



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 29 817 T2 2007.12.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 299 470 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 29 817.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US01/20078

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 950 415.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/098409

(86) PCT-Anmeldetag: 22.06.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 27.12.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.04.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 08.08.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 06.12.2007

(51) Int Cl.⁸: C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

213571 P 22.06.2000 US

243208 P 25.10.2000 US

270802 P 23.02.2001 US

278567 P 23.03.2001 US

278560 P 23.03.2001 US

278315 P 23.03.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

FARLEY, James M., League City, TX 77573, US;
HALLE, Richard H., Houston, TX 77059, US;
PANAGOPOULOUS, George, Cypress, TX 77429, US;
JOHNSON, Jerry M., League City, TX 77573, US

(73) Patentinhaber:

Univation Technologies, LLC, Houston, Tex., US

(74) Vertreter:

Kador & Partner, 80469 München

(54) Bezeichnung: POLYMERMASSEN AUF BASIS VON LINEAREM POLYETHYLEN SEHR NIEDRIGER DICHTE UND POLYETHYLEN HOHER DICHTE (HDPE)

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 eingelebt, 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

1. GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen Polyolefingemische und aus Polyolefingemischen hergestellte Folien bzw. Filme. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung Gemische von Polyethylen sehr niedriger Dichte, das unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren hergestellt worden ist, und Polyethylen hoher Dichte und aus solchen Gemischen hergestellte Produkte, wie Folien.

2. HINTERGRUND

[0002] Auf diesem Fachgebiet sind verschiedene Arten von Polyethylenen bekannt. Polyethylen niedriger Dichte ("LDPE") kann bei hohem Druck unter Verwendung von Radikalbildnern oder in Gasphasenverfahren unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Vanadiumkatalysatoren hergestellt werden und hat typischerweise eine Dichte im Bereich von 0,916 bis 0,940 g/cm³. Aufgrund der relativ großen Anzahl von langkettigen Verzweigungen, die sich von der Hauptkette des Polymers erstrecken, ist LDPE auch als "verzweigtes" oder "heterogen verzweigtes" Polyethylen bekannt. Es ist auch ein Polyethylen im gleichen Dichtebereich, d.h. 0,916 bis 0,940 g/cm³, bekannt, das linear ist und keine langkettige Verzweigung enthält; dieses "lineare Polyethylen niedriger Dichte" ("LLDPE") kann mit herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysatoren oder mit Metallocenkatalysatoren hergestellt werden. LDPE mit einer verhältnismäßig höheren Dichte, typischerweise im Bereich von 0,928 bis 0,940 g/cm³, wird gelegentlich als Polyethylen mittlerer Dichte ("MDPE") bezeichnet. Polyethylenen mit noch höherer Dichte sind die Polyethylenen hoher Dichte ("HDPE"), d.h. Polyethylenen mit einer Dichte von mehr als 0,940 g/cm³ und werden allgemein mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Es ist auch Polyethylen sehr niedriger Dichte ("VLDPE") bekannt. VLDPE können durch eine Anzahl unterschiedlicher Verfahren erzeugt werden, die Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften ergeben, können jedoch im allgemeinen als Polyethylenen beschrieben werden, die eine Dichte von weniger als 0,916 g/cm³, typischerweise von 0,890 bis 0,915 g/cm³ oder von 0,900 bis 0,915 g/cm³ aufweisen.

[0003] US-Patente Nr. 5,272,236 und 5,278,272 offenbaren Polyethylenen, die als "im wesentlichen lineare Ethylenpolymere" ("SLEP") bezeichnet werden. Diese SLEP sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Hauptkette des Polymers aufweisen, die mit 0,01 langkettige Verzweigung/1000 Kohlenstoffatome bis 3 langkettigen Verzweigungen/1000 Kohlenstoffatome, stärker bevorzugt 0,01 langkettige Verzweigung/1000 Kohlenstoffatome bis 1 langkettige Verzweigung/1000 Kohlenstoffatome und insbesondere 0,05 langkettige Verzweigung/1000 Kohlenstoffatome bis 1 langkettige Verzweigung/1000 Kohlenstoffatome substituiert sind. Hier und in US-Patenten Nr. 5,272,236 und 5,278,272 wird ein Polymer mit einer "langkettigen Verzweigung" als ein solches definiert, das eine Kettenlänge von mindestens etwa 6 Kohlenstoffatomen aufweist, darüber hinausgehend kann die Länge nicht unter Anwendung der ¹³C NMR-Spektroskopie unterschieden werden. Es wird ferner offenbart, daß die langkettige Verzweigung etwa die gleiche Länge wie die Hauptkette des Polymers aufweisen kann. In der vorliegenden Beschreibung steht der Begriff "linear" für ein Polymer, das eine lineare Hauptkette hat und keine langkettige Verzweigung aufweist, d.h. ein "lineares" Polymer ist ein solches, das die langkettigen Verzweigungen nicht aufweist, die für ein SLEP-Polymer charakteristisch sind.

[0004] US-Patent Nr. 5,382,631 offenbart Gemische in Form von linearen Mischpolymerisaten, die aus Komponenten hergestellt sind, die eine enge Molekulargewichtsverteilung (z.B. Mw/Mn ≤ 3) und eine enge Verteilung der Zusammensetzung (z.B. CDBI > 50 %) aufweisen. Die Gemische weisen entweder Mw/Mn > 3 und/oder CDBI < 50 % und Kombinationen von jedem davon auf und können in bezug auf das Molekulargewicht und/oder der Comonomergehalt bimodal sein. Die Gemische sind im allgemeinen frei von Mischungskomponenten, die ein höheres durchschnittliches Molekulargewicht und einen geringeren durchschnittlichen Comonomergehalt als die andere Mischungskomponente haben.

3. KURZE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen ein Polymergemisch, wobei das Gemisch folgendes einschließt: ein Polymer aus Polyethylen sehr niedriger Dichte (VLDPE) mit einer Dichte von weniger als 0,916 g/cm³ und ein Polyethylen hoher Dichte (HDPE) mit einer Dichte von mehr als 0,940 g/cm³. Das VLDPE-Polymer kann in einem von Metallocen katalysierten Verfahren, vorzugsweise in einem von Metallocen katalysierten Gasphasenverfahren hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen mVLDPE-Polymere sind durch einen bestimmten Satz von Eigenschaften gekennzeichnet, wozu eine oder mehrere der folgenden gehören: (a) eine Verteilung der Zusammensetzung CDBI von 50 bis 85 %, nach einer anderen Ausführungsform von 60 bis 80 % oder 55 bis 75 % oder 55 % oder mehr bis 70 % oder weniger; (b) eine Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn

von 2 bis 3, nach einer anderen Ausführungsform von 2,2 bis 2,8; (c) eine Molekulargewichtsverteilung Mz/Mw von weniger als 2; und (d) das Vorhandensein von zwei Peaks bei der TREF-Messung.

[0006] Nach einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Polymergemisch, wobei das Gemisch ein von einem Metallocen erzeugtes VLDPE-Polymer einschließt, das ein Ethylenkopolymer mit einem Comonomergehalt von 25 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 20 Gew.-% oder weniger und stärker bevorzugt 15 Gew.-% oder weniger umfaßt.

[0007] Nach einer anderen Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Polymergemisch, wobei das Gemisch ein von einem Metallocen erzeugtes VLDPE-Polymer, vorzugsweise ein in der Gasphase von einem Metallocen erzeugtes VLDPE-Polymer einschließt, wobei das VLDPE-Polymer ein Copolymer von Ethylen und mindestens einem C₃-C₁₂- α -Olefin ist und eine Dichte von 0,890 bis 0,915 g/cm³ und einen Schmelzindex von 0,1 bis 20 g/10 min hat.

[0008] Nach einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Polymergemisch, wobei das Gemisch ein in der Gasphase von einem Metallocen erzeugtes VLDPE-Polymer einschließt, wobei das VLDPE-Polymer ein Copolymer von Ethylen und 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen ist und eine Dichte von den Untergrenzen 0,890 g/cm³, 0,900 g/cm³, 0,905 g/cm³, 0,910 g/cm³ oder 0,911 g/cm³ bis zu den Obergrenzen 0,915 g/cm³ oder 0,913 g/cm³, einen Schmelzindex von 0,5 bis 20 g/10 min, einen Index der Weite der Verteilung der Zusammensetzung von 60 bis 80 Gew.-% und eine Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) von 2,2 bis 2,8 aufweist.

[0009] Nach einer weiteren Ausführungsform umfaßt eine einschichtige Folie eine Polymergemischzusammensetzung, wobei diese Polymergemischzusammensetzung folgendes umfaßt:

- (a) ein von Metallocen katalysiertes, lineares Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte, das folgendes aufweist:
 - (i) eine Dichte von 0,890 bis 0,915 g/cm³,
 - (ii) einen Index der Weite der Verteilung der Zusammensetzung von 50 bis 85 %,
 - (iii) eine Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 2,0 bis 3,0,
 - (iv) eine Molekulargewichtsverteilung Mz/Mw von weniger als 2,0, und
 - (v) zwei Peaks bei der TREF-Messung; und
- (b) ein Polyethylenpolymer hoher Dichte, das eine Dichte von mehr als 0,940 g/cm³ aufweist,

wobei das Gemisch 60 bis 95 % des Polyethylenpolymers sehr niedriger Dichte und 40 bis 5 Gew.-% des Polyethylenpolymers hoher Dichte umfaßt, und zwar auf die Gesamtsumme des Gewichts von Polyethylenpolymer hoher Dichte und Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte bezogen.

[0010] Nach einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einschichtige Blasfolien oder Gießfolien, die aus einem Gemisch hergestellt sind, das ein mVLDPE-Polymer und ein HDPE-Polymer einschließt.

[0011] Nach einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung mehrschichtige Blasfolien oder Gießfolien, wobei zumindest eine Schicht der mehrschichtigen Folie aus einem Gemisch erzeugt ist, das ein mVLDPE-Polymer und ein HDPE-Polymer einschließt.

[0012] Nach weiteren Ausführungsformen betrifft die Erfindung Gegenstände, wozu die erfindungsgemäß Folien, mit den erfindungsgemäß Folien umhüllte Gegenstände und mit den erfindungsgemäß Folien überzogene Substrate gehören.

4. AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

4.1 VLDPE-Komponente

[0013] Nach zumindest einer bestimmten Ausführungsform schließen die Polymergemische ein VLDPE-Polymer ein, das unter Anwendung eines Gasphasenpolymerisationsverfahrens hergestellt wurde. Die Begriffe Polymer aus einem "Polyethylen sehr niedriger Dichte" und "VLDPE"-Polymer stehen hier für ein Polyethylenpolymer mit einer Dichte von weniger als 0,916 g/cm³. Der Begriff "Gasphasenpolymerisation" steht hier für die Polymerisation von Polymeren aus Monomeren in einem mit einem Gas verwirbelten Bett. Die erfindungsgemäß VLDPE können z.B. durch Polymerisieren von α -Olefinen in Gegenwart eines Metallocenkatalysators unter reaktiven Bedingungen in einem Gasphasenreaktor hergestellt werden, der ein verwirbeltes Bett und ein

verwirbelndes Medium aufweist. Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann das VLDPE-Polymer durch Polymisieren in einem einzigen Reaktor (im Gegensatz zu mehreren Reaktoren) hergestellt werden. Wie nachfolgend ausführlicher erläutert kann eine Vielzahl von Gasphasenpolymerisationsverfahren angewendet werden. Die Polymerisation kann z.B. nach einem nicht-kondensierten oder "trockenen" Modus, einem kondensierten Modus oder einem "superkondensierten Modus" durchgeführt werden. Nach einer bestimmten Ausführungsform kann die Flüssigkeit im verwirbelnden Medium bei einem Wert von mehr als 2 Gew.-% gehalten werden, und zwar auf das Gesamtgewicht des verwirbelnden Mediums bezogen.

[0014] Das den Reaktor verlassende Material schließt ein Polyethylen sehr niedriger Dichte (VLDPE) mit einer Dichte innerhalb der hier irgendwo beschriebenen Bereiche, z.B. mit einer Dichte von 0,890 bis 0,915, noch genauer einer Dichte von 0,910 bis 0,915, und einen Strom ein, der Gase der unreagierten Monomere umfaßt. Nach der Polymerisation wird das Polymer gewonnen. Bei bestimmten Ausführungsformen kann der Strom komprimiert und abgekühlt und mit Beschickungskomponenten gemischt werden, worauf dann eine Gasphase und eine flüssige Phase zum Reaktor zurückgeleitet werden. Nach einem bevorzugten Gesichtspunkt sind die erfindungsgemäßen VLDPE Copolymere, die aus Ethylenmonomeren zusammen mit mindestens einem Comonomer, z.B. Hexen oder Octen, hergestellt wurden. Polymere mit mehr als zwei Monomerarten, wie Terpolymeren, sind ebenfalls hier im Begriff "Copolymer" eingeschlossen. VLDPE-Terpolymeren können z.B. hergestellt werden, wenn das Ethylenmonomer zusammen mit irgendwelchen zweien aus Buten, Hexen und Octen verwendet wird. Bei einer Ausführungsform des VLDPE-Polymers, das ein Ethylen/Buten-Copolymer umfaßt, sollte das Molverhältnis zwischen Buten und Ethylen 0,015 bis 0,035, vorzugsweise 0,020 bis 0,030 betragen. Bei einer Ausführungsform des VLDPE-Polymers, das ein Ethylen/Hexen-Copolymer umfaßt, sollte das Molverhältnis zwischen Hexen und Ethylen 0,015 bis 0,035, vorzugsweise 0,020 bis 0,030 betragen. Bei einer Ausführungsform des VLDPE-Polymers, das ein Ethylen/Octen-Copolymer umfaßt, sollte das Molverhältnis zwischen Octen und Ethylen 0,015 bis 0,035, vorzugsweise 0,020 bis 0,030 betragen.

[0015] Zu den Comonomeren, die im allgemeinen für die Herstellung von VLDPE-Copolymeren nützlich sind, gehören α -Olefine, wie C_3 - C_{20} - α -Olefine und vorzugsweise C_3 - C_{12} - α -Olefine. Das Comonomer in Form eines α -Olefins kann linear oder verzweigt sein, und falls erwünscht, können zwei oder mehr Comonomere verwendet werden. Zu Beispielen geeigneter Comonomere gehören lineare C_3 - C_{12} - α -Olefine und α -Olefine mit einer oder mehreren C_1 - C_3 -Alkylverzweigungen oder eine Arylgruppe. Zu bestimmten Beispielen gehören Propylen; 1-Buten, 3-Methyl-1-butene; 3,3-Dimethyl-1-butene; 1-Penten; 1-Penten mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Substituenten; 1-Hexen mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Substituenten; 1-Hepten mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Substituenten; 1-Octen mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Substituenten; 1-Nonen mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propyl-Substituenten; mit Ethyl, Methyl oder Dimethyl substituiertes 1-Decen; 1-Dodecen; und Styrol. Es sollte selbstverständlich sein, daß die vorstehende Aufstellung von Comonomeren nur als Beispiel dient und nicht als Einschränkung gedacht ist. Zu bevorzugten Comonomeren gehören Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Octen und Styrol, stärker bevorzugt 1-Buten, 1-Hexen und 1-Octen.

[0016] Obwohl es allgemein nicht bevorzugt ist, gehören zu weiteren nützlichen Comonomeren polares Vinyl, konjugierte und nicht-konjugierte Diene, Acetylen- und Aldehydmonomere, die in den Terpolymerzusammensetzungen in geringfügigen Mengen enthalten sein können. Nicht-konjugierte Diene, die als Comonomere vorteilhaft sind, sind vorzugsweise geradkettige Kohlenwasserstoffolefine oder mit Cycloalkenyl substituierte Alkene mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen. Zu geeigneten nicht-konjugierten Dienen gehören z.B.: (a) geradkettige acyclische Diene, wie 1,4-Hexadien und 1,6-Octadien; (b) verzweigte acyclische Diene, wie 5-Methyl-1,4-hexadien; 3,7-Dimethyl-1,6-octadien; und 3,7-Dimethyl-1,7-octadien; (c) alicyclische Diene mit einem einzigen Ring, wie 1,4-Cyclohexadien; 1,5-Cyclooctadien und 1,7-Cyclododecadien; (d) alicyclische kondensierte Diene mit mehreren Ringen und mit überbrückten Ringen, wie Tetrahydroinden; Norbornadien; Methyltetrahydroinden; Dicyclopentadien (DCPD); Bicyclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dien; Alkenyl-, Alkyldien-, Cycloalkenyl- und Cycloalkylidennorbornene, wie 5-Methylen-2-norbornen (MNB), 5-Propenyl-2-norbornen, 5-Isopropyliden-2-norbornen, 5-(4-Cyclopentenyl)-2-norbornen, 5-Cyclohexyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen (VNB); und (e) mit Cycloalkenyl substituierte Alkene, wie Vinylcyclohexen, Allylcyclohexen, Vinylcycloocten, 4-Vinylcyclohexen, Allylcyclodecen und Vinylcyclododecen. Von den typischerweise verwendeten nicht-konjugierten Dienen sind die bevorzugten Diene Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen und Tetracyclo-(Δ -11,12)-5,8-dodecen. Besonders bevorzugte Diolefine sind 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB), 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien (DCPD), Norbornadien und 5-Vinyl-2-norbornen (VNB). Es wird betont, daß die Begriffe "nicht-konjugiertes Dien" und "Dien" in dieser Beschreibung durchweg untereinander austauschbar benutzt werden.

[0017] Es sollte selbstverständlich sein, daß die verwendete Comonomermenge von der gewünschten Dichte

des VLDPE-Polymers und den ausgewählten bestimmten Comonomeren abhängt. Das Comonomer kann im allgemeinen in einer Menge von 25 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 20 Gew.-% oder weniger und stärker bevorzugt 15 Gew.-% oder weniger vorhanden sein. Nach einer Ausführungsform kann das Comonomer in einer Menge von 5 Gew.-% oder mehr vorhanden sein. Bei einem vorgegebenen Comonomer nimmt die Dichte des daraus erzeugten VLDPE-Polymers ab, wenn der Comonomergehalt zunimmt. Der Fachmann kann den angemessenen Comonomergehalt leicht geeignet bestimmen, der ist, um ein VLDPE-Polymer mit der gewünschten Dichte zu erzeugen.

[0018] Metallocenkatalysatoren sind ein wichtiges Merkmal dieser Erfindung. Für die Zwecke dieser Patentschrift und die Ansprüche wird ein "Metallocenkatalysator" so definiert, daß er zumindest eine Metallocenkatalysatorkomponente ist, die ein oder mehrere Cyclopentadienyl-Einheiten in Kombination mit einem Übergangsmetall enthält. Die aktiven Katalysatorsysteme sollten nicht nur Metallocen sondern auch einen Aktivator, wie ein Alumoxan oder ein Derivat davon (vorzugsweise MAO), einen ionisierenden Aktivator, eine Lewis-Säure oder eine Kombination davon, einschließen. Das Katalysatorsystem wird vorzugsweise auf einem Träger, typischerweise einem anorganischen Oxid oder Chlorid oder einem Harzmaterial, wie Polyethylen, getragen. Das Katalysatorsystem schließt vorzugsweise eine Metallocenkomponente mit einer einzigen oder mehreren Cyclopentadienylkomponenten ein, die entweder mit einer Metallalkyl- oder -alkoxykomponente oder einer Komponente in Form einer ionischen Verbindung umgesetzt wurden. Zu diesen Katalysatoren können teilweise und/oder vollständig aktivierte Zusammensetzungen in Form von Vorläuferverbindungen gehören. Die Katalysatoren können durch Vorpolymerisation oder Verkapseln modifiziert werden. Bestimmte Metallocene und Katalysatorsysteme, die bei der Durchführung der Erfindung nützlich sind, sind in WO 96/11961 (Internationale Anmeldung Nr. PCT/US95/12789) und WO 96/11960 (Internationale Anmeldung Nr. PCT/US95/12737) offenbart. Weitere nicht begrenzende Beispiele von Metallocenkatalysatoren und Katalysatorsystemen sind in US-Patenten Nr. 4,808,561, 5,017,714, 5,055,438, 5,064,802, 5,124,418, 5,153,157 und 5,324,800 erläutert. Weitere Organometallkomplexe und/oder Katalysatorsysteme sind in Organometallics, 1999, 2046; den PCT-Veröffentlichungen WO 96/23010, WO 99/14250, WO 98/50392, WO 98/41529, WO 98/40420, WO 98/40374, WO 98/47933; und den Europäischen Veröffentlichungen EP 0 881 233 und EP 0 890 581 beschrieben.

[0019] Die Begriffe "Metallocen" und "Metallocenkatalysator-Vorläuferverbindung" stehen hier für Verbindungen, die ein Übergangsmetall (M) der Gruppe 4, 5 oder 6 mit einem Liganden oder Liganden in Form von Cyclopentadienyl (Cp), der substituiert sein kann, zumindest einem nicht von Cyclopentadienyl stammenden Liganden (X) und 0 oder 1 Heteroatom enthaltenden Liganden (Y) aufweisen, wobei die Liganden koordinativ an M angelagert sind und ihre Anzahl dessen Wertigkeit entspricht. Die Metallocenkatalysator-Vorläuferverbindungen erfordern im allgemeinen eine Aktivierung mit einem geeigneten Cokatalysator (als "Aktivator" bezeichnet), um einen "aktiven Metallocenkatalysator", d.h. einen Organometallkomplex zu erreichen, der einen freien Koordinationsplatz aufweist, der Olefine koordinativ anlagern, einführen und polymerisieren kann. Die Metallocenkatalysator-Vorläuferverbindung ist vorzugsweise eine der oder ein Gemisch von Metallocenverbindungen von einem oder beiden folgenden Typen:

(1) Cyclopentadienylkomplexe (Cp-Komplexe), die zwei Cp-Ringsysteme als Liganden aufweisen. Die Cp-Liganden bilden einen Sandwichkomplex mit dem Metall und können sich ungehindert drehen (nicht überbrückt) oder durch einen Brückenrest zu einer starren Konfiguration blockiert sein. Die Cp-Ringliganden können gleich oder nicht gleich, unsubstituiert, substituiert oder ein Derivat davon, wie ein heterocyclisches Ringsystem sein, das substituiert sein kann, und die Substitutionen können kondensiert sein, so daß weitere gesättigte oder ungesättigte Ringsysteme, wie Tetrahydroindenyl-, Indenyl- oder Fluorenyl-Ringsysteme, gebildet werden. Diese Cyclopentadienylkomplexe haben die allgemeine Formel $(Cp^1R^1_m)R^3_n(Cp^2R^2_p)MX_q$ worin:

Cp^1 und Cp^2 die gleichen oder verschiedene Cyclopentadienylringe sind;

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ein Halogen oder ein Hydrocarbyl-, Halogencarbyl-, mit Hydrocarbyl substituierter Organometalloid- oder mit Halogencarbyl substituierter Organometalloidrest mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen sind;

m gleich 0 bis 5 ist;

p gleich 0 bis 5 ist; zwei der Substituenten R^1 und/oder R^2 an benachbarten Kohlenstoffatomen des damit verbundenen Cyclopentadienylrings miteinander verbunden sein können, so daß ein Ring mit 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen gebildet wird;

R^3 ein Brückenrest ist;

n die Anzahl der Atome in der direkten Kette zwischen den beiden Liganden ist und 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 3 beträgt;

m ein Übergangsmetall mit der Wertigkeit 3 bis 6, vorzugsweise 4, 5 oder 6 aus dem Periodensystem der Elemente ist und vorzugsweise in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt;

X jeweils ein von Cyclopentadienyl verschiedener Ligand ist und unabhängig Wasserstoff, ein Halogen oder ein Hydrocarbyl-, Oxyhydrocarbyl-, Halogencarbyl-, mit Hydrocarbyl substituierter Organometalloid-, mit Oxyhydrocarbyl substituierter Organometalloid- oder mit Halogencarbyl substituierter Organometalloidrest mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen ist; und

q gleich der Wertigkeit von M minus 2 ist.

(2) Monocyclopentadienylkomplexe, die nur ein Cp-Ringsystem als Ligand aufweisen. Der Cp-Ligand bildet einen Halbsandwichkomplex mit dem Metall und kann sich ungehindert drehen (nicht überbrückt) oder durch einen Brückenrest zu einem Heteroatom enthaltenden Liganden zu einer starren Konfiguration blockiert sein. Der Cp-Ringligand kann unsubstituiert, substituiert oder ein Derivat davon, wie ein heterocyclisches Ringsystem, das substituiert sein kann, sein, und die Substitutionen können kondensiert sein, so daß weitere gesättigte oder ungesättigte Ringsysteme, wie Tetrahydroindenyl-, Indenyl- oder Fluorenyl-Ringsysteme, gebildet werden. Der ein Heteroatom enthaltende Ligand ist durch den Brückenrest sowohl an das Metall als auch gegebenenfalls an den Cp-Liganden gebunden. Das Heteroatom selbst ist ein Atom mit der Koordinationszahl 3 aus der Gruppe 15 oder der Koordinationszahl 2 aus der Gruppe 16 des Periodensystems der Elemente. Diese Monocyclopentadienylkomplexe haben die allgemeine Formel $(Cp^1R^1_m)R^3_n(Y_rR^2)^sMX_s$ worin:

R¹ jeweils unabhängig ein Halogen oder ein Hydrocarbyl-, Halogencarbyl-, mit Hydrocarbyl substituierter Organometalloid- oder mit Halogencarbyl substituierter Organometalloidrest mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen ist,

"m" gleich 0 bis 5 ist und zwei Substituenten R¹ an benachbarten Kohlenstoffatomen des damit verbundenen Cyclopentadienylrings miteinander verbunden sein können, so daß ein Ring mit 4 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen gebildet wird;

R³ ein Brückenrest ist;

"n" gleich 0 bis 3 ist;

M ein Übergangsmetall mit der Wertigkeit 3 bis 6, vorzugsweise aus der Gruppe 4, 5 oder 6 des Periodensystems der Elemente ist und vorzugsweise in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt;

Y ein ein Heteroatom enthaltender Rest ist, wobei das Heteroatom ein Element mit der Koordinationszahl 3 aus der Gruppe 15 oder der Koordinationszahl 2 aus der Gruppe 16, vorzugsweise Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, ist;

R² ein Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffresten, substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffresten, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt sind, besteht, und wenn Y die Koordinationszahl 3 hat und nicht überbrückt ist, können zwei Reste R² an Y jeweils unabhängig ein Rest sein, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffresten, substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffresten, wobei ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein Halogenatom ersetzt sind, besteht, und X ist jeweils ein von Cyclopentadienyl verschiedener Ligand und unabhängig Wasserstoff, ein Halogen oder ein Hydrocarbyl-, Oxyhydrocarbyl-, Halogencarbyl-, mit Hydrocarbyl substituierter Organometalloid-, mit Oxyhydrocarbyl substituierter Organometalloid- oder mit Halogencarbyl substituierter Organometalloidrest mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen;

"s" gleich der Wertigkeit von M minus 2 ist.

[0020] Beispiele von Bicyclopentadienylmetallocenen des in der vorstehenden Gruppe (1) beschriebenen Typs für die Herstellung der erfindungsgemäßen m-VLDPE-Polymeren sind in US-Patenten Nr. 5,324,800, 5,198,401, 5,278,119, 5,387,568, 5,120,867, 5,017,714, 4,871,705, 4,542,199, 4,752,597, 5,132,262, 5,391,629, 5,243,001, 5,278,264, 5,296,434 und 5,304,614 offenbart.

[0021] Erläuternde, jedoch nicht begrenzende Beispiele geeigneter Bicyclopentadienylmetallocene des in der vorstehenden Gruppe (1) beschriebenen Typs sind racemische Isomere von

$\mu\text{-}(CH_3)_2Si(indenyl)_2M(Cl)_2$;

$\mu\text{-}(CH_3)_2Si(indenyl)_2M(CH_3)_2$;

$\mu\text{-}(CH_3)_2Si(tetrahydroindenyl)_2M(Cl)_2$;

$\mu\text{-}(CH_3)_2Si(tetrahydroindenyl)_2M(CH_3)_2$;

$\mu\text{-}(CH_3)_2Si(indenyl)_2M(CH_2CH_3)_2$; und

$\mu\text{-}(C_6H_5)_2C(indenyl)_2M(CH_3)_2$;

worin M Zr oder Hf ist.

[0022] Beispiele geeigneter unsymmetrischer Cyclopentadienylmetallocene des in der vorstehenden Gruppe (1) beschriebenen Typs sind in US-Patenten Nr. 4,892,851, 5,334,677, 5,416,228 und 5,449,651 und in der Veröffentlichung J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 6255 offenbart.

[0023] Erläuternde, jedoch nicht begrenzende Beispiele von bevorzugten unsymmetrischen Cyclopentadienyl-

nylmetallocenen des in der vorstehenden Gruppe (1) beschriebenen Typs sind:
 $\mu-(C_6H_5)_2C(cyclopentadienyl)(fluorenyl)M(R)_2$;
 $\mu-(C_6H_5)_2C(3\text{-methylcyclopentadienyl})(fluorenyl)M(R)_2$;
 $\mu-(CH_3)_2C(cyclopentadienyl)(fluorenyl)M(R)_2$;
 $\mu-(C_6H_5)_2C(cyclopentadienyl)(2\text{-methylindenyl})M(CH_3)_2$;
 $\mu-(C_6H_5)_2C(3\text{-methylcyclopentadienyl})(2\text{-methylindenyl})M(Cl)_2$;
 $\mu-(C_6H_5)_2C(cyclopentadienyl)(2,7\text{-dimethylflourenyl})M(R)_2$; und
 $\mu-(CH_3)_2C(cyclopentadienyl)(2,7\text{-dimethylflourenyl})M(R)_2$;
 worin M Zr oder Hf ist und R Cl oder CH₃ ist.

[0024] Beispiele geeigneter Monocyclopentadienylmetallocene des in der vorstehenden Gruppe (2) beschriebenen Typs sind in US-Patenten Nr. 5,026,798, 5,057,475, 5,350,723, 5,264,405, 5,055,438 und in WO 96/002244 offenbart.

[0025] Erläuternde, jedoch nicht begrenzende Beispiele bevorzugter Monocyclopentadienylmetallocene des in der vorstehenden Gruppe (2) beschriebenen Typs sind:
 $\mu-(CH_3)_2Si(cyclopentadienyl)(1\text{-adamantylamido})M(R)_2$;
 $\mu-(CH_3)_2Si(3\text{-tert.-butylcyclopentadienyl})(1\text{-adamantylamido})M(R)_2$;
 $\mu-(CH_2)_2(tetramethylcyclopentadienyl)(1\text{-adamantylamido})M(R)_2$;
 $\mu-(CH_3)_2Si(tetramethylcyclopentadienyl)(1\text{-adamantylamido})M(R)_2$;
 $\mu-(CH_3)_2C(tetramethylcyclopentadienyl)(1\text{-adamantylamido})M(R)_2$;
 $\mu-(CH_3)_2Si(tetramethylcyclopentadienyl)(1\text{-tert.-butylamido})M(R)_2$;
 $\mu-(CH_3)_2Si(fluorenyl)(1\text{-tert.-butylamido})M(R)_2$;
 $\mu-(CH_3)_2Si(tetramethylcyclopentadienyl)(1\text{-cyclododecylamido})M(R)_2$; und
 $\mu-(C_6H_5)_2C(tetramethylcyclopentadienyl)(1\text{-cyclododecylamido})M(R)_2$;
 worin M Ti, Zr oder Hf ist und R C1 oder CH₃ ist.

[0026] Weitere Organometallkomplexe, die vorteilhafte Katalysatoren für die hier beschriebenen VLDPE-Polymeren sind, sind jene mit Dümidoligandensystemen, wie sie in WO 96/23010 beschrieben sind. Zu anderen Dokumenten, die geeignete Organometallkomplexe beschreiben, gehören Organometallics, 1999, 2046, die PCT-Veröffentlichungen WO 99/14250, WO 98/50392, WO 98/41529, WO 98/40420, WO 98/40374, WO 98/47933 und die Europäischen Veröffentlichungen EP 0 881 233 und EP 0 890 581.

[0027] Die Metallocenverbindungen und/oder andere Organometallkomplexe werden mit einem Aktivator in Kontakt gebracht, so daß ein aktiver Katalysator erzeugt wird. Eine Klasse von Aktivatoren sind nicht koordinativ anlagernde Anionen, wobei der Begriff "nicht koordinativ anlagerndes Anion" (NCA) für ein Anion steht, das sich entweder am Übergangsmetallkation nicht koordinativ anlagert oder sich am Übergangsmetallkation nur schwach koordinativ anlagert, wodurch es ausreichend instabil bleibt, um von einer neutralen Lewis-Säure verdrängt zu werden. "Kompatible" nicht koordinativ anlagernde Anionen sind jene, die nicht bis zur Neutralität abgebaut werden, wenn sich der anfangs gebildete Komplex zersetzt. Das Anion überträgt ferner keinen anionischen Substituenten oder kein anionisches Fragment auf das Kation, so daß es gezwungen wird, eine neutrale Metallocenverbindung mit der Koordinationszahl 4 und ein neutrales Nebenprodukt aus dem Anion zu bilden. Nicht koordinativ anlagernde Anionen, die gemäß dieser Erfindung vorteilhaft sind, sind jene, die kompatibel sind, das Metallocenkation im Sinne eines Ausgleichs seiner ionischen Ladung im Zustand a + 1 stabilisieren, noch eine ausreichende Instabilität beibehalten, so daß während der Polymerisation eine Verdrängung durch ein ethylenisch oder acetylenisch ungesättigtes Monomer möglich ist. Die in dieser Erfindung vorteilhaften Anionen sind außerdem im Sinne einer ausreichenden Molekülgröße groß oder voluminös, so daß sie die Neutralisation des Metallocenkations durch von den polymerisierbaren Monomeren verschiedene Lewis-Basen, die im Polymerisationsverfahren vorhanden sein können, weitestgehend hemmen oder verhindern. Das Anion hat typischerweise eine Molekülgröße von mehr als oder gleich etwa 4 Angström.

[0028] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Metallocenkatalysatoren verwendet ionisierende anionische Vorläuferverbindungen, die anfangs neutrale Lewis-Säuren sind, jedoch bei der Ionisationsreaktion mit den Metallocenverbindungen das Kation und das Anion bilden. Tris(pentafluorphenyl)bor wirkt z.B. so, daß ein Alkyl-, Hydrid- oder Silylligand von der Metallocenverbindung abgezogen wird, so daß ein Metallocenkation und ein stabilisierendes, nicht koordinativ anlagerndes Anion erhalten wird; siehe EP-A-0 427 697 und EP-A-0 520 732. Metallocenkatalysatoren für die Additionspolymerisation können auch hergestellt werden, indem die Metallzentren von Übergangsmetallverbindung durch anionische Vorläuferverbindungen oxidiert werden, die zusammen mit den anionischen Gruppen metallische oxidierende Gruppen enthalten; siehe EP-A-0 495 375.

[0029] Zu Beispielen geeigneter Aktivatoren, die zu einer ionischen Kationenbildung der erfundungsgemäßen Metallocenverbindungen und folglich einer Stabilisierung mit dem entstehenden, nicht koordinativ anlagernden Anion in der Lage sind, gehören:

mit Trialkyl substituierte Ammoniumsalze, wie:

Triethylammoniumtetraphenylborat;

Tripropylammoniumtetraphenylborat;

Tri(n-butyl)ammoniumtetraphenylborat;

Trimethylammoniumtetrakis(p-tolyl)borat;

Trimethylammoniumtetrakis(o-tolyl)borat;

Tributylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat;

Tripropylammoniumtetrakis(o,p-dimethylphenyl)borat;

Tributylammoniumtetrakis(m,m-diethylphenyl)borat;

Tributylammoniumtetrakis(p-trifluormethylphenyl)borat;

Tributylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; und

Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(o-tolyl)borat;

N,N-Dialkylaniliniumsalze, wie:

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat;

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(heptafluornaphthyl)borat;

N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(perfluor-4-biphenyl)borat;

N,N-Dimethylaniliniumtetraphenylborat;

N,N-Diethylaniliniumtetraphenylborat; und

N,N-2,4,6-Pentamethylaniliniumtetraphenylborat;

Dialkylammoniumsalze, wie:

Di-(isopropyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; und

Dicyclohexylammoniumtetraphenylborat; und

Triarylphosphoniumsalze, wie:

Triphenylphosphoniumtetraphenylborat;

Tri(methylphenyl)phosphoniumtetraphenylborat; und

Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetraphenylborat;

Weitere Beispiele geeigneter anionischer Vorläuferverbindungen schließen jene ein, die ein stabiles Carbonium und ein kompatibles, nicht koordinativ anlagerndes Anion enthalten. Dazu gehören:

Tropilliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat,

Triphenylmethyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat;

Benzol(diazonium)tetrakis(pentafluorphenyl)borat;

Tropilliumphenyltris(pentafluorphenyl)borat,

Triphenylmethyliumphenyl(trispentafluorphenyl)borat;

Benzol(diazonium)phenyl-tris(pentafluorphenyl)borat;

Tropilliumtetrakis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat,

Triphenylmethyliumtetrakis(2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat;

Benzol(diazonium)tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat;

Tropilliumtetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat,

Benzol(diazonium)tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)borat;

Tropilliumtetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)aluminat;

Triphenylmethyliumtetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)aluminat;

Benzol(diazonium)tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)aluminat;

Tropilliumtetrakis(1,2,2-trifluorphenyl)borat;

Triphenylmethyliumtetrakis(1,2,2-trifluorphenyl)borat;

Benzol(diazonium)tetrakis(1,2,2-trifluorphenyl)borat;

Tropilliumtetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat;

Triphenylmethyliumtetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat; und

Benzol(diazonium)tetrakis(2,3,4,5-tetrafluorphenyl)borat.

[0030] Wenn die Metalliganden Halogenid-Einheiten, z.B. (Methylphenyl)silylen(tetramethylcyclopentadienyl)(tert.-butylamido)zirconiumdichlorid, einschließen, die unter üblichen Bedingungen nicht zum ionisierenden Abzug in der Lage sind, können sie durch bekannte Alkylierungsreaktionen mit Organometallverbindungen, wie Lithium- oder Aluminiumhydriden oder Alkylen, Alkylalumoxanen, Grignard-Reagenzien, umgewandelt werden. Zu Verfahren, die die Reaktion von Alkylaluminiumverbindungen mit mit Dihalogenid substituierten Metallocenverbindungen vor der oder mit der Zugabe von aktivierenden anionischen Verbindungen beschreiben, siehe EP-A-0 500 944, EP-A1-0 570 982 und EP-A1-0 612 768 bezüglich. Eine Aluminiumalkylver-

bindung kann z.B. mit dem Metallocen gemischt werden, bevor sie in das Reaktionsgefäß eingeführt wird. Da das Aluminiumalkyl auch als Radikalfänger geeignet ist (wie es nachfolgend beschrieben ist), kann dieses durch dessen Verwendung in einer Menge, die die normalerweise für die Alkylierung des Metallocens stöchiometrisch erforderliche übersteigt, zusammen mit der Metallocenverbindung dem Lösungsmittel der Reaktion zugesetzt werden. Alumoxan würde normalerweise nicht mit dem Metallocen zugesetzt, um eine vorzeitige Aktivierung zu vermeiden, es kann jedoch in Gegenwart der polymerisierbaren Monomere direkt dem Reaktionsgefäß zugegeben werden, wenn es sowohl als Radikalfänger als auch als Aktivator für die Alkylierung dient.

[0031] Alkylalumoxane sind außerdem als Katalysatoraktivatoren geeignet, besonders für jene Metallocene mit Halogenidliganden. Ein als Aktivator für den Katalysator vorteilhaftes Alumoxan ist typischerweise eine oligomere Aluminiumverbindung der allgemeinen Formel $(R-Al-O)_n$, die eine cyclische Verbindung ist, oder $R(R-Al-O)_nAlR_2$, die eine lineare Verbindung ist. In diesen Formeln ist R oder R_2 jeweils ein C_1-C_5 -Alkylrest, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl, und "n" ist eine ganze Zahl von 1 bis etwa 50. Besonders bevorzugt ist R Methyl und "n" ist mindestens 4, d.h. Methylalumoxan (MAO). Alumoxane können nach verschiedenen auf diesem Fachgebiet bekannten Verfahren hergestellt werden. Ein Alkylaluminium kann z.B. in einem inerten organischen Lösungsmittel gelöst mit Wasser behandelt werden oder es kann mit einem hydratisierten Salz, wie hydratisiertem Kupfersulfat, behandelt werden, das in einem inerten organischen Lösungsmittel suspendiert ist, wodurch ein Alumoxan erhalten wird. Im allgemeinen ergibt die Reaktion eines Alkylaluminiums mit einer begrenzten Wassermenge ein Gemisch der linearen und cyclischen Spezies des Alumoxan, wie es auch immer hergestellt worden ist.

[0032] Gegebenenfalls wird auch eine Radikalfängerverbindung verwendet. Der "Radikalfängerverbindung" steht hier für jene Verbindungen, die das Entfernen polarer Verunreinigungen aus dem Reaktionslösungsmittel bewirken. Solche Verunreinigungen können ungewollt mit irgendeiner der Polymerisationsreaktionskomponenten, insbesondere mit dem Lösungsmittel, der Monomer- und Comonomerbeschickung, eingeführt worden sein und die Aktivität und Stabilität des Katalysators nachteilig beeinflussen, indem sie die Aktivität des Katalysators verringern oder sogar eliminieren, besonders wenn ein Paar aus Metallocenkation/nicht koordinativ anlagerndem Anion das Katalysatorsystem darstellt. Die polaren Verunreinigungen oder Katalysatorgifte schließen Wasser, Sauerstoff, oxidierte Kohlenwasserstoffe, Metallverunreinigungen ein. Vorzugsweise werden Schritte durchgeführt, bevor diese in das Reaktionsgefäß gegeben werden, z.B. durch chemische Behandlung oder sorgfältige Trennverfahren nach oder während der Synthese oder der Herstellung der verschiedenen Komponenten, normalerweise sind jedoch im Polymerisationsverfahren selbst noch immer einige geringfügige Mengen der Radikalfängerverbindung erforderlich. Typischerweise ist die Radikalfängerverbindung eine Organometallverbindung, wie die Organometallverbindungen der Gruppe 13 von US-Patenten Nr. 5,153,157 und 5,241,025, EP-A-0 426 638, WO-A-91/09882, WO-A-94/03506 und WO-A-93/14132. Zu Beispielen der Verbindungen gehören Triethylaluminium, Triethylboran, Triisobutylaluminium, Isobutylaluminoxan, wobei jene bevorzugt sind, die voluminöse Substituenten aufweisen, die kovalent an das Metall- oder Metalloidzentrum gebunden sind, um eine schädliche Wechselwirkung mit dem aktiven Katalysator zu minimieren.

[0033] Zu dem den Reaktor verlassenden Material gehören das VLDPE-Polymer und ein Strom, der unreaktierte gasförmige Monomere enthält. Nach der Polymerisation wird das Polymer gewonnen. Bei bestimmten Ausführungsformen kann der Strom komprimiert und abgekühlt und mit Beschickungskomponenten gemischt werden, wonach eine Gasphase und eine flüssige Phase in den Reaktor zurückgeleitet werden.

[0034] Bei der Durchführung der hier beschriebenen Polymerisationsverfahren in der Gasphase kann die Reaktortemperatur im allgemeinen im Bereich von 50 bis 110°C und gelegentlich darüber liegen. Die Reaktortemperatur sollte jedoch den Schmelzpunkt des VLDPE nicht übersteigen, das entsteht. Ein Beispiel der Reaktortemperatur liegt bei etwa 80°C. Der Reaktordruck sollte 100 bis 1000 psig, vorzugsweise 150 bis 600 psig, stärker bevorzugt 200 bis 500 psig und besonders bevorzugt 250 bis 400 psig betragen.

[0035] Das Verfahren wird vorzugsweise in einem kontinuierlichen Zyklus durchgeführt. Nunmehr wird eine bestimmte nicht begrenzende Ausführungsform eines Polymerisationsverfahrens in der Gasphase beschrieben, das in einem kontinuierlichen Zyklus durchgeführt wird, wobei es selbstverständlich ist, daß auch andere Formen der Gaspolymerisation angewendet werden können.

[0036] Ein gasförmiger Strom der ein oder mehrere Monomere enthält, wird unter reaktiven Bedingungen in Gegenwart eines Metallocenkatalysators durch das Wirbelbett geleitet. Dieser gasförmige Strom wird aus dem Wirbelbett abgezogen und wieder zurück in den Reaktor geleitet. Gleichzeitig kann das Polymerprodukt aus dem Reaktor abgezogen werden und neues Monomer oder neue Monomere zugesetzt werden, um das umgesetzte Monomer (die umgesetzten Monomere) zu ersetzen. In einem Teil des Zyklus wird in einem Reaktor

ein Umlaufgasstrom durch die Polymerisationswärme erwärmt. Diese Wärme wird in einem anderen Teil des Zyklus durch ein Kühlsystem außerhalb des Reaktors abgeleitet. Die durch die Reaktion erzeugte Wärme kann abgeleitet werden, damit die Temperatur des gasförmigen Stroms im Inneren des Reaktors bei einer Temperatur gehalten wird, die unterhalb der Temperatur für die Abbau von Polymer und Katalysator liegt. Ferner ist es oft erwünscht, die Agglomeration oder Bildung von Klumpen des Polymers zu verhindern, die nicht als Produkt entfernt werden können. Das kann durch eine Vielzahl von auf diesem Fachgebiet anerkannte Methoden erreicht werden, z.B. durch Steuerung der Temperatur des gasförmigen Stroms im Reaktionsbett bei einer Temperatur unterhalb der Schmelz- oder Klebetemperatur der während der Polymerisationsreaktion erzeugten Polymerpartikel.

[0037] Die Wärme sollte abgeleitet werden, da die im Polymerisationsverfahren in einem Wirbelbett erzeugte Polymermenge im allgemeinen mit der Wärmemenge in Zusammenhang steht, die in einem Wirbelbett im Reaktor aus der Reaktionszone abgezogen werden kann. Während des Gasphasenpolymerisationsverfahrens kann die Wärme aus dem gasförmigen Umlaufstrom abgeleitet werden, indem der Strom außerhalb des Reaktors abgekühlt wird. Die Geschwindigkeit des gasförmigen Umlaufstroms in einem Wirbelbettverfahren sollte ausreichend sein, damit das Wirbelbett in einem verwirbelten Zustand gehalten wird. Bei bestimmten herkömmlichen Wirbelbettreaktoren ist die Fluidmenge, die zirkuliert, um die Polymerisationswärme abzuleiten, oft größer als die Fluidmenge, die zum Halten des Wirbelbetts und für ein angemessenes Vermischen der Feststoffe im Wirbelbett erforderlich ist. Um ein übermäßiges Mitreißen von Feststoffen im gasförmigen Strom zu verhindern, der aus dem Wirbelbett abgezogen wird, sollte jedoch die Geschwindigkeit des gasförmigen Stroms geregelt werden.

[0038] Der Umlaufstrom kann auf eine Temperatur unterhalb des Taupunkts abgekühlt werden, was zum Kondensieren von einem Teil des Umlaufstroms führt, wie es in US-Patent Nr. 4,543,399 und US-Patent Nr. 4,588,790 beschrieben ist. Wie in diesen Patenten aufgeführt, sollte der mitgerissene Flüssigkeit enthaltende resultierende Strom ohne die vorstehend genannte Agglomeration und/oder Verstopfung zum Reaktor zurückgeleitet werden, die auftreten können, wenn während des Polymerisationsverfahrens in einem Wirbelbett eine Flüssigkeit eingeführt wird. Für Zwecke dieses Patentes wird das bewußte Einführen einer Flüssigkeit in einen Umlaufstrom oder Reaktor während des Verfahrens im allgemeinen als Durchführung des Gasphasenpolymerisationsverfahrens im "kondensierten Modus" bezeichnet. Wie in den vorstehend genannten Patenten beschrieben, ist aufgrund der höheren Kühlkapazität, wenn die Temperatur des Umlaufstroms bei der Durchführung nach dem "kondensierten Modus" auf einen Wert unterhalb seines Taupunkts verringert wird, eine Erhöhung der Polymererzeugung möglich – verglichen mit der Produktion nach dem "nicht kondensierenden" oder "trockenen" Modus. Eine wesentliche Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute, der Produktionsmenge des Polymers in einem vorgegebenen Reaktorvolumen, kann auch bei einer geringen oder ohne eine Änderung der Produkteigenschaften erreicht werden, wenn nach dem "kondensierten Modus" gearbeitet wird. Bei bestimmten Verfahren nach dem "kondensierten Modus" wird die flüssige Phase des Umlaufstromgemischs aus den beiden Phasen Gas/Flüssigkeit weiterhin auch in der Gasphase des Gemischs mitgerissen oder suspendiert. Das Kühlen des Umlaufstroms, um dieses Zweiphasengemisch zu erzeugen, führt zu einem Flüssigkeits/Dampf-Gleichgewicht. Das Verdampfen der Flüssigkeit erfolgt, wenn Wärme zugeführt oder der Druck verringert wird. Eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute ist das Ergebnis dieser größeren Kühlkapazität des Umlaufstroms, was wiederum sowohl auf dem größeren Temperaturunterschied zwischen dem eintretenden Umlaufstrom und der Wirbelbettemperatur als auch dem Verdampfen der kondensierten Flüssigkeit beruht, die im Umlaufstrom mitgerissen wird. Nach einer bestimmten nicht begrenzenden Ausführungsform des hier beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von VLDPE mit einer besseren Zähigkeit wird ein Verfahren nach dem "kondensierten Modus" angewendet.

[0039] Bei der Durchführung des Gasphasenpolymerisationsverfahrens, um die erfindungsgemäßen VLDPE zu erhalten, sollten die Menge von Polymer und Katalysator, die Betriebstemperatur des Reaktors, das Verhältnis zwischen Comonomer(en) und Monomer und das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Monomer vorher bestimmt werden, so daß die gewünschte Dichte und der gewünschte Schmelzindex erreicht werden können.

[0040] Obwohl eine Vielzahl von Gaspolymerisationsverfahren angewendet werden kann, um die erfindungsgemäßen Polyolefine herzustellen, wozu der "nicht kondensierte" oder "trockene" Modus gehören, ist es bevorzugt, irgendeines aus der Vielzahl von Verfahren nach dem "kondensierten Modus" anzuwenden, wozu die Verfahren nach dem kondensierten Modus, die in den vorstehend genannten Patenten beschrieben sind, sowie auch verbesserte Gaspolymerisationsverfahren nach dem "kondensierten Modus", wie jene gehören, die bei Griffin et al., US-Patent Nr. 5,462,999 und US-Patent Nr. 5,405,922 offenbart sind. Andere Arten von Verfahren nach dem kondensierten Modus können ebenfalls angewendet werden, dazu gehören Verfahren nach

dem sogenannten "superkondensierten Modus", wie sie in US-Patenten Nr. 5,352,749 und 5,436,304 erläutert sind.

[0041] Die "kondensierbaren Fluide, die bei einem der Gasphasenpolymerisationsverfahren nach dem kondensierten Modus verwendet werden können, können gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe einschließen. Beispiele geeigneter inerter kondensierbarer Fluide sind leicht flüchtige flüssige Kohlenwasserstoffe, die aus gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden können. Einige geeignete gesättigte Kohlenwasserstoffe sind Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pantan, Isopantan, Neopantan, n-Hexan, Isohexan und andere gesättigte C₆-Kohlenwasserstoffe, n-Heptan, n-Octan und andere gesättigte C₇- und C₈-Kohlenwasserstoffe oder Gemische davon. Die bevorzugten inerten kondensierbaren Kohlenwasserstoffe sind gesättigte C₄- und C₆-Kohlenwasserstoffe. Zu den kondensierbaren Fluiden können auch polymerisierbare kondensierbare Comonomere, wie Olefine, α -Olefine, Diolefine, Diolefine, die mindestens ein α -Olefin enthalten, oder Gemische davon gehörten, wobei einige der vorstehend genannten Monomere eingeschlossen sind, die teilweise oder vollständig im Polymerprodukt enthalten sein können.

[0042] Bei irgendeinem der hier beschriebenen Gasphasenpolymerisationsverfahren, wobei die in den hier genannten Patenten eingeschlossen sind, können die unreakierten Monomere im Produktstrom rezirkuliert werden. Um die VLDPE dieser Erfindung mit der gewünschten Dichte herzustellen, sollte die Zusammensetzung des Umlaufstroms vorzugsweise sorgfältig gesteuert werden, so daß das geeignete Verhältnis der Comonomere erhalten bleibt, wie es vorstehend erläutert ist.

[0043] Die Dichte des erfindungsgemäßen Polyethylens mit den verbesserten Eigenschaften liegt im Bereich von den Untergrenzen 0,890 g/cm³, 0,900 g/cm³, 0,905 g/cm³, 0,910 g/cm³ oder 0,911 g/cm³ bis zu den Obergrenzen 0,915 g/cm³ oder 0,913 g/cm³.

[0044] Das VLDPE-Polymer ist ferner durch einen Schmelzindex (MI) von 0,5 bis 20 g/10 min (dg/min) gekennzeichnet, und zwar gemäß ASTM-1238, Bedingung E gemessen. Nach einer oder mehreren bestimmten Ausführungsformen schließen andere Untergrenzen für den Schmelzindex 0,7 und 1,0 g/10 min und andere Obergrenzen für den Schmelzindex 5, 10, 12 und 15 g/10 min ein, wobei der Schmelzindex von irgendeiner Untergrenze bis zu irgendeiner Obergrenze reicht, die im Umfang dieser Erfindung liegen. Das VLDPE-Polymer hat vorzugsweise einen Schmelzindex von mindestens 5 g/10 min.

[0045] Die bevorzugten VLDPE-Polymeren aus der Gasphase von einem Metallocen können ferner durch eine enge Verteilung der Zusammensetzung gekennzeichnet werden. Wie es dem Fachmann allgemein bekannt ist, betrifft die Verteilung der Zusammensetzung eines Copolymers die Gleichmäßigkeit der Verteilung des Comonomers innerhalb der Moleküle des Polymers. Metallocenkatalysatoren sind dafür bekannt, daß sie das Comonomer sehr gleichmäßig innerhalb der Polymermoleküle einführen, die sie erzeugen. Folglich haben Copolymeren, die von einem Katalysatorsystem erzeugt werden, das eine einzige Metallocenkomponente aufweist, eine sehr enge Verteilung der Zusammensetzung, indem die meisten Polymermoleküle ungefähr den gleichen Comonomergehalt aufweisen, und das Comonomer ist innerhalb jedes Moleküls regellos verteilt. Demgegenüber erzeugen herkömmliche Ziegler-Natta-Katalysatoren im allgemeinen Copolymeren mit einer beträchtlich weiteren Verteilung der Zusammensetzung, wobei die Comonomerinklusion zwischen den Polymermolekülen stark schwankt.

[0046] Ein Merkmal der Verteilung der Zusammensetzung ist der "Index der Weite der Verteilung der Zusammensetzung" ("CDBI"). Eine Definition des Index der Weite der Verteilung der Zusammensetzung (CDBI) und das Verfahren zur Bestimmung des CDBI kann man in US-Patent Nr. 5,206,075 und der PCT-Veröffentlichung WO 93/03093 finden. Der CDBI wird anhand der Kurve des Gewichtsanteils gegenüber der Verteilung der Zusammensetzung bestimmt, indem der Gewichtsprozentsatz einer Probe festgestellt wird, die einen Comonomergehalt innerhalb von 50 % des mittleren Comonomergehalts auf jeder Seite des Mittelwerts hat. Der CDBI eines Copolymers wird unter Anwendung allgemein bekannter Verfahren zur Abtrennung einzelner Fraktionen einer Probe des Copolymers leicht festgestellt. Ein solches Verfahren ist die Elutionsfraktionierung mit Temperaturerhöhung (TREF), wie sie bei Wild, et al., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., Bd. 20, S. 441 (1982) beschrieben ist.

[0047] Für die Bestimmung des CDBI wird zuerst eine Kurve der Verteilung der Löslichkeit für das Copolymer erstellt. Dies kann erreicht werden, indem die Daten verwendet werden, die bei dem vorstehend beschriebenen TREF-Verfahren gewonnen wurden. Diese Kurve der Verteilung der Löslichkeit ist eine graphische Darstellung des Gewichtsanteils des Copolymers, der gelöst ist, als Funktion der Temperatur. Diese wird in eine Kurve des Gewichtsanteils gegenüber der Verteilung der Zusammensetzung umgewandelt. Um den Zusammenhang der

Zusammensetzung mit der Elutionstemperatur zu vereinfachen, wird angenommen, daß alle Fraktionen ein Mn ≥ 15000 aufweisen, wobei Mn das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Fraktion ist. Irgendwelche vorhandenen Fraktionen mit geringem Gewicht stellen im allgemeinen einen unbedeutenden Anteil der VLDPE-Polymeren dar. Im Rest dieser Beschreibung und in den zugehörigen Ansprüchen wird an der Annahme festgehalten, daß alle Fraktionen bei der CDBI-Messung ein Mn ≥ 15000 aufweisen.

[0048] Die VLDPE-Polymeren können auch durch die Molekulargewichtsverteilung (MWD) gekennzeichnet werden. Die Molekulargewichtsverteilung (MWD) ist ein Merkmal für den Bereich der Molekulargewichte innerhalb einer gegebenen Polymerprobe. Es ist allgemein bekannt, daß die Weite der MWD durch die Verhältnisse der verschiedenen Durchschnittswerte des Molekulargewichts, wie das Verhältnis zwischen dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts, Mw/Mn, oder das Verhältnis zwischen dem Z-gemittelten Molekulargewicht und dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts, Mz/Mw, gekennzeichnet werden kann.

[0049] Mz, Mw und Mn können unter Anwendung der Gel-Permeationschromatographie (GPC) gemessen werden, die auch als grösenselektive Chromatographie (SEC) bekannt ist. Diese Technik verwendet ein Gerät, das mit porösen Betten gepackte Säulen enthält, ein Elutionslösungsmitel und einen Detektor, um Polymermoleküle unterschiedlicher Größe zu trennen. Bei einer typischen Messung ist das verwendete GPC-Gerät ein Waters-Chromatograph, der mit Ultrastyrolgel-Säulen ausgestattet ist, der bei 145°C arbeitet. Das verwendete Elutionslösungsmitel ist Trichlorbenzol. Die Säulen werden geeicht, wobei 16 Polystyrolstandards mit genau bekanntem Molekulargewicht verwendet werden. Der Zusammenhang zwischen dem zurückgehaltenen Volumen des Polystyrols, das von den Standards erhalten wurde, und dem zurückgehaltenen Volumen des getesteten Polymers ergibt das Molekulargewicht des Polymers.

[0050] Das durchschnittliche Molekulargewicht M kann anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^{n+1}}{\sum_i N_i M_i^n}$$

worin N_i die Anzahl der Moleküle mit dem Molekulargewicht M_i ist. Wenn $n = 0$ ist, ist M das Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn. Wenn $n = 1$ ist, ist M das Gewichtsmittel des Molekulargewichts Mw. Wenn $n = 2$ ist, ist M das Z-gemittelte Molekulargewicht Mz. Die gewünschte MWD-Funktion (z.B. Mw/Mn oder Mz/Mw) ist das Verhältnis der entsprechenden Werte für M. Die Messung von M und MWD ist auf diesem Fachgebiet allgemein bekannt und z.B. bei Slade, P.E. Ed., Polymer Molecular Weights Part II, Marcel Dekker, Inc., NY, (1975) 287-368; Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems 3. Aufl., Hemisphere Pub, Corp., NY, (1989) 155-160; in US-Patent Nr. 4,540,753, bei Verstrate et al., Macromolecules, Bd. 21, (1988) 3360 und in dort genannten Dokumenten ausführlicher erläutert.

[0051] Die in den nachfolgenden Ansprüchen aufgeführten VLDPE-Polymeren sind vorzugsweise lineare Polymeren, d.h. ohne langkettige Verzweigung. In der vorliegenden Beschreibung steht der Begriff "linear" für ein Polymer, das eine lineare Hauptkette hat und keine langkettige Verzweigung aufweist, d.h. ein "lineares" Polymer ist ein solches, das die langkettigen Verzweigungen nicht hat, die für ein SLEP-Polymer charakteristisch sind, wie es in US-Patenten Nr. 5,272,236 und 5,278,272 definiert ist. Ein "im wesentlichen lineares" Polymer, wie es in diesen Patenten offenbart ist, ist folglich aufgrund des Vorhandenseins einer langkettigen Verzweigung kein "lineares" Polymer.

[0052] Bevorzugte VLDPE-Polymeren weisen zusätzlich, zur Dichte, dem Schmelzindex und anderen Parametern, die hier angegeben sind, eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften auf:

- (a) einer Verteilung der Zusammensetzung CDBI von 50 bis 85 %, nach einer anderen Ausführungsform 60 bis 80 % oder 55 bis 75 oder 55 % oder mehr bis 70 % oder weniger;
- (b) eine Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 2 bis 3, nach einer anderen Ausführungsform von 2,2 bis 2,8;
- (c) eine Molekulargewichtsverteilung Mz/Mw von weniger als 2; und
- (d) das Vorhandensein von zwei Peaks bei der TREF-Messung.

[0053] Besonders bevorzugte VLDPE, die einige dieser oder all diese Eigenschaften aufweisen, sind die vorstehend beschriebenen, in der Gasphase mit einem Metallocen erzeugten VLDPE.

[0054] Zwei Peaks bei der TREF-Messung, wie es in dieser Beschreibung und den zugehörigen Ansprüchen verwendet wird, bedeutet das Vorhandensein von zwei deutlichen Peaks für die Reaktion bei der normierten ELS (Massebestimmung durch Verdampfung-Lichtstreuung) in einer Kurve der normierten ELS-Reaktion (senkrecht oder y-Achse) gegenüber der Elutionstemperatur (waagerecht oder x-Achse bei der Temperaturerhöhung von links nach rechts), wobei die TREF-Methode angewendet wird, die im nachfolgenden Abschnitt "Beispiele" offenbart ist. Ein "Peak" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß sich die allgemeine Neigung der Kurve mit steigender Temperatur von positiv zu negativ ändert. Zwischen den beiden Peaks gibt es ein örtliches Tal, bei dem sich die allgemeine Neigung der Kurve mit steigender Temperatur von negativ zu positiv ändert. "Allgemeiner Trend" der Kurve soll mehrere örtliche Täler und Maxima ausschließen, die in Intervallen von 2°C oder weniger auftreten können. Die beiden deutlichen Peaks sind vorzugsweise mindestens 3°C getrennt, stärker bevorzugt mindestens 4°C getrennt, noch stärker bevorzugt mindestens 5°C getrennt. Außerdem erscheinen beide deutlichen Peaks bei einer Temperatur in der Kurve von mehr als 20°C und weniger als 120°C, wenn die Elutionstemperatur gegen 0°C oder darunter läuft. Diese Einschränkung vermeidet eine Verwechslung mit dem augenscheinlichen Peak in der Kurve bei einer geringen Temperatur, der durch Material verursacht wird, das bei der niedrigsten Elutionstemperatur löslich bleibt. Zwei Peaks in einer solchen Kurve zeigen eine bimodale Verteilung der Zusammensetzung (CD). Eine bimodale CD kann auch nach anderen Verfahren bestimmt werden, die dem Fachmann bekannt sind. Ein solches anderes Verfahren für die TREF-Messung, das angewendet werden kann, wenn das vorstehend genannte Verfahren keine zwei Peaks zeigt, ist bei B. Monrabal, "Crystallization Analysis Fractionation: A New Technique for the Analysis of Branching Distribution in Polyolefins", Journal of Applied Polymer Science, Bd. 52, 491-499 (1994) offenbart.

[0055] Ein bevorzugtes Gleichgewicht der Eigenschaften, insbesondere bei Folienzwecken, wird gemäß dieser Erfindung erreicht, wenn die langkettige Verzweigung des VLDPE verringert wird. Folglich sind in bezug auf die vorstehend beschriebenen Katalysatorstrukturen Bis-Cp-Strukturen gegenüber Mono-Cp-Strukturen bevorzugt, nicht überbrückte Strukturen sind gegenüber überbrückten Strukturen bevorzugt und nicht überbrückte Bis-Cp-Strukturen sind besonders bevorzugt. Bevorzugte Katalysatorsysteme, die eine langkettige Verzweigung minimieren oder eliminieren, so daß Polymere erzeugt werden, die im wesentlichen frei oder frei von einer langkettigen Verzweigung sind, basieren auf nicht überbrückten Bis-Cp-Zirconocenen, wie Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, sind jedoch nicht darauf begrenzt.

[0056] Symmetrische Metallocene können verwendet werden, um das erfindungsgemäße VLDPE-Polymer herzustellen. Zu symmetrischen Metallocenen gehören die folgenden, sie sind jedoch nicht darauf begrenzt:

Bis(methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(ethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(propylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(isobutylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(pentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(isopentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(cyclopentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(phenylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(benzylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(trimethylsilylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(cyclopropylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(cyclopentylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(cyclohexylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(propenylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(butenylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,3-ethylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,3-propylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid
 Bis(1,3-butylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,3-isopropylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,3-isobutylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid,
 Bis(1,3-methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und

Bis(1,2,4-dimethylpropylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid.

[0057] Unsymmetrische Metallocene können verwendet werden, um das erfindungsgemäße VLDPE-Polymer herzustellen. Zu unsymmetrischen Metallocenen gehören die folgenden, sie sind jedoch nicht darauf begrenzt: Cyclopentadienyl(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1,2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(tetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(pentamethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(propylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(pentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(isobutylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(cyclopentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(isopentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(benzylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(phenylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1,3-propylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1,3-butylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1,3-isobutylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1,2,4-dimethylpropylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(propylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(cyclopentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(> 1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(propylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(cyclopentylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(ethyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(propyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Methylcyclopentadienyl)(propyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (1,3-Dimethylcyclopentadienyl)(propyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (1,2,4-Trimethylcyclopentadienyl)(propyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, (Propylcyclopentadienyl)(propyltetramethylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(indenyl)zirconiumdichlorid, (Methylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid, (1,3-Dimethylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid, (1,2,4-Trimethylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(indenyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1-methylindenyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1,3-dimethylindenyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(1,2,3-trimethylindenyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(4,7-dimethylindenyl)zirconiumdichlorid, (Tetramethylcyclopentadienyl)(4,7-dimethylindenyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(4,7-dimethylindenyl)zirconiumdichlorid, Cyclopentadienyl(5,6-dimethylindenyl)zirconiumdichlorid, (Pentamethylcyclopentadienyl)(5,6-dimethylindenyl)zirconiumdichlorid und (Tetramethylcyclopentadienyl)(5,6-dimethylindenyl)zirconiumdichlorid.

[0058] Ein bevorzugtes Gleichgewicht der Folieneigenschaften wird gemäß dieser Erfindung erreicht, wenn die langkettige Verzweigung des VLDPE verringert wird und stärker bevorzugt, wenn es keine langkettige Verzweigung gibt. In bezug auf die vorstehend beschriebenen Katalysatorstrukturen sind folglich Bis-Cp-Strukturen gegenüber Mono-Cp-Strukturen bevorzugt, nicht überbrückte Strukturen sind gegenüber überbrückten Strukturen bevorzugt und nicht überbrückte Bis-Cp-Strukturen sind besonders bevorzugt.

[0059] Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators wird nachfolgend beschrieben und kann in den US-Anmeldungen Seriennr. 265,533, die am 24. Juni 1994 eingereicht worden ist

und auf die nun verzichtet wurde, und 265,532 nachgelesen werden, die am 24. Juni 1994 eingereicht worden ist und auf die nun verzichtet wurde. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Metallocenkatalysatorkomponente typischerweise in einer Flüssigkeit aufgeschlämmt, so daß eine Metallocenlösung entsteht, und eine getrennte Lösung wird erzeugt, die einen Aktivator und eine Flüssigkeit enthält. Die Flüssigkeit kann irgendein kompatibles Lösungsmittel oder eine andere Flüssigkeit sein, die mit zumindest einer Metallocenkatalysatorkomponente und/oder zumindest einem Aktivator eine Lösung bilden kann. Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die Flüssigkeit ein cyclischer aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, besonders bevorzugt Toluol. Die Metallocen- und die Aktivatorlösung werden vorzugsweise miteinander gemischt und einem porösen Träger zugegeben, so daß das Gesamtvolumen der Metallocenlösung und der Aktivatorlösung oder der Metallocen- und Aktivatorlösung weniger als das Vierfache des Porenvolumens des porösen Trägers, stärker bevorzugt weniger als das Dreifache, noch stärker bevorzugt weniger als das Zweifache beträgt und stärker bevorzugt im Bereich von 1- bis 1,5-Fachen bis zum 2,5- bis 4-Fachen und besonders bevorzugt im Bereich vom 1,5- bis 3-Fachen liegt. Bei der bevorzugten Ausführungsform wird dem Katalysatoransatz auch ein antistatisches Mittel zugesetzt.

[0060] Nach einer Ausführungsform wird der Metallocenkatalysator aus Siliciumdioxid hergestellt, das bei 600°C dehydratisiert worden ist. Der Katalysator ist ein handelsüblicher Katalysator, der in einem Mischgefäß mit einem Rührer hergestellt worden ist. Dem Mischer wird eine erste Charge aus 1156 pound (462 kg) Toluol zugesetzt. Dem folgten unter Mischen 925 pound (421 kg) von 30 Gew.-% Methylalumoxan in Toluol. Darauf folgten 100 pound (46 kg) von 20 Gew.-% Bis(1,3-methyl-n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid in Toluol (20,4 pound (9,3 kg) enthaltenes Metallocen). Dem Mischer werden weitere 144 pound (66 kg) Toluol zugesetzt, um den Zylinder für die Metallocenbeschickung zu spülen, und es konnte 30 Minuten bei Umgebungsbedingungen gemischt werden. Dem folgten 54,3 pound (25 kg) AS-990 in Toluol, eine Lösung eines Oberflächenmodifikationsmittels, die 5,3 pound (2,4 kg) darin enthaltenes AS-990 aufwies.

[0061] Weitere 100 pound (46 kg) Toluol spülten den Behälter des Oberflächenmodifikationsmittels und wurden dem Mischer zugesetzt. Die entstandene Dickstoffsuspension wird bei 3,2 psia (70,6 kPa) und 175°F (79°C) zu einem frei fließenden Pulver vakuumgetrocknet. Das abschließende Katalysatorgewicht betrug 1093 pound (497 kg). Der Katalysator kann eine abschließende Zirconiumbeladung von 0,40 % und eine Aluminiumbeladung von 12,0 % aufweisen.

[0062] Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist ein im wesentlichen homogenes Katalysatorsystem bevorzugt. Für die Zwecke dieser Patentbeschreibung und der zugehörigen Ansprüche ist ein "im wesentlichen homogener Katalysator" ein solcher, bei dem das Molverhältnis des Übergangsmetalls der Katalysatorkomponente, vorzugsweise mit einem Aktivator, gleichmäßig über den ganzen porösen Träger verteilt ist.

[0063] Das Verfahren zum Messen des gesamten Porenvolumens eines porösen Trägers ist auf diesem Fachgebiet allgemein bekannt. Einzelheiten eines dieser Verfahren sind im Band 1, Experimental Methods in Catalytic Research (Academic Press, 1968) (siehe insbesondere Seiten 67-96) erläutert. Dieses bevorzugte Verfahren beinhaltet die Verwendung einer klassischen BET-Vorrichtung für die Stickstoffabsorption. Ein anderes auf diesem Fachgebiet allgemein bekanntes Verfahren ist bei Innes, Total porosity and Particle Density of Fluid Catalysts By Liquid Titration, Bd. 28, Nr. 3, Analytical Chemistry 332-334 (März 1956) beschrieben.

[0064] Das Molverhältnis zwischen dem Metall der Aktivatorkomponente und dem Übergangsmetall der Metallocenkomponente liegt im Bereich von 0,3:1 bis 1000:1, vorzugsweise von 20:1 bis 800:1 und besonders bevorzugt von 50:1 bis 500:1. Wenn der Aktivator ein ionisierender Aktivator ist, wie er bereits beschrieben wurde, liegt das Molverhältnis zwischen dem Metall der Aktivatorkomponente und der Übergangsmetallkomponente vorzugsweise im Bereich von 0,3:1 bis 3:1. Die Komponente zur Übergangsmetallkomponente liegt vorzugsweise in einem Bereich der Verhältnisse von 0,3:1 bis 3:1.

[0065] Typischerweise wird bei einem Gasphasenpolymerisationsverfahren ein kontinuierlicher Zyklus angewendet, wobei in einem Teil des Zyklus eines Reaktors ein Umlaufgasstrom, der sonst als Umlaufstrom oder verwirbelndes Medium bekannt ist, im Reaktor durch die Polymerisationswärme erwärmt wird. Diese Wärme wird in einem anderen Teil des Zyklus durch ein Kühlssystem außerhalb des Reaktors abgeleitet. (Siehe z.B. US-Patente Nr. 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471 und 5,462,999.

[0066] Bei einem Verfahren zur Herstellung eines Polymers aus Monomeren in einem mit einem Gas verwirbelten Bett wird im allgemeinen ein gasförmiger Strom, der ein Monomer oder mehrere Monomere enthält, unter reaktiven Bedingungen in Gegenwart eines Katalysators kontinuierlich im Kreislauf durch ein Wirbelbett geleitet. Der gasförmige Strom wird aus dem Wirbelbett abgezogen und im Kreislauf wieder in den Reaktor ge-

leitet. Gleichzeitig wird Polymerprodukt aus dem Reaktor abgezogen und neues oder frisches Monomer zugesetzt, um das polymerisierte Monomer zu ersetzen.

[0067] Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Verfahren im wesentlichen frei von einem Radikalfänger. Für die Zwecke dieser Patentbeschreibung und der zugehörigen Ansprüche bedeutet der Begriff "im wesentlichen frei", daß während des erfindungsgemäßen Verfahrens zu irgendeinem gegebenen Zeitpunkt während des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht mehr als 10 ppm eines Radikalfängers vorhanden sind, und zwar auf das Gesamtgewicht des Umlaufstroms bezogen.

[0068] Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Verfahren im wesentlichen frei von einem Radikalfänger. Für die Zwecke dieser Patentbeschreibung und der zugehörigen Ansprüche wird der Begriff "im wesentlichen frei" so definiert, daß während des erfindungsgemäßen Verfahrens zu irgendeinem gegebenen Zeitpunkt während des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht mehr als 50 ppm eines Radikalfängers vorhanden sind, und zwar auf das Gesamtgewicht des Wirbelbetts bezogen.

[0069] Nach einer Ausführungsform ist beim Anfahren des Reaktors, um Verunreinigungen zu entfernen und die Einleitung der Polymerisation zu sichern, während der ersten 12 Stunden ab dem Zeitpunkt, zu dem der Katalysator in den Reaktor gegeben wird, vorzugsweise bis zu 6 Stunden, stärker bevorzugt weniger als 3 Stunden, noch stärker bevorzugt weniger als 2 Stunden und besonders bevorzugt weniger als 1 Stunde ein Radikalfänger in einer Menge von weniger als 300 ppm, vorzugsweise weniger als 250 ppm, stärker bevorzugt weniger als 200 ppm, noch stärker bevorzugt weniger als 150 ppm, noch stärker bevorzugt weniger als 100 ppm und besonders bevorzugt weniger als 50 ppm vorhanden, und zwar auf das Gesamtgewicht des Wirbelbetts bezogen, und dann wird die Einführung des Radikalfängers beendet.

[0070] Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Radikalfänger in einer ausreichenden Menge vorhanden, bis der erfindungsgemäße Katalysator eine Katalysatorproduktivität auf der Basis des Gewichtsverhältnisses von mehr als 1000 Gramm Polymer pro Gramm des Katalysators, vorzugsweise von mehr als etwa 1500, stärker bevorzugt von mehr als 2000, noch stärker bevorzugt von mehr als 2500 und besonders bevorzugt von mehr als 3000 erreicht hat.

[0071] Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Radikalfänger beim Anfahren in einer ausreichenden Menge vorhanden, bis der erfindungsgemäße Katalysator eine Katalysatorproduktivität von 40 % der des stationären Zustands, vorzugsweise weniger als 30 %, noch stärker bevorzugt weniger als 20 % und besonders bevorzugt weniger als 10 % erreicht hat. Für die Zwecke dieser Patentschrift und der zugehörigen Ansprüche ist "stationärer Zustand" die Produktionsgeschwindigkeit, das Gewicht des pro Stunde erzeugten Polymers.

[0072] Die Produktivität des Katalysators oder des Katalysatorsystems wird vom Partialdruck des hauptsächlichen Monomers (d.h. Ethylen oder Propylen) beeinflußt. Die bevorzugten Mol-% des Monomers, Ethylen oder Propylen, liegen zwischen 25 und 90 Mol-%, und der Partialdruck des Monomers liegt im Bereich von 75 psia (517 kPa) bis 300 psia (2069 kPa), was typische Bedingungen bei einem Gasphasenpolymerisationsverfahren sind.

[0073] Wenn beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Radikalfänger verwendet wird, kann der Radikalfänger typischerweise direkt in den Reaktor oder indirekt in den Umlaufstrom oder in irgendeine externe Einrichtung eingeführt werden, die den Radikalfänger in den Reaktor einbringen kann. Bei einem typischen Gasphasenverfahren gelangt der Radikalfänger vorzugsweise direkt in den Reaktor und besonders bevorzugt direkt in das Reaktorbett oder tritt unter der Verteilerplatte ein, vorzugsweise nachdem das Bett in einem verwirbelten Zustand vorliegt. Nach einer Ausführungsform kann der Radikalfänger einmal, diskontinuierlich oder kontinuierlich in das Reaktorsystem eingebbracht werden.

[0074] Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Radikalfänger wird mit einer Rate in den Reaktor eingeführt, die 10 ppm bis 100 ppm äquivalent ist, und zwar auf den stationären Zustand, die Produktionsgeschwindigkeit, bezogen, und danach wird das Einführen des Radikalfängers unterbrochen.

[0075] Nach einer weiteren Ausführungsform wird der Radikalfänger, wenn er verwendet wird, insbesondere beim Anfahren mit einer ausreichenden Rate eingeführt, so daß für eine Zunahme der auf das Gewichtsverhältnis bezogenen Katalysatorproduktivität bei einem Wert von 200 Gramm Polymer pro Gramm Katalysator pro Minute, vorzugsweise einem Wert von 300, noch stärker bevorzugt einem Wert von 400 und besonders bevorzugt einem Wert von 500 gesorgt wird.

[0076] Nach einer weiteren Ausführungsform ist das Molverhältnis zwischen dem Metall des Radikalfängers und dem Übergangsmetall der Metallocenkatalysatorkomponente gleich etwa 0,2, multipliziert mit den ppm des Radikalfängers, bezogen auf die Produktionsgeschwindigkeit, multipliziert mit der Katalysatorproduktivität in Kilogramm Polymer pro Gramm Katalysator. Der Bereich des Molverhältnisses beträgt etwa 300 bis 10. Nach einer bevorzugten Ausführungsform, bei der ein Aluminiumalkyl als Radikalfänger verwendet wird, wird das Molverhältnis als Aluminium (Al) zum Übergangsmetall, z.B. Zirconium, angegeben, wobei die Mole von Al auf die Gesamtmenge des verwendeten Radikalfängers bezogen sind.

[0077] Es ist auch bevorzugt, den Wasserstoff dem System nicht gleichzeitig mit dem Radikalfänger zuzusetzen. Es liegt ebenfalls im Umfang dieser Erfindung, daß der Radikalfänger auf einem Träger getrennt von dem eingeführt werden kann, der benutzt wird, wenn im erfindungsgemäßen Verfahren ein getragenes Metallocenkatalysatorsystem verwendet wird.

[0078] Für die Zwecke dieser Patentschrift und der zugehörigen Ansprüche sind "Feinstoffe" Polymerpartikel mit einer Größe von weniger als 125 μm. Feinstoffe dieser Größe können unter Verwendung eines üblichen Siebs mit einer Siebgröße von 120 mesh gemessen werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform beträgt bei der Menge des Radikalfängers, die zu irgendeinem gegebenen Zeitpunkt während des erfindungsgemäßen Verfahrens im Reaktor vorhanden ist, die Menge der Feinstoffe mit weniger als 125 μm weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 1 %, stärker bevorzugt weniger als 0,85 % bis weniger als 0,05 %.

[0079] Es liegt innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, daß außerhalb des Reaktors ein System verwendet werden kann, um in das erfindungsgemäße Verfahren eingeführte Radikalfänger aus dem Umlaufstrom zu entfernen. Dies würde dann den Umlauf des Radikalfängers zurück in den Reaktor verhindern und vermeiden, daß sich im Reaktorsystem Radikalfänger aufbaut. Es ist erwartet, daß ein solches System vor dem Wärmeaustauscher oder Kompressor in der Leitung für den Umlaufstrom angeordnet wird. Es wird erwogen, daß ein solches System den Radikalfänger aus dem verwirbelnden Medium in der Leitung für den Umlaufstrom kondensiert. Es wäre bevorzugt, das verwirbelnde Medium zu behandeln, so daß der Radikalfänger entfernt wird, siehe z.B. US-Patent Nr. 4,460,755.

[0080] Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird auch in Betracht gezogen, daß der Radikalfänger während des Verfahrens diskontinuierlich eingeführt werden kann, wobei mehr als 90 %, vorzugsweise mehr als 95 % des gesamten eingeführten Radikalfängers aus dem Umlaufstrom entfernt werden. Bei dieser Erfindung wird auch erwogen, daß der Katalysator oder das Katalysatorsystem oder Komponenten davon gemäß dieser Erfindung beim Anfahren als Radikalfänger verwendet werden kann, das wäre jedoch ein teures Verfahren.

[0081] Nach der besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Verfahren ein Gasphasenpolymerisationsverfahren, das nach einem kondensierten Modus arbeitet. Für die Zwecke dieser Patentschrift und der zugehörigen Ansprüche wird das Verfahren des zielbewußten Einführens eines Umlaufstroms mit einer flüssigen Phase und einer Gasphase in einen Reaktor, so daß der Gewichtsprozentsatz der Flüssigkeit, auf das Gesamtgewicht des Umlaufstroms bezogen, mehr als 2,0 Gew.-% beträgt, so definiert, daß ein Gasphasenpolymerisationsverfahren nach einem "kondensierten Modus" durchgeführt wird.

[0082] Nach einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt der Gewichtsprozentsatz der Flüssigkeit im Umlaufstrom, und zwar auf das Gesamtgewicht des Umlaufstroms bezogen, im Bereich von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise bei mehr als 10 Gew.-% und stärker bevorzugt bei mehr als 15 Gew.-% und noch stärker bevorzugt bei mehr als 20 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 %. In Abhängigkeit von der gewünschten Produktionsgeschwindigkeit kann jedoch irgendein Wert des kondensierten Modus angewendet werden.

[0083] Nach einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sollte die Menge des verwendeten Radikalfängers, falls einer benutzt wird, bei einem Molverhältnis von weniger als 100, vorzugsweise weniger als 50, stärker bevorzugt weniger als etwa 25 liegen, und zwar auf das Molverhältnis zwischen dem Metall des Übergangsmetall-Radikalfängers und dem Übergangsmetall des Metallocens bezogen, wenn der Radikalfänger eine aluminiumhaltige Organometallverbindung ist und das Übergangsmetall des Metallocens ein Metall der Gruppe 4 ist, dann basiert das vorstehend genannte Molverhältnis auf den Molen von Aluminium zu den Molen des Metalls der Gruppe 4 des Katalysators.

[0084] Verschmutzen ist ein Begriff, der dazu dient, das Ansammeln von Polymerablagerungen auf Oberflächen in einem Reaktor zu beschreiben. Das Verschmutzen ist für alle Teile eines Polymerisationsverfahrens schädlich, einschließlich dem Reaktor und seiner damit verbundenen Systeme und Bauelemente. Eine Ver-

schmutzung ist in Bereichen besonders zerstörerisch, die den Gasstrom oder den Flüssigkeitsstrom einschränken. Die beiden wichtigsten Gebiete von grundsätzlichem Interesse sind das Verschmutzen des Wärmeaustauschers und der Verteilerplatte. Der Wärmeaustauscher besteht aus einer Reihe von Rohren mit einem kleinen Durchmesser, die in einem Rohrbündel angeordnet sind. Die Verteilerplatte ist eine durchgängige Platte, die zahlreiche Öffnungen mit einem kleinen Durchmesser enthält, durch die das im Umlaufstrom enthaltene Gas geleitet wird, bevor es in die Reaktionszone gelangt oder in einem Wirbelbettreaktor im Bett des festen Polymers verteilt wird, wie es in US-Patent Nr. 4,933,149 beschrieben ist.

[0085] Die Verschmutzung zeigt sich als Zunahme des Druckabfalls entlang der Platte oder des Kühlers oder beider. Wenn der Druckabfall erst einmal zu hoch geworden ist, kann Gas oder Flüssigkeit vom Kompressor nicht mehr wirksam zirkuliert werden, und es ist oft erforderlich, den Reaktor abzuschalten. Das Reinigen des Reaktors kann einige Tage dauern, und es ist sehr zeitaufwendig und teuer. Eine Verschmutzung kann auch in der Leitung für das Umlaufgas und im Kompressor vorkommen, begleitet jedoch gewöhnlich eine Verschmutzung der Platte und des Kühlers.

[0086] Um die Verschmutzungsrate mengenmäßig zu erfassen, ist es nützlich, ein Verschmutzungsfaktor F zu definieren. F ist der Anteil der Fläche eines Lochs, der verschmutzt ist. Wenn F = 0 (0 %) ist, dann gibt es keine Verschmutzung. Wenn F = 1 (100 %) ist, ist das Loch andererseits vollständig verstopft. Man kann einen Zusammenhang zwischen der Verschmutzung und dem Druckabfall ΔP zu einem gegebenen Zeitpunkt in bezug auf den Druckabfall eines sauberen Systems ΔP_0 erstellen. Wenn die Verschmutzung zunimmt, steigt ΔP und ist größer als der anfängliche Druckabfall ΔP_0 . F wird mit der folgenden Gleichung angegeben: [siehe Gleichung im Original] (I) Kühlerschmutzung [für eine Darstellung der chemischen Struktur siehe ursprüngliches Patent] (II). Wenn F größer als 0,3 bis 0,4 ist (30 bis 40 %), ist im allgemeinen das Abschalten des Reaktors unvermeidlich. F beträgt vorzugsweise weniger als 40 %, vorzugsweise weniger als 30 %, noch stärker bevorzugt weniger als 20 %, noch stärker bevorzugt weniger als 15 % und besonders bevorzugt weniger als 10 % bis 0 %. Die Verschmutzungsrate, die Änderung von F als Funktion der Zeit, dient der mengenmäßigen Erfassung der Verschmutzung. Wenn keine Verschmutzung vorkommt, ist die Verschmutzungsrate Null. Eine akzeptable Mindestrate der Verschmutzung beträgt bei einem kommerziellen Verfahren etwa 12 Prozent/Monat oder 0,4 Prozent/Tag, vorzugsweise weniger als 0,3 Prozent/Tag, noch stärker bevorzugt weniger als 0,2 Prozent/Tag und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Prozent/Tag.

[0087] Die Partikelgröße wird wie folgt bestimmt; die Partikelgröße wird gemessen, indem das Gewicht des auf einer Reihe von US-Standard= sieben aufgefangenen Materials bestimmt und das Gewichtsmittel der Partikelgröße festgestellt wird.

[0088] Die Feinstoffe werden als Prozentsatz der gesamten Verteilung definiert, die durch ein Standardsieb mit 120 mesh hindurchgeht.

[0089] Nach einer Ausführungsform wird das Verfahren unter Verwendung eines Metallocenkatalysators durchgeführt, der auf Bis(1,3-methyl-n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid basiert, das in diesem Beispiel beschrieben ist. Es zeigt die Verschmutzungswirkung, wenn mit einem kommerziellen Reaktor unter Verwendung von TEAL gearbeitet wird. Dieses Beispiel enthält eine Information zum Anfahren eines kommerziellen Reaktors bei einem Metallocenkatalysator.

[0090] Mögliche Optimierungen des Gasphasenpolymerisationsverfahrens und weitere Katalysatorpräparate sind in US-Patenten Nr. 5,763,543, 6,087,291 und 5,712,352 und den veröffentlichten PCT-Anmeldungen WO 00/02930 und WO 00/02931 offenbart.

[0091] Obwohl die VLDPE-Polymerkomponente der erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Gemische als einzelnes Polymer erläutert worden ist, werden hier auch Gemische von zwei oder mehreren derartigen VLDPE-Polymeren in Betracht gezogen, die die hier beschriebenen Eigenschaften aufweisen.

4.2 HDPE-KOMPONENTE

[0092] Das Polymergemisch schließt auch ein Polymer aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) ein. Die Begriffe Polymer aus "Polyethylen hoher Dichte" und "HDPE"-Polymer stehen hier für ein Homopolymer oder Copolymer von Ethylen mit einer Dichte von mehr als 0,940 g/cm³. Polymere mit mehr als zwei Arten von Monomeren, wie Terpolymere, sind ebenfalls im hier verwendeten Begriff "Copolymer" eingeschlossen. Die Comonomere, die im allgemeinen für die Herstellung HDPE-Copolymeren nützlich sind, schließen α -Olefine, wie C₃-C₂₀- α -Olefine und vorzugsweise C₃-C₁₂- α -Olefine ein. Das Comonomer aus einem α -Olefin kann linear oder

verzweigt sein, und falls erwünscht können zwei oder mehr Comonomere verwendet werden. Zu Beispielen geeigneter Comonomere gehören lineare C₃-C₁₂- α -Olefine und α -Olefine mit einer oder mehreren C₁-C₃-Alkylverzweigungen oder einer Arylgruppe. Zu bestimmten Beispielen gehören Propylen; 3-Methyl-1-buten; 3,3-Dimethyl-1-butene; 1-Penten; 1-Penten mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propylsubstituenten; 1-Hexen mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propylsubstituenten; 1-Hepten mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propylsubstituenten; 1-Octen mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyl- oder Propylsubstituenten; 1-Nonen mit einem oder mehreren Methyl-, Ethyloder Propylsubstituenten; mit Ethyl, Methyl oder Dimethyl substituiertes 1-Decen; 1-Dodecen; und Styrol. Es sollte selbstverständlich sein, daß die vorangegangene Aufzählung der Comonomere nur als Beispiel dient und keine Einschränkung darstellen soll. Zu bevorzugten Comonomeren gehören Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen, 1-Octen und Styrol.

[0093] Zu weiteren vorteilhaften Comonomeren gehören polare Vinylmonomere, konjugierte und nicht-konjugierte Diene, Acetylen- und Aldehydmonomere, die in Terpolymerzusammensetzungen in geringfügigen Mengen enthalten sein können. Als Comonomere vorteilhafte nicht-konjugierte Diene sind vorzugsweise geradketige Kohlenwasserstoffdiolefine oder mit Cycloalkenyl substituierte Alkene mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen. Zu geeigneten nicht-konjugierten Dienen gehören z.B.: (a) geradkettige acyclische Diene, wie 1,4-Hexadien und 1,6-Octadien; (b) verzweigte acyclische Diene, wie 5-Methyl-1,4-hexadien; 3,7-Dimethyl-1,6-octadien; und 3,7-Dimethyl-1,7-octacien; (c) alicyclische Diene mit einem einzigen Ring, wie 1,4-Cyclohexadien; 1,5-Cyclooctadien und 1,7-Cyclododecadien; (d) alicyclische kondensierte Diene mit mehreren Ringen und Diene mit überbrückten Ringen, wie Tetrahydroinden; Norbornadien; Methyltetrahydroinden; Dicyclopentadien (DCPD); Bicyclo-(2.2.1)-hepta-2,5-dien; Alkenyl-, Alkyliden-, Cycloalkenyl- und Cycloalkylidennorbornene, wie S-Methylen-2-norbornen (MNB), 5-Propenyl-2-norbornen, 5-Isopropyliden-2-norbornen, 5-(4-Cyclopentenyl)-2-norbornen, 5-Cyclohexyliden-2-norbornen und 5-Vinyl-2-norbornen (VNB); und (e) mit Cycloalkenyl substituierte Alkene, wie Vinylcyclohexen, Allylcyclohexen, Vinylcycloocten, 4-Vinylcyclohexen, Allylcycloden und Vinylcyclododecen. Von den typischerweise verwendeten nicht-konjugierten Dienen sind die bevorzugten Diene Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien, 5-Methylen-2-norbornen, 5-Ethyliden-2-norbornen und Tetra-cyc-10-(Δ -11,12)-5,8-dodecen. Besonders bevorzugte Diolefine sind 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB), 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien (DCPD), Norbornadien und 5-Vinyl-2-norbornen (VNB).

[0094] Die verwendete Comonomermenge hängt von der gewünschten Dichte des HDPE-Polymers und den ausgewählten bestimmten Comonomeren ab. Der Fachmann kann den angemessenen Comonomergehalt leicht bestimmen, der geeignet ist, um ein HDPE-Polymer mit der gewünschten Dichte zu erzeugen.

[0095] Nach einer Ausführungsform hat das HDPE-Polymer eine Dichte von mehr als 0,940 g/cm³, vorzugsweise von 0,940 bis 0,970 g/cm³, stärker bevorzugt von 0,940 bis 0,960 g/cm³. Nach einer Ausführungsform kann das HDPE-Polymer einen Schmelzindex von 0,01 bis 45 g/10 min haben, und zwar gemäß ASTM-1238, Bedingung E gemessen.

[0096] Das HDPE-Polymer kann unter Anwendung irgendeines herkömmlichen Polymerisationsverfahrens, wie eines Lösungs-, Suspensions- oder Gasphasenverfahrens, und eines geeigneten Katalysators, wie eines Ziegler-Natta-Katalysators oder eines Metallocenkatalysators, hergestellt werden.

[0097] Zu Beispielen geeigneter HDPE gehören HDPE, die von ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas aus der Reihe HD, HAD, HMA, HRA, HRP oder HYA oder unter der Handelsbezeichnung PAXON® erhältlich sind.

[0098] Obwohl die HDPE-Polymerkomponente der erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Gemische als einzelnes Polymer erläutert worden ist, werden hier auch Gemische von zwei oder mehreren derartigen HDPE-Polymeren in Betracht gezogen, die die hier beschriebenen Eigenschaften haben.

4.3 VLDPE-HDPE-GEMISCHE

[0099] Nach einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Polymerge misch bereit, wobei das Gemisch ein VLDPE-Polymer und ein HDPE-Polymer einschließt. Das Gemisch kann irgendeines der hier beschriebenen VLDPE-Polymeren, vorzugsweise ein von einem Metallocen katalysiertes VLDPE-Polymer und stärker bevorzugt ein von einem Metallocen katalysiertes, in der Gasphase erzeugtes VLDPE-Polymer einschließen. Das Gemisch kann irgendeines der hier beschriebenen HDPE-Polymeren einschließen.

[0100] Die Gemische können unter Anwendung einer herkömmlichen Anlage und herkömmlicher Verfahren, wie durch Trockenmischen der einzelnen Komponenten und anschließendes Mischen in der Schmelze in ei-

nem Mischer oder durch direktes Vermischen der Komponenten in einem Mischer, wie einem Banbury-Mischer, einem Haaker-Mischer, einem internen Brabender-Mischer oder einem Einzel- oder Doppelschneckenextruder, einschließlich einem vermischenden Extruder und einem Seitenarmextruder, der direkt stromabwärts eines Polymerisationsverfahrens verwendet wird, hergestellt werden. Falls erforderlich können im Gemisch, in einer oder mehreren Komponenten des Gemischs und/oder in einem aus dem Gemisch erzeugten Produkt, wie einer Folie, zusätzlich Zusätze enthalten sein. Solche Zusätze sind auf diesem Fachgebiet allgemein bekannt und dazu können z.B. gehören: Füllstoffe, Antioxidantien (z.B. gehinderte phenolische Verbindungen, wie IRGANOX® 1010 oder IRGANOX® 1076, die von Ciba-Geigy erhältlich sind); Phosphite (z.B. IRGAFOS® 168, das von Ciba-Geigy erhältlich ist); Antihaltzusätze; klebrigmachende Mittel, wie Polybutene, Terpenharze, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffharze, Alkalimetall- und Glycerolstearate und hydriertes Kolophonium; UV-Stabilisatoren; Wärmestabilisatoren; Antiblockiermittel; Trennmittel; antistatische Mittel; Pigmente; färbende Mittel; Farbstoffe; Wachse, Siliciumdioxid; Füllstoffe; Talkum.

[0101] Die Gemische weisen mindestens 2 Gew.-% und bis zu 98 Gew.-% des VLDPE-Polymers und mindestens 2 Gew.-% und bis zu 98 Gew.-% des HDPE-Polymers auf, wobei diese Gewichtsprozentsätze auf die Summe des Gewichts der VLDPE- und HDPE-Polymeren des Gemischs bezogen sind. Andere Untergrenzen des VLDPE-Polymers können 15, 30, 45 oder 60 Gew.-% sein, und zwar auf die Summe des Gewichts der VLDPE- und HDPE-Polymeren des Gemischs bezogen. Andere Obergrenzen des VLDPE-Polymers können 95, 90, 85 Gew.-% sein, und zwar auf die Summe des Gewichts der VLDPE- und HDPE-Polymeren des Gemischs bezogen. Bereiche von irgendeiner Untergrenze bis zu einer Obergrenze liegen im Umfang dieser Erfindung. Eine Ausführungsform des Gemischs schließt 60 bis 95 Gew.-% des VLDPE-Polymers und 40 bis 5 Gew.-% des HDPE-Polymers ein, und zwar auf die Summe des Gewichts der VLDPE- und HDPE-Polymeren des Gemischs bezogen. Eine Ausführungsform des Gemischs schließt 70 bis 85 Gew.-% des VLDPE-Polymers und 30 bis 15 Gew.-% des HDPE-Polymers ein, und zwar auf die Summe des Gewichts der VLDPE- und HDPE-Polymeren des Gemischs bezogen.

[0102] Nach einer bevorzugten Ausführungsform schließt das Polymergemisch ein von Metallocen katalysiertes VLDPE-Polymer mit einer Dichte von weniger als 0,916 g/cm³ und ein HDPE-Polymer mit einer Dichte von mehr als 0,940 g/cm³ ein.

[0103] Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform schließt das Polymergemisch ein in der Gasphase von einem Metallocen erzeugtes VLDPE-Polymer, wobei das VLDPE-Polymer ein Copolymer von Ethylen und mindestens einem C₃-C₁₂- α -Olefin ist und eine Dichte von 0,900 bis 0,915 g/cm³ und einen Schmelzindex von 0,5 bis 20 g/10 min hat, und ein HDPE-Polymer ein, wobei das HDPE-Polymer ein Homopolymer von Ethylen oder ein Copolymer von Ethylen und mindestens einem C₃-C₁₂- α -Olefin ist und eine Dichte von mehr als 0,940 g/cm³ hat, wobei das Gemisch 2 bis 98 Gew.-% des VLDPE-Polymers und 98 bis 2 Gew.-% des HDPE-Polymers, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-% des VLDPE-Polymers und 40 bis 5 Gew.-% des HDPE-Polymers einschließt, und zwar auf die Summe des Gewichts der VLDPE- und HDPE-Polymeren bezogen.

[0104] Bei jeder dieser Ausführungsformen kann das VLDPE-Polymer, das HDPE-Polymer oder beide Gemische solcher Polymere sein, d.h. die VLDPE-Polymerkomponente des Gemischs kann selbst ein Gemisch von zwei oder mehreren VLDPE-Polymeren mit den hier beschriebenen Eigenschaften sein, und alternativ oder zusätzlich kann die HDPE-Polymerkomponente des Gemischs selbst ein Gemisch von zwei oder mehreren HDPE-Polymeren mit den hier beschriebenen Eigenschaften sein.

4.4 FOLIEN UND BESCHICHTUNGEN

[0105] Die erfindungsgemäßen Polymergemische sind für Folienzwecke besonders geeignet. Es wurde überraschenderweise festgestellt, daß aus den erfindungsgemäßen Polymergemischen hergestellte Folien bessere Eigenschaften zeigen. Die erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemische können für die Herstellung von Gieß- oder Blasfolien mit einer einzigen Schicht (einschichtige Folien) oder mehreren Schichten (mehrschichtige Folien) verwendet werden. Wenn sie bei mehrschichtigen Folien verwendet werden, können die VLDPE/HDPE-Polymergemische je nach Bedarf in irgendeiner Schicht der Folie oder in mehr als einer Schicht der Folie verwendet werden. Wenn mehr als eine Schicht der Folie aus dem erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemisch erzeugt wird, kann jede derartige Schicht einzeln formuliert werden; d.h. bei den aus dem VLDPE/HDPE-Polymer erzeugten Schichten können die chemische Zusammensetzung, die Dichte, der Schmelzindex, die Dicke usw. gleich oder verschieden sein, wobei dies von den gewünschten Eigenschaften der Folie abhängt.

[0106] Ein Gesichtspunkt dieser Erfindung betrifft die Erzeugung einschichtiger Folien aus den erfindungsgemäßen Polymergemischen.

mäßen VLDPE/HDPE-Polymergemischen. Diese Folien können nach irgendeiner Anzahl von allgemein bekannten Extrusions- oder Coextrusionsverfahren erzeugt werden, die nachfolgend erläutert sind. Die erfindungsgemäßen Folien können nicht orientiert, uniaxial orientiert oder biaxial orientiert sein. Die physikalischen Eigenschaften der Folie können sich in Abhängigkeit von den verwendeten Folienherstellungsverfahren ändern.

[0107] Ein weiterer Gesichtspunkt der Erfindung betrifft die Erzeugung mehrschichtiger Folien aus den erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemischen. Mehrschichtige Folien können nach auf diesem Fachgebiet allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden. Die gesamte Dicke der mehrschichtigen Folien kann je nach dem gewünschten Verwendungszweck unterschiedlich sein. Eine gesamte Foliedicke von 5 bis 100 µm, noch typischer von 10 bis 50 µm ist für die meisten Anwendungszwecke geeignet. Für den Fachmann ist es selbstverständlich, daß die Dicke der einzelnen Schichten für mehrschichtige Folien auf der Basis der gewünschten Leistung beim Endverbrauch, des verwendeten Harzes oder Copolymers, der Leistungsfähigkeit der Anlage und anderen Faktoren eingestellt werden kann. Die jede Schicht bildenden Materialien können durch eine Coextrusionsanordnung aus Zuführblock und Düse coextrudiert werden, wodurch eine Folie mit zwei oder mehr aneinanderhaftenden Schichten, jedoch mit unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten wird.

[0108] Wenn das VLDPE/HDPE-Polymergemisch in mehrschichtigen Folien verwendet wird, kann es je nach Bedarf in irgendeiner Schicht der Folie oder in mehr als einer Schicht der Folie verwendet werden. Wenn mehr als eine Schicht der Folie aus dem erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemisch hergestellt wird, kann jede solche Schicht einzeln formuliert werden; d.h. bei den Schichten, die aus dem VLDPE/HDPE-Polymergemisch hergestellt sind, können die chemische Zusammensetzung, die Dichte, der Schmelzindex, die Dicke gleich oder verschieden sein, wobei dies von den gewünschten Eigenschaften der Folie abhängt.

[0109] Bei der Verwendung in mehrschichtigen Folien hatte die mehrschichtige Folie vorzugsweise eine Kerbschlagzähigkeit bei einem Stift von 150 g/mil (5,9 g/µm) oder mehr. Stärker bevorzugt beträgt die Kerbschlagzähigkeit bei einem Stift 600 g/mil (24 g/µm) oder mehr. Die mehrschichtige Folie hat vorzugsweise eine Reißfestigkeit nach Elmendorf in Maschinenrichtung von 50 g/mil (2,0 g/µm) oder mehr, und stärker bevorzugt liegt die Reißfestigkeit nach Elmendorf in Maschinenrichtung bei 250 g/mil (9,8 g/µm) oder darüber. Es ist ferner bevorzugt, daß die Reißfestigkeit nach Elmendorf in Querrichtung 200 g/mil (7,9 g/µm) oder mehr beträgt, und besonders bevorzugt beträgt die Reißfestigkeit nach Elmendorf in Querrichtung 450 g/mil (18 g/µm) oder mehr.

[0110] Um die Erläuterung der unterschiedlichen Folienstrukturen dieser Erfindung zu erleichtern, wird folgendes angemerkt. Jede Folienschicht wird mit "A" oder "B" bezeichnet, wobei "A" eine herkömmliche Folienschicht bezeichnet, wie sie nachfolgend angegeben ist, und "B" für eine Folienschicht steht, die aus irgendeinem der erfindungsgemäßen VLDPE-Polymeren erzeugt worden ist. Wenn eine Folie mehr als eine Schicht A oder mehr als eine Schicht B einschließt, erhält das Symbol A oder B einen oder mehrere Apostrophe (', "; '''), um Schichten des gleichen Typs (herkömmlich oder erfindungsgemäß) zu kennzeichnen, bei denen eine oder mehrere Eigenschaften, wie chemische Zusammensetzung, Dichte, Schmelzindex, Dicke, gleich oder verschieden sein können. Schließlich sind die Symbole für benachbarte Schichten mit einem Schrägstrich (/) getrennt. Bei Verwendung dieser Bezeichnung würde eine dreischichtige Folie mit einer inneren Schicht aus einem erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemisch, die sich zwischen zwei äußeren herkömmlichen Folienschichten befindet, mit A/B/A' bezeichnet. In ähnlicher Weise würde eine fünfschichtige Folie, bei der herkömmliche/erfindungsgemäße Schichten wechseln, mit A/B/A'/B'/A" bezeichnet. Wenn nicht anders angegeben spielt die Reihenfolge der Schichten von links nach rechts oder von rechts nach links keine Rolle, dies gilt auch für die Reihenfolge der Apostrophe; z.B. ist für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eine A/B-Folie einer B/A-Folie äquivalent und eine A/A'/B/A"-Folie ist einer A/B/A'/A"-Folie äquivalent. Die relative Dicke jeder Folienschicht wird ähnlich bezeichnet, wobei die Dicke jeder Schicht im Verhältnis zur gesamten Foliedicke von 100 (dimensionslos) mit Zahlen angegeben und durch Schrägstriche getrennt wird; z.B. wird die relative Dicke einer A/B/A'-Folie mit den Schichten A und A' mit jeweils 10 µm und der Schicht B mit 30 µm als 20/60/20 angegeben.

[0111] Bei den verschiedenen hier beschriebenen Folien kann die Schicht "A" aus irgendeinem Material hergestellt werden, das auf diesem Fachgebiet für die Verwendung bei mehrschichtigen Folien oder mit Folien beschichteten Produkten bekannt ist. Die Schicht A kann z.B. aus einem Polyethylenhomopolymer oder -copolymer erzeugt werden, und das Polyethylen kann z.B. ein VLDPE, ein Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), ein LLDPE, ein Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE) oder ein Polyethylen hoher Dichte (HDPE) sowie auch andere auf diesem Fachgebiet bekannte Polyethylenen sein. Das Polyethylen kann durch irgendein geeignetes Verfahren erzeugt werden, wozu von Metallocen katalysierte Verfahren und von Ziegler-Natta katalysierte Ver-

fahren gehören. Die Schicht A kann ferner ein Gemisch von zwei oder mehreren derartigen Polyethylenen sein und kann auf diesem Fachgebiet bekannte Zusätze enthalten. Dem Fachmann ist ferner klar, daß es bei den Schichten einer mehrschichtigen Folie eine geeignete Übereinstimmung der Viskosität geben muß.

[0112] Bei mehrschichtigen Strukturen kann eine oder mehrere der Schichten A auch eine die Adhäsion fördernde Verbindungsschicht, wie die Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere PRIMACOR®, die von The Dow Chemical Co. erhältlich sind, und/oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, sein. Andere Materialien für die Schichten A können z.B. Folie, Nylon, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere, Polyvinylidenchlorid, Polyethylenterephthalat, orientiertes Polypropylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Acrylicsäure-Copolymere, Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere, durch Ppropfen modifizierte Polymere, andere Polyethylen, wie HDPE, LDPE, LMDPE und MDPE, und Papier sein.

[0113] Die Schicht "B" wird aus einem erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemisch erzeugt und kann irgendeines der hier beschriebenen Gemische sein. Nach einer Ausführungsform wird die Schicht B aus einem Gemisch von einem von Metallocen katalysierten VLDPE-Polymer mit einer Dichte von weniger als 0,916 g/cm³ und einem HDPE-Polymer mit einer Dichte von mehr als 0,940 g/cm³ erzeugt. Nach einer anderen Ausführungsform wird die Schicht B aus einem Gemisch erzeugt, das folgendes umfaßt: (a) ein in der Gasphase von einem Metallocen erzeugtes VLDPE-Copolymer von Ethylen und mindestens einem C₃-C₁₂- α -Olefin mit einer Dichte von 0,900 bis 0,915 g/cm³ und einen Schmelzindex von 0,5 bis 10 g/10 min; und (b) ein HDPE-Homopolymer oder -Copolymer mit einer Dichte von 0,940 bis 0,970 g/cm³ und einem Schmelzindex von 0,01 bis 45 g/10 min. Nach einer Ausführungsform wird die Schicht B aus einem Gemisch erzeugt, das ein in der Gasphase von einem Metallocen erzeugtes VLDPE umfaßt, das einen Schmelzindex aufweist, der die Untergrenzen 0,5 g/10 min oder mehr, 0,7 g/10 min oder mehr, 1 g/10 min oder mehr und die Obergrenzen 5 g/10 min oder weniger, 3 g/10 min oder weniger oder 2 g/10 min oder weniger aufweist, wobei der Schmelzindex von irgendeiner Untergrenze bis zu irgendeiner Obergrenze im Umfang dieser Erfindung reicht. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die Schicht B aus einem wie hier beschriebenen Gemisch erzeugt, wobei die VLDPE-Komponente des Gemischs zusätzlich zu der Dichte, dem Schmelzindex und den anderen Parametern, wie sie hier beschrieben sind, eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften aufweist:

- (a) eine Verteilung der Zusammensetzung CDBI von 50 bis 85 %, nach einer anderen Ausführungsform von 60 bis 80 % oder 55 bis 75 % oder 55 % oder mehr bis 70 % oder weniger;
- (b) eine Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 2 bis 3, nach einer anderen Ausführungsform von 2,2 bis 2,8;
- (c) eine Molekulargewichtsverteilung Mz/Mw von weniger als 2; und
- (d) das Vorhandensein von zwei Peaks bei der TREF-Messung.

[0114] Die Dicke jeder Schicht der Folie und der gesamten Folie ist nicht besonders begrenzt, wird jedoch entsprechend der gewünschten Eigenschaften der Folie bestimmt. Typische Folienschichten haben eine Dicke von 1 bis 100 µm, noch typischer von 5 bis 100 µm, und typische Folien haben eine Gesamtdicke von 10 bis 100 µm.

[0115] Nach einer Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung eine einschichtige Folie (Monoschicht) bereit, die aus irgendwelchen erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemischen hergestellt wurde, d.h. eine Folie mit einer einzigen Schicht, die eine Schicht B ist, wie sie vorstehend beschrieben ist.

[0116] Nach anderen Ausführungsformen und unter Verwendung der vorstehend angegebenen Nomenklatur stellt die vorliegende Erfindung mehrschichtige Folien mit irgendwelchen der folgenden Strukturbespiele:

- (a) zweischichtige Folien, wie A/B und B/B';
- (b) dreischichtige Folien, wie A/B/A', A/A'/B, B/A/B' und B/B'/B";
- (c) vier- und sechs- und acht- und zehnschichtige Folien, wie A/A'/A"/B, A/A'/B/A", A/A'/B/B', A/B/A'/B', A/B/B'/A', B/A/A'/B', A/B/B'/B", B/A/B/B" und B/B'/B/B"';
- (d) fünf- und sechs- und acht- und zehnschichtige Folien, wie A/A'/A"/A"/B, A/A'/A"/B/A", A/A'/B/A"/A", A/A'/A"/B/B', A/A'/B/A"/B", A/A'/B/B'/A", A/B/A'/B/A", A/B/A'/A/B", B/A/A'/A"/B', A/A'/B/B'/B", A/B/A'/B/B", A/B/B'/B/A', B/A/A'/B/B", B/A/B'/A/B", B/A/B'/B/B", A/B/B'/B/B", B/A/B'/B/B" und B/B'/B/B"/B"';

und ähnliche Strukturen für Folien mit 6, 7, 8, 9 oder mehr Schichten bereit. Es sollte selbstverständlich sein, daß Folien mit noch mehr Schichten erzeugt werden können, wenn die erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemische verwendet werden, und solche Folien liegen im Umfang dieser Erfindung.

[0117] Bei irgendeiner der vorstehend genannten Ausführungsformen kann eine oder mehrere Schichten A durch eine Substratschicht, wie Glas, Kunststoff, Papier, Metall, ersetzt werden oder die gesamte Folie kann

auf ein Substrat aufgebracht oder laminiert werden. Obwohl sich die Erläuterung hier auf mehrschichtige Folien konzentriert hat, können die Folien aus den erfindungsgemäßen VLDPE/HDPE-Polymergemischen folglich auch als Beschichtungen verwendet werden, z.B. können aus den erfindungsgemäßen Polymeren erzeugte Folien oder mehrschichtige Folien, die eine oder mehrere aus den erfindungsgemäßen Polymeren erzeugte Schichten aufweisen, auf ein Substrat, wie Papier, Metall, Glas, Kunststoff und andere Materialien, aufgebracht werden, die diese Beschichtung aufnehmen können. Solche beschichteten Strukturen liegen ebenfalls im Umfang der vorliegenden Erfindung.

[0118] Wie nachfolgend beschrieben können die Folien Gießfolien oder Blasfolien sein. Die Folien können ferner geprägt sein oder nach irgendwelchen anderen bekannten Folienverfahren erzeugt oder verarbeitet werden. Die Folien können bestimmten Anwendungszwecken angepaßt werden, indem die Dicke, die Materialien und die Reihenfolge der verschiedenen Schichten sowie auch die Zusätze in der jeder Schicht eingestellt werden.

[0119] Nach einem Gesichtspunkt können Folien, die ein VLDPE/HDPE-Polymergemisch enthalten, einschichtig oder mehrschichtig, erzeugt werden, wenn Gießverfahren, wie ein Gießverfahren mit Kühlwalzen, angewendet wird. Die Zusammensetzung kann z.B. im geschmolzenen Zustand durch eine Flachdüse extrudiert und dann abgekühlt werden, so daß eine Folie erzeugt wird. Als bestimmtes Beispiel können Gießfolien wie folgt unter Verwendung einer kommerziellen Gießfolien-Pilotanlage hergestellt werden. Polymergranulat wird bei einer Temperatur im Bereich von etwa 250 bis etwa 300°C geschmolzen, wobei die bestimmte Schmelztemperatur so gewählt wird, daß sie mit der Schmelzviskosität der bestimmten Harze übereinstimmt. Im Falle einer mehrschichtigen Gießfolie werden die beiden oder mehreren unterschiedlichen Schmelzen zu einem Co-extrusionsadapter transportiert, der die beiden oder mehreren Ströme der Schmelze zu einer mehrschichtigen coextrudierten Struktur kombiniert. Dieser geschichtete Strom wird durch eine Folienextrusionsdüse mit einem einzigen Verteiler bis zur gewünschten Breite verteilt. Die Öffnung des Düsenpalts beträgt typischerweise 0,025 inch (600 µm). Dann wird die Dicke des Materials durch Ziehen bis zur Enddicke verringert. Das Verhältnis für das Dünnerwerden durch Ziehen beträgt für Folien mit 0,8 mil (20 µm) typischerweise 21:1. Ein Vakuumkasten oder eine Luftbürste kann verwendet werden, um die die Düsenöffnung verlassende Schmelze an einer ersten Abkühlwalze zu befestigen, die bei etwa 90°F (32°C) gehalten wird. Die entstehende Polymerfolie wird auf einer Aufwickelvorrichtung gesammelt. Die Foliendicke kann mit einem Überwachungsgerät für die Dicke überwacht werden, und die Kanten der Folie können mit einer Beschneidemaschine beschnitten werden. Falls erforderlich kann eine oder mehrere wahlfreie Behandlungseinrichtungen verwendet werden, um die Oberfläche der Folie zu behandeln. Ein solches Gießverfahren mit Kühlwalzen und eine solche Vorrichtung sind auf diesem Fachgebiet allgemein bekannt und z.B. in The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 2. Aufl., A.L. Brody und K.S. Marsh, Hrsg. John Wiley and Sons, Inc., New York (1997) beschrieben. Obwohl das Gießen mit Kühlwalzen ein Beispiel darstellt, können andere Formen des Gießens angewendet werden.

[0120] Nach einem weiteren Gesichtspunkt können Folien, die ein VLDPE/HDPE-Polymergemisch enthalten, einschichtig oder mehrschichtig, unter Verwendung von Blasverfahren, d.h. für die Herstellung einer Blasfolie, erzeugt werden. Die Zusammensetzung kann z.B. im geschmolzenen Zustand durch eine Ringdüse extrudiert und dann aufgeblasen und abgekühlt werden, wodurch eine schlauchförmige Blasfolie erzeugt wird, die dann axial aufgeschlitzt und auseinandergefaltet werden kann, wodurch eine flache Folie erzeugt wird. Als ein bestimmtes Beispiel können Blasfolien wie folgt hergestellt werden. Die VLDPE/HDPE-Polymergemischzusammensetzung wird in den Zuführtrichter eines Extruders, wie eines 63,5 mm Egan-Extruders, gefüllt, der mit Wasser gekühlt und durch Widerstandsheizung erwärmt wird und ein L/D-Verhältnis von 24:1 aufweist. Die Folie kann unter Verwendung einer 15,24 cm Sano-Düse mit einem 2,24 mm Düsenpalt zusammen mit einem nicht rotierenden, nicht regelbaren Sano-Lufring mit zwei Öffnungen erzeugt werden. Die Folie wird durch die Düse zu einer Folie extrudiert, die abgekühlt wurde, indem Luft auf die Folienoberfläche geblasen wurde. Die Folie wird von der Düse abgezogen, wobei typischerweise eine zylindrische Folie erzeugt wird, die gekühlt wird, zusammenfällt und gegebenenfalls einem gewünschten Hilfsprozeß, wie Aufschlitzen, Behandeln, Verschweißen oder Bedrucken, unterzogen wird. Die fertige Folie kann für die spätere Verarbeitung zu Rollen aufgewickelt werden oder einer Beutelherstellungsmaschine zugeführt und zu Beuteln verarbeitet werden. Ein bestimmtes Blasfolienverfahren und eine Vorrichtung, die für die Herstellung von Folien gemäß den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind in US-Patent Nr. 5,569,693 beschrieben. Natürlich können auch andere Verfahren zur Herstellung von Blasfolien angewendet werden.

[0121] Nach einem weiteren Gesichtspunkt betrifft die Erfindung einen Gegenstand, der durch Extrusionsbeschichten erzeugt worden ist. Ein Substratmaterial kann z.B. mit dem heißen geschmolzenen Polymer in Kontakt gebracht werden, wenn das Polymer die Düse verläßt. Eine bereits erzeugte Polypropylenfolie kann z.B. durch Extrusion mit einer Ethylencopolymerfolie bzw. -schicht überzogen werden, wenn letztere durch die

Düse extrudiert wird. Extrusionsbeschichtungen werden im allgemeinen bei höheren Temperaturen als Gießfolien, typischerweise bei etwa 600°F, verarbeitet, um die Adhäsion des extrudierten Materials am Substrat zu fördern. Auf diesem Fachgebiet sind andere Extrusionsbeschichtungsverfahren bekannt, dazu gehören jene, die z.B. in US-Patenten Nr. 5,268,230, 5,178,960 und 5,387,630 beschrieben sind. Nach einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine VLDPE/HDPE-Folie oder -Beschichtung auf einem flexiblen Substrat, wie Papier oder Metallfolie, wobei die Folie oder Beschichtung aus einem VLDPE/HDPE-Polymergemisch erzeugt wurde. Die Beschichtung kann eine einschichtige Folie oder eine mehrschichtige Folie sein. Das Substrat kann auch ein Material für Milchkartons, Saftbehälter, Folien sein.

[0122] Nach einer Ausführungsform wird die Beschichtung aus einem Gemisch erzeugt, das ein in der Gasphase von einem Metallocen erzeugtes VLDPE umfaßt, wobei das VLDPE einen Schmelzindex hat, der die Untergrenzen 5 g/10 min oder mehr, 7 g/10 min oder mehr, 9 g/10 min oder mehr, 13 g/10 min oder mehr, 14 g/10 min oder mehr, 15 g/10 min aufweist und eine Obergrenze von 20 g/10 min oder weniger hat, wobei ein Schmelzindex im Bereich von irgendeiner dieser Untergrenzen bis zur Obergrenze im Umfang dieser Erfindung liegt.

[0123] Die erfindungsgemäßen Folien und Beschichtungen sind auch für die Verwendung in Laminatstrukturen geeignet; d.h. eine Folie oder eine Beschichtung, wie sie hier beschrieben ist, befindet sich zwischen zwei Substraten. Diese Folien und Beschichtungen sind auch für die Verwendung als Heißsiegel- oder Feuchtigkeitssperrschichten in ein- oder mehrschichtigen Strukturen geeignet.

[0124] Es sollte betont werden, daß die VLDPE/HDPE-Gemische, einschichtige oder mehrschichtige Folien, Beschichtungen, Lamine und andere Strukturen der vorliegenden Erfindung, nach den hier beschriebenen Verfahren oder nach anderen auf diesem Fachgebiet bekannten Verfahren erzeugt werden können und VLDPE- und/oder HDPE-Polymer, die nach dem hier beschriebenen Verfahren erzeugt worden sind, oder VLDPE- und/oder HDPE-Polymer verwenden können, die nach anderen auf diesem Fachgebiet bekannten Verfahren erzeugt worden sind.

[0125] Ein weiterer Gesichtspunkt dieser Erfindung betrifft ein Polymerprodukt, das irgendeines dieser VLDPE/HDPE-Polymergemische enthält. Zu solchen Produkten gehört eine Anzahl von auf Folien basierenden Produkten, wie Folien, die aus den VLDPE/HDPE-Polymergemischen hergestellt sind, Gießfolien, aus der Schmelze geblasene Folien, coextrudierte Folien, aus den VLDPE/HDPE-Polymergemischen hergetellte Folien, Laminatfolien, Extrusionsbeschichtungen, Folien mit hohen Sauerstoffdurchlässigkeitsraten, mehrschichtige Folien, die die VLDPE/HDPE-Polymergemische enthalten, Siegelschichten und Haftsichten, die die VLDPE/HDPE-Polymergemische enthalten, und Produkte, die solche Siegelschichten und Haftsichten enthalten. Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Folien schließen eine Schicht aus einem VLDPE/HDPE-Gemisch ein, die mit von Metallocen katalysiertem LLDPE, von Ziegler-Natta katalysiertem LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE, EVA, EMA, Polypropylen oder anderen Polymeren coextrudiert worden ist. Die erfindungsgemäßen Gemische weisen das VLDPE/HDPE-Polymer zusammen mit anderen Polymeren, wie von einem Metallocen katalysiertes LLDPE, von Ziegler-Natta katalysiertes LLDPE, LDPE, MDPE, EVA, EMA, Polypropylen und Copolymeren, wie Ethylen/Propylen-Copolymeren, auf. Ein anderes Produkt dieser Erfindung schließt VLDPE/HDPE-Polymergemische ein, die atmungsaktiv gemacht worden sind und entweder allein (als einschichtige Folie) oder in Kombination mit einer oder mehreren anderen Schichten oder Folien oder Textilerzeugnissen, einschließlich gewebten oder ungewebten Schichten oder Textilerzeugnissen, verwendet werden. Die Produkte schließen auch Extrusionsbeschichtungszusammensetzungen ein, die das VLDPE/HDPE-Polymergemisch enthalten. Diese Folien können durch irgendein Verfahren aus einer Anzahl von allgemein bekannten Schneide-, Schlitz- und/oder Aufwickelverfahren zu anderen Formen, wie einem Band, verarbeitet werden. Sie können als Streckfolien, Siegelfolien oder orientierte Folien vorteilhaft sein. Die Oberflächen der erfindungsgemäßen Folien können durch bekannte und herkömmliche Nachformungsverfahren, wie Coronaentladung, chemische Behandlung, Flammbehandlung, modifiziert werden.

[0126] Die Erfindung schließt auch Produkte mit einem bestimmten Endverbrauchsweck, insbesondere Produkte auf Folienbasis, bei denen Zähigkeitseigenschaften erwünscht sind, wie Haftfolien, Produktbeutel, Laminatfolien, Streckfolien, Beutel (d.h. Versandsäcke, Müllbeutel und Innensäcke, Innensäcke für die Industrie und Produktbeutel), eine flexible und eine Lebensmittelverpackung (z.B. eine Verpackung für frisch geschnittenen Produkte, eine Verpackung für gefrorene Lebensmittel), Folienbeutel für die Körperhygiene, medizinische Folienprodukte (wie IV-Beutel), Folien für Windeln und Haushaltsverpackungen, ein. Die Produkte können auch das Verpacken wie Bündeln, Abpacken und Vereinheitlichen einer Vielzahl von Produkten, einschließlich verschiedener Nahrungsmittel, Teppichrollen, Flüssigkeitsbehälter und verschiedener ähnlicher Güter, einschließen, die für den Versand, die Aufbewahrung und/oder Auslage normalerweise in Behältern und/oder Pa-

letten abgepackt werden. Die Produkte können auch Oberflächenschutzzwecke, mit oder ohne Recken, wie den zeitweiligen Schutz von Oberflächen bei der Herstellung, dem Transport, einschließen. Es gibt viele mögliche Verwendungszwecke der aus den hier beschriebenen Polymergemischen erzeugten Folien, die dem Fachmann klar sind.

5. BEISPIELE

[0127] Metallocenkatalysatoren für die Polymerisation des erfindungsgemäßen VLDPE wurden nach den Verfahren hergestellt, wie sie vorstehend für eine nicht überbrückte Bis-Cp-Struktur (wie Bis(1,3-methyl-n-butyrcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid) beschrieben sind.

[0128] In bestimmten Beispielen wurden verschiedene Eigenschaften der Polymere nach folgenden Testverfahren gemessen, und es ist selbstverständlich, daß diese gemäß dieser Verfahren zu messen sind, wenn immer diese Eigenschaften in dieser Beschreibung und in den Ansprüchen erläutert sind.

[0129] Die Zugfestigkeitswerte wurden gemäß ASTM D882-97 gemessen (MD und TD), außer daß die Foliendicke gemäß ASTM D374-94, Methode C gemessen wurde und die Eichung des Mikrometers jährlich mit einem handelsüblichen Eichmaßblock (Starrett Webber 9, JCV1&2) erfolgte. Wie in Tabelle IV gezeigt, wurden die Zugwerte bei der Streckgrenze MD und TD, 200 % MD und TD und die Reißfestigkeit MD und TD gemessen. Der Schmelzindex wurde gemäß ASTM D-1238-95 gemessen. Der Schmelzindex wird in den Einheiten g/ 10 min oder den numerisch äquivalenten Einheiten dg/min angegeben.

[0130] Das ACD-Protokoll ist ein TREF-Test (Elutionsfraktionierter Temperaturerhöhung) im Analysemaßstab für halbkristalline Copolymeren, um die Verteilung der Zusammensetzung (CD) zu kennzeichnen. Eine Probe wird in einem guten Lösungsmittel gelöst, auf einem Träger langsam abgekühlt, damit sie kristallisieren kann, und dann erneut gelöst und vom Träger gewaschen, indem sie beim Eluieren erwärmt wird. Die Polymerketten werden durch Unterschiede ihrer Kristallisationstemperatur in Lösung fraktioniert, die eine Funktion der Zusammensetzung (und der Fehlerstruktur) ist. Ein Massendetektor liefert die Daten für die Konzentration gegenüber der Elutionstemperatur; die CD-Kennzeichnung wird erreicht, indem eine Eichkurve (d.h. Mol-% Comonomer gegenüber der Temperatur) verwendet wird, die unter Verwendung von Standards mit einer engen CD erhalten worden ist. Für die Datenerfassung und -analyse werden zwei eigene visuelle Basisprogramme verwendet.

[0131] Durch den ACD-Test werden tatsächlich zwei Verteilungen erhalten:

- Verteilung der Löslichkeit (Gewichtsanteil gegenüber Löslichkeitstemperatur) – direkt gemessen.
- Verteilung der Zusammensetzung (Gewichtsanteil gegenüber Comonomergehalt) – durch Anwendung der Eichkurve bei der Löslichkeitsverteilung erhalten.

[0132] Die Kennzeichnung der CD wird gewöhnlich betont. Die Löslichkeitsverteilung kann jedoch von gleicher oder größerer Bedeutung sein, wenn:

- Für das Polymer, das von Interesse ist, keine Eichkurve erstellt worden ist.
- Das MW der Probe gering ist oder die MWD ausreichend weit ist, so daß ein signifikanter Teil der Probe ein geringes MW hat ($M < 20 \text{ K}$). Unter diesen Umständen wird die aufgeführte CD von der Abhängigkeit der Löslichkeit vom MW beeinflußt. Die Eichkurve muß bezüglich des Effektes des MW korrigiert werden, um die wahre CD zu erhalten, was eine vorherige Kenntnis des relativen Einflusses des MW und der Zusammensetzung auf die Löslichkeit für eine gegebene Probe erfordert. Demgegenüber ist die Löslichkeitsverteilung einwandfrei für den Beitrag beider Effekte verantwortlich, ohne daß versucht werden muß, diese zu trennen.

[0133] Es wird betont, daß die Löslichkeitsverteilung vom Lösungsmitteltyp und den Kristallisations/Auflösungsbedingungen abhängen sollte.

[0134] Wenn eine exakte Eichung erfolgt ist, sollte die CD von Änderungen dieser Versuchsparameter unabhängig sein.

[0135] Der Index der Weite der Verteilung der Zusammensetzung (CDBI) wurde unter Verwendung des folgenden Geräts gemessen: ACD: modifiziertes Waters 150-C für die TREF-Analyse (Analyse durch Elutionsfraktionieren mit Temperaturerhöhung) (schließt eine Kristallisationssäule, eine Umgehungsrohrleitung, Regler für die zeitliche Steuerung und die Temperatur ein); Säule: 75 μm Glaskugelpackung in einer Säule vom HPLC-Typ (Hochdruckflüssigchromatographie-Typ); Kühlmittel: flüssiger Stickstoff; Software: "A-TREF" visu-

elle Basisprogramme; und Detektor: Polymer Laboratories ELS-1000. Die Versuchsbedingungen für die CD-BI-Messungen waren wie folgt:

GPC-Einstellungen

Mobile Phase: TCE (Tetrachlorethylen)

Temperatur: Säulenkammer-Zyklen 5 bis 115°C, Injektorkammer bei 115°C

Versuchszeit: 1 h 30 min

Ausgleichszeit: 10 min (vor jedem Versuch)

Durchsatz: 2,5 ml/min

Injectivolumen: 300 µl

Druckeinstellungen: Wandler bei 0 eingestellt, wenn kein Strom vorlag, Hochdrucksperre bei 30 bar eingestellt

Einstellungen des Temperaturreglers

Anfangstemperatur: 115°C

Temperatur Anstieg 1: 5°C Anstiegszeit = 45 min Verweilzeit = 3 min

Temperatur Anstieg 2: 115°C Anstiegszeit = 30 min Verweilzeit = 0 min

[0136] Andere Einstellungen des Temperaturreglers, wenn bei der TREF-Messung keine zwei Peaks auftraten.

Anfangstemperatur: 115 °C

Temperatur Anstieg 1: 5°C Anstiegszeit = 12 h Verweilzeit = 3 min

Temperatur Anstieg 2: 115°C Anstiegszeit = 12 h Verweilzeit = 0 min

[0137] In einigen Fällen können längere Anstiegszeiten erforderlich sein, damit bei der TREF-Messung zwei Peaks deutlich werden.

ELS-Einstellungen

Zerstäubertemperatur. 120°C

Verdampfertemperatur: 135°C

Gasdurchsatz: 1,0 slm (Normalliter pro Minute)

Temperatur der erwärmten Förderleitung: 120°C

[0138] Der Schmelzindex wurde gemäß ASTM D-1238-95 bestimmt. Der Schmelzindex wird in den Einheiten g/10 min oder numerisch äquivalenten Einheiten dg/min angegeben.

[0139] Die Dichte (g/cm³) wurde bestimmt, indem Stücke verwendet wurden, die aus Plaques ausgeschnitten worden waren, die gemäß ASTM D-1928-96, Verfahren C formgepreßt worden waren, die man gemäß ASTM D618, Verfahren A hatte altern lassen, und diese wurden gemäß ASTM D1505-96 gemessen.

[0140] Bei der Messung der 1 %-Sekante wurde den Verfahren in ASTM D882-97 gefolgt, außer daß die Foliendicke gemäß ASTM D374-94, Methode C gemessen wurde, abgesehen davon, daß die Eichung des Mikrometers jährlich mit einem handelsüblichen Eichmaßblock (Starret Webber 9, JCV1&2) erfolgte.

[0141] Bei der Messung der Reißfestigkeit nach Elmendorf wurden die Verfahren von ASTM D1922-94a angewendet, außer daß die Foliendicke gemäß ASTM D374-94, Methode C gemessen wurde, abgesehen davon, daß die Eichung des Mikrometers jährlich mit einem handelsüblichen Eichmaßblock (Starret Webber 9, JCV1&2) erfolgte.

[0142] Die Werte bei einem fallenden Stift wurden unter Anwendung der Verfahren von ASTM D1709-98, Methode A gemessen, außer daß die Foliendicke gemäß ASTM D374-94, Methode C gemessen wurde, abgesehen davon, daß die Eichung des Mikrometers jährlich mit einem handelsüblichen Eichmaßblock (Starret Webber 9, JCV1&2) erfolgte.

[0143] Die Trübung wurde gemäß ASTM D 1003-97 gemessen.

[0144] Der Glanz wurde gemäß ASTM D2457-97 gemessen.

[0145] Die gesamte Energie wurde gemäß ASTM D4272-90 gemessen.

[0146] Der Test der Durchstoßungsenergie der Probe erfolgte mit einem Testgerät Instron Universal, das eine Kurve der kontinuierlichen Werte der Kraft (Spannung) und des Eindringens (Dehnung) erstellt. Eine Filmprobe mit 6 inch \times 6 inch (15 cm \times 15 cm) wurde sicher auf einer Drucklastzelle befestigt, so daß eine Testfläche mit einem Durchmesser von 4 inch (10 cm) freilag. Zwei HDPE-Gleitschichten mit jeweils 2 in \times 2 in (5 cm \times 5 cm) und jede etwa 0,25 mil (6,35 μ m) dick wurden locker auf die Testoberfläche gelegt. Eine längliche Sonde aus mattiertem rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von 3/4 in (1,9 cm), die sich mit einer konstanten Geschwindigkeit von 10 in/min (25 cm/min) bewegt, wurde in die Folie abgesenkt, und es wurde die Spannungs-Dehnungs-Kurve erfaßt und graphisch aufgetragen. Die "Durchstoßungskraft" war die aufgetretene maximale Kraft (1b oder N). Das Gerät wurde verwendet, um die Fläche unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve zu integrieren, die auf die Energie hinweist, die beim Eindringen verbraucht wurde, um die Folie beim Test zu durchstoßen, und wird als "Durchstoßungsenergie" oder "Reißenergie" (in·1b oder J) aufgeführt. Die Durchstoßungsdistanz der Probe wurde bei diesem Test nicht aufgezeichnet.

[0147] Die Polydispersität oder der Molekulargewichtsindex (M_w/M_n) wird auf der Basis des Verhältnisses zwischen dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) und dem Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) durch größenselektive Chromatographie berechnet.

[0148] Die Definition des Index der Weite der Verteilung der Zusammensetzung (CDBI) und das Verfahren zur Bestimmung des CDBI kann man in US-Patent Nr. 5,206,075 nachlesen.

[0149] Die Heißklebrigkeitskraft wurde nach folgendem Verfahren gemessen. Die Proben für die Heißklebrigkeit waren 15 mm breite Proben, die aus den ursprünglichen Folien ausgeschnitten worden waren. Die Proben wurden auf der Rückseite mit einem 2 mil PET-Band versehen (laminiert), um das Reißen am Übergang der Schweißnaht und die Dehnung oder das Kleben an den Schweißstäben zu vermeiden. Für die Erzeugung der Schweißnaht wurde das Gerät Hot Tack Tester 3000 von J&B verwendet, wobei ein Druck der Schweißstäbe von 0,5 MPa und eine Schweißzeit von 0,5 s angewendet wurden. Nach einer Kühlzeit von 0,4 s wurde dann die Heißklebrigkeitskraft bei einer Ablösegeschwindigkeit von 200 mm/min bestimmt.

[0150] Die Foliendicke wurde gemäß ASTM D374-94, Methode C gemessen, außer daß die Eichung des Mikrometers jährlich mit einem handelsüblichen Eichmaßblock (Starret Webber 9, JCV1&2) erfolgte.

[0151] Die Schrumpfung (%) wurde wie folgt in Maschinenrichtung (MD) und in Querrichtung (TD) bestimmt. Aus der Folie wird ein Kreis mit 100 mm ausgeschnitten. Die Maschinenrichtung wird markiert, und dann wird die Probe mit Talkum bestreut und danach erwärmt. Das Ausmaß der Schrumpfung wird sowohl in MD als TD gemessen und als % MD-Schrumpfung und % TD-Schrumpfung aufgeführt.

[0152] Eine Information über das Schmelzen wird durch Kalorimetrie mit Differentialabtastung erhalten und als zweite Schmelzdaten aufgeführt. Die Probe wird mit einer programmierten Rate von 10°C/min auf eine Temperatur oberhalb ihres Schmelzbereichs erhitzt. Diese Probe wird dann mit einer programmierten Raten von 10°C/min auf eine Temperatur unterhalb ihres Kristallisationsbereichs abgekühlt. Dann wird die Probe mit einer programmierten Rate von 10°C/min erneut erhitzt (2. Schmelzen).

[0153] In den folgenden Beispielen wurden von verschiedenen Herstellern erzeugte Harze verwendet, um die einzigartigen und vorteilhaften Eigenschaften der Polymerge mischzusammensetzungen und Folien der vorliegenden Erfindung nachzuweisen. Es sollte selbstverständlich sein, daß die bestimmten Zahlenwerte der verschiedenen Parameter dieser nachfolgend beschriebenen Harze nominelle Werte sind.

[0154] EXACT® 3132 ist ein Plastomer, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Hochdruck-Blockpolymerisationsverfahren erzeugt worden ist, mit einer nominellen Dichte von 0,9031 g/cm³, das von ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX erhältlich ist.

[0155] EXCEED® ECD-320 ist ein lineares Polyethylen niedriger Dichte, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren erzeugt worden ist, das eine nominelle Dichte von 0,9178 g/cm³ aufweist, das von ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX erhältlich ist.

[0156] EXCEED® ECD-321 ist ein in der Gasphase von einem Metallocen erzeugtes VLDPE-Ethylen/Hexen-Copolymer mit einem nominellen Schmelzindex von 1,0 dg/min, einer nominellen Dichte von 0,912 g/cm³, einem nominellen Schmelzpunkt von 116,5°C, einem CDBI von etwa 60 bis 80 %, einer MWD (M_w/M_n) von

etwa 2,5 bis 2,6 und einer Schmelzfließrate (I_2/I_1) von etwa 16 bis 18, das von Exxon-Mobil Chemical Co., Houston, TX erhältlich ist.

[0157] EXCEED® 350D60 ist ein lineares Polyethylen niedriger Dichte, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren erzeugt worden ist, das eine nominelle Dichte von 0,918 g/cm³ aufweist, das von ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX erhältlich ist.

[0158] ExxonMobil HDZ-198 ist ein HDPE mit Versuchsqualität, das einen nominellen Schmelzindex von 2,0 dg/min und eine nominelle Dichte von 0,965 g/cm³ aufweist, das von ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX erhältlich ist.

[0159] ExxonMobil LL-3001 ist ein lineares Polyethylen niedriger Dichte, das mit einem Ziegler-Natta-Katalysator in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren hergestellt worden ist, das eine nominelle Dichte von 0,917 g/cm³ und einen Schmelzindex von 1,0 dg/min aufweist, das von ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX erhältlich ist.

[0160] Dow Affinity 1840 ist ein Polyethylen sehr niedriger Dichte, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt worden ist, das eine nominelle Dichte von 0,9104 g/cm³ aufweist, das von Dow Chemical Co. erhältlich ist.

[0161] Dow Attane 4201 ist ein Polyethylen sehr niedriger Dichte, das unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators in einem Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt worden ist, das eine nominelle Dichte von 0,9132 g/cm³ aufweist, das von Dow Chemical Co. erhältlich ist.

[0162] NDA 111 ist ein Hexen-Polyethylen niedriger Dichte, für das das Basisprodukt NDA 101 mit Peroxid behandelt worden ist, so daß einen Schmelzindex von 0,55 dg/min aufweist.

[0163] In den folgenden Datentabellen sind die Namen der verschiedenen handelsüblichen EXCEED®-Harze abgekürzt. Jede vorkommende Abkürzung sollte so interpretiert werden, daß sie ein bestimmtes EXCEED®-Harz bezeichnet. EXCEED® und EXACT® sind Handelsbezeichnungen von ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX.

BEISPIEL 1

[0164] Bestimmte erfindungsgemäße VLDPE-Polymerharze wurden unter Anwendung der Gasphasenpolymerisation unter Verwendung von Metallocenkatalysatorsystemen hergestellt, wie sie hier irgendwo offenbart sind. Die erfindungsgemäßen Harze sind nachfolgend in Tabelle 1 als Proben A, G, H (EXCEED® 321, 0,9129 g/cm³) und I angegeben. Die Comonomere, die für die Herstellung der Proben A, G, H und I verwendet wurden, waren Ethylen und Hexen. Verwirbelte Gasphasenreaktoren wurden so betrieben, daß sie die resultierenden Polymere erzeugten.

[0165] Die Polymerisationen wurden in kontinuierlichen Wirbelbettreaktoren in der Gasphase durchgeführt. Die Wirbelbetten dieser Reaktoren wurden von den Polymerkörnern gebildet. Die gasförmigen Beschickungsströme von Ethylen und Wasserstoff wurden unter jedem Reaktorbett in die Umlaufgasleitung eingeführt. Das Comonomer Hexen wurde unter dem Reaktorbett eingeführt. Ein inerter Kohlenwasserstoff (Isopentan) wurde ebenfalls in der Umlaufgasleitung in jeden Reaktor eingeführt, um für eine zusätzliche Wärmekapazität für die Umlaufgase des Reaktors zu sorgen. Die einzelnen Durchsätze von Ethylen, Wasserstoff und dem Comonomer Hexen wurden so gesteuert, daß die festgelegte, zu erzielende Zusammensetzung erhalten blieb. Die Konzentration der Gase wurde mit einem prozeßgekoppelten Gaschromatographen gemessen, um eine relativ konstante Zusammensetzung im Umlaufgasstrom zu sichern.

[0166] Der feste Katalysator wurde unter Verwendung von gereinigtem Stickstoff direkt in die Wirbelbetten eingesprührt. Die Katalysatormengen wurden so eingestellt, daß eine konstante Produktionsgeschwindigkeit aufrechterhalten wurde. Die Reaktionsbetten der wachsenden Polymerpartikel wurden durch einen kontinuierlichen Strom der Auffrischungsbeschickung und Umlaufgas durch jede Reaktionszone aufrechterhalten. Um konstante Reaktortemperaturen beizubehalten, wurde die Temperatur des Umlaufgases kontinuierlich nach oben oder unten eingestellt, um irgendwelche Änderungen der Rate der Wärmeerzeugung aufgrund der Polymerisation auszugleichen.

[0167] Das Wirbelbett wurde bei einer konstanten Höhe gehalten, indem ein Teil des Bettes mit einer Rate

abgezogen wurde, die gleich der Erzeugung des partikelförmigen Produktes war. Das Produkt wurde in ein Spülgefäß transportiert, um mitgerissene Kohlenwasserstoffe zu entfernen.

[0168] Insbesondere wurden die Eigenschaften bestimmter "erfindungsgemäßer" Polymere, d.h. jener, die gemäß den Gaspolymerisationsverfahren, die dieser Erfindung entsprechen, unter Verwendung von Metallocenkatalysatoren hergestellt worden waren, mit bestimmten "Vergleichs"-Polymeren, d.h. Polymeren verglichen, die gemäß nicht erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt worden waren.

[0169] Es wird nunmehr auf die Vergleichsbeispiele Bezug genommen; die Probe B wurde unter Verwendung eines Vergleichspolymers, insbesondere eines linearen Polyethylen niedriger Dichte (EXCEED® 350D60, 0,9189 g/cm³) hergestellt, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren erzeugt worden war. Die Probe C wurde unter Verwendung eines linearen Polyethylen niedriger Dichte (ExxonMobil LL-3001, 0,9199 g/cm³) hergestellt, das unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren erzeugt worden war. Die Probe D wurde unter Verwendung eines Plastomers (EXACT® 3132, 0,9031 g/cm³) hergestellt, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Hochdruck-Blockpolymerisationsverfahren erzeugt worden war. Die Probe E wurde unter Verwendung von Polyethylen sehr niedriger Dichte (Dow Attane 4201, 0,9132 g/cm³) hergestellt, das unter Verwendung eines Ziegler-Natta-Katalysators in einem Lösungspolymerisationsverfahren erzeugt worden war. Die Probe F wurde unter Verwendung von Polyethylen sehr niedriger Dichte (Dow Affinity 1840, 0,9104 g/cm³) hergestellt, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Lösungspolymerisationsverfahren erzeugt worden war. Die Probe J wurde unter Verwendung von linearem Polyethylen niedriger Dichte (EXCEED® ECD-320, 0,9178 g/cm³) hergestellt, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren erzeugt worden war. Die Probe K wurde unter Verwendung eines linearen Polyethylen niedriger Dichte (EXCEED® 350D60, 0,9183 g/cm³) hergestellt, das unter Verwendung eines Metallocenkatalysators in einem Gasphasenpolymerisationsverfahren erzeugt worden war.

[0170] Die Dichte der Harze, die Testergebnisse des Schmelzindex und die Kennzeichnungswerte sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt. Die Vergleichsbeispiele der Proben B bis F und J bis K sind in der Tabelle mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

TABELLE 1
EIGENSCHAFTEN DER HARZE

Harz	A	B*	C*	D*	E*	F*	G	H	I	J*	K*
	m-VLDPE	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	ZN-LLDPE (LL-3001)	m-Plastomer (EXACT 3132)	ZN-VLDPE (Attane 4201)	m-VLDPE (Affinity 1840)	m-VLDPE (ECD-321)	m-VLDPE (ECD-320)	m-VLDPE (ECD-320)	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	m-LLDPE (EXCEED 350D60)
Dichte (g/cm ³)	0,9129	0,9198	0,9199	0,9031	0,9132	0,9104	0,9114	0,9129	0,9130	0,9178	0,9183
Fließverhalten											
MI (12)	1,07	1,17	1,10	1,09	1,00	0,96	0,97	1,17	1,07	1,14	1,12
HLMI (121)	18,50	19,14	30,03	18,03	30,37	35,54	17,04	18,18	17,39	18,13	17,41
Verhältnis (121/12)	17,29	16,36	27,30	16,54	30,37	37,02	17,56	15,5	16,3	15,9	15,6
MI Zunahme	1,12	1,08	1,17	1,01	1,14	1,23	1,10	1,13	1,13	1,12	1,13
Hexengehalt											
Gew.-%	9,6	7,1						10,2	10,4	10,0	8,2
GPC-HT											
Mn	50612	48653					52016	45411	44528	44050	46928
Mw	100908	100064					102647	101795	103827	103123	103842
Mw/Mn	1,99	2,06					1,97	2,24	2,33	2,34	2,21
Mz/Mw	1,66	1,69					1,61	1,73	1,75	1,74	1,73
Mz+1/Mw	2,46	2,52					2,29	2,66	2,71	2,65	2,66

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Harz	A	B*	C*	D*	E*	F*	G	H	I	J*	K*
	m-VLDPE	m-LLDPE (EXCEED 350D60)	ZN-LLDPE (LL-3001)	m-Plastomer (EXACT 3132)	ZN-VLDPE (Attane 4201)	m-VLDPE (Affinity 1840)	m-VLDPE (ECD-321)	m-VLDPE (ECD-321)	m-VLDPE (ECD-320)	m-VLDPE (ECD-320)	m-LLDPE (EXCEED 350D60)
ACD											
CDBI	64,5	6,7									
% löslich	0,6	0,6									
DSC (°C)											
2. Schmelzpeak	118,34	120,70	124,56		118,00	105,68	117,83	116,50	116,07	119,37	118,03
2. Peak	103,41	109,62			99,64	123,25		101,72	100,81	100,43	106,36
3. Peak						103,62					107,76
Delta H (J/g)	112,06	126,96	128,45	94,76	112,45	108,61	109,84	113,44	122,44	131,67	132,32
Kristallisationspeak									102,37	102,76	105,33
2. Peak									89,42	89,96	94,87
3. Peak									60,58	61,33	64,74
Delta H (J/g)	-118,11	-129,63	-130,28	-96,17	-114,28	-114,41	-112,19	-121,36	-122,46	-132,01	-130,65

BEISPIEL 2

[0171] Dreischichtige Folien wurden durch Coextrusion hergestellt. Tabelle 2 zeigt die Verarbeitungsbedingungen. Die Probe 1 (Vergleich) umfaßte eine innere Schicht aus einem HDPE-Harz (ExxonMobil HDZ 198) mit einer nominellen Dichte von 0,965 g/cm³ und äußere Schichten aus einem m-VLDPE-Harz (EXCEED® 321) mit einer nominellen Dichte von 0,912 g/cm³. Das zu erzielende Dickenverhältnis der dreischichtigen Folie der Probe 1 war eine Struktur mit 20/60/20. Die Probe 2 (erfindungsgemäß) umfaßte eine innere Schicht und äußere Schichten aus einem Gemisch, das 80 Gew.-% m-VLDPE (EXCEED® 321) mit einer nominellen Dichte von 0,912 g/cm³ und 20 Gew.-% HDPE (ExxonMobil HDZ 198) mit einer nominellen Dichte von 0,965 g/cm³ umfaßt. Das zu erzielende Dickenverhältnis der dreischichtigen Folie der Probe 2 war eine Struktur mit 33/33/33.

[0172] Der "Extruder A" war ein 2,0 inch Extruder. Der "Extruder B" war ein 2,5 inch Extruder. Der "Extruder C" war ein 2,5 inch Extruder. Alle Extruder hatten eine gleichmäßige Bohrung mit einem L/D von 30:1. Außerdem hatten der "Extruder B" und der "Extruder C" für ein intensives Vermischen an der Spitze der Schnecke einen Mischer mit einer kiefernzapfenförmig ausgebildeten Innenkontur. Für den Luftring mit doppeltem Rand wurde abgeschreckte Luft verwendet, und für die Blase wurde ein internes Kühlsystem benutzt. Die Düse hatte einen Durchmesser von 7 inch bei einem Düsenspalt von 45 mil.

TABELLE 2

	Probe 1 (Vergleich)	Probe 2
Zusammensetzung der Außenschicht	m-VLDPE (ECD 321)	80 % m-VLDPE (ECD 321) 20 % HDPE (HDZ 198)
Dichte des Harzes der Außenschicht, g/cm ³	0,912	80 % 0,912 20 % 0,965
MI des Harzes der Außenschicht, g/10 min	1,0	80 % 1,0 20 % 2
Zusammensetzung der Innenschicht	HDPE (HDZ 198)	80 % m-VLDPE (ECD 321) 20 % HDPE (HDZ 198)
Dichte des Harzes der Innenschicht, g/cm ³	0,965	80 % 0,912 20 % 0,965
MI des Harzes der Innenschicht, g/10 min	2	80 % 1,0 20 % 2
Dickenverhältnis der Struktur	20/60/20	33/33/33
Obere Berührungsstelle FPM	127	127
Untere Berührungsstelle Zug	17	17
Ausstoß (lb/h)	220	220,8
Dicke (mil)	1,35	1,35
Extr. A		
P1 (psi)	4379	4769
P2 (psi)	4378	4789
Temperatur der Schmelze (°F)	400	421
U/min	30	50
Zone 1 (°F)	350	350
Zone 2 (°F)	410	410
Zone 3 (°F)	370	370
Zone 4 (°F)	370	370
Scr. Chg. (°F)	415	415
Verbindungsleitung (°F)	414	415
Extr. B		
P1 (psi)	2749	3723
P2 (psi)	2738	3740
Temperatur der Schmelze (°F)	399	413
U/min	57	32

TABELLE 2 (Fortsetzung)

	Probe 1 (Vergleich)	Probe 2
Zone 1 (°F)	350	350
Zone 2 (°F)	410	411
Zone 3 (°F)	375	375
Zone 4 (°F)	350	351
Zone 4 (°F)	350	350
Scr. Chg. (°F)	415	415
Verbindungsleitung (°F)	415	415
Extr. C		
P1 (psi)	5426	5949
P2 (psi)	5400	5946
Temperatur der Schmelze (°F)	399	417
U/min	57	28
Zone 1 (°F)	350	350
Zone 2 (°F)	410	410
Zone 3 (°F)	375	375
Zone 4 (°F)	365	365
Zone 5 (°F)	365	365
Scr. Chg. (°F)	415	415
Verbindungsleitung (°F)	415	415
Düsenkörper (°F)	415	415
Äußerer Rand (°F)	450	450
Innerer Rand (°F)	410	409

[0173] Tabelle 3 zeigt die Folieneigenschaften der Probe 1 und der Probe 2. Bei einem Vergleich der Probe 1 mit der Probe 2 zeigt die Folie von Probe 2, die das erfindungsgemäße VLDPE/HDPE-Gemisch umfaßt, eine höhere Reißfestigkeit nach Elmendorf und eine höhere Kerbschlagzähigkeit bei einem Stift, wobei die Eigenschaften in bezug auf hohen Glanz und geringe Trübung noch erhalten geblieben sind.

TABELLE 3

	Probe 1 (Vergleich)	Probe 2
Zusammensetzung der Außenschicht	m-VLDPE (ECD 321)	80 % m-VLDPE (ECD 321) 20 % HDPE (HDZ 198)
Dichte des Harzes der Außenschicht, g/cm³	0,912	80 % 0,912 20 % 0,965
MI des Harzes der Außenschicht, g/10 min	1,0	80 % 1,0 20 % 2
Zusammensetzung der Innenschicht	HDPE (HDZ 198)	80 % m-VLDPE (ECD 321) 20 % HDPE (HDZ 198)
Dichte des Harzes der Innenschicht, g/cm³	0,965	80 % 0,912 20 % 0,965
MI des Harzes der Innenschicht, g/10 min	2	80 % 1,0 20 % 2
Dickenverhältnis der Struktur	20/60/20	33/33/33
Dicke		
Durchschnitt, mil (µm)	1,34 (34)	1,34 (34)
Schwankung, %	20,4	11
Kerbschlagzähigkeit bei einem Stift F-50 g/mil, (g/µm)	110 (4,33)	634 (24,96)
Reißfestigkeit nach Elmendorf		
MD, g/mil (g/µm)	46 (1,81)	282 (11,10)
TD, g/mil (g/µm)	188 (7,40)	488 (19,21)
Zugfestigkeitsgrenze		
MD, psi (MPa)	3079 (21,23)	1535 (10,58)
TD, psi (MPa)	3818 (26,32)	1770 (12,20)
Streckgrenze		
MD, %	5	7
TD, %	6	7
Reißfestigkeit		
MD, psi (MPa)	7913 (54,56)	8602 (59,31)
TD, psi (MPa)	6221 (42,89)	8490 (58,54)
Reißdehnung		
MD, %	685	635
TD, %	653	688

TABELLE 3 (Fortsetzung)

	Probe 1 (Vergleich)	Probe 2
1 % Sekantenmodul		
MD, psi (MPa)	90162 (621,65)	33549 (231,31)
TD, psi (MPa)	110902 (764,64)	39361 (271,38)
Trübung, %	13	10
Glanz	71	63
Höchstwert der Kraft, 1b (N)	14 (62,3)	13 57,9)

BEISPIEL 2

[0174] Es wurden mehrschichtige Blasfolien hergestellt. Die Extrudertemperaturen gingen von 380°F (193°C) bis 390°F (199°C). Die Düsentemperatur lag bei 400°F (204°C). Die Probe 3 (Vergleich) umfaßte eine Monoschicht aus einem LLDPE-Polymer (NDA 111) mit einer Dichte von 0,918 g/cm³ und einem Schmelzindex von 0,55 g/10 min. Die Erzeugung dieses LLDPE-Polymers (NDA 111) erforderte das Vernetzen des Basisproduktes NDA 101 mit Peroxid, wodurch der Schmelzindex von etwa 0,8 auf 0,55 dg/min abnahm. Die Probe 4 (erfindungsgemäß) umfaßte eine einschichtige Folie, die aus einem Gemisch hergestellt worden war, das 80 Gew.-% m-VLDPE (EXCEED® 321) mit einer nominellen Dichte von 0,912 g/cm³ und einem Schmelzindex von 1,0 g/10 min und 20 Gew.-% HDPE (ExxonMobil HD 7760) mit einer nominellen Dichte von 0,952 g/cm³ und einem Schmelzindex von 0,07 g/10 min umfaßte. Dieses Gemisch hatte eine berechnete Dichte von 0,921 g/cm³ und einen berechneten Schmelzindex von 0,57 g/10 min, der ungefähr der gleich wie der des LLDPE-Polymers (NDA 111) ist. Tabelle 4 zeigt die Folieneigenschaften der Probe 3 und der Probe 4.

[0175] Beim Vergleich der Probe 3 mit der Probe 4 zeigte die Folie der Probe 4, die das erfindungsgemäß VLDPE/HDPE-Gemisch umfaßte, eine bessere Zugfestigkeit und Dickenschwankung als die Folie der Probe 3, die ein LLDPE-Polymer umfaßte, bei dem das VLDPE/HDPE-Gemisch und das LLDPE-Polymer eine ähnliche Dichte und einen ähnlichen Schmelzindex aufweisen.

[0176] Außerdem erfordern Standards der Industrie, daß die bei Geomembranzwecken verwendeten Harze eine Zeit für die oxidative Induktion (OIT) von mehr als 100 Minuten aufweisen, und zwar anhand eines Sauerstoffinhibitionstests bei 200°C gemessen. Da das Vernetzen mit Peroxid angewendet wird, um das LLDPE-Polymer (NDA 111) mit dem geforderten Schmelzindex und der geforderten Schmelzfestigkeit zu erzeugen, schwächt das Peroxid das aktive Antioxidans, was zu niedrigen OIT-Werten führt. Das LLDPE (NDA 111) kann folglich diesen Standard der Industrie nicht erfüllen. Da die Erzeugung des VLDPE/HDPE-Gemischs das Vernetzen mit Peroxid nicht erfordert, kann das Gemisch ausreichend Antioxidans aufweisen, um diesen Standard der Industrie zu erfüllen.

TABELLE 4

	Probe 3 (Vergleich)	Probe 4
Zusammensetzung	LLDPE (NDA 111)	75 % m-VLDPE (ECD 321) 25 % HDPE (HD 7760)
Reines Harz		
Schmelzindex, g/10 min	0,55	75 % 1,0 25 % 0,07
Dichte, g/cm ³	0,918	75 % 0,912 25 % 0,952
Gemisch		
ber. Schmelzindex, g/10 min		0,57
ber. Dichte, g/cm ³		0,921
Dicke		
Durchschn., mil (µm)	3,2 (81)	3,2 (81)
Schwankung, %	8,3	6,6
Reißfestigkeit nach Elmendorf		
MD, g/mil (g/µm)	204 (8,03)	286 (11,3)
TD, g/mil (g/µm)	740 (29,1)	502 (19,8)
Zugfestigkeitsgrenze		
MD, psi (MPa)	1351 (9,315)	1462 (10,08)
TD, psi (MPa)	1444 (9,956)	1706 (11,76)
Streckgrenze		
MD, psi, %	7	6
TD, psi, %	6	5
Reißfestigkeit		
MD, psi (MPa)	6818 (47,01)	8200 (56,54)
TD, psi (MPa)	6174 (42,57)	8124 (56,01)
Reißdehnung		
MD, %	647	630
TD, %	772	672
max. Durchstoßungskraft, lb (N)	23,9 (106)	24,4 (109)

[0177] Obwohl die vorangegangene Erläuterung bestimmte Beispiele, Versionen und bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betrifft, kann man sich andere und weitere Ausführungsformen der Erfindung vorstellen, ohne von ihrem grundsätzlichen Umfang abzuweichen, und der Umfang jeder hier offenbarten Erfindung wird durch die folgenden Ansprüche einschließlich ihrer Äquivalente bestimmt.

Patentansprüche

1. Polymergemischzusammensetzung, die folgendes umfaßt:
 - (a) ein von Metallocen katalysiertes, lineares Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte, das folgendes aufweist:
 - (i) eine Dichte von 0,890 bis 0,915 g/cm³,
 - (ii) einen Index der Weite der Verteilung der Zusammensetzung von 50 bis 85 %,
 - (iii) eine Molekulargewichtsverteilung Mw/Mn von 2,0 bis 3,0,

(iv) eine Molekulargewichtsverteilung Mz/Mw von weniger als 2,0, und
(v) zwei Peaks bei der TREF-Messung; und
(b) ein Polyethylenpolymer hoher Dichte, das eine Dichte von mehr als 0,940 g/cm³ aufweist, wobei das Gemisch 60 bis 95 % des Polyethylenpolymers sehr niedriger Dichte und 40 bis 5 Gew.-% des Polyethylenpolymers hoher Dichte umfaßt, und zwar auf die Gesamtsumme des Gewichts von Polyethylenpolymer hoher Dichte und Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte bezogen.

2. Polymergemischzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte eine Dichte von 0,900 bis 0,915 g/cm³ hat.

3. Polymergemischzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte eine Dichte von 0,910 bis 0,915 g/cm³ hat.

4. Polymergemischzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte ein Copolymer von Ethylen und mindestens einem Comonomer ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus C₃-C₁₂- α -Olefinen besteht.

5. Polymergemischzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyethylenpolymer hoher Dichte einen Schmelzindex von 0,01 bis 0,45 g/10 min aufweist, und zwar gemäß ASTM D-1238-95 bestimmt.

6. Polymergemischzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyethylenpolymer sehr niedriger Dichte einen Schmelzindex von mindestens 5 g/10 min aufweist.

7. Einschichtige Folie, die die Polymergemischzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfaßt.

8. Einschichtige Folie nach Anspruch 7, wobei die einschichtige Folie eine Gießfolie ist.

9. Einschichtige Folie nach Anspruch 7, wobei die einschichtige Folie eine Blasfolie ist.

10. Mehrschichtige Folie, die die Polymergemischzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfaßt.

11. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 10, wobei die mehrschichtige Folie eine Kerbschlagzähigkeit bei einem Stift von 150 g/mil (5,9 g/ μ m) oder mehr aufweist, wobei die Kerbschlagzähigkeit bei einem Stift gemäß ASTM D 1709-98 gemessen wird, außer daß die Filmdicke gemäß ASTM D374-94, Methode C gemessen wurde.

12. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 10, wobei die mehrschichtige Folie eine Kerbschlagzähigkeit bei einem Stift von 600 g/mil (24 g/ μ m) oder mehr aufweist.

13. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 10, wobei die mehrschichtige Folie eine Reißfestigkeit nach Elmendorf in Maschinenrichtung von 50 g/mil (2,0 g/ μ m) oder mehr hat, wobei die Reißfestigkeit nach Elmendorf gemäß ASTM D1922-94a gemessen wird, außer daß die Filmdicke gemäß ASTM D374-99, Methode C gemessen wurde.

14. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 10, wobei die mehrschichtige Folie eine Reißfestigkeit nach Elmendorf in Maschinenrichtung von 250 g/mil (9,8 g/ μ m) oder mehr aufweist.

15. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 10, wobei die mehrschichtige Folie eine Reißfestigkeit nach Elmendorf in Querrichtung von 200 g/mil (7,9 g/ μ m) oder mehr aufweist.

16. Mehrschichtige Folie nach Anspruch 10, wobei die mehrschichtige Folie eine Reißfestigkeit nach Elmendorf in Querrichtung von 450 g/mil (18 g/ μ m) oder mehr aufweist.

17. Gegenstand, der ein Substrat und eine Folie aufweist, wobei die Folie das Polymergemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfaßt, wobei das Substrat mit der Folie umhüllt, überzogen oder laminiert ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen