7/8" Durchmesser in

einen Zylinder mit 400 cm³ festem Volumen gegossen. Die Massendichte wird als das Harzgewicht, geteilt durch 400 cm³ bestimmt, um einen Wert in g/cm³ zu ergeben. Teilchengröße: Die Teilchengröße wurde bestimmt, indem das Gewicht von Material bestimmt wurde, das auf einer Reihe von US-Standardsieben gesammelt wurde, und die durchschnittliche Teilchengröße (Gewichtsmittel) auf der Basis der verwendeten Siebreihe bestimmt wurde.

Beschreibung der superkritischen Fraktionierung

[0084] Die Verwendung von superkritischen Fluiden als Lösungsmittel ermöglicht die Fraktionierung von Polymeren durch entweder Molekulargewicht oder Zusammensetzung. Zum Beispiel ist superkritischen Propan ein gutes Lösungsmittel für Polyethylen und andere Polyolefine (Homo- und Copolymere) bei genügend hohem Druck und genügend hoher Temperatur. Wenn die Temperatur konstant gehalten wird und so hoch genug ist, dass das Polymer vollständig nichtkristallin ist, dann kann man die Probe nach dem Molekulargewicht fraktionieren, indem der Druck variiert wird. Der kritische Druck für die Löslichkeit (d. h. der Druck, unterhalb dessen das Polymer nicht länger in dem superkritischen Propan löslich ist) erhöht sich mit dem Molekulargewicht, wenn also der Druck von etwas höheren Werten abgesenkt wird, dann fallen aus der Lösung zuerst die Fraktionen mit höherem Molekulargewicht aus, und dann schrittweise Fraktionen mit geringerem Molekulargewicht, wenn der Druck gesenkt wird (J. J. Watkins, V. J. Krukonis, P. D. Condo, D. Pradhan, P. Ehrlich, J. Supercritical Fluids 1991, 4, 24–31). Wenn andererseits der Druck konstant gehalten wird und die Temperatur gesenkt wird, dann fallen die am meisten kristallisierbaren Teile des Polymers zuerst aus. Weil bei Ethylen- α -Olefin-Copolymeren die Kristallisierbarkeit im Allgemeinen durch die Ethylenmenge in der Kette gesteuert wird, fraktioniert ein solches isobares Trennen nach der Temperatur die Probe nach der Zusammensetzung (J. J. Watkins, V. J. Krukonis, P. D. Condo, D. Pradhan, P. Ehrlich, J. Supercritical Fluids 1991, 4, 24–31; S. D. Smith, M. M. Satkowski, P. Ehrlich, J. J. Watkins, V. J. Krukonis, Polymer Preprints 1991 32(3), 291–292). Somit hat man die Wahl, entweder nach dem Molekulargewicht oder der Zusammensetzung aus der gleichen superkritischen Lösung zu fraktionieren, indem entweder Druck oder Temperatur variiert werden. In den hier beschriebenen Beispielen haben wir entschieden, Fraktionen mit verschiedenen Molekulargewichten durch isotherme Druckänderung zu erhalten.

Superkritische Fraktionierung – Beispiel

[0085] 100 g EXP10-Harz wurden unter Verwendung einer Lösung mit superkritischem Propan auf die oben beschriebene Weise fraktioniert. Dies erfolgte durch Phasex Corp., 360 Merrimack St., Lawrence, MA 01843, USA. Dies führte zu 14 Fraktionen mit den folgenden Molekulargewichten:

Tabelle V

Fraktion	Menge (g)	M_n (1000 g/mol)	M_w (1000 g/mol)	M_w/M_n
EXP10-1	18,50	18,8	88,8	4,72
EXP10-2	24,62	31,5	87,9	2,79
EXP10-3	15,76	23,6	85,0	3,60
EXP10-4	10,24	17,0	80,9	4,76
EXP10-5	6,36	14,6	44,1	3,01
EXP10-6	6,51	30,1	62,7	2,08
EXP10-7	5,93	37,3	72,9	1,96
EXP10-8	6,65	48,0	91,9	1,91
EXP10-9	2,12	63,7	110,0	1,73
EXP10-10	3,30	78,9	128,0	1,63
EXP10-11	3,38	88,1	138,0	1,56
EXP10-12	1,83	88,0	146,0	1,65
EXP10-13	1,98	131,0	220,0	1,68
EXP10-14	1,96	145,0	268,0	1,85

[0086] Anmerkung: Molekulargewichte durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel, M_w) und (durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel, M_n) wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie mit einem Waters 150 Gelpermeationschromatographen bestimmt, der mit einem Differentialbrechungsindexdetektor (DRI) ausgerüstet war und mit Polystyrol-Standards kalibriert worden war. Die Proben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol (145°C) unter Verwendung von drei Säulen Shodex GPC AT-80 M/S in Reihe laufen gelassen. Diese allgemeine Technik ist in "Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III" J. Cazes Hrsg., Marcel Decker (1981) Seite 207 diskutiert, worauf hier für die Zwecke der US-Patentpraxis Bezug genommen wird. Eine Korrektur für die Säulenausbreitung wurde nicht durchgeführt, mit im Allgemeinen akzeptierten Standards, z. B. National Bureau of Standards Polyethylene 1475, erhaltene Daten belegten jedoch eine Genauigkeit von 0,1 Einheiten für M_w/M_n , was aus Elutionszeiten berechnet wurde. Die numerische Analyse wurde unter Verwendung der Software Expert Ease durchgeführt, die von Waters Corporation erhältlich ist.

Vergleich von kommerziellen Polymeren mit fraktionierten Polymerproben
Tabelle VI

Polymer	T (°C)	η_0 (Pa·s)	η_0 Lineare Äquivalente (pa·s)	η_0/η_{100}	G_N^0 (Pa)	η_{ext} - Verhältnis
a--LD-702	190	81740		71	$2,3 \times 10^6$	
B--LD-113	190	10000		19	$2,3 \times 10^6$	
C--ECD-399L60	190	10500		3,3	$2,3 \times 10^6$	
D--PL-1840	190	20570		12,7	$2,3 \times 10^6$	
E--ELVAX 3135	190	45000		45	$2,3 \times 10^6$	4,12
EXP10 - Masse	190	6800	$6,7 \times 10^3$	3,6		2,8
EXP10-9	190	12000	$4,9 \times 10^3$	5	$1,45 \times 10^6$	1,43
EXP10-10	190	30000	$8,1 \times 10^3$	9,1	$1,7 \times 10^6$	2,5
EXP10-11	190	$> 4,1 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	$> 9,5$	$1,9 \times 10^6$	2,22
EXP10-12	190	$> 8,94 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	> 21	$1,74 \times 10^6$	3,15
EXP10-13	190	$> 1,95 \times 10^5$	$5,0 \times 10^4$	> 33	$1,45 \times 10^6$	
EXP10-14	190	$> 1,45 \times 10^6$	$9,7 \times 10^4$	> 181	$1,3 \times 10^6$	

[0087] Anmerkung: Die Werte des Plateaumoduls G_N^0 wurden gemäß der Gleichung $G_N^0 = 4,83 G''(\omega)_{max}$ berechnet, wobei $G''(\omega)_{max}$ für den Wert von G'' bei der Frequenz steht, bei der G'' ein Maximum ist, siehe R. S. Marvin und H. Oser, J. Res. Nat. Bur. Std., 66B, 171 (1962) und H. Oser und R. S. Marvin, ibid, 67B, 87 (1963). Zum Vergleich ist die η_0 für ein lineares äquivalentes (gleiches M_w) Polymer in Spalte 2 unter Verwendung von η_0 (190°C) = $5,62 \times 10^{-14} M_w 3,36$ (Pa·s) gezeigt, die von Gleichung 16 nach Mendelson et al., J. Poly. Sci., Part A, 8, 105–126 (1970) abgeleitet ist.

Diskussion

[0088] Es wird angenommen, dass die mehrfach verzweigten Kamm- und H-geformten erfindungsgemäßen Polymere und Kamm/lineares Copolymer-Gemische vor dem Hintergrund ihrer Streckverdickung bei uniaxialer Dehnung hohe Werte der Schmelzfestigkeit bei niedrigem MIR zeigen. Die Kamm-Copolymere und deren Gemische mit linearen Copolymeren zeigen Streckhärtung (selbst bei geringen Gehalten). Geringe Mengen von Kamm-Copolymeren in Gemischen mit linearem Polymer zeigen einen geringen Effekt bei der Scherungsverdünnung (oder MIR), können jedoch eine signifikante Erhöhung der Streckverdickung und Schmelzfestigkeit hervorrufen. Dies gibt die Möglichkeit, diese Kombination von Eigenschaften für solche Anwendungen zu entwerfen, bei denen es gewünscht ist. Die Proben von unverdünntem Kamm zeigen auch eine Senkung des Plateaumoduls, im Vergleich mit lediglich linearen Copolymeren, und dies sollte für die Extrudierbarkeit vorteilhaft sein.

Patentansprüche

1. Im Wesentlichen gesättigte Kohlenwasserstoffpolymere mit: A) einer Grundgerüstkette; B) einer Mehrzahl von im Wesentlichen kohlenwasserstoffhaltigen Seitenketten, die an A) gebunden sind, wobei die Seitenketten jeweils ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.500 Dalton bis 125.000 Dalton und eine Molekulargewichtsverteilung (MWD) nach SEC von 1,0–6 aufweisen, und C) ein Massenverhältnis der molekularen Masse der Seitenketten zu Molekularmassen des Grundgerüsts von 0,01 : 1 zu 100 : 1, wobei die Kohlenwasserstoffpolymere D) ein $M_n \geq 20.000$ Dalton aufweisen, E) eine Molekulargewichtsverteilung (MWD) nach SEC von $\leq 2,0$, F) eine Newtonsche limitierende Viskosität (η_0) bei 190°C von mindestens 50% höher als

der des linearen olefinischen Polymeren der gleichen chemischen Zusammensetzung und des gleichen Molekulargewichts (Gewichtsmittel), vorzugsweise von doppelt so hoch als besagtem linearem Polymer, G) ein Verhältnis der Newtonschen limitierten Viskosität (η_0) zum absoluten Wert der Komplexviskosität in oszillatori- schen Scherverhältnissen (η^*) bei 100 rad/sec bei 190°C von mindestens 5.

2. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Massenverhältnis 0,1 : 1 bis 10 : 1 beträgt.

3. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Massenverhältnis 0,3 : 1 bis 3 : 1 beträgt.

4. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der das Massenverhältnis 0,5 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

5. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenkette abgeleitet sind von einem oder mehreren von Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 4-Methyl-Penten-1, Styrol, Alkylstyrolen, Norbornen, und alkylsubstituierten Norbornen.

6. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenketten im Wesentlichen aus einer Ethylen-Buten-Copolymer-Struktur bestehen.

7. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenketten im Wesentlichen aus einer Ethylen-Propylen-Copolymer-Struktur bestehen.

8. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenketten im Wesentlichen aus einer Ethylen-Hexen-Copolymer-Struktur bestehen.

9. Kohlenwasserstoffpolymer-Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenketten im Wesentlichen aus einer Ethylen-Octen-Copolymer-Struktur bestehen.

10. Kohlenwasserstoffpolymere nach Anspruch 1, die zusätzlich I) ein Verhältnis der Extensionsviskosität gemessen bei einer Spannungsrate von 1 sec⁻¹ bei 190°C und Zeit = 3 Sek. zu der vorausgesagten linearen Viskoelastizität bei der gleichen Temperatur und Zeit von 2 oder größer aufweist.

11. Polymermischungszusammensetzung, die 0,1–99 Gew.% der im Wesentlichen gesättigten Kohlenwasserstoffpolymere gemäß Anspruch 10 und 99,9–0,1 Gew.% im Wesentlichen lineare Copolymere mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 25.000 Dalton bis 500.000 Dalton und einer Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1,75–30 und einer Dichte von 0,85–0,96 umfasst.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, bei der die im Wesentlichen gesättigten Kohlenwasserstoffpolymere in einer Menge von 0,3–50 Gew.% und die im Wesentlichen linearen Ethylenpolymere in einer Menge von 50–99,7 Gew.% vorhanden sind.

13. Zusammensetzung nah Anspruch 12, bei der die im Wesentlichen linearen Ethylenpolymere eine Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1,75–8 und eine Dichte von 0,85–0,93 aufweisen.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 12, bei der die im wesentlichen linearen Ethylenpolymere eine Molekulargewichtsverteilung von 1,75–30 und eine Dichte von 0,93–0,96 aufweisen.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 12, bei der die im Wesentlichen gesättigten Kohlenwasserstoffpolymere in einer Menge von 1,0–5 Gew.% und die im Wesentlichen linearen Ethylenpolymere in einer Menge von 95–99 Gew.% vorhanden sind und eine Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1,75–8 und eine Dichte von 0,85–0,93 aufweisen.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, bei der die gesättigten Kohlenwasserstoffpolymere aus einer Grundgerüstkette und Seitenketten bestehen, die abgeleitet sind nur von Ethylen oder 1-Ethylen und einem oder mehreren von Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 4-Methyl-Penten-1, Styrol, Alkylstyrolen, Norbornen und alkylsubstituierten Norbornenen.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 12, bei der die im Wesentlichen gesättigten Kohlenwasserstoffpolymere in einer Menge von 1,0–5 Gew.% und die im Wesentlichen linearen Ethylenkopolymeren in einer Menge von 95–99 Gew.% vorhanden sind und eine Molekulargewichtsverteilung (MWD) von 1,75–30 und eine Dichte von 0,93–0,96 aufweisen.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 15, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenketten im Wesentlichen aus einer Ethylen-Buten-Copolymer-Struktur bestehen.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 15, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenketten im Wesentlichen aus einer Ethylen-Hexen-Copolymer-Struktur bestehen.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 15, bei der die Grundgerüstkette und die Seitenketten im Wesentlichen aus einer Ethylen-Propylen-Copolymer-Struktur bestehen.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

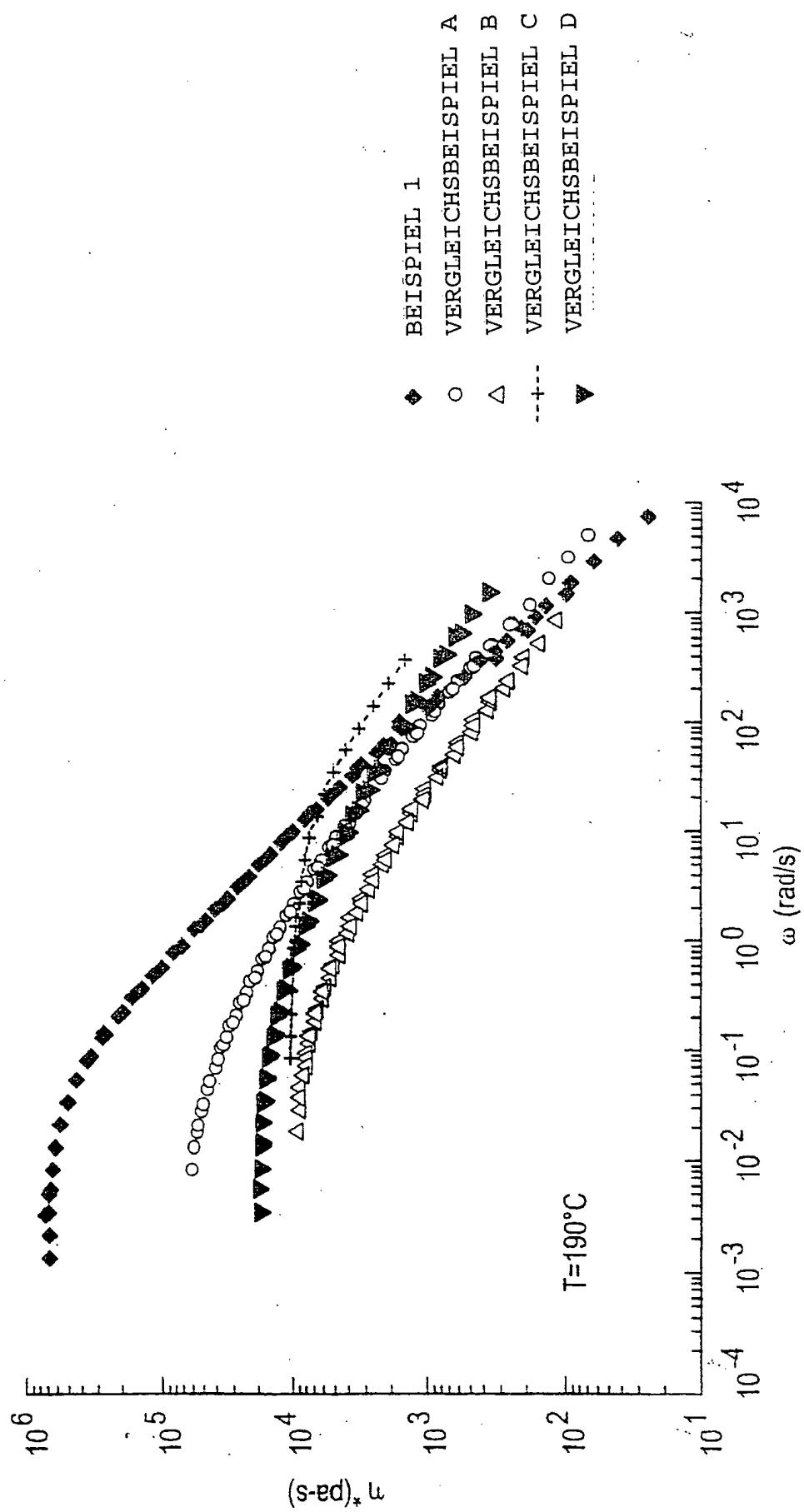


FIG. 2

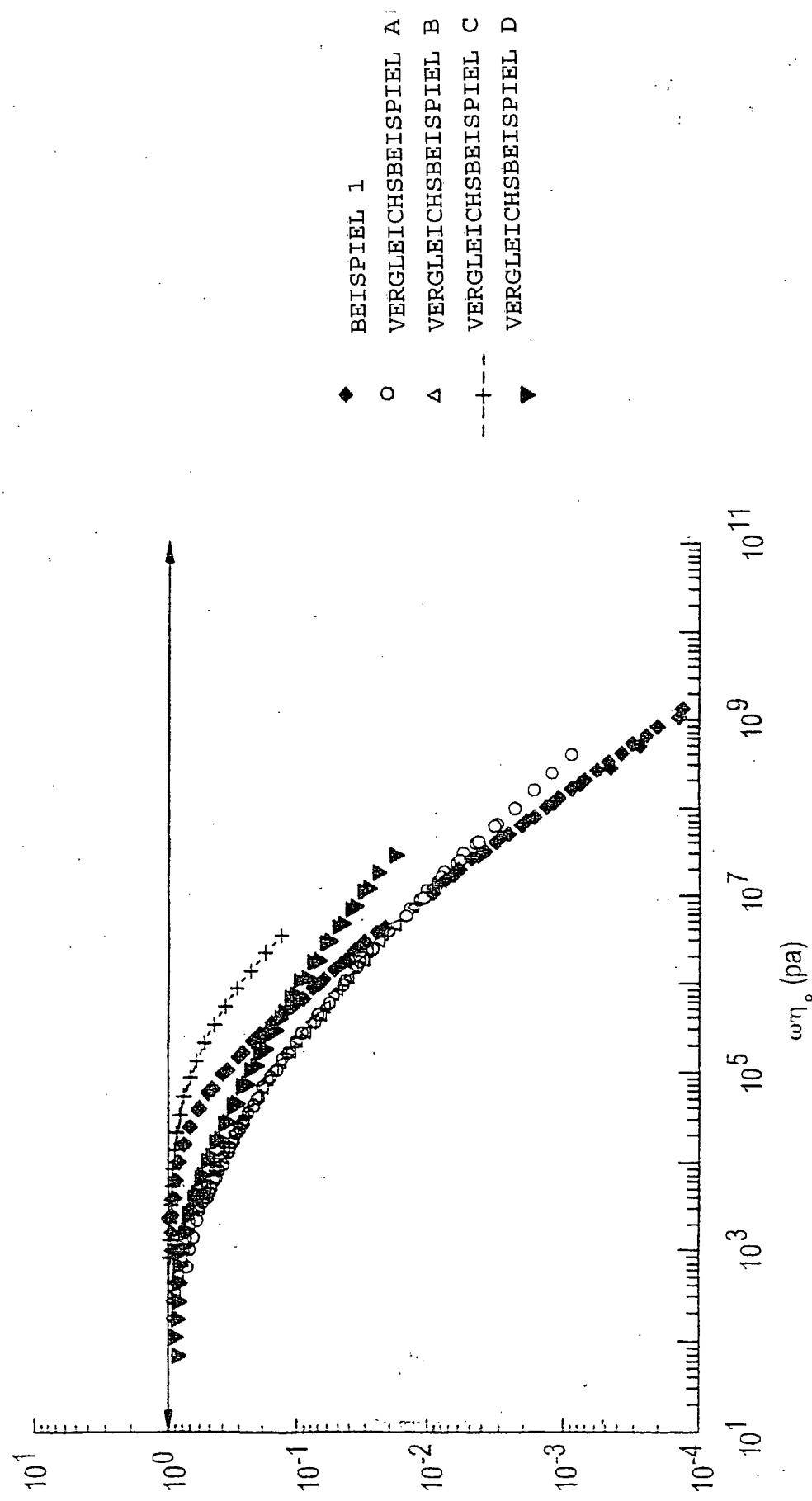


FIG. 3

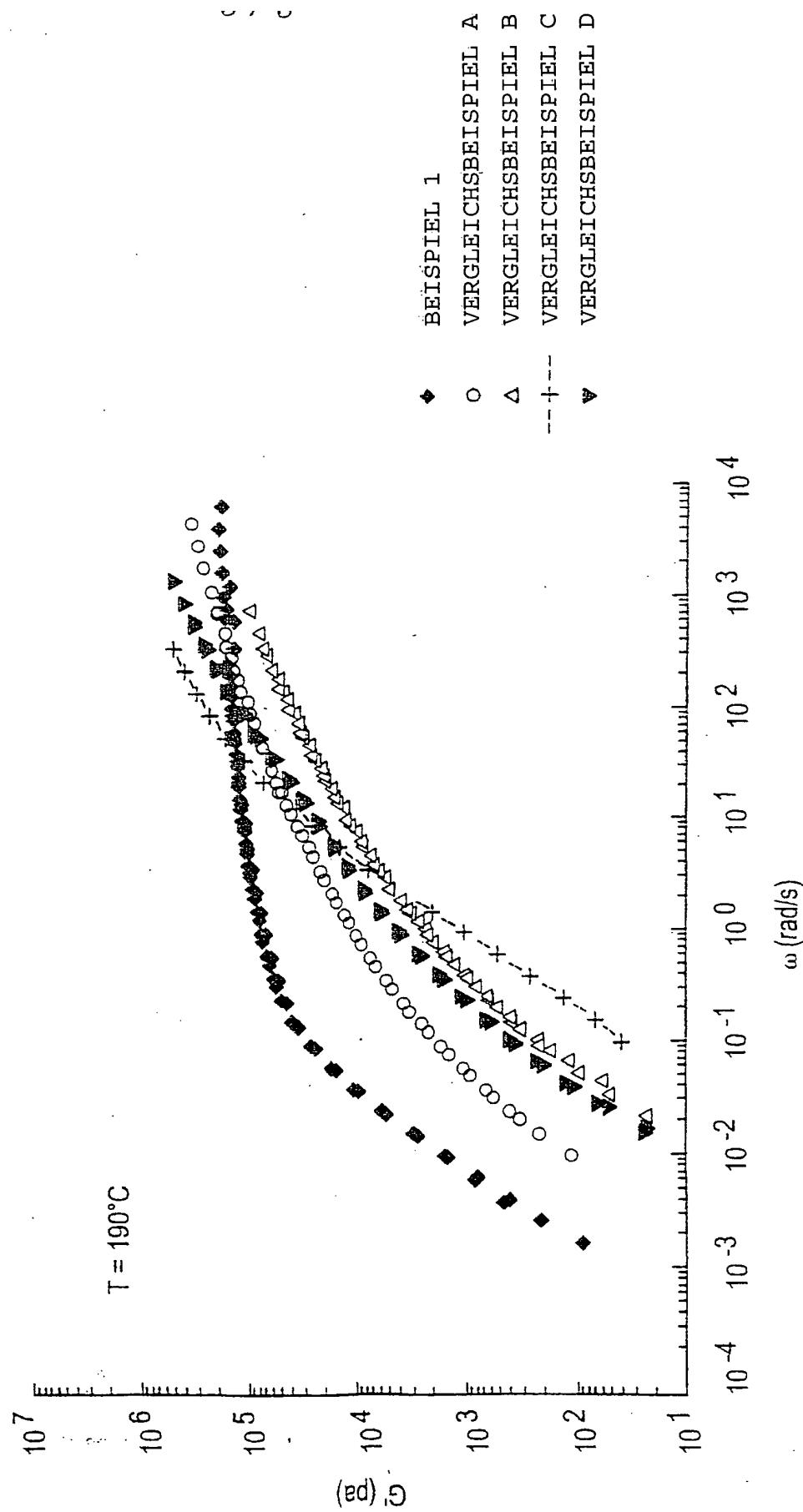


FIG. 4

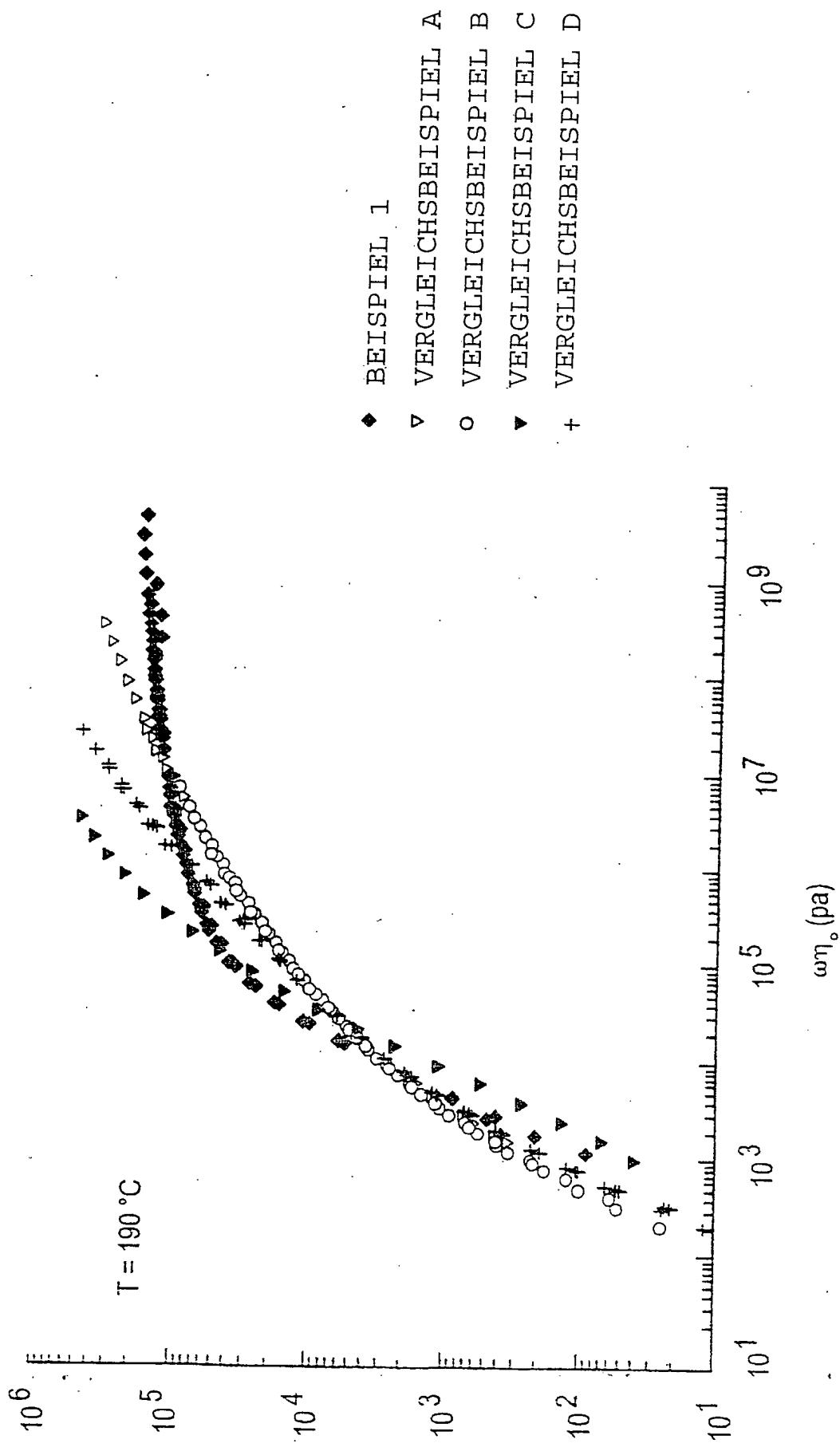


FIG. 5

