(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 34 201 T2** 2006.01.26

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 877 051 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 34 201.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 201 808.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **11.05.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.11.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **22.12.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C08L 23/08*** (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 4/602 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
61929 **13.05.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:
ExxonMobil Chemical Patents Inc., Houston, Tex., US

(74) Vertreter:
Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(72) Erfinder:
Bamberger, Robert Lee, Crosby, US; German, Paul Masten, Friendswood, US; Malpass, Gerald Dixon Jr., Houston. TX 77059, US; Locke, Lawrence Kenneth, Seabrook, US

(54) Bezeichnung: **Ethylen-Copolymere mit enger Zusammensetzungsverteilung, ihre Herstellung und ihre Verwendung**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft allgemein Polyethylen. Speziell betrifft diese Erfindung Copolymere von Ethylen und einem C_4- bis C_{12}-Monomer mit einer relativ engen Zusammensetzungsverteilung und die Produktion und Verwendung solcher Copolymere.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Seit seiner kommerziellen Einführung in den vierziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts ist Polyethylen weitverbreitet verwendet worden. In den vereinigten Staaten allein werden deutlich über 8 Millionen tons (7 Millionen metrische Tonnen) Polyethylen pro Jahr hergestellt. Polyethylen hat einen riesigen Bereich von kommerziellen Anwendungen, von Kraftstofftanks und Sitzplätzen bis zu Einwegwindelschutzfolie, Streckverpackungsfolien und Nahrungsmittelverpackungen.

[0003] Es gibt mehrere Klassen von Polyethylen. Eine von diesen ist lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), das kommerziell 1978 eingeführt wurde. LLDPE ist ein Copolymer von Ethylen und einem weiteren Olefin oder Dien. Die üblichsten verwendeten Comonomere sind Buten, Hexen, Octen und 4-Methylpenten-1. LLDPE nimmt im allgemeinen eine lineare Grundgerüststruktur mit wenig oder keiner langkettigen Verzweigung an. Die einzelnen Moleküle neigen dazu, kurzkettig zu sein, wobei Verzweigungslänge und -frequenz von Typ und Menge des Comonomers abhängen. In dieser Hinsicht ist LLDPE von LDPE (Polyethylen mit niedriger Dichte) verschieden, das üblicherweise in erheblichem Ausmaß langkettige Verzweigungen einschließt. LLDPE besitzt eine Kombination von Charakteristika, die es gut geeignet zur Herstellung von Kunststofffolien und -plattenmaterial macht. LLDPE ergibt eine zähe, starke Folie und hat in den Sorten mit niedrigem Schmelzindex Verarbeitungscharakteristika, die effektive Folienherstellung ermöglichen. Das Ausziehpotential ist ein Schlüsselmerkmal von LLDPE. LLDPE-Folien können ähnliche Eigenschaften mit weniger Material ergeben als aus LDPE oder anderen Harzen hergestellte Folien. Bei Verwendung von LLDPE können Folienhersteller wählen, ob sie die gleiche Dicke beibehalten- und Folien mit erheblich verbesserter Eigenschaft erhalten wollen oder die Folie dünner machen und Eigenschaften erhalten, die ähnlich denen einer dickeren LDPE-Folie sind.

[0004] Bei allen ihren vorteilhaften Eigenschaften sind derzeitige LLDPEs keine idealen Materialien, nicht einmal für Folien und andere Anwendungen, für die sie am üblichsten verwendet werden. Erstens ist es schon lange erwünscht gewesen, thermoplastische Harze zu finden, die noch stärker und zäher sind, obwohl derzeitige LLDPEs eine in vernünftigem Maße hohe Festigkeit und Zähigkeit haben. Dies würde ihre Attraktivität bei Palettenumwicklungen und anderen Anwendungsbereichen mit hohen Anforderungen erhöhen. Die meisten im Handel erhältlichen LLDPEs enthalten einen erheblichen Anteil an mit n-Hexan extrahierbaren Bestandteilen mit niedrigem Molekulargewicht. Die Verminderung des Gehalts an extrahierbarem Material würde die Attraktivität von LLDPE in Nahrungsmittelverpackungsanwendungen wesentlich erhöhen. Es würde auch dazu neigen, Blockieren (reblock) zu vermindern, wobei hohes Blockieren in den meisten Folienanwendungen unerwünscht ist. Ein weiterer Mangel derzeitiger LLDPEs ist, daß die Folien, die bei der Blasfolienproduktion entstehen, dazu neigen, relativ niedrige Transparenz und geringen Glanz zu haben. Dies ist bei Endanwenderverpackungen und anderen Anwendungen, wo ein hoher Grad an Transparenz der Folie erwünscht ist, unerwünscht.

[0005] Eine Reihe von Schritten wurden unternommen, um die Mängel von konventionellen LLDPEs zu überwinden. Eine Lösung ist die Verwendung von Additiven, um die betreffenden Mängel zu korrigieren. Beispielsweise werden Antiblockingmittel oft verwendet, um übermäßiges Blockieren zu korrigieren. Aber diese Mittel neigen dazu, Festigkeit und Transparenz der Folien zu verschlechtern. Es ist auch üblich, Kombinationen unterschiedlicher LLDPEs zu mischen oder LLDPE mit einem LDPE oder anderem Thermoplasten, zu mischen, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern. Wie bei der Korrektur des Blockierens erreicht die Verwendung von Gemschen oft eine erwünschte Eigenschaft auf Kosten des Opferns einer anderen.

[0006] Eine weitere Lösung wird geliefert, indem LLDPE-Harze unter Verwendung von Katalysatoren mit einer einzigen Stelle wie in Metallocenen anstelle der konventionell verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt werden. Metallocen-LLDPEs ergeben etliche Vorteile gegenüber konventionellen LLDPEs, hauptsächlich Festigkeit, optische Eigenschaften und niedriger Gehalt an extrahierbarem Material. Aber dies ist nicht umsonst. Die kommerziell bislang erhältlichen Metallocen-LLDPEs sind schwieriger zu Folien zu verarbeiten als konventionelle LLDPEs. Dies kann durch Einmischen von geringen Mengen an anderen LLDPEs, LDPEs

oder anderen Thermoplasten gelindert werden. Aber wiederum hat die Verbesserung der Verarbeitbarkeit durch Mischen einen Preis, hier wird typischerweise Festigkeit beeinträchtigt.

[0007] Es wäre wünschenswert, ein LLDPE-Harz mit verbesserter Zähigkeit und anderen Eigenschaften gegenüber Ziegler-Natta-LLDPEs herzustellen, wobei die Verarbeitbarkeit aber nicht wesentlich geopfert werden muß.

Zusammenfassung der Erfindung

[0008] Es ist gefunden worden, daß trägergestützte Metallocenkatalysatorsysteme in der Gasphasenpolymerisation verwendet werden können, um lineare Polyethylenharze mit niedriger Dichte (LLDPE) mit einer deutlich breiteren Zusammensetzungsverteilung zu erzeugen, als im allgemeinen in LLDPE-Polymerisationsverfahren unter Verwendung des gleichen Metallocens in trägerloser Form erhältlich wären. Gleichzeitig haben diese Harze ein $\overline{M}_z/\overline{M}_w$-Verhältnis, das üblicherweise etwas breiter ist als das mit einem äquivalenten trägerlosen Metallocen erhältliche. Die resultierenden LLDPE-Harze haben eine Kombination von Eigenschaften, die sie für viele kommerziell bedeutende Anwendungsbereiche hervorragend geeignet machen. Diese Harze behalten viele der erwünschten Eigenschaften von Harzen bei, die typisch für trägerlose Metallocen-LLDPEs sind, wie sehr niedriger Gehalt an extrahierbarem Material und gute optische Eigenschaften, doch sie sind zäher und leichter verarbeitbar als trägerlose Metallocen-LLDPEs.

[0009] Diese LLDPE-Harze sind gut geeignet für Anwendungen, bei denen eine Kombination aus Zähigkeit, niedrigem Gehalt an n-hexanextrahierbarem Material und guter Verarbeitbarkeit erwünscht ist. Diese Harze können zu Folien mit einer besonders erwünschten Kombination von Eigenschaften verarbeitet werden – am beachtlichsten sind sehr hohe Schlagfestigkeitswerte, hohe Transparent und hoher Glanz und geringes Blockieren. Dies macht die Harze besonders gut geeignet zur Herstellung von Haftfolien für Anwendungen wie Palettenstreckwickelverpackungen und Nahrungsmittelwickelverpackungen. Diese Harze sind auch brauchbar zur Herstellung von anderen Folien, wie Schwerlasttransportsäcken, industriellen Auskleidungen und Dosenauskleidungen. Die Harze können unter Verwendung von konventionellen Gießfolien- und Blasfolientechniken in Folien umgewandelt werden. Vollständigere Einzelheiten der erfindungsgemäßen Harze und Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Anwendung sind in der folgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen beschrieben.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0010] Die vorhergehenden Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden deutlicher und besser verständlich, wenn die folgende detaillierte Beschreibung im Zusammenhang mit den angefügten Zeichnungen gelesen wird, in denen

[0011] Fig. 1 die Beziehung zwischen der reziproken Quadratwurzel der Fallbolzen-Schlagfestigkeit gegen durchschnittliches MD- und TD-Sekantenmodul der erfindungsgemäßen Blasfolien im Vergleich zu Folien des Stands der Technik beschreibt;

[0012] Fig. 2 die Beziehung zwischen der reziproken Quadratwurzel der Fallbolzen-Schlagfestigkeit gegen durchschnittliches MD- und TD-Sekantenmodul der erfindungsgemäßen Gießfolien im Vergleich zu Folien des Stands der Technik beschreibt;

[0013] Fig. 3 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen Heißklebfestigkeit gegen Siegeltemperatur der erfindungsgemäßen Folien verglichen mit dem Stand der Technik ist;

[0014] Fig. 4 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Spitzenlast der Heißsiegelfestigkeit und Siegeltemperatur der erfindungsgemäßen Folie verglichen mit dem Stand der Technik ist;

[0015] Fig. 5 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Heißklebfestigkeit gegen Siegeltemperatur der erfindungsgemäßen Folien verglichen mit dem Stand der Technik ist;

[0016] Fig. 6 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Spitzenlast der Heißsiegelungsfestigkeit und Siegeltemperatur der erfindungsgemäßen Folie verglichen mit dem Stand der Technik ist.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung Einführung

[0017] Unsere Erfindung betrifft bestimmte Klassen von LLDPE-Harzen, ihre Herstellung und Anwendungsbereiche. Diese Harze haben einzigartige Eigenschaften, die sie besonders gut geeignet zur Verwendung in bestimmten Klassen von polymeren Folien machen. Die resultierenden Folien haben Kombinationen von Eigenschaften, die sie Harzen überlegen machen, die zuvor für viele Polymerfolienanwendungen zur Verfügung standen. Es folgt eine detaillierte Beschreibung von bestimmten bevorzugten Harzen innerhalb des erfindungsgemäßen Bereichs, bevorzugten Verfahren zur Herstellung dieser Harze und bevorzugten Anwendungen für diese Harze. Fachleute werden erkennen, daß zahlreiche Veränderungen dieser bevorzugten Ausführungsformen gemacht werden können, ohne den, Bereich der Erfindung zu verlassen. Beispielsweise haben die Harze zahlreiche andere Verwendungen, obwohl Beispiele für die Eigenschaften der Harze sich auf Folienanwendungen beziehen. Das Ausmaß der Spezifität unserer Beschreibung dient nur dem Zweck, bevorzugte Ausführungsformen unserer Erfindung zu illustrieren, und soll nicht als unsere Erfindung auf diese spezifischen Ausführungsformen beschränkend angesehen werden.

[0018] Wir haben gefunden, daß bestimmte trägergestützte Metallocenkatalysatorsysteme in Gasphasenpolymerisationsverfahren verwendet werden können, um LLDPE-Harze mit Eigenschaften zu erzeugen, die für viele Klassen von Folien und bestimmte andere Anwendungen hocherwünscht sind. Im allgemeinen haben diese Harze eine deutlich breitere Zusammensetzungsverteilung als Harze, die in Lösungs- oder Aufschlämmungspolymerisation unter Verwendung des gleichen Metallocenkatalysators in trägerloser Form hergestellt worden sind. Dennoch ist die Zusammensetzungsverteilung der vorliegenden Harze im allgemeinen enger als die von Ethylencopolymeren, die durch konventionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt worden sind. Weil etliche wichtige Produkteigenschaften durch Zusammensetzungsverteilung beeinflußt werden, ist unsere Möglichkeit, LLDPE-Harze mit mittleren Zusammensetzungsverteilungen herzustellen, bislang unerreichbar gewesen. Wie hier verwendet, bedeutet der Begriff LLDPE alle Copolymere und Terpolymere von Ethylen und mindestens einem C_4 oder höheren Monomer. Dies schließt solche Ethylencopolymere und -terpolymere mit Dichten von weniger als 0,915 g/cm^3 ein, die mitunter in der Industrie als VLDPEs oder ULDPEs bezeichnet werden, sowie Harze mit Dichten von 0,915 cm^3 oder darüber.

Herstellung der erfindungsgemäßen Harze

[0019] Die vorliegenden LLDPE-Harze werden unter Verwendung von trägergestützten Metallocenkatalysatoren hergestellt. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Katalysatorsystem Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, das mit Methylalumoxan (MAO) umgesetzt worden ist und auf dehydratisiertes Siliciumdioxid aufgebracht worden ist. Dieses Katalysatorsystem wurde verwendet, um die Hexen-LLDPE-Harze zu erzeugen, die in den in Tabellen I und II detailliert beschriebenen Folien verwendet wurden.

[0020] Spezifisch können Mengen des bevorzugten Katalysatorsystems, die für Pilotanlagenversuche ausreichend sind, unter Verwendung des vorliegenden Verfahrens hergestellt werden. Zuerst wird ein Siliciumdioxidträger bei 200°C 4 h in einem Wirbelbett-Dehydratisierer dehydratisiert. Wir verwendeten Davison 948 Siliciumdioxid, hergestellt von Davison Chemical Division von W. R. Grace Corporation. Fachleute werden erkennen, daß dieses durch andere Träger ersetzt werden kann. 800 g dieses dehydratisierten Siliciumdioxids wurden in einen sauberen, trockenen, mit Stickstoff durchblasenen Mischerreaktor bei 24°C gegeben. Hierzu wurden 2,00 L Toluol und 1,06 L 30 % MAO in Toluol rasch unter Rühren gegeben. Die Temperatur des Reaktors wurde auf 68°C erhöht und auf dieser Temperatur 4 h gehalten, während das Mischen fortgesetzt wurde. Als nächstes wurden 23 g Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid, gelöst in 0,50 L Toluol, rasch zugegeben, während das Rühren fortgesetzt wurde. Synthese und Reinigung dieses Metallocens wurde unter Verwendung von im Stand der Technik bekannten Techniken durchgeführt. Der Mischer wurde 1 h nach Zugabe des Metallocens auf 68°C gehalten. Vakuum wurde an den Reaktor angelegt, bis die Aufschlämmung zu einem rieselfähigen Feststoff mit flüchtigen Bestandteilen von 10 oder weniger trocknete. Das Mischen wurde während des Trocknens fortgesetzt. Dieses Verfahren ergab etwa 1,0 kg des vollständigen Katalysatorsystems. Fachleute werden erkennen, daß der Maßstab des Verfahrens vergrößert werden kann, um das Katalysatorsystem in kommerziellen Mengen zu erzeugen.

[0021] Gemäß einer alternativen Ausführungsform wurde ein ähnliches Katalysatorsystem unter Verwendung des gleichen Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid-Metallocens hergestellt. Bei diesem Verfahren wurde das MAO jedoch in situ gebildet. 4,82 L 15 % Lösung von Trimethylaluminium in Heptan wurden in einen sauberen, trockenen, mit Stickstoff durchblasenen Mischer gegeben. Der Reaktor wurde auf –4°C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden langsam 700 g dehydratisiertes Siliciumdioxid mit einem Glühverlust

(OH-Gehalt) von 12,5 % gegeben, wobei eine Temperatur im Bereich von –4°C bis 10°C gehalten wurde. Die Siliciumdioxidzugabe soll mit einer kontinuierlichen langsamen Rate über einen Zeitraum von 1 bis 2 h stattfinden. Fachleute werden erkennen, daß die Reaktion von Trimethylaluminium mit der in dem Siliciumdioxid enthaltenene Feuchtigkeit in hohem Maße exotherm ist und sorgfältig kontrolliert werden muß, um Temperaturextremwerte und andere Verfahrensprobleme zu vermeiden. Das verwendete Siliciumdioxid ist Davison 948, hergestellt von der Davison Chemical Division von W. R. Grace Corporation. Nach Beendigung der Siliciumdioxidzugabe wurde die Temperatur auf 10°C gehalten und 15,75 g des in Heptan gelösten Heptans wurden zugegeben. Die Reaktortemperatur wurde dann im Verlauf von 1 h auf 68°C erhöht und dann eine Stunde unter Mischen auf 68°C gehalten. Das Mischen wurde dann beendet und die Feststoffe wurden 30 Minuten absetzen gelassen, als die Temperatur auf 38°C abgesenkt wurde. Die flüssige Phase wurde dekantiert und die verbleibende Aufschlämmung wurde bei 68°C im Vakuum etwa 4 h getrocknet, bis der Rückstand ein rieselfähiger Feststoff mit einem Niveau an flüchtigem Material von 10 % oder weniger war. Dieses Verfahren ergab etwa 0,9 kg des fertigen Katalysatorsystems.

[0022] Fachleute werden jedoch erkennen, daß ein geeignetes Katalysatorsystem mit Siliciumdioxidträger, das dieses Metallocen und einen MAO-Cokatalysator verwendet, auf vielerlei andere Weise hergestellt werden kann. Beispielsweise können die absoluten und relativen Mengen von Metallocen und Cokatalysator nach Bedarf variiert werden, um das Katalysatorsystem zu optimieren. Der Träger kann auch verändert werden.

[0023] Zudem haben wir gefunden, daß andere Metallocene das oben beschriebene ersetzen können. Beispielsweise haben wir im allgemeinen befriedigende Ergebnisse mit anderen Metallocenen erreicht, wie Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid und Bis(isopropylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid. Jedes unterschiedliche Metallocen ergibt eine einzigartige Zusammensetzungsverteilung. Wie bei dem bevorzugten Metallocen haben wir gefunden, daß diese Alternativen, wenn sie in trägergestützter Form in einem kontinuierlichen Gasphasenpolymerisationsverfahren verwendet werden, LLDPE-Harze mit einer etwas breiteren Zusammensetzungsverteilung und etwas höherem $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ ergeben, als erhalten werden, wenn das gleiche Metallocen in trägerloser Form verwendet wird. Dies ist sehr wichtig, weil die leichte Verbreiterung der Zusammensetzungsverteilung und der geringe Anstieg von $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ Verbesserungen der Verarbeitbarkeit der Harze und auch in bestimmten wichtigen Eigenschaften von Produkten gibt, die die Harze einbeziehen. Obwohl wir nur eine relativ geringe Anzahl von Metallocenen in dem erfindungsgemäßen Verfahren untersucht haben, sehen wir es so, daß eine erhebliche Anzahl einschließlich substituierter und unsubstituierter Mono-, Bis- und Triscyclopentadienylmetallocene mit Erfolg verwendet werden kann. In ähnlicher Weise wird es so gesehen, daß von MAO verschiedene Cokatalysatoren verwendet werden können. Es ist auch wünschenswert, in einigen Anwendungen gemischte Metallocenkatalysatorsysteme zu verwenden. Die Verwendung eines gemischten Metallocensystems ergibt typischerweise eine breitere Molekulargewichtsverteilung als ein einziges Metallocensystem.

[0024] Gemäß der bevorzugten Ausführungsform wird das Harz unter Verwendung eines kontinuierlichen Gasphasen-Wirbelbett-Polymerisationsverfahrens hergestellt. Solche kontinuierlichen Gasphasen-Wirbelbett-Polymerisationsverfahren sind Fachleuten wohlbekannt. Bestimmte Parameter des Gasphasenverfahrens müssen etwas eingestellt werden, wenn ein trägergestütztes Metallocen verwendet wird. Beispielsweise ist die Rate des Comonomereinbaus durch einen Metallocenkatalysator höher als für einen konventionellen Koordinationskatalysator. Demnach sollte das Comonomer in einer niedrigeren Konzentration in dem Reaktor gehalten werden, als der Fall wäre, wenn ein Ziegler-Natta-Katalysator verwendet würde, um ein gegebenes LLDPE zu erhalten. Tabelle III stellt bestimmte Betriebsdaten dar, die wir bei der Herstellung verschiedener LLDPE-Harzsorten unter Verwendung des bevorzugten Katalysatorsystems in unserer 16'' (41 cm) Gasphasen-Pilotanlage entwickelt haben. Fachleute werden erkennen, daß einige dieser Bedingungen sich für andere Reaktorkonfigurationen ändern.

Charakteristika der erfindungsgemäßen Harze

[0025] Ein Schlüsselmerkmal der erfindungsgemäßen LLDPE-Harze ist ihre Zusammensetzungsverteilung. Wie Fachleuten wohlbekannt ist, bezieht sich die Zusammensetzungsverteilung eines Copolymers auf die Gleichförmigkeit der Verteilung von Comonomer über die Copolymermoleküle. Es ist bekannt, daß Metallocenkatalysatoren Comonomer sehr gleichmäßig über die Polymermoleküle verteilt einbauen, die sie produzieren. Somit haben Copolymere, die aus einem Katalysatorsystem mit einer einzigen Metallocenkomponente erzeugt sind, eine sehr enge Zusammensetzungsverteilung – die meisten Polymermoleküle haben ungefähr den gleichen Comonomergehalt und innerhalb von jedem Molekül ist das Comonomer statistisch verteilt. Ziegler-Natta-Katalysatoren ergeben andererseits im allgemeinen Copolymere mit einer erheblich breiteren Zusammensetzungsverteilung. Der Comonomereinbau variiert weit unter den Polymermolekülen.

[0026] Ein Maß für die Zusammensetzungsverteilung ist der "Breitenindex der Zusammensetzungsverteilung" ("CDBI"). CDBI ist definiert als der Gewichtsprozentsatz der Copolymermoleküle mit einem Comonomergehalt innerhalb von 50 % (d. h. auf jeder Seite 25 %) des Medianwerts des gesamten molaren Comonomergehalts. Der CDBI eines Copolymers wird leicht unter Verwendung von wohlbekannten Techniken zum Isolieren von individuellen Fraktionen aus einer Probe des Copolymers bestimmt. Eine solche Technik ist Elutionsfraktionierung mit ansteigender Temperatur (TREF), wie in Wild et al., J. Poly. Sci., Poly. Phys. Ed., Band 20, Seite 441 (1982) beschrieben, auf das hier Bezug genommen wird.

[0027] Zur Bestimmung des CDBI wird zuerst für das Copolymer eine Löslichkeitsverteilungskurve hergestellt. Dies kann unter Verwendung der aus der oben beschriebenen TREF-Technik gewonnenen Daten bewirkt werden. Diese Löslichkeitsverteilungskurve ist eine Auftragung der Gewichtsfraktion des Copolymers, die als Funktion der Temperatur solubilisiert wird. Dies wird in eine Gewichtsfraktion-gegen-Zusammensetzungsverteilungskurve umgewandelt. Zur Vereinfachung der Korrelation von Zusammensetzung mit Elutionstemperatur wird angenommen, daß alle Fraktionen ein $\overline{M}_n \geq 15\,000$ haben, wobei $\overline{M}_n$ das durchschnittliche Molekulargewicht (Zahlenmittel) der Fraktion ist. Diese Fraktionen mit niedrigem Gewicht geben im allgemeinen einen unbedeutenden Anteil des erfindungsgemäßen Harzes wieder. Der Rest der Beschreibung und die angefügten Ansprüche behalten diese Konvention der Annahme, daß alle Fraktionen in der CDBI-Messung ein $\overline{M}_n \geq 15\,000$ haben, bei.

[0028] Aus der Gewichtsfraktion-gegen-Zusammensetzungsverteilungskurve wird der CDBI bestimmt, indem bestimmt wird, welcher Gewichtsprozentsatz der Probe einen Comonomergehalt innerhalb von 25 % auf jeder Seite des Medianwerts des Comonomergehalts hat. Weitere Details der Bestimmung des CDBI eines Copolymers sind Fachleuten bekannt. Siehe beispielsweise die PCT-Anmeldung WO 93/03093, veröffentlicht am 18. Februar 1993.

[0029] Die vorliegenden LLDPE-Harze haben CDBIs, die allgemein im Bereich von 50 bis 90 %, üblicherweise 55 bis 85 % und typischerweise im Bereich von 60 bis 75 % liegen. In unseren CDBI-Tests von gewählten Harzen der Hexensorte, die unter Verwendung der bevorzugten Katalysatorsysteme hergestellt wurden, haben wir CDBIs im Bereich von etwa 60 % bis etwa 65 % erhalten. Natürlich können unter Verwendung anderer Katalysatorsysteme, anderer Sorten und mit Veränderungen der Arbeitsbedingungen des verwendeten Gasphasenverfahrens höhere oder niedrigere CDBIs erhalten werden. Tabelle V liefert einen Vergleich der CDBIs, die mit bestimmten bevorzugten Harzen und kommerziell erhältlichen Harzen erhalten wurden.

[0030] Die erfindungsgemäßen LLDPE-Harze sind auch von bekannten LLDPE-Harzen auf Basis ihrer Molekulargewichtsverteilung (MWD) unterscheidbar. Die MWD der vorliegenden Harze ist wesentlich breiter als die von LLDPEs, die unter Verwendung des gleichen Metallocens in trägerloser Form aus einem Lösungs- oder Aufschlämmungspolymerisationsverfahren hergestellt worden ist. Der Polydispersitätsindex ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) der erfindungsgemäßen Harze liegt typischerweise im Bereich von 3 bis 4, verglichen mit einem Bereich von 2 bis 3 für bekannte Metallocen-LLDPE-Harze. In dieser Hinsicht sind die erfindungsgemäßen Harze ähnlich vielen im Handel erhältlichen LLDPE-Harzen, die unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt sind. Die Endbereiche der Molekulargewichtsverteilung für das vorliegende Harz sind jedoch erheblich kleiner als die von bekannten Ziegler-Natta-LLDPEs. Diese Unterscheidung ist leicht ersichtlich, indem das Verhältnis von $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ (das Verhältnis von drittem Moment zu zweitem Moment) und $\overline{M}_{z+1}/\overline{M}_w$ (Verhältnis von viertem Moment zu zweitem Moment) verglichen wird. Unter Verwendung der vorliegenden Erfindung können LLDPE-Harze mit einem $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ von weniger als 2, 0, üblicherweise weniger als 1,9 und typischerweise im Bereich von 1,6 bis 1,9 hergestellt werden. Im Gegensatz dazu ist das Verhältnis von $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ für Ziegler-Natta-Harze typischerweise über 2,5. In ähnlicher Weise ist der Wert von $\overline{M}_{z+1}/\overline{M}_w$ für die vorliegenden LLDPE-Harze weniger als 4,0, üblicherweise weniger als 3,0 und typischerweise im Bereich von 2,3 bis 3,0. Bei Ziegler-Natta-LLDPEs ist $\overline{M}_{z+1}/\overline{M}_w$ im allgemeinen viel höher – typischerweise über 4,0. Tabelle V liefert weitere Daten für M_z, M_w, M_{z+1} für unsere Harze und auch für einige im Handel erhältliche Harze.

[0031] Fachleute werden erkennen, daß etliche Verfahren zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung einer Polyethylenprobe zur Verfügung stehen. Für die Zwecke von Tabelle V und anderen in dieser Patentbeschreibung und den angefügten Ansprüchen gegebenen Bezugnahmen auf $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$ und $\overline{M}_{z+1}$ wird die Molekulargewichtsverteilung mit einem Waters-Gelpermeationschromatographen bestimmt, der mit Ultrastyrogelsäulen ausgerüstet ist, die bei 145°C arbeiten. Trichlorbenzol wird als Eluierungslösungsmittel verwendet. Die Eichstandards sind 16 Polystyrole mit genau bekanntem Molekulargewicht, die im Bereich von einem Molekulargewicht von 500 bis zu einem Molekulargewicht von 5 200 000 liegen. NBS 1475 Polystyrol wurde auch als Eichstandard verwendet.

Eigenschaften von aus den erfindungsgemäßen Harzen hergestellten Folien

[0032] Die unter Verwendung des oben beschriebenen trägergestützten Metallocenkatalysators hergestellten Harze sind in vielen Anwendungen im Handel erhältlichen Produkten weit überlegen. Diese Harze sind besonders brauchbar für Folien. Tabelle I stellt die Eigenschaften einer gegossenen Folie dar, die aus erfindungsgemäßem Hexen-LLDPE-Harz mit einem MI von 3,2 und 0,918 g/cm^3 ("Harz A") hergestellt ist, und vergleicht diese Eigenschaften mit den entsprechenden Eigenschaften von Folien, die aus zwei im Handel erhältlichen Hexen-LLDPEs hergestellt sind, die von konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren stammen.

[0033] Es ist leicht ersichtlich, daß die aus diesem Harz hergestellte Folie in der Fallbolzen-Schlagfestigkeit deutlich überlegen ist. Die Durchstichkraft und Zerreißkraft stellen auch eine bedeutsame Verbesserung dar. Die gemessenen Eigenschaften, die wesentlich verringert sind, sind Elmendorf-Weiterreißen in Querrichtung und Sekantenmodul. Da Fachleute jedoch den Ausgleich von Maschinenrichtung zu Querrichtung (MD/TD) erkennen, zeigt Elmendorf-Weiterreißen Zähigkeit der Folie an.

[0034] Der Sekantenmodul ist für gegossene Folien, die aus unserem Harz hergestellt sind, etwas niedriger. In Abhängigkeit von der Anwendung kann dies jedoch einen Vorteil oder eine Verschlechterung darstellen. Beispielsweise entspricht in Streckfolien ein niedrigerer Modul im allgemeinen einem weicheren/leichteren Strecken der Folie, was ein besseres Verhalten ergibt. Mit Ausnahme von Elmendorf-Weiterreißen und Modul wird die große Verbesserung der Zähigkeit und anderer Eigenschaften erhalten, ohne andere wichtige Foliencharakteristika in großem Ausmaß zu opfern. Die erhöhte Zähigkeit der Folie und andere Eigenschaften, die diese Harze liefern, ermöglichen verbesserte Leistung oder eine Verringerung der Dicke in den meisten Folienanwendungen.

[0035] Tabelle II beschreibt die Eigenschaften einer Blasfolie, die aus einem erfindungsgemäßen Ethylen/Hexen-Copolymerharz ("Harz B") mit einem MI von 0,97 und 0,9188 g/cm^3 hergestellt ist, und vergleicht diese Eigenschaften mit den entsprechenden Eigenschaften eines im Handel erhältlichen Ziegler-Natta-Ethylen/Hexen-Copolymers. Aus Tabelle II folgt, daß die Trübungs- und Glanzzahlen für die erfindungsgemäßen Folien gegenüber ihren entsprechenden Ziegler-Natta-Proben wesentlich verbessert sind. Die Verhältnisse von MD/TD-Zug- und Reißverhalten sind im Vergleich mit den Vergleichsharzen ausgeglichener, was ein weiteres Anzeichen für die insgesamt vorhandene Überlegenheit in der Zähigkeit von unseren Folien im Vergleich mit den Folien auf Ziegler-Natta-Basis ist. Die hohe MD/TD-Reißfestigkeit, die die erfindungsgemäßen Folien zeigen, ist eine sehr wichtige Eigenschaft in Mülltonnenauskleidungstüten, ebenso wie hervorragende Durchsticheigenschaften und Fallbolzen-Schlagfestigkeit.

[0036] Die vorliegenden Harze zeigen gute Verarbeitungseigenschaften in Gießfolienanwendungen. Wir haben gefunden, daß die Stabilität der gegossenen Bahn, Befestigung der Kanten, Behandlung von Randabfällen (Verschnitt), Online-optische Eigenschaften, Gelgehalt und Aussehen im allgemeinen äquivalent oder besser als die von derzeitigen handelsüblichen Harzen sind. Diese Charakteristika können Betriebsfaktorverbesserungen ergeben und die Produktqualität verbessern. Die vorliegenden Harze erfordern eine etwas höhere Schmelztemperatur und Extrusionsenergieverbrauch als Ziegler-Natta-Harze mit ähnlicher Dichte und ähnlichem Schmelzindex. Dieser geringe Nachteil wird durch die zuvor detailliert beschriebenen verbesserten Folieneigenschaften mehr als ausgeglichen und hat sich in unseren versuchen allgemein nicht als Problem erwiesen.

[0037] Bei der Bewertung von Verarbeitungscharakteristika in Blasfolienanwendungen haben wir die gleichen Vorteile gefunden, die im allgemeinen bei Gießanwendungen beobachtet werden. In einigen Fällen wurde bei unseren unverdünnten Harzen ein erhebliches Absinken (5 bis 10 %) des Durchsatzes beobachtet. Fachleute werden verstehen, daß solche Nachteile durch eine Reihe von Veränderungen, Veränderung der Verarbeitungsbedingungen, Anpassen einer Harzsorte an die Typen von Extrudiergeräten, oder Mischen oder Coextrudieren mit LDPE oder anderen die Verarbeitbarkeit erhöhenden Materialien minimiert werden können.

[0038] Ein spezielles Merkmal der vorliegenden Harze ist ihr sehr niedriges Niveau an extrahierbaren Komponenten. Dies ist besonders ausgeprägt bei Hexen- und Octensorten mit Dichten im Bereich von 0,85 bis 0,960 g/cm^3, vorzugsweise 0,90 bis 0,94 g/cm^3, insbesondere 0,910 bis 0,930, am meisten bevorzugt 0,915 bis 0,925 g/cm^3. Der Schmelzindex liegt im Bereich von 0,1 bis 100 dg/Min, vorzugsweise 0,1 bis 10 dg/Min, insbesondere 0,1 bis 5 dg/Min. Der Gehalt an extrahierbarem Material für die meisten Sorten unserer Harze liegen im Bereich von 5,0 % bis unter 0,1 %, vorzugsweise unter 2,0 %, insbesondere unter 1,0 %, besonders bevorzugt unter 0,8 % und am meisten bevorzugt unter 0,5 %. Der Gehalt unserer Harze an extrahierbarem Material nimmt im allgemeinen mit abnehmendem Molekulargewicht und abnehmender Dichte zu. Bei jedem

gegebenen Molekulargewicht und jeder gegebenen Dichte (oder Seitenkettenverzweigung) haben unsere Harze einen Gehalt an extrahierbarem Material, der deutlich unter dem der entsprechenden Ziegler-Natta-Sorten liegt. Für die Zwecke dieser Beschreibung und der angefügten Ansprüche wird der Gehalt an extrahierbarem Material gemessen, indem Folie, die aus dem Harz hergestellt ist, 2 h n-Hexan bei 50°C ausgesetzt wird. Dieses Verfahren ist weiter detailliert in 21 CFR 177.1520 (d)(3)(ii) beschrieben. Es sei für Fachleute darauf hingewiesen, daß der Test auf extrahierbares Material wesentlichen Variationen unterliegt. Die Variationen können auf die Foliendicke (4 mil (101,6 µm) maximal) oder jede andere Variable zurückzuführen sein, die das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Folie ändert. Der Typ der Folienherstellung (z. B. geblasen, gegossen) und die Verarbeitungsbedingungen können auch die Menge an extrahierbarem Material verändern. Dieser niedrige Gehalt an extrahierbarem Material ist besonders wertvoll in Folienanwendungen. Die niedrigen Gehalte an extrahierbarem Material von Folien, die. aus diesen Harzen hergestellt sind, macht sie gut geeignet für Nahrungsmittel- und medizinische Anwendungen (insbesondere fettige Nahrungsmittel bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur). Zudem verursachen die niedrigen Gehalte an extrahierbarem Material, daß die Folien erheblich niedrigere Blockierwerte in den Ethylencopolymersorten, die aus Ethylen und einem Comonomer mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen hergestellt sind, haben als Folien, die aus derzeit erhältlichen LLDPEs hergestellt sind. Es ist möglich, den Bedarf nach Antiblockingmitteln in Folien, die aus den vorliegenden Harzen hergestellt sind, zu beseitigen oder mindestens zu verringern. Dies ist sehr. günstig, weil Antiblockingmittel die Transparenz, Zähigkeit und Festigkeit der Folie nachteilig beeinflussen.

[0039] Erfindungsgemäße Harze erfordern weniger Gleitmittel, um einen gegebenen Reibungskoeffizienten zu erreichen, siehe Tabelle VB.

[0040] Zudem wird vorausgesehen, daß die erfindungsgemäßen Folien aufgrund der Gesamtfestigkeit der erfindungsgemäßen Folien eine hervorragende Beständigkeit gegen Biegerißbildung und Nadelstichbildung zeigen werden.

[0041] In Abwesenheit bestimmter Additive, z. B. Antioxidantien, Säureneutralisierungsmittel, etc. können konventionelle lineare Polyethylene während Extrusion mit hoher Temperatur/hoher Scherung teilweise abgebaut werden. Als Folge davon nimmt der MI ab, die MFR nimmt zu und die Verfärbung (Vergilbung) nimmt zu. Die Neigung zum Abbau unter diesen und milderen oxidativen Bedingungen nimmt allgemein zu, wenn das Niveau an Vinylungesättigtheit oder Chloridrückständen zunimmt. Traditionelle Ziegler-Natta-Gasphasen-LLDPEs enthalten typischerweise etwa 0,15 bis 0,20 Vinylgruppen/1000 Kohlenstoffatome und 25 bis 35 ppm Chloride. Die erfindungsgemäßen LLDPEs enthalten typischerweise etwa 0,1 Vinylgruppen/1000 Kohlenstoffatome und < 2 ppm Chloride. Es wird daher vorhergesagt, daß die erfindungsgemäßen Folien eine geringere Neigung zum Abbau während der Extrusion und Lagerung haben und einen besseren Farberhalt (Erhalt der Weißheit) haben werden.

[0042] Während des Polyolefinabbaus werden freie Radikale erzeugt, wenn chemische Bindungen brechen. Wenn in dem Extruder Spuren von Sauerstoff vorhanden sind, reagieren diese freien Radikale mit dem Sauerstoff unter Bildung von Hydroperoxiden und Carbonylgruppen, wobei beide Licht bei etwa 290 nm absorbieren. Daher kann der Abbau während Verarbeitung oder Lagerung funktionelle Gruppen erzeugen, die weiterem Abbau unterliegen, wenn sie UV-Licht ausgesetzt werden. Bestimmte Katalysatorreste und Ungesättigtheit fördern auch Abbau durch Licht. Daher sollten, da erfindungsgemäße Folien vorhersagegemäß inhärent beständiger während Verarbeitung und Lagerung sind, sie weniger empfindlich gegenüber UV-Licht sein.

[0043] Tabelle V betont den erheblichen Unterschied der Molekulargewichtsverteilungen von der Erfindung und handelsüblichen Ziegler-Natta-Produkten. Die erfindungsgemäßen Harze haben eine engere MWD und bei äquivalentem MI eine niedrigere $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$ und $\overline{M}_{z+1}$.

[0044] Diese Unterschiede tragen zu der Tatsache bei, daß erfindungsgemäße Harze mit viel geringerer Wahrscheinlichkeit während der Folienextrusion in hohem Maße orientiert werden. Zwei Folieneigenschaften, die besonders empfindlich auf Orientierung reagieren, sind Elmendorf-Weiterreißen und Schrumpf. Tabelle I enthält Gießfolieneigenschaften, die mit zwei Ziegler-Natta-Produkten und einem Beispiel der erfindungsgemäßen Folien beobachtet wurden. Es ist zu beachten, daß das Verhältnis von TD-Weiterreißen zu MD-Weiterreißen für die Ziegler-Natta-Produkte 7,16:1 und 4,6:1 sind, während die Erfindung mit einem Verhältnis von 2,8:1 erheblich ausgeglichener ist. Es ist auch zu beachten, daß die Erfindung viel weniger stark schrumpft als die Ziegler-Natta-Folienprodukte. Wenn ein Schrumpfindex (SI) als (100 – TD-Ausdehnung)/(100 – MD-Schrumpf) definiert wird, sind die SI der beiden Ziegler-Natta-Produkte 3,76 beziehungsweise 4,54, während der SI der erfindungsgemäßen Folie 2,16 ist. Daher haben die erfindungsgemäßen Folien ausgeglichenere Schrumpfeigenschaften.

[0045] Aus den erfindungsgemäßen Harzen hergestellte Folien haben auch hervorragende optische Eigenschaften. Die hervorragenden optischen Eigenschaften sind am ausgeprägtesten in Blasfolienanwendungen, wie in Tabelle II gezeigt, die eine Hexen-Sorte wiedergibt. Gute optische Eigenschaften der Folie in linearen Polyethylenen sind oft mit Copolymeren verbunden, die eine niedrigere Dichte als die Harze haben, die in Tabellen II und IV als Beispiele dargestellt sind. Solche Copolymere mit niedrigerer Dichte haben typischerweise viel höhere hexanextrahierbare Bestandteile als die vorliegenden Harze. Wesentliche Verbesserungen in optischen Eigenschaften, Trübung und Glanz von Blasfolien wurden durch Einmischen von selbst geringen Mengen an LDPE beobachtet. Beispielsweise zeigte das Einschließen von 7 % LDPE in ein nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestelltes Harz und Blasen zu Folie eine 60%ige Verringerung der Trübung und einen 30%igen Anstieg des Glanzes (insbesondere Harz von 3,3 % und Glanz von 77 %) gegenüber der nicht gemischten erfindungsgemäßen Folie (Tabelle II, Harz B, 1 mil (25,4 μm)). Die sehr guten optischen Eigenschaften von Blasfolien, die aus den vorliegenden Harzen hergestellt sind, die mit LDPE oder dergleichen gemischt sind, macht sie mit Gießfolien in einigen Anwendungsbereichen wettbewerbsfähig. Diese Kombination von hervorragenden optischen Eigenschaften und geringerem Gehalt an extrahierbarem Material und das resultierende verminderte Blockieren zeigt sich auch in Octensorten und ist zu erwarten in anderen Ethylencopolymersorten, die aus Ethylen und einem Comonomer mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen hergestellt sind. Die Verbesserung ist weniger ausgeprägt bei Butensorten. Ziegler-Natta-Ethylen/Buten-Copolymere haben einen deutlich niedrigeren Wachsgehalt als ihre Ethylencopolymersorten, die aus Ethylen und einem Comonomer mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen hergestellt sind.

[0046] Octensorten der vorliegenden LLDPE-Harze wurden auch hergestellt und bewertet. Wie bei Hexenharzen erzeugten die Octenharze Folien mit überlegener Zugfestigkeit, Schlagfestigkeit- und Durchstichfestigkeit als im Handel erhältliche LLDPEs. Sie hatten auch sehr niedrige Blockierniveaus. Somit sind Antiblockingmittel bei Folien, die aus Octensorten hergestellt sind, oft nicht notwendig. Das TD-Elmendorf-Weiterreißen der Octensorten ist wesentlich besser als das der entsprechenden Hexensorten. Die Octensorten zeigten auch bessere Blasenstabilität während der Blasfolienverarbeitung und sind etwas leichter extrudierbar als die Hexensorten. Details der Resultate, die aus Untersuchungen eines erfindungsgemäßen Octen-LLDPEs erhalten wurden, sind in Tabelle IV wiedergegeben.

[0047] Die hervorragende Zugfestigkeits-, Schlagfestigkeits- und Durchsticheigenschaften der vorliegenden Harze ermöglichen das Erhöhen der Harzdichte, um die gewünschte Steifheit der Folie zu erreichen und/oder Festigkeit zu ergeben, ohne die Zähigkeit auf unter für die meisten Anwendungen akzeptable Niveaus zu verringern. Dieser hervorragende Ausgleich zwischen Zähigkeit und Steifheit hat erhebliche Vorteile, indem vereinfachte Folienformulierungen für Anwendungen möglich werden, die Dehnspannung erfordern, um Folienstrecken (wie in dickwandigen Beuteln), Steifheit für leichtere Handhabung (wie in Lebensmitteltüten) oder bessere Maschinenverarbeitbarkeit (wie in Müllbeuteln für Endverbraucher) zu mäßigen.

[0048] Ein weiteres wichtiges Charakteristikum der erfindungsgemäßen Folien ist ihre gute Heißklebfestigkeit. Heißklebfestigkeit ist die Fähigkeit einer Heißsiegelung, zusammenzuhalten, wenn sie auseinandergezogen wird, unmittelbar bevor die Versiegelung gründlich gequencht wird. Heißklebfestigkeit ist ein Maß für die maximale Beanspruchung, die ausgeübt werden kann, bevor die Siegelung versagt. Dies unterscheidet sich von der Siegelungsfestigkeit, die ein Maß für die Festigkeit einer Siegelung ist, nachdem die Siegelung abgekühlt ist. Heißklebfestigkeit ist andererseits die Fähigkeit einer Heißsiegelung, unmittelbar nach der Siegelung, bevor die Siegelung abgekühlt wird, zusammenzubleiben, unversehrt zu bleiben.

[0049] Heißklebeigenschaften sind wichtig in Verpackungsanwendungen. Eine hohe Heißklebfestigkeit bei niedrigeren Temperaturen ermöglicht es Verpackungsherstellern, die Straßengeschwindigkeiten zu erhöhen. Heißklebfestigkeit ist auch der limitierende Faktor bei der Bestimmung des Materialgewichts, das in einer Form-, Füll- und Siegelungsmaschine gepackt werden kann. Hohe Heißklebfestigkeit ist auch vorteilhaft in Fällen, in denen voluminöse Produkte dazu neigen, dem Kantenversiegeln Widerstand entgegenzusetzen, bei dem Vibration oder Schneidvorgänge auftreten, während die Siegelung heiß ist, oder in denen Packungen heiß befüllt werden. In einem typischen vertikalen Form/Füll/Siegelungs- oder gasgespülten horizontalen Form/Füll/Siegelungsverfahren wird eine Polymerzusammensetzung zu einem flexiblen Beutel geformt und fast sofort mit dem zu verpackenden Inhalt gefüllt und dann wird der Beutel durch Siegelung verschlossen. Da es oft schwierig oder unmöglich ist, technische Siegelungsgeräte während eines technischen Verfahrensablaufes auf genau der gleichen Siegeltemperatur zu halten, würde ein breiterer Bereich von Siegeltemperaturen es leichter machen, sicherzustellen, daß alle Heißsiegelungen mit akzeptabler Festigkeit erfolgt sind.

[0050] Heißklebfestigkeit wurde gemäß den folgenden Verfahren und Einstellungen auf einem handelsüblichen Heißklebfestigkeittester (DTC Hot Tack Tester Modell 52-D) gemessen. Alle Folien wurden hinten mit 2

mil (50,8 µm) PET-Band gestützt, Siegelungskraft 0,5 N/mm^2, Siegelungsdauer 0,5 Sekunden, Verzögerungszeit 0,4 Sekunden, Siegelungsbreite 15 mm und Geschwindigkeit des Auseinanderziehens 200 mm/Sek.

[0051] Heißsiegelfestigkeit, die ein Maß der Siegelungsfestigkeit einer Siegelung ist, nachdem sie abgekühlt ist, wurde mit einem Theller Modell Heißsiegelungsgerät gemessen. Die erfindungsgemäßen Folien wurden nicht mit Band gestützt. Die Vorgehensweise und die Einstellungen waren wie folgt: Siegelungskraft 0,517 N/mm^2, Verweilzeit 1 Sekunde, Siegelungsbreite 25,4 mm und Geschwindigkeit des Auseinanderziehens 8,47 mm/s.

[0052] Fig. 3 bis Fig. 6 illustrieren die verbesserte Heißklebfestigkeit und Siegelungsfestigkeit der erfindungsgemäßen Folien.

[0053] Tabelle VII illustriert, daß die erfindungsgemäßen Folien bessere Sauerstoff- und Feuchtigkeitssperren als mit traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellte Folien sind. Die erfindungsgemäßen Folien haben eine 12 % niedrigere Sauerstoffdurchlaßrate (OTR) bei 0,75 mil (19,1 µm) und eine 31,7 % niedrigere OTR bei 2,75 mil (69,85 µm), verglichen mit einer aus LL-3001.63, erhältlich von Exxon Chemical Company, Houston, Texas, hergestellten Folie. Die erfindungsgemäßen Folien haben auch eine 7 % niedrigere MVTR bei 0,75 mil (19,1 µm) und 17 % niedrigere WVTR bei 2,75 mil (69,85 µm) als LL-3001.63.

[0054] Eine bahnbre chende Eigenschaft der erfindungsgemäß hergestellten Folien ist ihre sehr hohe Schlagfestigkeit. Fallbolzen-Schlagfestigkeiten von mehr als 1000 g/mil (40 g/µm) können leicht erhalten werden. In der Tat haben die meisten Sorten mit 0,918 g/cm^3 Fallbolzen-Schlagfestigkeitwerte von mehr als 1500 g/mil (60 g/µm). In unseren Entwicklungsarbeiten haben wir jedoch in vielen Fällen beobachtet, daß die Schlagfestigkeit unserer Folien im Verlauf der Zeit erheblich abnahmen. Eine gewisse Abnahme war zu erwarten, da thermoplastische Gegenstände, insbesondere Folien, für Abnahme oder Zunahme von Eigenschaften mit der Zeit für Tage oder sogar Monate nach der Herstellung bekannt sind. Für die Fallbolzen-Schlagfestigkeitsabnahme wurden hier jedoch oft mehr als 10 bis 20 % beobachtet. Diese Abnahme war am größten für Folien, die außerhalb der Laborumgebung aufbewahrt wurden. Die Abnahme der Fallbolzen-Schlagfestigkeit war typischerweise gering, wenn die Folie selbst über längere Zeiträume im Labor aufbewahrt wurde. Dennoch nahm unter realen Bedingungen wie längerer Lagerung in einem Lagerraum die Schlagfestigkeit erheblich ab. Wir nehmen an, daß thermische Alterung und Aggresivität der Verarbeitung Schlüsselfaktoren waren.

[0055] Um diese Hypothese zu untersuchen, stellten wir unter verschiedenen Bedingungen sechs Gießfolien her. Diese Folien wurden dann schrittweise thermischer Alterung für 16, 32, 48 und 64 h bei 140°F (60°C) ausgesetzt. Dies führte dazu, daß die Folien von Fallbolzen-Schlagfestigkeiten über 1500 g/mil (60 g/µm) auf Fallbolzen-Schlagfestigkeiten im Bereich von 100 g/mil (3,9 g/µm), vorzugsweise 200 g/mil (7,9 g/µm), insbesondere mehr als 250 g/mil (9,8 g/µm), besonders bevorzugt mehr als 300 g/mil (11,8 g/µm), bevorzugter mehr als 320 g/mil (12,6 g/µm) und am meisten bevorzugt mehr als 350 g/mil (13,8 g/µm) bis mehr als etwa 1500 g/mil (60 g/µm) abfielen, wobei sie hier ins Gleichgewicht zu kommen schienen. Die anderen Eigenschaften der Folie wurden durch das Alterungsverfahren nur mäßig beeinflußt (± 20 %). Obwohl uns der Mechanismus, der hinter diesem Schwinden der Fallbolzen-Schlagfestigkeit steht, nicht vollständig bekannt ist, scheint es klar zu sein, daß er Morphologieveränderungen wie Sekundärtempern oder Kristallisation beinhaltet, die stattfinden, nachdem die Folie hergestellt worden ist. Die thermische Historie der Folie ist sicherlich ein Schlüsselfaktor. Obwohl die beobachtete Abnahme der Fallbolzen-Schlagfestigkeit bestimmt von Bedeutung ist, ist es wichtig zu erinnern, daß selbst bei etwa 100 g/mil (3,9 g/µm) unsere Folien noch eine erheblich bessere Fallbolzen-Schlagfestigkeit zeigen als Folien, die aus den meisten im Handel erhältlichen Hexen- oder Octen-LLDPEs mit der gleichen Dichte und dem gleichen Schmelzindex hergestellt sind.

[0056] Diese Neigung unserer Folien, im Verlauf der Alterung eine Abnahme der Fallbolzen-Schlagfestigkeit einzugehen, hängt damit zusammen, wie die Folie hergestellt ist, wie oben diskutiert wird. Tabelle VI liefert die Resultate von Tests; die durchgeführt worden sind, um den Effekt der Schmelzgießlänge und der Straßengeschwindigkeit eines Gießfolienverfahrens auf die Fallbolzen-Schlagfestigkeit zu bestimmen. Es ist leicht offensichtlich, daß die Verringerung der Straßengeschwindigkeit oder Erhöhung der Schmelzgießlänge den Effekt der Erhöhung der nach thermischer Alterung gemessenen Fallbolzen-Schlagfestigkeit hat. Somit können wir durch Erhöhung der Schmelzgießlänge, Verringerung der Straßengeschwindigkeit oder eine Kombination aus beiden das Ausmaß kontrollieren, bis zu dem die Fallbolzen-Schlagfestigkeit von aus unseren Harzen hergestellten Gießfolien als Resultat von thermischer Alterung abnimmt. Es ist zu erwarten, daß ein ähnliches Ergebnis für Blasfolien erhalten werden kann, indem die Verarbeitungsgeschwindigkeit herabgesetzt und/oder der Zeitraum zwischen Extrusion und Frostlinie verlängert wird. Andere Veränderungen des Harzes oder der Verarbeitungsbedingungen, um ähnliche Resultate zu erreichen, sind für Fachleute offensichtlich.

[0057] Gemäß einer Ausführungsform wird die Fallbolzen-Schlagfestigkeit einer erfindungsgemäßen Blasfolie durch die folgende empirische Formel wiedergegeben, die die Gleichung für die in Fig. 1 gezeigte Linie ist:

$$D^{1/2} \geq 1/[(2{,}4927 \times 10^{-6})(M) - 0{,}02]$$

wobei D die Fallbolzen-Schlagfestigkeit in g/mil ist, die gemäß dem folgenden Verfahren gemessen wird:
Die Folien werden hergestellt und dann innerhalb von etwa 1 Tag in ein ASTM-kontrolliertes Labor wie in ASTM-D-1709 spezifiziert getan und der Fallbolzen-Schlagfestigkeitwert F_{50} wird gemäß ASTM-D-1709, Verfahren A, gemessen, außer daß aufgrund des hohen Schlagfestigkeitswert der Folien eine Fallhöhe von 44 Zoll (112 cm) verwendet wird.

[0058] M ist der Mittelwert des 1 % Sekantenmoduls in MD und TD, wobei jeder Modul gemäß ASTM D-822 gemessen wird und in psi angegeben ist.

[0059] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die Fallbolzen-Schlagfestigkeit einer erfindungsgemäßen Gießfolie durch die folgende empirische Formel wiedergegeben, die die Gleichung für die in Fig. 2 gezeigte Linie ist:

$$D^{1/2} \geq 1/[(2{,}4927 \times 10^{-6})(M) + 0{,}02]$$

wobei D und M wie oben definiert sind.

[0060] Gemäß einer Ausführungsform liegen der Durchschnitt der 1 Sekantenmodule in MD und TD der erfindungsgemäßen Folien im Bereich von, etwa 15 000 psi (103 425 kPa) bis etwa 65 000 psi (448 175 kPa), vorzugsweise 20 000 psi (137 900 kPa) bis etwa 60 000 psi (413 700 kPa), am meisten bevorzugt 30 000 psi (206 850 kPa) bis etwa 55 000 psi (379 225 kPa).

[0061] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das durchschnittliche 1 % Sekantenmodul in MD und TD der erfindungsgemäßen Folien größer als 25 000 psi (172 375 kPa), vorzugsweise größer als 35 000 psi (241 325 kPa) und besonders bevorzugt mehr als 40 000 psi (275 800 kPa) und am meisten bevorzugt größer als 50 000 psi (344 750 kPa).

[0062] Fig. 1 und Fig. 2 illustrieren die Tatsache, daß LLDPE-Folien üblicherweise einen Tausch zwischen Folienmodul und Folien-Schlagfestigkeit zeigen. Der Folienmodul ist ein Maß für die Steifheit einer Folie oder ihre Beständigkeit gegenüber Fließen und ist sowohl mit der Dichte des LLDPEs als auch den spezifischen Bedingungen verbunden, unter denen die Folie hergestellt ist. Daher ist es möglich, Folien mit sehr unterschiedlichen Modulen aus dem gleichen LLDPE zu erhalten, was beispielsweise von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die geschmolzene Folie abgekühlt wird. Fachleute werden verstehen, warum wir uns dafür entschieden haben, die Schlagfestigkeit der Folie als Funktion des Folienmoduls anstelle der LLDPE-Dichte auszudrücken.

Spezifische Anwendungen der erfindungsgemäßen Harze

[0063] Die vorliegenden LLDPE-Harze sind gut geeignet für eine Vielfalt von spezifischen Anwendungen. Die hervorragende Zähigkeit bei Zug, Schlagfestigkeit und Durchstichfestigkeit der aus diesen Harzen hergestellten Folien macht sie sehr attraktiv für Palettenumwicklungs- und andere Streckfolienanwendungen. In Folienanwendungen, bei denen Transparenz erwünscht ist, sind diese Harze besonders erwünscht. Dies trifft insbesondere auf Streckfolien zu. In Blasstreckfolien liefern der niedrigere Gehalt an extrahierbaren Materialien, verbesserte optische Eigenschaften und geringere Steifheit der vorliegenden Harze verbessertes Haftvermögen, von dem erwartet wird, daß es den Bedarf nach Klebrigmacheradditiven vermindert. Dies führt nicht nur zu Kosteneinsparungen, sondern vermindert oder beseitigt auch das Ineinanderschieben, das mitunter in in hohem Maße klebrig gemachten Blasfolien auftritt.

[0064] Diese Harze sind auch gut geeignet zur Verwendung in Nahrungsmittelverpackungs- und medizinischen Anwendungen, bei denen eine Kombination aus Zähigkeit, Durchstichfestigkeit, guten optischen Eigenschaften und niedrigem Gehalt an extrahierbarem Material erwünscht sind. Dies trifft besonders auf die Hexen- und Octensorten zu, bei denen der Gehalt an extrahierbarem Material erheblich geringer ist als bei den meisten Ziegler-Natta-Harzen mit gleicher Dichte und gleichem Schmelzindex.

[0065] Andere Anwendungen von aus diesen Harzen hergestellten Folien schließen industrielle Auskleidun-

gen, Dosenauskleidungen, Transportsäcke und Abfalltonnenauskleidungen ein. Bei Schwerlastbeuteln gehen die Überlegungen dahin, daß die Eigenschaften der vorliegenden Harze in einigen Fällen den Bedarf nach Mischen mit LDPE oder HDPE oder Coextrusion vermindern wird, um eine bestimmte Mischung aus Durchstichfestigkeit, Schlagfestigkeit und Steifheit zu erhalten. Wie zuvor diskutiert gestatten die hervorragende Zugfestigkeit und Schlagfestigkeit der aus unseren Harzen hergestellten Folien, daß die Harzdichte nach Bedarf erhöht werden kann, um ein hohes Ausmaß an Dehnspannung zu erhalten, um Strecken der Folie zu verhindern. Dies ist besonders bei Schwerlastbeuteln erwünscht. Diese Harze ermöglichen auch eine verringerte Dicke von Folien, verringerte Ziehresonanz und erhöhte Straßengeschwindigkeit.

[0066] Es gibt viele andere potentielle Anwendungen für Folien, die aus den vorliegenden Harzen hergestellt sind. Das niedrige Blockierniveau dieser Folien macht sie erwünscht für geräuscharme Streckfolien. Folien schließen Blas- oder Gießfolien in Einschicht- oder Mehrschichtenbauweise ein, die durch Extrusion, Coextrusion oder Laminierung gebildet sind. Solche Folien sind brauchbar als Schrumpffolie, Haftfolie, Streckfolie, Siegelfolie, orientierte Folie, Gefrierfolie, zum Verpacken von Imbissen (snacks), als Schwerlastbeutel, Lebensmittelbeutel, Verpackung für gebackene oder gefrorene Nahrungsmittel, medizinische Verpackungen, industrielle Auskleidungen, Windelrückseiten, zur Herstellung von Beuteln, zum Laminieren von Folien, für Membranen wie Geomembranen, etc. in Anwendungen mit oder ohne Nahrungsmittelkontakt und in landwirtschaftlichen oder Treibhausfolien. Die Harze sind auch in Extrusionsbeschichtungs- und Laminierungsverarbeitungsschritten einsetzbar.

[0067] In vielen Anwendungen ist es erwünscht, die vorliegenden Harze zu verwenden, um Einschichtfolien herzustellen. Die Kombination aus niedrigem Blockieren, guten optischen Eigenschaften, hoher Festigkeit und Zähigkeit dieser Einschichtfolien macht sie in höherem Maße erwünscht als bestehende Einschichtfolien und vielleicht in vielen Anwendungsbereichen mit Mehrschichtfolien des Standes der Technik wettbewerbsfähig.

[0068] Die erfindungsgemäßen Folien können Antioxidantien, Gleitmittel, Antiblockingmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, UV-Hemmstoffe, Antistatikmittel oder andere Additive enthalten, wie für die Anwendung erforderlich ist, ohne wesentlich von dem erfindungsgemäßen Bereich abzuweichen.

[0069] Die vorliegenden Harze können auch in Mehrschichtenfolien verwendet werden. In einigen Anwendungsbereichen sind sie als Hautschicht in coextrudierten Folien erwünscht, um der fertigen Folie erhöhte Transparenz, Blockierbeständigkeit und Haftverhalten zu verleihen. In anderen Anwendungsbereichen werden sie als Kernschicht verwendet, wobei Nutzen aus ihrer Zähigkeit und Durchstichfestigkeit gezogen wird.

[0070] Obwohl Folie wahrscheinlich die wichtigste Einzelanwendung der vorliegenden Harze ist, haben sie auch andere Verwendungen. Bestimmte Sorten der vorliegenden Harze sind brauchbar zur Herstellung von Kunststoffplattenmaterial, für Spritzgießen, Rotationsformen und andere Verfahren.

[0071] Das erfindungsgemäße LLDPE kann mit Additiven und anderen Bestandteilen gemischt werden, die Fachleuten bekannt sind, wie Füllstoffen, Antioxidantien, Klebrigmachern, UV-Stabilisatoren, Wärmestabilisatoren, Pigmenten, Farbstoffen, Paraffine und/oder Wachsen, Siliciumdioxid, Talkum und dergleichen. Es ist auch möglich, den erfindungsgemäßen LLDPEs Peroxide und andere Erzeuger von freien Radikalen zuzusetzen, um ihre rheologischen Eigenschaften zu verändern.

[0072] Zudem können die erfindungsgemäßen LLDPEs durch Mischen mit anderen Polymeren modifiziert werden. Es ist im Stand der Technik wohlbekannt, verschiedene andere Polymere zu LLDPE zu geben, um verbesserte Leistung zu erhalten. Beispielsweise können Polymere zugesetzt werden, um die Verarbeitungscharakteristika von LLDPE und/oder die Eigenschaften von aus dem LLDPE hergestellten Folien zu verbessern. Solche Folieneigenschaften können Steifheit, Haftvermögen, Transparenz, Glanz, Adhäsion an Substraten, Schneidcharakteristika, Siegelungscharakteristika, Reibungskoeffizient, Zugfestigkeit, Reißfestigkeit in MD und TD, Schlagfestigkeit, Durchstichfestigkeit, Blockierneigung, Oberflächencharakteristika, Schrumpfcharakteristika, Tieftemperaturflexibilität, Gas- und Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, andere Eigenschaften einschließen. Im allgemeinen geben die Eigenschaftsverbesserungen die Erhöhungen des Niveaus der speziellen Folieneigenschaft wieder, aber in einigen Fällen erfolgt das Mischen, um niedrigere Eigenschaftsniveaus zu erhalten, wie beispielsweise niedrigere Reißbeständigkeit, damit aus den Folien hergestellte Verpackungen leicht zu öffnen sind.

[0073] Polymere, die zum Mischen mit dem erfindungsgemäßen LLDPE geeignet sind, schließen Polyolefine wie Polypropylen und Ethylen/Propylen-Copolymere, VLDPE, Plastomere, LDPE, EVA, EMA, Copolymere von Acrylsäure, Polymethylmethacrylat oder jeglichen anderen Polymeren, die nach einem freiradikalischen Hoch-

druckverfahren polymerisierbar sind, PVC, Polybuten-1, isotaktisches Polybuten, ABS-Harze, Elastomere wie Ethylen/Propylen-Kautschuk (EPR), vulkanisiertes EPR, EPDM, Blockcopolymerelastomere wie SBS und dergleichen, Nylons, Polycarbonate, PET-Harze, vernetztes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und Vinylalkohol (EVOH), Polymere von aromatischen Monomeren wie Polystyrol, Poly-1-ester, HDPE mit hohem Molekulargewicht, HDPE mit niedrigem Molekulargewicht, Pfropfcopolymere allgemein, Polyacrylnitril-homopolymer oder -copolymere, thermoplastische Polyamide, Polyacetal, Polyvinylidenfluorid und andere fluorierte Elastomere, Polyethylenglykole, Polyisobutylen (PIB), Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und andere Klebrigmacherpolymere und zahlreiche andere und Kombinationen derselben ein, sind jedoch nicht auf diese beschränkt.

[0074] Die sehr hohe Fallbolzen-Schlagfestigkeit der vorliegenden Harze ermöglicht erhebliche Zugabe von LDPE, während eine akzeptable Fallbolzen-Schlagfestigkeit beibehalten wird. In gewisser Hinsicht überraschend liefert das Erzeugen von Gemischen aus 80 bis 99 % unseres vorliegenden LLDPE-Harzes mit 20 bis 1 % LDPE Blasfolien mit einer Transparenz, die sich der von derzeitigen hochtransparenten LDPE-Folien von Verpackungsqualität oder Gießfolien annähert.

[0075] Wir haben gefunden, daß Gemische aus dem erfindungsgemäßen LLDPE und HDPE mit hohem Molekulargewicht (HMW-HDPE) besonders vorteilhafte Resultate liefert. Speziell führt die Zugabe des HDPEs zu verbessertem TD-Elmendorf-Weiterreißen, besseren optischen Eigenschaften und besserer Verarbeitbarkeit, insbesondere besserer Stabilität der Blase und besseren Zugeigenschaften. Die bevorzugten HDPEs haben eine Dichte von 0,940 g/cm^3 oder mehr, vorzugsweise 0,950 g/cm^3 oder mehr, und haben Polymerketten, die mindestens etwa 20 000 Kohlenstoffatome enthalten. Das HDPE kann entweder ein Homopolymer oder ein Copolymer von Ethylen sein. Bevorzugte Comonomere schließen C_2- bis C_{20}-α-Olefin ein, das cyclisch, linear oder verzweigt sein kann. Spezielle Beispiele schließen Propylen, Buten, Penten, Hexen, Hepten, Orten, Nonen, Deren, Dodecen, 3-Methylpenten-1, 3,5,5-Trimethylhexen-1 und dergleichen ein.

[0076] Ein besonders bevorzugtes HDPE hat eine bimodale Molekulargewichtsverteiung und mindestens einer der Modi hat ein durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von mindestens etwa 300 000.

[0077] Die zum Erreichen einer Verbesserung erforderliche Menge an HDPE ist teilweise mit dem Molekulargewicht des HDPE verknüpft. Wenn ein HDPE mit höherem Molekulargewicht gewählt wird, ist weniger HDPE erforderlich, um gewünschte Verbesserungen der Eigenschaften oder Verarbeitbarkeit zu erreichen, während etwas größere Mengen HDPE mit niedrigerem Molekulargewicht erforderlich sind, um ähnliche Verbesserungen zu erreichen.

[0078] Die Vorteile der HDPE-Zugabe zu den erfindungsgemäßen LLDPEs wurden illustriert, indem Gemische der Polymere gebildet wurden, wie in der folgenden Tabelle VIII gezeigt. Die Gemische wurden unter Verwendung eines 3,5 Zoll (8,9 cm) Extruders und der in Tabelle IX beschriebenen Standardbedingungen zu Folien geblasen. Die Gemische wurden auch zu Gießfolien extrudiert. Die Extrusionsbedingungen unter Verwendung einer Gießfolienstraße sind in Tabelle X zusammengefaßt. Die Daten sind in Tabellen X4 bis X10 angegeben.

[0079] Im Fall von HDPE B, erhältlich als HD7000F von Exxon Chemical Company, Houston, Texas, wurden Experimente mit 3 gew.% HDPE unter Verwendung von trocken gemischten sowie schmelzhomogenisierten Gemischen durchgeführt. Zwei Zugabeverfahren wurden verwendet, um HDPE B trocken zu mischen. Bei Verfahren I wurde das trockene Gemisch aus HDPE B und dem erfindungsgemäßen LLDPE G den Extrudereinfülltrichter füllen gelassen und wurde daher konstant mit dem Rührpaddel in dem Trichter gerührt. Dieses gerührte trockene Pelletgemisch wurde kontinuierlich in den Speiseabschnitt des Extruders eingespeist. In Verfahren 2a wurde ein Unterdosierungs-Ansatz verwendet, wobei die trockene Pelletgemischzusammensetzung in Kaskadenweise eingespeist wurde, so daß der Extrudereingabetrichter nie gefüllt war und kein Rühren und keine Pelletentmischung möglich war. Bei beiden Verfahren wurde die Kalibrierung der Mischgeräte erneut geprüft und erwies sich als sehr genau. Schmelzmischen wurde unter Verwendung eines Doppelschneckenextruders mit Unterdosierung bewirkt. HDPE C ist als HD9856B von Exxon Chemical Company, Houston, Texas, erhältlich.

[0080] Die in dieser Beschreibung genannten Harz- und Produkteigenschaften wurden gemäß den folgenden Testverfahren bestimmt. Wenn eine dieser Eigenschaften in den angefügten Patentansprüchen genannt ist, soll sie gemäß dem angegebenen Testverfahren gemessen werden mit Ausnahme der Fallbolzen-Schlagfestigkeit, die wie zuvor in Bezug auf Fig. 1 und Fig. 2 beschrieben gemessen wird.

Eigenschaft	Einheiten	Verfahren	vollständiger Titel
Schmelzindex	dg/Min	ASTM D-1238(E)	1
Dichte	g/cm^3	ASTM D-1505	2
Trübung	%	ASTM D-1003	3
Glanz bei 45°	%	ASTM D-2457	4
Streckspannung	psi	ASTM D-882	5
Dehnung beim Strecken	%	ASTM D-882	5
Reißfestigkeit	psi	ASTM D-882	5
Dehnung beim Reißen	%	ASTM D-882	5
1 % Sekantenmodul	kpsi	ASTM D-882	5
Fallbolzen-Schlagfestigkeit	g/mil	ASTM D-1709	6
Elmendorf-Weiterreißbeständigkeit	g/mil	ASTM D-1922	7
Durchstichkraft	lb/mil	ASTM D-3763	8
Durchstichenergie	in-lb/mil	ASTM D-3763	8
Durchstich-Weiterreißbeständigkeit (PPT)	kgf	ASTM D-2582	9
Gesamtenergieschlag	ft-lb	ASTM D-4272	10
Blockieren	g	ASTM D-3354	11

1. Fließgeschwindigkeit von Thermoplasten mittels Exrtusionsplastometer
2. Dichte von Kunststoffen mittels Dichte-Gradiententechnik
3. Trübung und Lichtdurchlässigkeit von transparenten Kunststoffen
4. Spiegelglanz von Kunststofffolien
5. Zugeigenschaften von dünnem Kunststofffoliematerial
6. Schlagbeständigkeit von Polyethylenfolie gemäß Verfahren mit freifallendem Schlagbolzen
7. Weiteneißbeständigkeit von Kunststofffolie und Feinfolienmaterial mittels Pendelverfahren
8. Hochgeschwindigkeitsdurchsticheigenschaften von Kunststoffen unter Verwendung von Last- und Verdrängungssensoren
9. Durchstich-Weiterreißbeständigkeit von Kunststofffolie und Feinfolienmaterial
10. Schlagbeständigkeit von Kunststofffolie mittels instrumentiertem Herabfallen von Fallbolzen
11. Blockierungslast von Kunststofffolie mit dem Parallelplattenverfahren

[0081] Gemäß ASTM-Verfahren wurden die hier angegebenen Folieneigenschaften in einer Laborumgebung gemessen, wenn nicht anderweitig angegeben. Die MI-Aufquellung ist das Verhältnis von maximalem MI-Strangdurchmesser zu MI-Düsenöffnungsdurchmesser.

[0082] Für die Zwecke dieser Patentanmeldung und der angefügten Patentansprüche wird Fallbolzen-Schlag gemäß ASTM Verfahren D-1709, Verfahren A, gemessen, außer solchen Figuren, Tabellen und Patentansprüchen, die sich auf die Formeln wie zuvor diskutiert beziehen.

[0083] Alle hier genannten Prioritätsdokumente und Referenzen einschließlich der Testverfahren werden hier mit einbezogen.

[0084] Wie aus der vorhergehenden Beschreibung ersichtlich, betreffen die hergestellten Materialien und die nachgearbeiteten Verfahren spezifische Ausführungsformen der allgemeinen Erfindung. Es ist aus der vorhergehenden allgemeinen Beschreibung und den spezifischen Ausführungsformen ersichtlich, daß, obwohl Formen der Erfindung illustriert und beschrieben worden sind, verschiedene Modifikationen gemacht werden können, ohne von dem Geist und Bereich der Erfindung abzuweichen. Daher soll die Erfindung hierdurch nicht

eingeschränkt werden.

[0085] Fachleute werden erkennen, daß die vorliegenden Harze Anwendungen und Vorteile aufweisen, die über die hier beschriebenen hinausgehen. Der Bereich, den dieses Patent abdeckt, wird nur wie in den angefügten Patentansprüchen beschrieben begrenzt.

Tabelle I

Gießfolienbewertung Hexen-LLDPE

Straßengeschwindigkeit 1000 ft/Min (305 m/Min) Schmelzgießlänge 3 5 Zoll (8,9 cm)

Probenbezeichnung		Exxon Escorene LL-3003	Exxon Exco-rene LL-3002	Harz A
Harzeigenschaften	MI dg/Min	2,97	2,00	3,17
	Dichte g/cm^3	0,9219	0,9217	0,9188
	MIR (I_{21}/I_2)	29,0	27,9	16,9
	MI-Aufquellung	1,12	1,12	1,08
Folieneigenschaften				
Dicke mil (μm)		0,84 (21,3)	0,82 (20,8)	0,81 (20,6)
Trübung %		1,4	1,7	1,4
Glanz % bei 45°		87	86	86
Streckspannung psi (MPa)	MD	8930 (61,6)	9010 (62,2)	9850 (68,0)
	TD	5280 (36,4)	5760 (39,7)	7270 (50,2)
Dehnung beim Strecken, %	MD	420	370	410
	TD	790	800	650
1 % Sekantenmodul Kpsi (MPa)	MD	22,5 (155)	21,6 (149)	16,5 (114)
	TD	23,8 (164)	23,7 (163)	18,8 (130)
Elmendorf-Weiterreißen g/mil (g/μm)	MD	159 (6,2)	223 (8,7)	228 (8,9)
	TD	1139 (44,4)	1026 (40,0)	639 (24,9)
Fallbolzenschlag g/mil (g/μm)		90 (3,5)	90 (3,5)	1660 (65,4)
Schrumpf, %	MD	67	72	50
	TD	-24	-27	-8
Reißfestigkeit psi (MPa)	MD	1100 (7,6)	1130 (7,8)	940 (6,5)
	TD	1110 (7,6)	1140 (7,9)	850 (5,9)
Dehnung beim Reißen %	MD	6	7	7
	TD	6	6	6
MD Zug bei 200 % Dehnung, psi (MPa)		2240 (15,5)	2650 (18,3)	2300 (15,9)
TE-Schlag ft-lb (J)	20°C	1,40 (1,90)	1,91 (2,59)	2,44 (3,31)
	-34°C	0,56 (0,76)	0,60 (0,81)	1,05 (1,42)
Durchstichkraft lbf/Mil (N/μm)		10,5 (1,84)	10,9 (1,91)	13,7 (2,40)
Durchstichenergie in-lb/mil (mJ/μm)		36,2 (161)	36,9 (164)	45,6 (203)

[0086] Die Folie wurde vor dem Testen nicht thermisch gealtert. Folie wurde hergestellt und unmittelbar danach vor dem Testen im Labor gelagert, das mit den ASTM-Anforderungen in Übereinstimmung war. Fallbol-

zen-Schlag wurde gemäß ASTM-D-1709, Verfahren A, gemessen.

Tabelle II

Blasfolienbewertung Hexen-LLDPE

Aufblasverhältnis 2 5 Düsenspalt 90 mil (2,3 mm)

Ausstoßrate 10 LBS/h/Zoll Düsenumkreis (1 8 kg/h/cm Düsenumkreis)

Harz		Exxon Escorene LL-3001.44 (enthält 5000 ppm Talkum als Antiblocking-mittel)		Harz B	
angestrebte Dicke		1,0 mil	0,75 mil	1,0 mil	0,75 mil
MI/Dichte dg/Min, g/cm^3		1,0/0,918	1,0/0,918	0,97/0,9188	0,97/0,9188
Trübung %		21,9	22,5	10,3	10,0
Glanz % bei 45°		31	33	54	50
Streckspannung N/cm^2	MD	1034	1020	903	934
	TD	1131	1145	924	931
Streckspannung psi (MPa)	MD	1500 (10,3)	1480 (10,2)	1310 (9,0)	1354 (9,3)
	TD	1640 (11,3)	1660 (11,4)	1340 (9,2)	1350 (9,3)
Dehnung beim Strekken, %	MD	6	6	6	6
	TD	6	6	6	6
Reißfestigkeit, N/cm^2	MD	6302	6274	6357	7102
	TD	4416	4337	5737	6102
Reißfestigkeit psi (MPa)	MD	9140 (63,0)	9100 (62,8)	9220 (63,6)	10300 (71,0)
	TD	5970 (41,2)	6290 (43,4)	8320 (57,4)	8850 (61,0)
Dehnung beim Reißen, %	MD	540	480	520	490
	TD	640	690	570	560
1 % Sekantenmodul psi (MPa)	MD	36000 (248)	38200 (263)	32100 (221)	27300 (188)
	TD	43300 (299)	44100 (304)	29100 (201)	29100 (201)
Elmendorf-Weiterreißen g	MD	355	302	354	331
	TD	822	605	450	390
Elmendorf-Weiterreißen g/mil (g/μm)	MD	355 (14,0)	383 (15,1)	254 (10,0)	414 (16,3)
	TD	822 (32,4)	775 (30,5)	428 (16,9)	482 (19,0)
Fallbolzenschlag, g		194	152	1437+	1437+
Fallbolzenschlag g/mil (g/μm)		185 (7,28)	177 (6,97)	1437+ (57+)	1437+ (57+)
MD Zug bei 200 % Dehnung, psi (MPa)		2198 (15,6)	2413 (16,6)	1914 (13,2)	2065 (14,2)
Durchstichkraft lbf/Mil (N/μm)		5,8 (1,01)	6,2 (1,09)	10,1 (1,77)	9,0 (1,58)
Durchstichenergie in-lb/mil (mJ/μm)		11,6 (51,6)	13,0 (57,8)	29,4 (131)	25,5 (113)
Dicke, mil (μm) Mittelwert		1,04 (26,4)	0,76 (19,3)	1,06 (26,9)	0,77 (19,6)
Dicke, mil (μm), hoch		1,16 (29,5)	0,88 (22,3)	1,20 (30,5)	0,85 (21,6)
Dicke, mil (μm), niedrig		0,92 (23,4)	0,67 (17,0)	0,96 (24,4)	0,67 (17,0)
Blockieren, g		136	141	100	74

[0087] Exxon Escorene Sorte LL-3001.44 enthält etwa 5000 ppm Talkum als Antiblockingmittel. Harz B nicht. Demnach muß beim Vergleich von Eigenschaften, die durch die Anwesenheit von Antiblockingmittel beeinflußt werden, darauf geachtet werden. Die Folie wurde vor dem Testen nicht thermisch gealtert. Die Folie wurde hergestellt und sofort vor dem Testen in einem Labor aufbewahrt, das mit den ASTM-Anforderungen in Übereinstimmung war. Fallbolzen-Schlag wurde gemäß ASTM-D-1709, Verfahren A, gemessen.

Tabelle III

Bedingungen, unter denen Beispielharze unter Verwendung von Wirbelbett-Gasphasenpolymerisation hergestellt wurden

	Harz M	Harz N	Harz O	Harz P	Harz Q	Harz R
Dichte g/cm^3	0,9136	0,9054	0,9079	0,9154	0,9067	0,9189
Schmelzindex dg/Min	3,03	3,91	1,55	0,96	0,43	0,86
Ethylen Mol.%	35,0	35,0	35,0	60	59,3	60
Buten Mol.%	3,00	4,40	3,60	-	-	-
C_4/C_2	0,086	0,126	0,103	-	-	-
Hexen	-	-	-	1,67	2,17	1,67
C_6/C_2	-	-	-	0,028	0,037	0,028
H_2 ppm	137	166	111	135	103	82
Temperatur des Wirbelbetts °C	80	79	77	79	80	74
Gasgeschwindigkeit mps	0,42	0,47	0,52	0,52	0,52	0,43
Reaktordruck MPa	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

[0088] Katalysatoreffizienz variierte im Bereich von 2500 bis 6000 g PE/g Trägerkatalysator. TEAL wurde als Abfangmittel in Mengen im Bereich von 70 bis 150 ppm verwendet.

Tabelle IV

Blasfolienbewertung Octen-LLDPE

Aufblasverhältnis 2,5,Düsenspalt 90 mil (2,3 mm)

Ausstoßrate 10 LBS/h/Zoll Düsenumkreis (1,8 kg/h/cm Düsenumleis)

Harz		Exxon Escorene LL-3001.44	Harz B Hexen-LLDPE	Harz H Octen-LLDPE
MI/Dichte dg/Min, g/cm^3		1,0/0,918	0,97/0,9188	1,09/0,9201
Trübung %		27,8	10,0	14,2
Glanz % bei 45°		24,0	50	39,3
Streckspannung N/cm^2	MD	1010	904	1014
	TD	1115	923	1029
Streckspannung psi (MPa)	MD	1466 (10,1)	1311 (9,0)	1471 (10,1)
	TD	1617 (11,2)	1339 (9,2)	1492 (10,3)
Dehnung beim Strecken, %	MD	5,6	6,03	6,1
	TD	5,29	5,69	5,67
Reißfestigkeit, N/cm^2	MD	5433	6360	6139
	TD	3932	5735	5596
Reißfestigkeit psi (MPa)	MD	7880 (54,3)	9224 (63,6)	8904 (61,4)
	TD	5702 (39,3)	8318 (57,4)	8116 (56,0)
Dehnung beim Reißen, %	MD	536	517	557
	TD	656	574	581
1 % Sekantenmodul psi (MPa)	MD	36950 (255)	27520 (190)	34150 (236)
	TD	45000 (310)	29100 (201)	37150 (256)
Elmendorf-Weiterreißen g	MD	352	354	381
	TD	802	450	651
Elmendorf-Weiterreißen g/mil (g/µm)	MD	342 (13,5)	354 (13,9)	343 (13,5)
	TD	818 (32,2)	428 (16,9)	587 (23,1)
Fallbolzenschlag, g		193	>1437 (57+)	>1437 (57+)
Fallbolzenschlag g/mil (g/µm)		179 (7,0)	>1437 (57+)	>1437 (57+)
MD Zug bei 200 % Dehnung, psi (MPa)		1889 (13,0)	1914 (13,2)	1994 (13,8)
TD Zug bei 200 % Dehnung, psi (MPa)		1617 (11,2)	1708 (11,8)	1768 (12,2)
Durchstichkraft lbf/Mil (N/µm)		5,65 (0,99)	10,1 (1,77)	7,42 (1,30)
Durchstichenergie in-lb/mil (mJ/µm)		12,1 (53,8)	29,4 (131)	18,0 (80,0)
Dicke, mil (µm) Mittelwert		1,08 (27,4)	1,06 (26,9)	1,10 (27,9)
Dicke, mil (µm), hoch		1,20 (30,5)	1,20 (30,5)	1,29 (32,8)
Dicke, mil (µm), niedrig		0,96 (24,4)	0,96 (24,4)	0,94 (23,9)
Blockieren, g		64,9	100,2	46,5

[0089] Exxon Escorene Sorte LL-3001.44 enthält etwa 5000 ppm Talkum als Antiblockingmittel. Harz B und H nicht. Demnach muß beim Vergleich von Eigenschaften, die durch die Anwesenheit von Antiblockingmittel

beeinflußt werden, darauf geachtet werden. Die Folie wurde vor dem Testen nicht thermisch gealtert. Die Folie wurde hergestellt und sofort vor dem Testen in einem Labor aufbewahrt, das mit den ASTM-Anforderungen in Übereinstimmung war. Fallbolzen-Schlag wurde gemäß ASTM-D-1709, Verfahren A, gemessen.

Tabelle V Vergleich von $\bar{M}_w$, $\bar{M}_z$ und $\bar{M}_{z+1}$ und CDBI

Produkt	Katalysatorfamilie	Verfahren	MI	Dichte g/cm^3	Comonomer	$\bar{M}_w$ x10^{-3}	$\bar{M}_z$ x10^{-3}	$\bar{M}_{z+1}$ x10^{-3}	$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	$\bar{M}_{z+1}/\bar{M}_w$	CDBI	% Hexenextrakt
Harz A	Metallocen-Träger	Gasphase	3,17	0,9188	C6	73,2	121,8	177,2	1,66	2,42	64	0,48/0,30
Harz B			0,97	0,919	C6	101,3	172,1	257,3	1,70	2,54	63	0,30/0,30
Harz C			0,9	0,929	C6	107,2	196,0	308,2	1,83	2,88	62	0,39/0,37
Harz D			0,65	0,922	C6	116,2	210,1	327,6	1,81	2,82	62	0,24/0,28
Harz E			0,89	0,919	C6	110,5	204,2	341,1	1,85	3,09	-	-
Harz F			2,9	0,9174	C6	-	-	-	-	-	-	-
Harz G			0,83	0,920	C6	-	-	-	-	-	-	-
Harz H			1,09	0,920	C8	100	186,5	303,7	1,83	3,99	-	-
Exact 3011	Metallocen trägerlos	Hochdruck	1,05	0,911	C6	103,4	168,0	248,3	1,62	2,40	-	-
Exact 2006			30,6	0,924	C4	41,4	73,5	106,0	1,77	2,56	-	-
Exp 070			2,4	0,920	C6	81,0	133,1	188,6	1,64	2,33	94	-
Exp 060			1,4	0,920	C6	93,3	150,8	213,8	1,62	2,29	95	-
Dowlex 2045	Ziegler-Natta	Lösung	1,0	0,92	C8	119,7	378,4	800,5	3,16	6,69	56	-
Dowlex 2045.02			1,0	0,92	C8	101,2	313,8	696,0	3,10	6,88	-	-
Dowlex 2045A			1,0	0,92	C8	112,3	351,3	694,7	3,13	6,19	-	-
Dowlex NG			1,0	0,92	C8	114,6	360,9	717,8	3,15	6,26	52	-
Mobil NTX-101		Gasphase	0,9	0,919	C6	118,2	312,9	583,4	2,65	4,94	23	-

Escorene LD-108	Peroxid	Hochdruck	2,0	0,923	-	73,0	166,7	301,7	2,28	4,13	80	-
Escorene LD-411			2,25	0,921	-	81,4	238,5	528,7	2,93	6,49	78	-
Escorene LD-134			1,95	0,922	-	76,2	191,6	372,4	2,51	4,89	81	-
Escorene LL-3001	Ziegler-Natta	Gasphase	0,9	0,919	C6	116,4	342,7	655,5	2,94	5,63	20	-
Escorene LL-3003			3,2	0,919	C6	80,7	242,3	518,6	3,00	6,42	34	-
Escorene LL-3003			4,3	0,920	C6	74,6	232,0	505,1	3,11	6,77	45	-
Escorene LL-3003			3,9	0,919	C6	76,7	227,4	473,4	2,96	6,17	56	-
Escorene LL-3003			3,6	0,920	C6	78,5	232,8	506,0	2,96	6,44	34	-

Tabelle VB

	Produkt	
	Harz Y	Harz Z
Katalysatorfamilie	Trägermetallocen	Ziegler-Natta
Foliendicke (mil)	3,00 (76,2 μm)	3,00 (76,2 μm)
ppm Gleitmittel (Erucamid)	800	1000
ppm Antiblockingmittel (Talkum)	4000	5000
MI (g/cm^3)	0,84	1,00
Dichte	0,9201	0,9215
Cx (g/mil)	Hexen	Hexen
Fallbolzenschlag (psi)	-	-
durchschnittlicher Modul	-	-
$\bar{M}_w$	108200	114800
$\bar{M}_z$	191200	350200
$\bar{M}_{z+1}$	297700	733600
$\bar{M}_z/\bar{M}_w$	1,76	3,05
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2,5	5,32
CDBI	64	37
Folie COF	0,06	0,08
% hexanextrahierbares Material	-	2,80/2,82***

*** extrahierbares Material mit 1,5 mil (38,1 μm) Folie gemessene

Tabelle VI

Eigenschaften von Gießfolien die mit unterschiedlichen Straßengeschwindigkeiten und Schmelzgießlängen hergestellt sind

[0090] Alterung bei 60°C für 64 h durchgeführt, dann wurde die Folie vor dem Test im Labor aufbewahrt, das mit ASTM-Anforderungen übereinstimmte. Alle Folien wurden unter Verwendung des gleichen erfindungsgemäßen Ethylen/Hexen-LLDPE-Copolymers hergestellt.

Schmelzgießlänge (cm)		7,62			15,2		
Straßengeschwindigkeit (MPM)		152	229	305	152	229	305
Dicke µm		22,4	22,1	21,1	21,6	20,6	21,3
Trübung %		1,4	2,3	1,9	2,3	2,2	3,1
Glanz % bei 45°		84	92	95	90	88	89
Reißfestigkeit MPa	MD	70,3	71,7	69,0	63,2	63,7	66,0
	TD	45,7	44,2	48,0	47,9	44,5	48,8
Dehnung beim Reißen, %	MD	430	400	380	470	450	400
	TD	610	640	660	610	620	650
1 % Sekantenmodul MPa	MD	117	120	120	117	117	119
	TD	132	133	140	130	137	129
Elmendorf-Weiterreißen g/µm	MD	9,8	7,7	9,1	13,2	8,7	9,4
	TD	22,6	22,0	24,4	20,5	26,4	24,0
Fallbolzenschlag g/µm		29,3	20,9	12,6	59+	37,8	19,3
Schrumpf, %	MD	47	52	53	43	45	45
	TD	-9	-10	-11	-3	-10	-9
Streckspannung MPa	MD	7,30	7,44	7,65	7,03	7,10	7,37
	TD	7,17	6,96	7,17	6,82	7,03	7,10
Dehnung beim Strecken %		7	7	7	7	7	7
		6	6	6	6	6	6
MD Zug bei 200 % Dehnung, psi (MPa)		16,1	17,2	18,2	13,6	14,4	16,8
Durchstichkraft lbf/Mil (N/µm)		1530	1410	1460	1340	1470	1490
Durchstichenergie in-lb/mil (mJ/µm)		205	184	185	182	196	193

Fallbolzen-Schlag wurde gemäß ASTM D 1709, Verfahren A, gemessen.

Tabelle VII

Blasfolienbewertung Hexen-LLDPE

Aufblasverhältnis 2,5, Düsensyalt 60 mil (1,52 mm)

Ausstoßrate 10 LBS/h/Zoll Düsenumkreis (1,8 kg/h/cm Düsenumkreis)

Harz		Exxon Escorene LL-3001.63		Harz E	
Zieldicke (mil)		3,0	0,75	3,0	0,75
MI/Dichte dg/Min, g/cm^3		0,96/0,919	0,96/0,919	0,89/0,919	0,89/0,919
Trübung %		22,3	13,3	14,5	10,9
Glanz % bei 45°		35	42	36	47
Streckspannung N/cm^2	MD	952	993	979	979
	TD	1027	1014	945	917
Streckspannung psi (MPa)	MD	1380 (9,5)	1440 (9,9)	1420 (9,8)	1420 (9,8)
	TD	1490 (10,3)	1470 (10,1)	1370 (9,5)	1330 (9,2)
Dehnung beim Strecken, %	MD	6	6	6	6
	TD	6	6	6	6
Reißfestigkeit, N/cm^2	MD	4654	5737	5440	6330
	TD	4144	4158	5171	5026
Reißfestigkeit psi (MPa)	MD	6750 (46,6)	8320 (57,4)	7890 (54,4)	9180 (63,3)
	TD	6010 (41,5)	6030 (41,6)	7500 (51,8)	7290 (50,3)
Dehnung beim Reißen, %	MD	730	470	630	410
	TD	770	680	660	570
1 % Sekantenmodul psi (MPa)	MD	37700 (260)	32200 (222)	36700 (253)	28500 (197)
	TD	42600 (294)	36700 (253)	37100 (256)	30200 (208)
Elmendorf-Weiterreißen g	MD	1307	287	748	175
	TD	1659	613	1141	383
Elmendorf-Weiterreißen g/mil (g/μm)	MD	472 (18,6)	373 (14,7)	276 (10,9)	233 (9,2)
	TD	599 (23,6)	796 (31,3)	421 (16,6)	510 (20,1)
Fallbolzenschlag, g		742	211	1534	1649
Fallbolzenschlag g/mil (g/μm)		268 (10,6)	274 (10,8)	566 (22,3)	2199 (86,6)
MD Zug bei 200 % Dehnung, psi (MPa)		1545 (10,7)	2084 (14,4)	1836 (12,7)	2391 (16,5)
Durchstichkraft lbf/Mil (N/μm)		5,5 (0,62)	7,1 (0,80)	6,8 (0,77)	8,9 (1,00)
Durchstichenergie in-lb/mil (mJ/μm)		14,2 (63,2)	18,0 (80,1)	16,8 (74,7)	23,0 (102,3)
Dicke, mil (μm) Mittelwert		2,77 (70,4)	0,77 (19,6)	2,71 (68,8)	0,75 (19,1)
Dicke, mil (μm), hoch		2,92 (74,2)	0,83 (21,1)	2,99 (73,7)	0,78 (19,8)
Dicke, mil (μm), niedrig		2,59 (65,8)	0,68 (17,3)	2,59 (65,8)	0,68 (17,3)
Blockieren, g		>214	169	165	64
WVTR, g-mm/m^2-24h		0,4606	0,4598	0,3826	0,4267
OTR, cm^3-mm/m^2-24h-atm		251	226	168	198

Fallbolzenschlag. wurde gemäß ASTM D 1709, Verfahren A, gemessen.

Tabelle VIII

	Dichte g/cm^3	MI dg/Min
HDPE B	0,952	0,045
HDPE C	0,9565	0,46
LLDPE Harz F	0,9174	2,9
LLDPE Harz G	0,920	0,83

Tabelle IX Basisbedingungen für Blasfolienstraße

Düsenspalt	90 mil (2286 μm)
Siebpackung	20/40/80
Extruderschnecke	Davis-Standardzylinderschnecke
Teiler	Einzelschicht A/A/A
Düsentyp	10 inch Doppellippe (25,4 cm)
IBC	Nein
Kühllufttemperatur	39 bis 50°F(3,9°Cbis 10°C)
Folientyp	Schlauchmaterial
Turmoszillation	bei Probennahme
Zylinderzonen 1 bis 8, °F	330/340/350/370/380/380/380/380 (165/171/177/188/193/193/193/193°C)
Düsenzonen 1 bis 15, °F	alle bei 380 (193°C)
geschätzte UpM der Schnecke	50
Schmelztemperaturzielwert, °F	wird gemäß der Bedingung variieren gelassen
Ausstoßzielwert, lb/h	325 (147,4 kg/h)
FLH Zielwert, Zoll	22 (55,9 cm)
BUR	2,5
flachgelegte Breite, Zoll	40 (101,6 cm)
Zielwert Dicke, mil	0,75 (19 μm)

Tabelle X – Basisbedingungen für Gießfolienstraße

Düsenspalt mil	20 (508 μm)
verwendete(r) Extruder	B
Speiseblock	drei Schichten
Kühlwalzentemperatur °F	70 bis 73 (21 bis 23°C)
Zylinderzoneneinstellpunkte, °F	350/400/450/480/530(177/204/232/249/277°C)
Düsenzoneneinstellpunkte, °F	alle 550 (288°C)
geschätzte UpM der Schnecke	65
Schmelztemperaturzielwert	wurde Gleichgewicht erreichen gelassen
Ausstoßzielwert, lb/h	407 (184,6 kg/h)
Straßengeschwindigkeitzielwert ft/Min	500 (253,8 cm/s)
Schmelzgießlänge, Zoll	3,5 (8,9 cm)
Zielwert Dicke, mil	0,8 (20,3 μm)

Tabelle X4 LLDPE G/HDPE B Gemisch Blasfolienwerte

(unter Verwendung von Trockenmischverfahren 1)

Probe	1	2	3
LLDPE	LLDPE G	LLDPE G	LLDPE G
HDPE	keins	HDPE B	HDPE B
Gew.% HDPE	0	1	3
44" (111,8 cm) Fallstrecke des Fallbolzens g/mil	898 (35,3 g/µm)	926 (36,5 g/µm)	869 (34,2 g/µm)
Elmendorf-Weiterreißen g/mil			
MD	215 (8,5 g/µm)	222/222* (8,7 g/µm)	227 (8,9 g/µm)
TD	504 (19,8 g/µm)	507/494* (20,0 g/µm/19,5g/µm)	546 (22,2 g/µm)

* Wiederholung der Testergebnisse

Tabelle X5 LLDPE G/HDPE B Gemisch Blasfolienwerte

(unter Verwendung von Trockenmischverfahren 1)

Probe	1	2	3
Zugtests			
Streckspannung psi (kPa)			
MD	1451 (10004)	1402 (9667)	1397 (9632)
TD	1418 (9777)	1545 (10652)	1460 (10066)
Zugbelastung beim Reißen psi (kPa)			
MD	11863 (81793)	9701 (66886)	9871 (68059)
TD	8188 (56455)	8324 (57392)	7474 (51532)
Bruchdehnung %			
MD	405	407	416
TD	561	570	561
1 % Sekantenmodul psi (kPa)			
MD	32300 (222702)	36020 (248351)**	36200 (249592)
TD	36100 (248902)	41180 (283928)***	40380 (278412)
Trübung %	10,4	5,3	5,1
Glanz %	51,9	68,6	66,6
Dicke Mic. mil			
Durchschnitt	0,74 (10,9 µm)	0,76 (10,3 µm)	0,76 (10,3 µm)
Variation der Dicke (1 Sigma)	0,048	0,049	0,065
DSC-Daten der Folie			
erster Schmelzpunkt °C	118,92	120,24	120,39
Spitzenwert der Kristallisationstemperatur °C	106,39	106,93	107,82
zweiter Schmelzpunkt °C	119,56	120,6	121,05

** erneuter Test ergab 33,14 kPa *** erneuter Test ergab 36,9 kPa

Tabelle X6 LLDPE G/HDPE Gemisch Blasfoliendaten

(Unter Verwendung von Schmelzmischen und Trockenmischverfahren 1)

Probe		4	5	6	7
Basisharz		LLDPE G	LLDPE G	LLDPE G	LLDPE G
HDPE		HDPE B	HDPE C	HDPE C	HDPE C
Gew.% HDPE		3	1	3	6
Mischverfahren		Schmelzmischen	Trockenmischen Verfahren 1	Trockenmischen Verfahren 1	Trockenmischen Verfahren 1
44" (111,8 cm) Fallhöhe des Fallbolzens g/mil (g/µm)		523 (20,6)	816 (32,1)	740 (29,1)	712 (28,0)
Elmendorf Weiterreißen g/mil (g/µm)	MD	217 (8,5)	249 (9,8)	238 (9,4)	206 (8,1)
	TD	584 (23,0)	526 (20,7)	548 (21,6)	605 (23,8)

Tabelle X7 LLDPE G/HDPE Gemisch Blasfoliendaten

(Unter Verwendung von Schmelzmischen und Trockenmischverfahren 1)

Probe	4	5	6	7
Zugtests				
Streckspannung psi (kPa)				
MD	1494 (10301)	1425 (9825)	1395 (9618)	1546 (10659)
TD	1489 (10266)	1495 (10308)	1480 (10204)	1618 (11156)
Zugbelastung beim Reißen psi (kPa)				
MD	10963 (75588)	10767 (74236)	10056 (69334)	10271 (70816)
TD	7534 (51945)	7786 (53683)	8117 (55965)	7548 (52042)
Bruchdehnung %				
MD	423	434	426	417
TD	583	536	562	549
1 % Sekantenmodul psi (kPa)				
MD	37700 (259934)	35030 (241525)	35870 (247316)	38900 (268208)
TD	37300 (257176)	33930 (233941)	37380 (257728)	43540 (300200)
Trübung %	4,3	5,6	4,5	4,2
Glanz %	72,8	66,5	72,2	75,0
Dicke Mic. mil g/µm				
Durchschnitt	0,74 (18,8)	0,73 (18,5)	0,76 (19,3)	0,72 (18,3)
Variation der Dicke (1 Sigma)	0,055	0,061	0,083	0,070
DSC-Daten der Folie				
erster Schmelzpunkt °C	119,15	119,78	120,8	120,86
Spitzenwert der Kristallisationstemperatur °C	107,27	106,68	107,63	108,73
zweiter Schmelzpunkt °C	120,13	120,2	120,92	121,2

Tabelle X8 LLDPE G/HDPE B Gemisch Blasfoliendaten

(Unter Verwendung von Trockenmischverfahren 2)

Probe		8	9	10
Basisharz		LLDPE G	LLDPE G	LLDPE G
HDPE		keins	HDPE B	HDPE B
% HDPE		0	1	3
44" Fallhöhe des Fallbolzens g/mil (g/μm)		1314 (51,7)	1143 (45,0)	1237 (48,7)
Elmendorf Weiterreißen g/mil (g/μm)	MD	236 (9,3)	230 (9,1)	238 (9,4)
	TD	480 (18,9)	534 (21,0)	566 (22,3)
Zugeigenschaften				
Streckspannung psi (kPa)	MD	1247 (8598)	1305 (8998)	1287 (8874)
	TD	1295 (8929)	1384 (9542)	1476 (10177)
Zugkraft beim Reißen kPa	MD	8887 (61274)	6631 (45719)	9309 (64184)
	TD	5868 (40459)	7338 (50594)	6983 (48146)
Bruchdehnung %	MD	425	353	419
	TD	464	419	542
1 % Sekantenmodul psi (kPa)	MD	32230 (222219)	33360 (230011)	34020 (234561)
	TD	32900 (226839)	37420 (258003)	40940 (282273)
Trübung %		9,3	6,4	5,3
Glanz %		54,2	62,8	68,5

Tabelle X9 LLDPE F/HDPE Gemisch Gießfoliendaten

(Unter Verwendung von Schmelzmischen und Trockenmischverfahren 1)

Probe		11	12	13	14
Basisharz		LLDPE F	LLDPE F	LLDPE F	LLDPE F
HDPE		keins	HDPE B	HDPE B	HDPE B
% HDPE		0	1	3	3
Mischverfahren		keins	Trockenmisch-verfahren 1	Trockenmisch-verfahren 1	Schmelzmi-schen
44" (111,8 cm) Fallhöhe des Fall-bolzens g/mil (g/μm)		968 (38,1)	947 (37,3)	184 (7,2)	247 (9,7)
Elmendorf-Weiterreißen g/mil (g/μm)	MD	294,6 (11,6)	270,4 (10,6)	244,9 (9,6)	311,8 (12,3)
	TD	549,8 (21,6)	518,9 (20,4)	534,3 (21,0)	625,8 (24,6)

Tabelle X10 LLDPE F/HDPE B Gemisch Gießfoliendaten

(Unter Verwendung von Schmelzmischen und Trockenmischverfahren 1)

Probe		11	12	13	14
Zugeigenschaften					
Streckspannung psi (kPa)	MD	1046 (7212)	1077 (7426)	1121 (7729)	1231 (8487)
	TD	993 (6847)	1085 (7481)	1091 (7522)	1170 (8067)
Zugkraft beim Reißen psi (kPa)	MD	9022 (62205)	8288 (57144)	7124 (49119)	8658 (59695)
	TD	628 (4330)	624 (4302)	617 (4254)	625 (4309)
Bruchdehnung %	MD	493	491	459	506
	TD	628	624	617	625
MD-Spannung bei					
100 % Dehnung psi (kPa)		1621 (11176)	1601 (11039)	1619 (11163)	1747 (12045)
200 % Dehnung psi (kPa)		1869 (12886)	1816 (12521)	1845 (12721)	1961 (13521)
300 % Dehnung psi (kPa)		2809 (19367)	2688 (18533)	2747 (18940)	2843 (19602)
400 % Dehnung psi (kPa)		5307 (36591)	4966 (34240)	5037 (34729)	5008 (34529)
1 % Sekantenmodul psi (kPa)	MD	20360 (140387)	21430 (147756)	23220 (160097)	25300 (174438)
	TD	21130 (145687)	23580 (162579)	24930 (171887)	25320 (174576)
Trübung %		1,2	4,5	3,9	1,2
Glanz %		92,8	82,4	80,1	92,1
Dicke Mic. mil (µm)					
Mittelwert		0,81 (20,6)	0,87 (22,1)	0,89 (22,6)	0,82 (20,8)
Dickenvariation (1 Sigma)		0,023	0,055	0,054	0,048

Patentansprüche

1. Polymere Blas- oder Gießfolie, die mindestens eine erste Schicht umfaßt, die eine Mischung von mindestens 80 Gew.-% eines LLDPE-Harzes, das unter Verwendung eines trägergestützten Metallocenkatalysators hergestellt wird und ein M_z/M_w von weniger als 2,0 aufweist, mit entweder LDPE oder HMW-HDPE umfaßt, wobei die erste Schicht eine Fallbolzen Schlagfestigkeit von mehr als 3,94 g/µm (100 g/mil) aufweist (bestimmt nach ASTM D 1709 Methode A).

2. Folie nach Anspruch 1, bei der die erste Schicht eine Fallbolzen-Schlagfestigkeit von mehr als 11,81 g/µm (300 g/mil) aufweist.

3. Folie nach Anspruch 1, bei der die erste Schicht eine Fallbolzen-Schlagfestigkeit von mehr als 39,40 g/µm (1000 g/mil) aufweist.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die erste Schicht eine Mischung von 80 bis 99 Gew.-% des LLDPE-Harzes und 1 bis 20 Gew.-% LDPE umfaßt.

5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das HMW-HDPE eine Dichte von 0,940 g/cm^3 oder höher und Polymerketten aufweist, die mindestens 20 000 Kohlenstoffatome enthalten.

6. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der das HMW-HDPE eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist und mindestens einer der Modi ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts von mindestens 300 000 aufweist.

7. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der das HMW-HDPE ein Homopolymer von Ethylen ist oder ein Copolymer von Ethylen und Propylen, Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Dodecen, 3-Methyl-1-penten oder 3,5,5-Trimethyl-1-hexen ist.

8. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die eine Blasfolie ist.

9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Gießfolie eine Einschicht- oder Mehrschichtbauweise aufweist und durch Extrusion, Co-Extrusion oder Laminierung gebildet wird.

10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der die erste Schicht eine Hautschicht in einer co-extrudierten Folie ist.

11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der die erste Schicht eine Kernschicht in einer Mehrschichtbauweise ist.

12. Folie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die erste Schicht ferner Füllstoffe, Antioxidantien, Klebrigmacher, W-Stabilisatoren, Wärmestabilisatoren, Pigmente, Farbstoffe, Paraffine und/oder Wachse, Siliciumdioxid oder Talkum umfaßt.

13. Folie nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das LLDPE-Harz ein M_w/M_n von 3 bis 4 aufweist.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

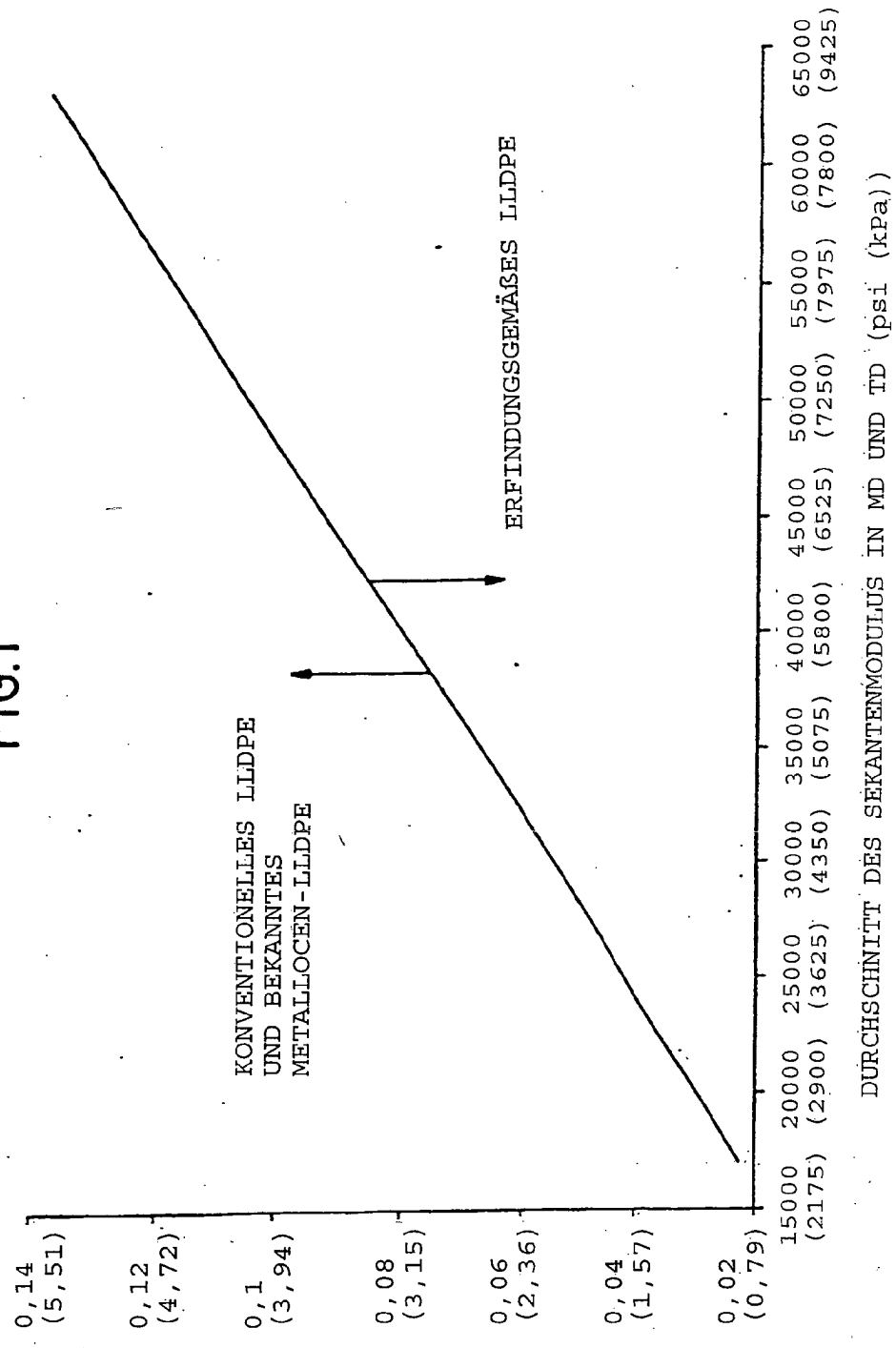


FIG. 2

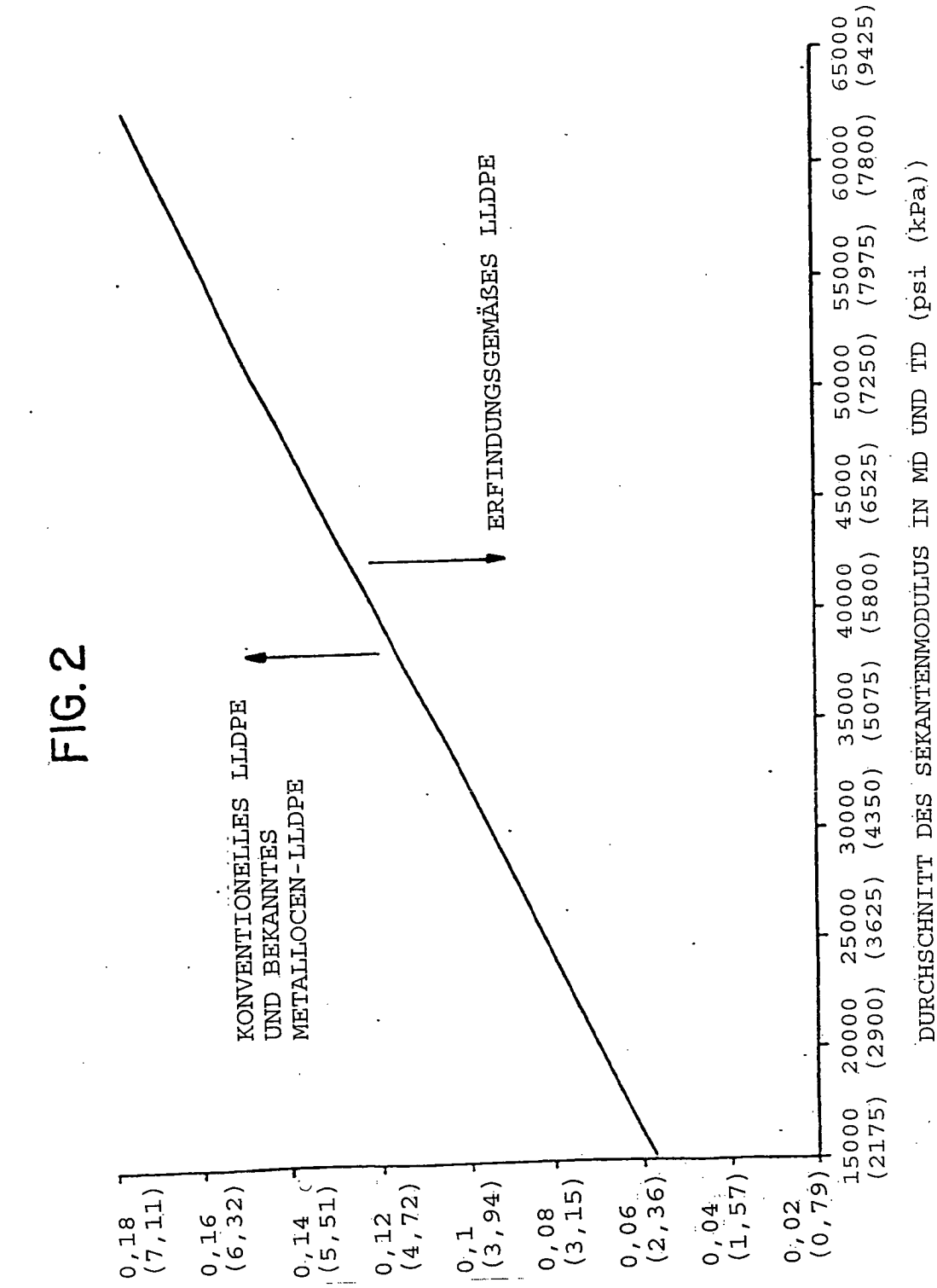

KONVENTIONELLES LLDPE
UND BEKANNTES
METALLOCEN-LLDPE
ERFINDUNGSGEMÄSSES LLDPE
0,18 (7,11)
0,16 (6,32)
0,14 (5,51)
0,12 (4,72)
0,1 (3,94)
0,08 (3,15)
0,06 (2,36)
0,04 (1,57)
0,02 (0,79)
15000 (2175)
20000 (2900)
25000 (3625)
30000 (4350)
35000 (5075)
40000 (5800)
45000 (6525)
50000 (7250)
55000 (7975)
60000 (7800)
65000 (9425)
DURCHSCHNITT DES SEKANTENMODULUS IN MD UND TD (psi (kPa))
REZIPROKE QUADRATWURZEL DER FALLBOLZEN-SCHLAGFESTIGKEIT
BEI FALLHÖHE VON 44 ZOLL (111,8 cm) in g/mil (10^3 g/µm)

FIG. 3

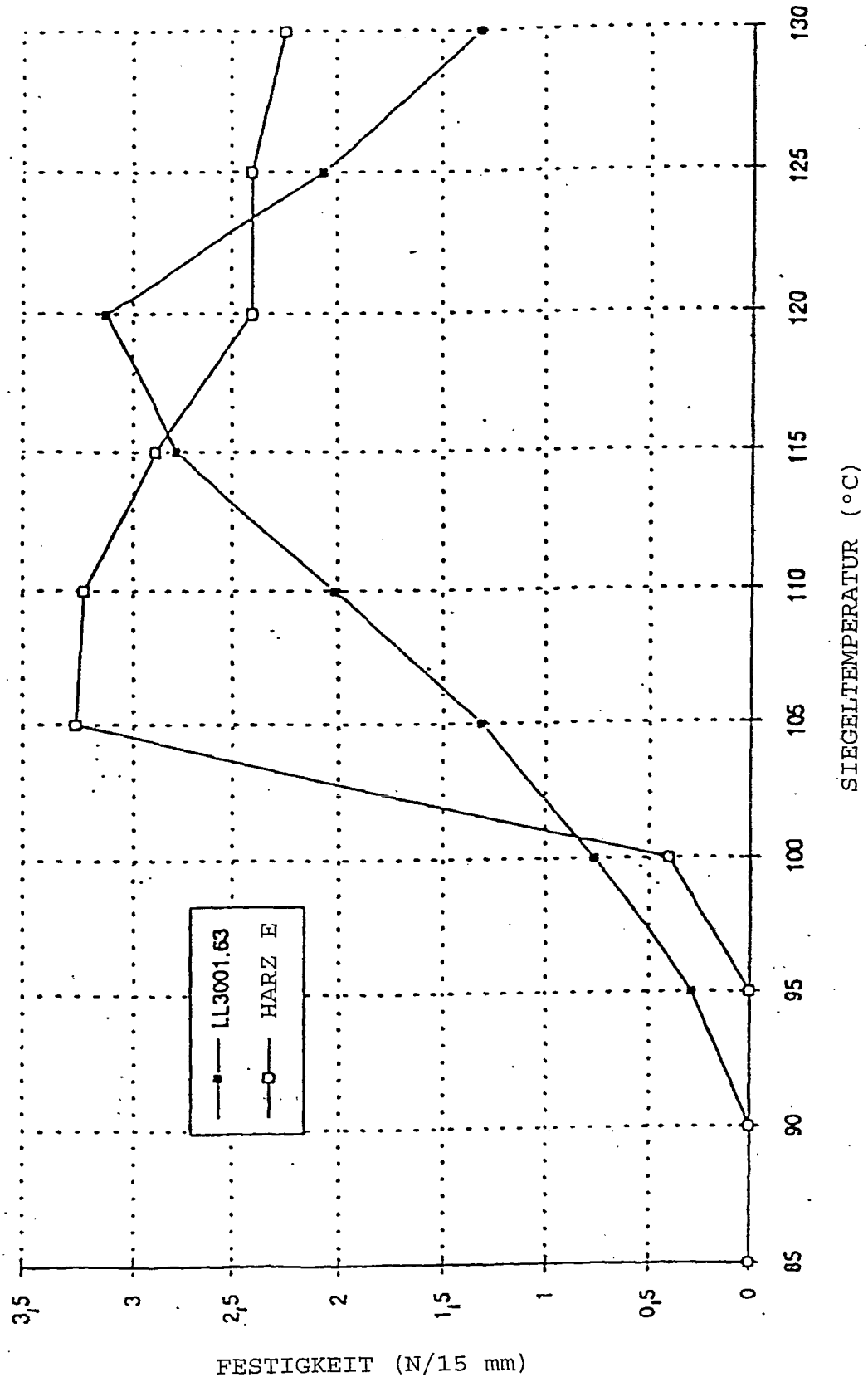

LL3001.63
HARZ E
SIEGELTEMPERATUR (°C)
130
125
120
115
110
105
100
95
90
85
FESTIGKEIT (N/15 mm)
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0

FIG. 4

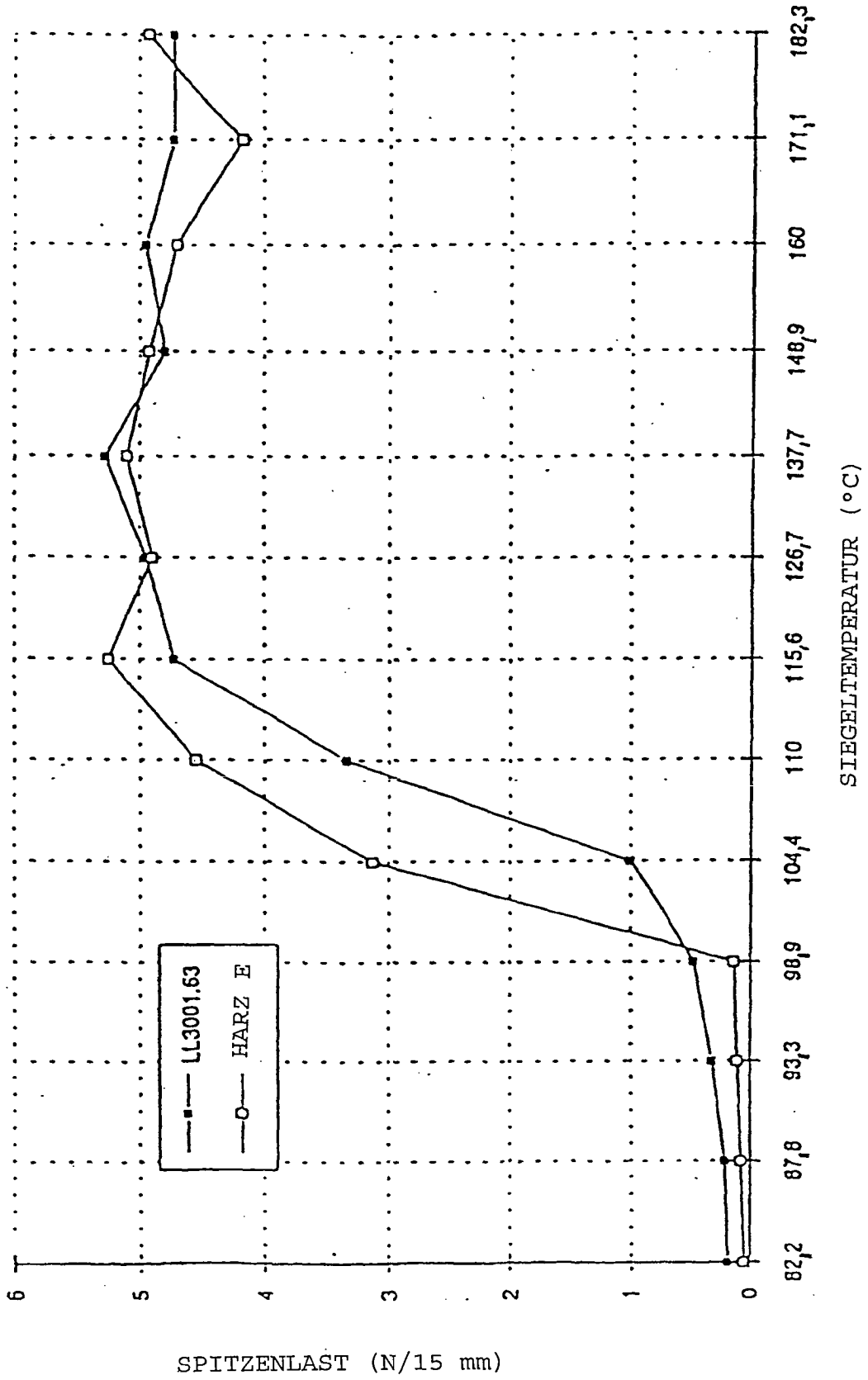

LL3001.63
HARZ E
SPITZENLAST (N/15 mm)
SIEGELTEMPERATUR (°C)
0
1
2
3
4
5
6
82,2
87,8
93,3
98,9
104,4
110
115,6
126,7
137,7
148,9
160
171,1
182,3

FIG. 5

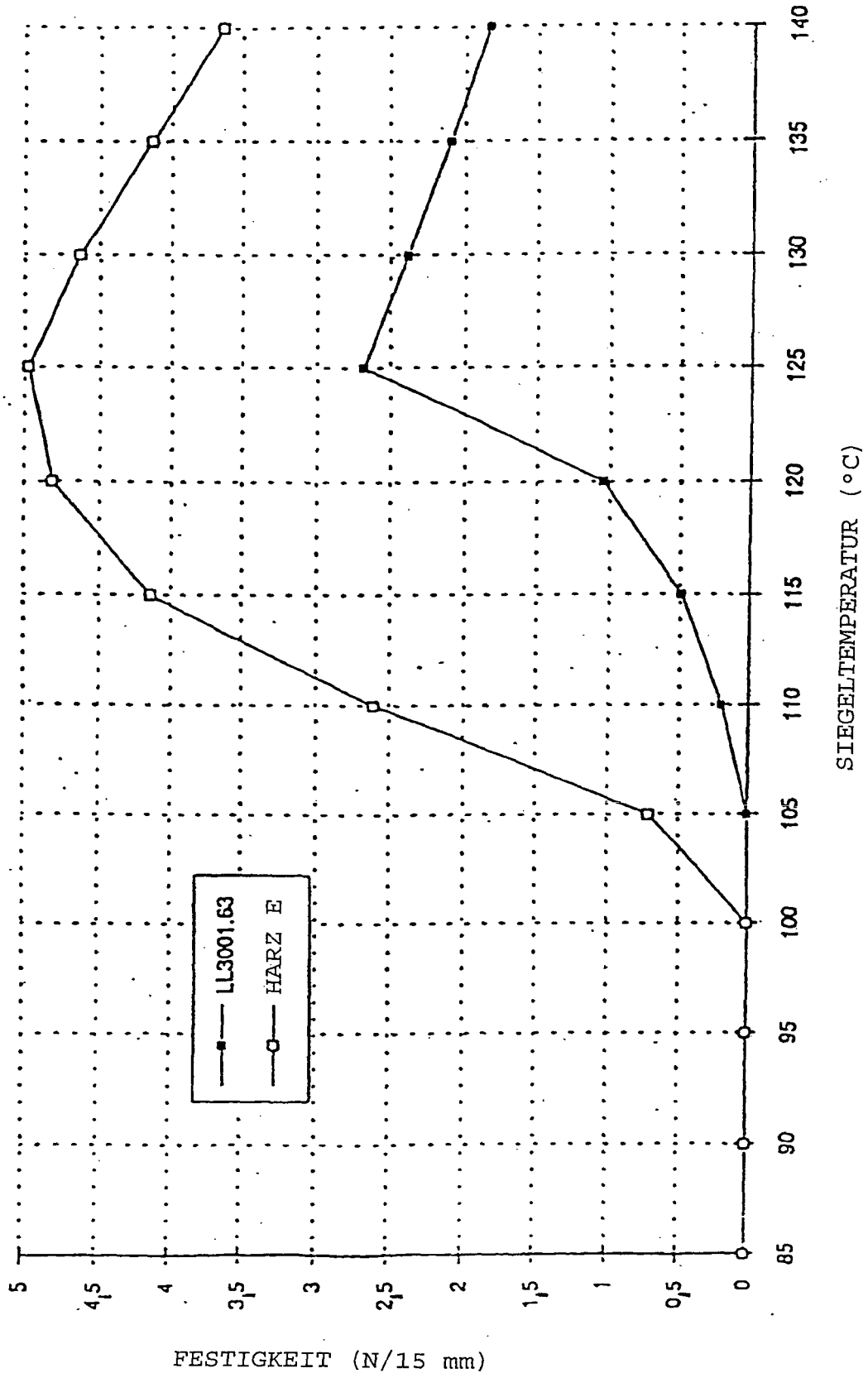
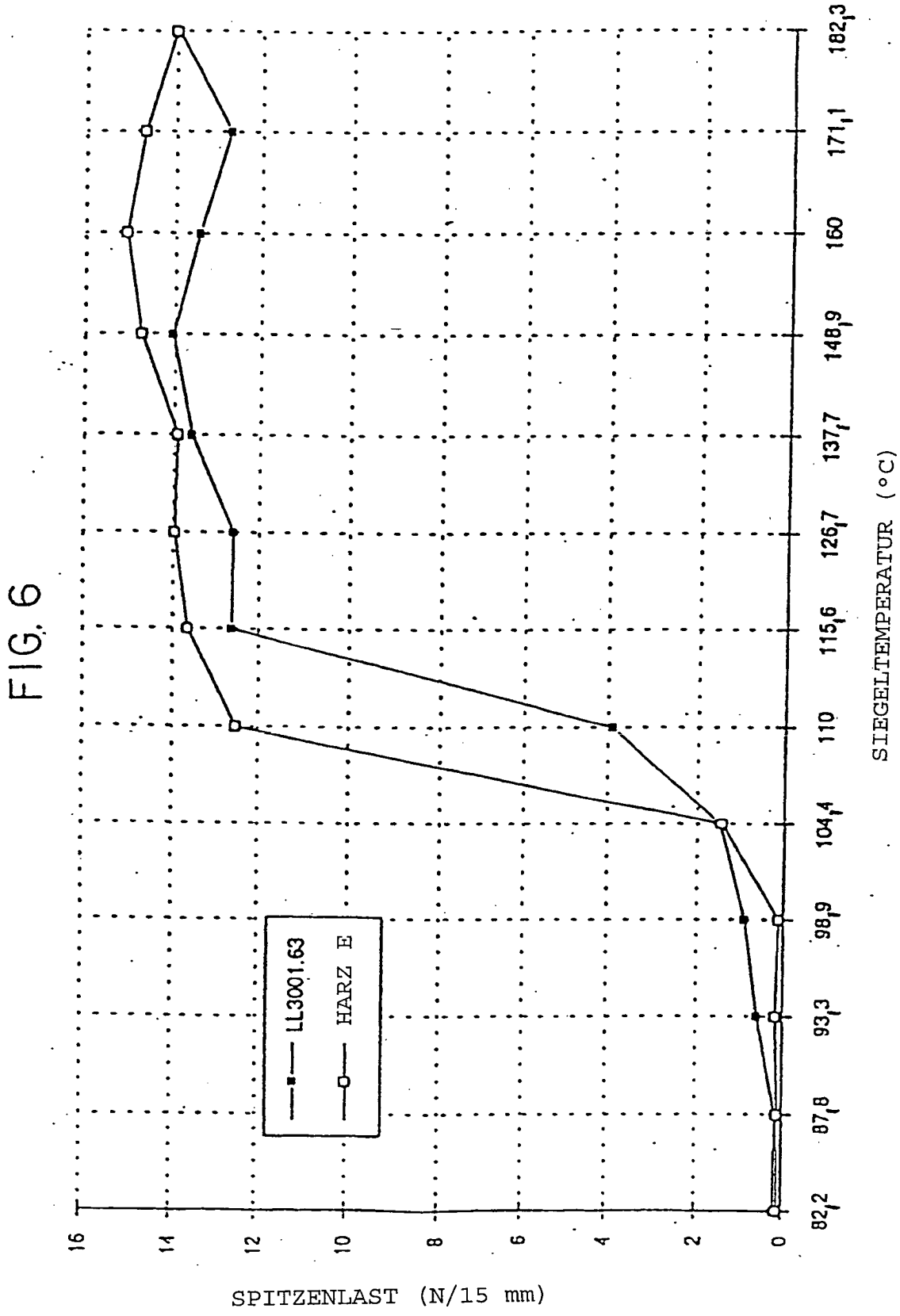

LL3001.63
HARZ E
FESTIGKEIT (N/15 mm)
SIEGELTEMPERATUR (°C)
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
5
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140

FIG. 6


LL3001.63
HARZ E
SPITZENLAST (N/15 mm)
SIEGELTEMPERATUR (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
82,2
87,8
93,3
98,9
104,4
110
115,6
126,7
137,7
148,9
160
171,1
182,3