



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 31 297 T2** 2006.03.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 917 551 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 31 297.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/13855**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 937 141.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/005710**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.08.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **12.02.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **26.05.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/42** (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

22432 P 06.08.1996 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**SCHMIEG, E., Joel, Humble, US; ERDERLY, Craig,
Thomas, Baytown, US; PEIFFER, G., Dennis,
Annandale, US; CHLUDZINSKI, J., James, White
House Station, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR VERARBEITUNG VON POLYETHYLEN**

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**HINTERGRUND**

[0001] Lineare Polyolefine, insbesondere lineare Polyethylene, sind möglicherweise schwierig in der Schmelze zu verarbeiten. Speziell können die linearen Polyethylene infolge einer geringen Scherempfindlichkeit, verglichen mit hochverzweigten Polyethylenen, mehr Extruderleistung erfordern, um eine äquivalente Menge Polymerschmelze zu pumpen. Infolgedessen können sich höhere Extruderkopfdrücke, höheres Drehmoment, größere Motorlasten und dergleichen entwickeln, verglichen mit den hochverzweigten Materialien.

[0002] Zuwächse wie höhere Motorlast, höherer Kopfdruck und/oder höheres Drehmoment können unerwünschte, inakzeptable oder unerreichbare Anforderungen an spezielle Maschinen stellen. Da ein spezieller Extruder beispielsweise eine spezielle Motorleistung und ein spezielles Getriebe hat, erreicht er unter bestimmten Schmelztemperaturbedingungen für ein gegebenes Polymer, das verarbeitet wird, ein Maximum der Motorlast oder des Kopfdrucks. Falls ein Polymer in einen solchen Extruder eingebracht wird, das eine solche höhere Leistungsanforderung hat, wie ein Polymer mit höherem Molekulargewicht und/oder engerer Molekulargewichtsverteilung und/oder niedrigerer Scherempfindlichkeit, erreicht der Extruder ein Maximum von einem oder mehreren dieser Parameter und wird daher in seiner Möglichkeit zum Pumpen/Verarbeiten auf ein ähnliches Niveau wie die Leistung beschränkt sein, die mit hochverzweigtem Polymer oder Polymer mit breiterer Molekulargewichtsverteilung erwartet/gezeigt wird, wie mit traditionellen Hochdruckpolyethylenen mit niedriger Dichte. Alternativ würde, falls Schmelzverarbeitungsgeräte für bestimmte Produktion/Extrusion verwendet werden sollen und keinen derartigen Einschränkungen unterliegen, bei der Aussicht auf Verwendung von mehr Leistung oder zunehmendem Kopfdruck für ein schwieriger zu extrudierendes Material der Betreiber der Maschinen lieber Energie einsparen, wenn möglich.

[0003] Lineare Polyethylene können zudem andere Mängel während der Extrusion zeigen, speziell Blasfolienextrusion, die unerwünscht sein können, wie Schmelzbruch. Diese Mängel sind vom Qualitätsaspekt her unerwünscht. Schmelzbruch beispielsweise, auch als "Haifischhaut" oder "Orangenschale" bekannt, kann zu schlechteren optischen Eigenschaften und/oder herabgesetzten physikalischen Eigenschaften der Folie führen, die im Allgemeinen inakzeptabel sind.

[0004] Die Einführung linearer Ziegler-Natta-katalysierter Polyethylene in den späten siebziger und frühen achtziger Jahren und die Versuche der Extruderbesitzer, diese Polyethylene in Maschinen zu verwenden, die zuvor zum Extrudieren freiradikalisch initiiertes, hochverzweigtes, mit Hochdruck produziertes Polyethylene verwendet wurden, führte zu frühen Manifestationen dieser Probleme. Das Aufkommen von metallocenkatalysierten linearen Polyethylenen in den neunziger Jahren hat den Trend zu Polymeren fortgesetzt, die bei Verarbeitung zu Folien beispielsweise bessere physikalische Eigenschaften und/oder wirtschaftlichere Fertigung bieten, jedoch höhere Leistungsanforderungen und/oder größere Neigung zum Zeigen von Schmelzbruch in dem Blasfolienverfahren aufweisen.

[0005] Lineare Polyethylene waren daher das Thema vieler Bemühungen zur Eliminierung oder Verringerung dieser Probleme. Zu einigen der Ansätzen gehörten Getriebeumrüstung der Extruder, Design neuer und effizienterer Schnecken und Düsen, Verstärken der Kraftübertragung, Zugabe teurer fluorelastomerer Verarbeitungshilfsmittel und dergleichen. In nahezu jedem Fall waren die Kosten sowie die Unbequemlichkeit nicht unbedeutend. Diese Kosten wurden jedoch getragen, weil die physikalischen Eigenschaften erwünscht war und/oder mit den linearen Polyethylenen geringere Folienstärken möglich waren.

[0006] GB-A-1 104 662 schlägt die Zugabe des Salzes von Alkylbenzolsulfonsäuren zu Polyolefinen vor, die angeblich einen günstigen Effekt auf das Schmelzextrusionsverhalten des Polyolefins ausüben. Der angebliche Effekt ist die Verringerung des Auftretens von "Haifischhaut" oder "Orangenschale". Sowohl Alkali- als auch Erdalkalimetallsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren sind angeblich wirksam. Das Dokument gibt keine Identifikation des Polyethylens an, wie Molekulargewichtsverteilung (MWD) oder Breitenindex der Zusammensetzungsverteilung (CDBI).

[0007] GB-A-1 078 738 schlägt vor, dass die Zugabe eines "externen Schmierstoffs" zu Polyolefinen mit hohem Molekulargewicht angeblich das Auftreten von Schmelzbruch verringern kann. Als externe Schmierstoffe werden Salze von einwertigen bis vierwertigen Metallen und gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren vorgeschlagen, die 10 bis 50 Kohlenstoffatome enthalten. Sulfonate, die den Fettsäuresalzen entsprechen, werden auch als geeignet bezeichnet. Als Beispiele werden jedoch Stearate, Palmitate und Oleate gegeben. Dieses Dokument zeigt eine Äquivalenz von Metallsalzen von ein- bis vierwertigen Metallen.

[0008] JP-A-59-176339 legt nahe, dass schlechte Fließfähigkeit resultiert, wenn die MWD von Polyolefinen enger gemacht wird oder Polyolefine höhere Molekulargewichte erhalten, die wiederum zu Schmelzbruch führt. Die vorgeschlagene Lösung liegt in der Zugabe fluorinierter Verbindungen einschließlich Kaliumsalzen von Fluoralkylsulfonsäuren. Diese Kaliumsalze zeigen, wie gesagt wird, bevorzugte Temperaturabhängigkeit, verglichen mit anderen Kationen wie Natrium, Calcium, Lithium und Ammonium. Die Polyolefin/Salz-Kombination wird als effektiv bei 230°C oder höher bezeichnet.

[0009] DE-28 23 507 schlägt Formung oder kalandrierte Objekte aus Ethylenpolymeren und Propylenpolymeren vor, die Alkali- oder Erdalkalimonosulfonate aus der Gruppe Alkylsulfonate, Alkenylsulfonate, Alkylarylsulfonate und Bernsteinsäuredialkylestersulfonate enthalten. Natrium- oder Calciummonosulfonate sind bevorzugt. Ein vorgeschlagener Vorteil ist die angeblich vorzügliche Trennung des Polymers von Kalandrierwalzen.

[0010] JP-58-212429 (60-106846) schlägt Polyethylenzusammensetzungen vor, die aus 70 bis 95 Gewichtsteilen Ethylenhomopolymer oder Ethylen/ α -Olefin-Copolymer mit einer Dichte von mindestens 0,94 g/cm³, 5 bis 30 Gewichtsteilen von mindestens einem von Polyethylen mit niedriger Dichte (Hochdruck), Ethylen/Vinylacetat, Ionomer und Ethylen/ α -Olefin-Copolymer (Dichte übersteigt nicht 0,935 g/cm³); 0,01 bis 5 Gewichtsteilen Magnesiumsalz oder Calciumsalz von Alkylsulfonsäure oder Alkylbenzolsulfonsäure; und 0,05 bis 0,5 Gewichtsteilen von mindestens einer Substanz ausgewählt aus der Gruppe bestehen, die Dibenzylidensorbitol oder dessen kernsubstituierte Derivate einschließt. Die Kombination wird als besonders brauchbar in luftgekühlter Aufblasfolie bezeichnet.

[0011] US-A-4 829 116 schlägt Polyolefinformungszusammensetzungen vor, die angeblich keine Oberflächendefekte aufweisen, welche ein fluorhaltiges Polymer zusammen mit einem Wachs einschließen, bevorzugte Polyolefine sind, wie gesagt wird, Ethylencompolymere mit 1-Olefinen, die 3 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten. Die fluorhaltigen Verbindungen sind vorzugsweise Copolymere von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen oder Terpolymere dieser Monomere mit Tetrafluorethylen. Zu den aufgezählten geeigneten Wachsen gehören Alkylsulfate oder Alkylsulfonate, die geradkettige oder verzweigte C₈- bis C₂₆-Alkylreste und ein Alkalimetallion, vorzugsweise ein Natriumion enthalten.

[0012] Es besteht somit ein Bedarf an einer relativ preiswerten, leicht implementierbaren Lösung der oben beschriebenen Verarbeitungsprobleme. Eine solche Lösung sollte auch ein Material einschließen, das, wenn es in Blasfolienextrusion linearer Polyethylene eingeschlossen wird, leicht schmilzt oder in das geschmolzene Polyethylen eingebaut wird und die weder die physikalischen Eigenschaften nachteilig beeinflusst, noch extrahierbar ist noch organoleptische Eigenschaften der Folie nachteilig beeinflusst. Es besteht speziell ein kommerzieller Bedarf an einem Material, das leicht in Polyethylene eingebaut werden kann, das die erhöhten Leistungsanforderungen (z. B. Motorlast und/oder Drehmoment), erhöhten Kopfdruck und Schmelzbruch verringert oder eliminiert.

ZUSAMMENFASSUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft ein solches Material, eine bestimmte Gruppe von Tensiden und Verfahren zu deren Verwendung, die, wenn sie in ein lineares Polyethylen eingebracht werden, Verarbeitungsprobleme wie Schmelzbruch, erhöhte Motorlast, erhöhtes Drehmoment und Kombinationen davon verringern oder eliminieren und daher potentiell Produktionsraten erhöhen können.

[0014] In bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zur Verarbeitung von Polyethylenen die Auswahl eines linearen Polyethylens aus einer Gruppe bestehend aus linearem Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), Metallocen-LLDPE (m-LLDPE), Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), Plastomeren, Polyethylen mit ultrahohem Molekulargewicht und hoher Dichte (UHMW-HDPE), Polyethylenen mittlerer Dichte (MDPE) und Kombinationen davon, Zugabe eines Tensids mit einem Schmelzpunkt, der die Verarbeitungstemperatur des Polyethylens um nicht mehr als ungefähr 30°C übersteigt. Das Tensid ist ein Alkalimetallalkylsulfonatsalz mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na, K und Li, das frei von Halogenen ist. Es sollte eine Menge des Tensids zugegeben werden, die ausreicht, um die Schmelzverarbeitbarkeit des Polyethylens oder Polyethylen/Elastomer-Gemisches zu verbessern. Die Kombination von Polyethylenen und Tensid oder Tensiden wird dann zur Schmelzverarbeitung der Kombination zu einem brauchbaren Artikel verwendet, wie einer Folie, einem blasgeformten Teil und dergleichen.

[0015] Die Polyethylene können konventionelle Ziegler-Natta-(Z-N)-katalysierte Materialien sein, die im Allgemeinen eine Molekulargewichtsverteilung haben, die durch das Verhältnis von durchschnittlichem Molekulargewicht (Gewichtsmittel) zu durchschnittlichem Molekulargewicht (Zahlenmittel) (M_w/M_n) über 4 gekenn-

zeichnet ist, oder die Polyethylene können metallocenkatalysiert sein und haben dann ein ungefähres M_w/M_n von weniger als 3, vorzugsweise weniger als 2,5 und ein durchschnittliches Molekulargewicht (Z -Mittel; M_z), geteilt durch M_w (M_z/M_w), das 2 nicht übersteigt.

[0016] Bevorzugt sind Zusammensetzungen aus einem Polyethylen mit einem M_w/M_n kleiner als 3 und einem Alkalimetallalkylsulfonat oder -sulfat, bei dem die Alkylgruppe 6 bis 30 Kohlenstoffatome hat, wobei das Tensid in dem Polyolefin in einem Bereich von 0,005 bis 5 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyethylens. Das Tensid sollte in idealer Weise aus dem letztendlich gefertigten Artikel im Wesentlichen nicht extrahierbar sein.

[0017] Diese und andere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden in Bezug auf die folgende Beschreibung und die angefügten Ansprüche besser verständlich.

BESCHREIBUNG

[0018] In bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind Verfahren und Zusammensetzungen zur Verringerung oder Eliminierung von a) Schmelzbruch; b) erhöhtem Drehmoment; c) erhöhtem Kopfdruck; d) erhöhter Motorlast, e) Kombinationen davon und dergleichen während der Schmelzverarbeitung von Polyethylenen und anderen Polyolefinen vorgesehen. Zu diesen Ausführungsformen gehören sowohl Z-N- als auch Metallocen-katalysierte Polyethylene (letztere nachfolgend "m-Polyethylene") und ihre Kombination mit bestimmten Tensiden, die, wenn sie so kombiniert sind, die angegebenen Schmelzverarbeitungsverbesserungen erreichen. Die Kombination von Polyethylenen und Tensiden ist besonders für Schmelzverarbeitung und Fertigung von Folien geeignet, insbesondere Blasfolien, blasgeformten Artikeln und dergleichen, während ein oder mehrere der oben erörterten Verarbeitbarkeitsprobleme verringert oder beseitigt werden, und im Allgemeinen ohne aus dem am Ende gefertigten Artikel extrahierbar zu sein.

[0019] Es folgt eine detaillierte Beschreibung bestimmter bevorzugter Kombinationen von Polyethylenen und Tensiden und Verfahren zur Verwendung der Kombinationen zur Schmelzverarbeitung zu brauchbaren Artikeln. Fachleute werden erkennen, dass zahlreiche Modifikationen dieser bevorzugten Ausführungsformen vorgenommen werden können, ohne den Schutzbereich der Erfindung zu verlassen. Obwohl Verfahren zur Verbesserung der Schmelzverarbeitung von m-Polyethylenen zu Folien beispielhaft beschrieben werden, haben sie beispielsweise zahlreiche andere Verwendungen, und die Folien können aus anderen Polyolefinen oder Kombinationen von Polyethylenen gebildet werden. Sofern diese Beschreibung spezifisch ist, dient dies nur dem Zweck der Veranschaulichung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung und soll nicht als die vorliegende Erfindung auf diese spezifischen Ausführungsformen einschränkend angesehen werden.

DEFINITIONEN

Drehmoment: Pferdestärken (PS)/UpM

Motorlast: Ampere

Kopfdruck: Kpa (psi)

Schmelzbruch

[0020] Die Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Band 8, John Wiley & Sons (1968), Seiten 573 bis 575, zeigt, dass es bei einem gegebenen Polymer, das bei einer konstanten Schmelztemperatur verarbeitet wird, eine kritische Schergeschwindigkeit in dem Schmelzfertigungsverfahren gibt. Die Schmelzverarbeitung des Polymers unter dieser kritischen Schergeschwindigkeit führt zu einer glatten Extrudatoberfläche, während die Verarbeitung des Polymers oberhalb davon zu einer rauen Extrudatoberfläche führt. Die beobachtete Rauheit wird üblicherweise als "Schmelzbruch" bezeichnet, kann jedoch auch mit anderen Begriffen wie "Haifischhaut" oder "Orangenschale" beschrieben werden. Bei einem gegebenen Polymer nimmt die kritische Schergeschwindigkeit zu, wenn die Schmelzverarbeitungstemperatur des Polymers zunimmt.

[0021] Das Ausmaß der Rauheit des Extrudats variiert in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit, mit der das Polymer verarbeitet wird. Bei Schergeschwindigkeiten unmittelbar oberhalb des kritischen Werts führt die Extrudatrauheit normalerweise zu einem Verlust des Oberflächenglanzes und wird typischerweise als "Haifischhaut" bezeichnet. Bei höheren Schergeschwindigkeiten zeigt das Extrudat periodische Bereiche von Rauheit, gefolgt von Bereichen von Glattheit, in einem mehr oder weniger regelmäßigen Muster. Dieses Phänomen wird normalerweise als "cyclischer Schmelzbruch" beschrieben. Bei sehr hohen Schergeschwindigkeiten kann das Extrudat schwer gestört werden, was zu dem üblicherweise als "kontinuierlicher Schmelzbruch" bezeichnet

neten Ergebnis führt.

[0022] Lineare Polyethylene, insbesondere jene mit hohen durchschnittlichen Molekulargewichten und/oder engen Molekulargewichtsverteilungen, neigen im Allgemeinen eher zur Bildung von Schmelzbruch als hochverzweigte Polyethylene, wie konventionelles LDPE, das durch Hochdruckpolymerisation hergestellt ist.

[0023] Die Anwesenheit von Schmelzbruch in einem gefertigten Artikel kann zu schlechteren optischen Eigenschaften führen und ist im Allgemeinen ästhetisch inakzeptabel. Versuche zur Beseitigung von Schmelzbruch bei Artikeln, die aus linearen Polyethylenen gefertigt sind, indem entweder die Verarbeitungsschergeschwindigkeit herabgesetzt wird (verringerte Produktionsrate) oder indem die Verarbeitungstemperatur erhöht wird (erhöhte Schmelztemperatur), sind im Allgemeinen kommerziell nicht durchführbar. Änderungen des Düsendesigns zur Verringerung der Schergeschwindigkeit (z. B. Verwendung weiterer Düsenspalte) kann außerdem zu anderen Problemen führen, wie übermäßiger Orientierung, die zu unausgewogenen Eigenschaften des Artikels führt. Obwohl fluorelastomere Verarbeitungsadditive zur Beseitigung von Haifischhaut in linearen Polyethylenen unter bestimmten Verarbeitungsbedingungen verwendet worden sind, ist ihre Verwendung wegen der hohen Kosten des Fluorelastomers teuer.

POLYETHYLENE

[0024] Die in bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung vorgesehenen Polyethylene schließen Ethylen/ α -Olefin-Copolymere ein. Mit Copolymeren meinen wir Kombinationen von Ethylen und einem oder mehreren α -Olefinen. Die α -Olefin-Comonomere können im Allgemeinen aus jenen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen ausgewählt werden. Die Kombinationen können speziell Ethylen/1-Buten, Ethylen/1-Penten, Ethylen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Hexen, Ethylen/1-Octen, Ethylen/Decen, Ethylen/Dodecen, Ethylen/1-Buten/1-Hexen, Ethylen/1-Buten/1-Penten, Ethylen/1-Buten/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Buten/1-Octen, Ethylen/1-Hexen/1-Penten, Ethylen/1-Hexen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Hexen/1-Octen, Ethylen/1-Hexen/Decen, Ethylen/1-Hexen/Dodecen, Ethylen/1-Octen/1-Buten, Ethylen/1-Octen/1-Penten, Ethylen/1-Octen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Octen/1-Hexen, Ethylen/1-Octen/Decen, Ethylen/1-Octen/Dodecen, Kombinationen davon und ähnliche Permutationen einschließen. Das Comonomer oder die Comonomere sind in den Copolymeren im Bereich von 0,1 bis 40 Mol.% vorhanden. Die tatsächliche Menge der Comonomere definiert im Allgemeinen den Dichtebereich.

[0025] Die als nützlich angesehenen Dichtebereiche schließen 0,86 bis 0,97 g/cm³ und alle Anteile und Bestandteile des Bereichs ein. Speziell eingeschlossen sind 0,86 bis 0,915 g/cm³ (Plastomere), 0,916 bis 0,925 (LLDPE), 0,926 bis 0,940 (MDPE) und 0,941 bis 0,970 (HDPE). Vorgesehene Schmelzindizes schließen 0,001 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 5,0 für Blasfolien und 0,3 bis 10 für Blasformung und alle Mitglieder dieser Bereiche ein (Schmelzindex in dg/Min oder g/10 Minuten).

[0026] Polyethylene, die mit Metallocenkatalysatoren produziert werden, schließen ionisierende Aktivatoren sowie Alumoxane ein.

[0027] Zu den vorhergesehenen Ausführungsformen gehören jene, bei denen entweder m-Polyethylene und Z-N-Polyethylene miteinander gemischt und/oder mit anderen Komponenten wie LDPE, (hochverzweigt, Hochdruck, freiradikalisch polymerisiert) und anderen Ethylencopolymeren wie Ethylen/Vinylacetat (EVA), Ethylen/n-Butylacrylat (EnBA), Ethylen/Methylacrylat (EMA), Ethylen/Ethylacrylat (EEA), Ethylen/Acrylsäure (EAA), Ethylen/Methacrylsäure (EMAA) und Ionomen der Säuren gemischt sind, Terpolymere wie Ethylen/Vinylacetat/Methylacrylat, Ethylen/Methylacrylat/Acrylsäure, Ethylen/Ethylacrylat/Acrylsäure, Ethylen/Methylacrylat/Methacrylsäure, Ethylen/Methacrylat/Methacrylsäure und dergleichen.

[0028] Ebenfalls vorgesehenen sind mehrschichtige Blasfolienextrusionen, wobei eine oder mehrere der Schichten eine Polyethylen/Tensid-Kombination einschließen kann. Solche Extrusion kann eine lineare Polyethylenschicht, eine Heißsiegelschicht, eine Barrierschicht (Gas und/oder Dampf), Recyclingschicht oder Schicht aus wiedervermahlenem Material oder Kombinationen davon einschließen.

[0029] Einige dieser Gemischkomponenten können Verarbeitungsvariablen in einer positiven Weise beeinflussen, wobei in diesem Fall die vorgesehene Erfindung einen Anteil der nachfolgend erörterten Tenside einschließt, möglicherweise weniger als bei einem ungemischtem Material.

[0030] Die meisten Polyethylene enthalten verschiedene Additive, die Durchschnittsfachleuten wohl bekannt sind, einschließlich, aber nicht begrenzt auf Gleitmittel, Antiblockiermittel, Antioxidantien, Antibeschlagmittel,

Säureneutralisierungsmittel, UV-Inhibitoren, Antistatikmittel, Pigmente, Farbstoffe, Trennmittel, Fungizide, Algizide, Bakterizide und dergleichen.

[0031] Wie in dieser Anmeldung verwendet, liegt die Verarbeitungstemperatur von Polyethylen in dem Blasfolienverfahren im Allgemeinen im Bereich von 149 bis 232°C (300 bis 450°F), vorzugsweise 177 bis 210°C (350 bis 410°F), einem Punkt, der im Allgemeinen über dem Schmelzpunkt des Polyethylens und unter seiner Abbau- oder Zersetzungstemperatur liegt. Dies ist im Allgemeinen die Temperatur der Schmelze, die aus der Düse austritt, kann jedoch an jedem beliebigen Punkt stromabwärts der Schnecken Elemente gemessen werden. Die Verarbeitungstemperatur variiert, wie Durchschnittsfachleute wissen, im Allgemeinen mit der Schmelzfertigungstechnik, und innerhalb einer Fertigungstechnik kann die Verarbeitungstemperatur mit dem Typ des Verarbeitungsgeräts oder speziellen Anforderungen eines speziellen Herstellers variieren.

TENSIDE

[0032] Die vorgesehenen Tenside schließen Alkalimetallalkylsulfonatsalze ein, wobei das Kation eines von einem Alkalimetall ist, z. B. Li, Na, K. Natriumsalze sind bevorzugt. Die Tenside können auch als Alkalimetall-aliphatische Sulfonate beschrieben werden, wobei die aliphatische Gruppe eine C₆- bis C₃₀-Alkylgruppe ist, vorzugsweise C₈ bis C₂₀, insbesondere C₁₂ bis C₁₈. Die Alkylgruppe kann von der Gruppe bestehend aus verzweigtem oder geradkettigem Alkenyl, verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituiertem Alkyl und Kombinationen davon ausgewählt sein. Bevorzugt sind Kombinationen von verzweigten oder geradkettigen Alkenyl- und verzweigten oder geradkettigen hydroxylsubstituierten Alkyl-Alkalimetallsulfonaten, hiervon ist die Natriumkombination am meisten bevorzugt.

[0033] Eine Klasse von Tensiden, die in dieser Anmeldung bevorzugt ist, sind α-Olefinsulfonate. Wie in der Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Band 22, John Wiley & Sons (1983), Seite 352, angegeben ist, werden α-Olefinsulfonate durch Umsetzung von α-Olefin mit SO₃ in Luft produziert, gefolgt von Neutralisation mit einer Base unter Bildung des entsprechenden Salzes. Die Natriumsalze sind am meisten bevorzugt. Kommerzielle α-Olefinsulfonate sind eine Mischung aus Alkensäulfonaten und Hydroxyalkansulfonaten. Die Position der Doppelbindung in Alkensäulfonaten sowie der Hydroxylgruppe in Hydroxyalkansulfonaten variiert entlang der Kohlenstoffkette der Alkylgruppe.

[0034] Es folgt eine detailliertere Beschreibung der Tenside.

[0035] Das Tensid schließt jene mit den allgemeinen Formeln ein:



M₁ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Na, K und anderen Alkalikationen,
R₁ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus verzweigtem oder geradkettigem mono- oder diungesättigtem Alkenyl,
verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituiertem Alkyl und Kombinationen davon;
wobei das R₁ im Wesentlichen frei von Halogenen ist und wobei die Kohlenstoffzahl des R₁ im Bereich von 6 bis 30 liegt;
wobei das Tensid in der Kombination in einem Bereich von 0,005 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5, insbesondere 0,03 bis 0,35 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination, oder ein Tensid mit einer der Formeln



M₁ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li, Na, K und anderen Kationen,
R₁ ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus verzweigtem oder geradkettigem mono- oder di-ungesättigtem Alkenyl,
verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituiertem Alkyl und Kombinationen davon;
wobei die Kohlenstoffzahl des R₁ im Bereich von 6 bis 30 liegt;
wobei das Tensid in der Kombination in einem Bereich von 0,005 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5, insbesondere 0,03 bis 0,35 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination.

[0036] Das Tensid oder die Tenside sollten im Wesentlichen oder praktisch frei von Halogenen sein. Mit im Wesentlichen frei von Halogenen meinen wir, dass die Tensidmoleküle vorzugsweise kein Halogen aufweisen.

[0037] Die in Frage kommenden Tenside, ob eine Mischung von Tensiden oder eine Einzelspezies, sollten einen Schmelzpunkt unter 240°C, vorzugsweise 230°C, insbesondere 220°C, am meisten bevorzugt 210°C haben.

[0038] Die Tenside können in der Polyethylenkombination im Bereich von 0,005 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,5, insbesondere 0,03 bis 0,35 Gew.-% (einschließlich aller Elemente in diesen Bereichen) vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Kombination. Die vorhandene Menge und der Typ des Tensids bestimmen die Auswirkung auf die Schmelzverarbeitungscharakteristika, beispielsweise wie nachfolgend gezeigt, geringere Mengen von 0,35 Gew.-% oder darunter, vorzugsweise 0,25%, insbesondere 0,10 Gew.-% oder darunter wirken vorwiegend zur Verminderung von Schmelzbruch, während Mengen oberhalb dieses Niveaus bis zu den angezeigten höheren Niveaus auch beginnen, Kopfdrücke, Drehmoment, Motorlast oder Kombinationen davon zu verringern. Obwohl größere Mengen als die 0,5 Niveaus verwendet werden können, kann es zu nachteiligen Effekten auf die Extrusion kommen, wie Schlupf der Schnecke.

[0039] Durchschnittsfachleute werden erkennen, dass bei höheren Niveaus, im Allgemeinen über 0,1 Gew.-%, das Tensid oder eine Kombination von Tensiden nicht nur zur Verringerung von Schmelzbruch wirksam sind, sondern auch Motorlast, Drehmoment, Kopfdruck und dergleichen um mindestens 5% für eine oder mehrere dieser Variablen verringern. Bei niedrigeren Niveaus als 0,1 Gew.-% sind die Verringerungen dieser Motorlast-, Drehmoment- und Kopfdruckparameter geringer, die Tenside sind jedoch zur Verminderung von Schmelzbruch wirksam.

[0040] Der Mechanismus der Schmelzbruchverminderung beinhaltet vermutlich die Bildung einer Tensidschicht auf den inneren Metalloberflächen von Schlüsselkomponenten des Schmelzverarbeitungsgeräts. Diese Schicht erhöht effektiv die Geschwindigkeit des geschmolzenen Polymers an der Metallgrenzfläche, wodurch die Störungen des Polymerflusses minimiert werden, die stattfinden, wenn das geschmolzene Polymer das Schmelzverarbeitungsgerät verlässt, was in der Regel zu Schmelzbruch führt. Die Verwendung einer relativ hohen Konzentration Tensid, z. B. 0,5 Gew.-%, führt im Allgemeinen zu einer rascheren Geschwindigkeit der Metalloberflächenbeschichtung und daher einer rascheren Reduktionsgeschwindigkeit des Schmelzbruches des am Ende gefertigten Artikels. Bei niedrigeren Tensidniveaus sind die Metalloberflächenbeschichtungsgeschwindigkeit und die entsprechende Schmelzbruchverringierungsgeschwindigkeit langsamer.

[0041] Es sei darauf hingewiesen, dass wir uns bei der Erörterung des Gewichtsprozentsatzes des Tensids auf das Gesamtgewicht des Tensids und Polyethylens (oder Polyethylengemisches) beziehen. Wenn andere Bestandteile eingeschlossen sind, sollte die Menge an Tensid dann auf Basis von Teilen auf 100 Teile Polyethylen berechnet werden. Wenn ein Gemischbestandteil (mit dem linearen m-Polyethylen) in ähnlicher Weise zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit beiträgt, dann ist die vorgesehene Tensidmenge jenes Niveau, das ausreicht, um den vorgesehenen Effekt zu erreichen, z. B. Verminderung von einem oder mehreren von Schmelzbruch, Motorlast, Drehmoment oder Kopfdruck.

[0042] Um die gewünschten Ergebnisse zu erreichen, können beispielsweise Gemische aus einem oder mehreren der obigen Tenside verwendet werden, sowie Kombinationen von Polyolefinwachsen und/oder Fluorelastomeren und/oder Fluorpolymeren mit einem oder mehreren Tensiden. Ein oder mehrere der oben aufgeführten Tenside können beispielsweise mit einem Polyethylenwachs in Verhältnissen von 10 bis 90 und 90 bis 10 und allen Elementen in und zwischen diesen Bereichen kombiniert werden, und eine ähnliche Kombination mit Fluorelastomeren und/oder Fluorpolymeren ist auch vorgesehen, sowie Tensid/Polyethylenwachs/Fluorelastomer-Kombinationen.

FOLIENEIGENSCHAFTEN

[0043] Andere Endproduktvariablen oder Parameter, die eingeschlossen sind, werden nachfolgend erörtert.

[0044] Die Zugabe ausreichender Tensidniveaus zu einem Polyethylen sollte im Allgemeinen "eigenschaftsneutral" sein, das heißt, dass die Tensidzugabe jegliche wichtige Produkteigenschaft wie Trübung, Schlagfestigkeit, Glanz, Reißbeständigkeit, Modul und dergleichen nicht wesentlich verschlechtern sollte.

[0045] Das Tensid sollte einen Schmelzpunkt haben, der im Allgemeinen nicht größer als 30°C, vorzugsweise 25°C, insbesondere 20°C, am meisten bevorzugt 15°C über der Verarbeitungstemperatur des linearen Polyethylens liegt. Das Tensid ist im Allgemeinen und vorzugsweise bei der Verarbeitungstemperatur des Polyethylens geschmolzen. Die Verarbeitungstemperatur ist Durchschnittsfachleuten wohl bekannt und unterscheidet sich nach der Schmelzfertigungstechnik, z. B. Blasfolien- und Blasformungstemperaturen sind verschieden.

Die Schmelzverarbeitungstemperatur kann auch durch die Schmelztemperatur selbst anstelle der Extruderzonentemperaturen charakterisiert werden.

EXTRAHIERBARKEIT

[0046] Die Extrahierbarkeit des Tensids aus der Polyethylen-Tensid-Matrix sollte nicht mehr als 7% (Gew.-%) des Gesamtensids in entweder Wasser (bei 100°C für 3 Stunden) oder 95%/5% Ethanol/Wasser (bei 55°C für 4 Stunden), vorzugsweise nicht mehr als 5% (Gew.-%), insbesondere nicht mehr als 4 (Gew.-%) betragen, alle bezogen auf nicht mehr als 3 Gew.-% Tensid in dem Polyethylen.

BEISPIELE

BEISPIEL 1

[0047] Ein mit Antioxidans stabilisiertes, Metallocen-katalysiertes, lineares Polyethylenharz niedriger Dichte (m-LLDPE), Exceed™ ECD102 mit den folgenden nominellen Eigenschaften (Schmelzindex 1, Dichte 0,917 g/cm³, Ethylen/1-Hexen-Copolymer, erhältlich von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA) wird in diesem Beispiel verwendet. Zu dem körnigen m-LLDPE-Harz (Beispiel 1) wurde 0,25 Gew.-% BioTerger® AS 90B Perlen (ein Natrium-C₁₄- bis C16- α -Olefinsulfonat, erhältlich von Stepan Co., Northfield, IL, USA) gegeben. Eine Kontrollprobe (Vergleichsbeispiel C1) wurde hergestellt, indem 0,08 Gew.-% Dynamar™ FX-9613 (ein fluorelastomeres Verarbeitungshilfsmittel, erhältlich von 3M Co., St. Paul, MN, USA) zu einer separaten Portion des körnigen m-LLDPE-Harzes gegeben wurde. Beide Portionen wurden auf einem Doppelschneckenextruder von Werner Pfleiderer kompondiert und pelletiert.

[0048] Die beiden pelletierten Formulierungen wurden mit einem 6,35 cm (2,5 Zoll) Schlauchblasfolienextruder von Egan zu Folie extrudiert. Der Extruder hatte ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von 24/1, Sterlex® Barriere-LLDPE-Schnecke und war mit einer Ringdüse mit 15,25 cm (6 Zoll) Durchmesser mit einem Düsenpalt von 0,076 cm (0,030 Zoll) ausgestattet. Das verwendete Temperaturprofil lag im Bereich von 162°C bis 210°C (325 bis 410°F). Die beobachteten Schmelztemperaturen lagen im Bereich von 222 bis 225°C (432 bis 438°F). Die Umdrehungszahl der Extruderschnecke in UpM wurde so eingestellt, dass ungefähr 54,5 kg (120 lb) Polymerausstoß pro Stunde erreicht wurden. Unter diesen Bedingungen war die geschätzte Schergeschwindigkeit ungefähr 430 s⁻¹. Die Stärke der extrudierten Folie betrug nominell 38 μ m (0,0015 Zoll) mit einer flachgelegten Breite von ungefähr 61 cm (24 Zoll).

[0049] Die Extrusionssequenz für jede Formulierung war wie folgt. Die Folienstraße wurde mit einem LDPE-Masterbatch gespült, der ungefähr 4 Gew.-% Kieselerde-Antiblockiermittel enthält (A1 Produkt von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA). Als nächstes wurde eine Portion des m-LLDPE-Harzes, dem kein BioTerger® AS-90B oder Dynamar™ FX-9613 zugefügt wurde, zu Folie extrudiert. Folienproben wurden untersucht, um vollständigen Schmelzbruch zu gewährleisten. Schließlich wurde die Testformulierung zu Folie extrudiert. Periodisch wurden Proben der Folie genommen und die Portionen, die sichtbaren Schmelzbruch zeigten, die durch unregelmäßige Strömungsmuster charakterisiert sind, die als Haifischhaut bekannt sind, in der Querrichtung der Folie gemessen. Der prozentuale Schmelzbruch wurde bezogen auf die gesamte flachgelegte Breite der Folie berechnet.

[0050] Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass 0,25 Gew.-% BioTerger® AS-90B, das in Beispiel 1 verwendet wurde, Schmelzbruch in der m-LLDPE-Folie im Wesentlichen eliminiert. Die für diese wesentliche Eliminierung des Schmelzbruches verstrichene Zeit ist nahezu dieselbe Zeitdauer, die für 0,08 Gew.-% Dynamar™ FX-9613 (Vergleichsbeispiel C1) benötigt wird, um Schmelzbruch zu eliminieren. Am Ende jedes Versuches wurden die UpM des Extruders erhöht, bis die maximale Motorlast erreicht war (93 UpM), und bei jeder Formulierung blieb schmelzbruchfreie Folie erhalten (680 s⁻¹). Eine Probe, die weder FX-9613 noch AS-90B aufwies, erreichte niemals schmelzbruchfreie Leistungen.

[0051] Dies war zu erwarten, da die Extrusionsscherung unter diesen Bedingungen zu einer Geschwindigkeit oberhalb der kritischen Schergeschwindigkeit für dieses m-LLDPE führte. In Abwesenheit des Tensids oder Fluorelastomers führt dies zu Schmelzbruch in der resultierenden Folie.

Tabelle 1

verstrichene Zeit (Min)	% Schmelzbruch	
	Beispiel C1 (Gew./0,08 Gew.-% FX-9613)	Beispiel 1 (Gew./0,25 Gew.-% AS- 90B)
	(%)	(%)
0	100	100
5	94	-
10	67	96
15	7	19
20	1	1
25	0	-
35	-	0

Tabelle 1A

Beispiel	Ausstoß kg/h (lb/h)	AS-90B Konz. (Gew.-%)	FX-9613 Konz. (Gew.-%)	Kopfdruck (psig)	Düsendruck MPa (psig)	Motorlast (A)
1	54,5 (120)	keins	keins	5670	29,9 (4340)	57,5
1	54,5 (120)	0,25 %	keins	4794	25,3 (3670)	45,0
C1	52,2 (115)	keins	keins	4945	27,6 (4008)	54,2
C1	52,2 (115)	keins	0,08 %	3701	21,4 (3098)	46,8

[0052] Außerdem wurde der Extruderkopfdruck, Düsendruck und die Motorlast, die während der Extrusion von Beispiel 1 gemessen wurden, um ungefähr 15 bis 22% reduziert, verglichen mit demselben m-LLDPE-Harz ohne BioTerge® AS-90B. Vergleichsbeispiel C1 zeigte Verringerungen im Bereich von 14 bis 25%, verglichen mit demselben m-LLDPE-Harz ohne Dynamar™ FX-9613.

[0053] Basierend auf diesem Beispiel lieferten 0,25 Gew.-% des BioTerge® AS-90B gleichwertige Leistung wie 0,08 Gew.-% Dynamar® FX-9613 bei der Verminderung von Schmelzbruch, Kopfdruck, Düsendruck und Motorlast in Exceed® ECD102 m-LLDPE.

BEISPIEL 2

[0054] Das verwendete m-LLDPE ist dasselbe wie dasjenige von Beispiel 1. Das körnige m-LLDPE wurde in zwei Portionen geteilt. Die erste Portion, die kein Verarbeitungshilfsmittel wie zuvor erörtert (z. B. BioTerge® AS-90B oder FX-9613) enthielt, wurde auf einem Werner Pfleiderer 57 mm Doppelschneckenextruder (Vergleichsbeispiel C2) pelletiert. Zu der zweiten Portion m-LLDPE wurden 0,06 Gew.-% BioTerge® AS-90B Perlen gegeben, anschließend wurde auf demselben Doppelschneckenextruder (Beispiel 2) kompondiert/pelletiert.

[0055] Die beiden Formulierungen wurden unter Verwendung desselben Extruders wie in Beispiel 1 zu Folie extrudiert. Das verwendete Temperaturprofil lag im Bereich von 162 bis 204°C (325 bis 400°F). Beobachtete Schmelztemperaturen lagen im Bereich von 222 bis 226°C (432 bis 439°F). Die UpM der Extruderschnecke wurde konstant auf 74 UpM gehalten, um ungefähr 63,6 kg/h (140 lb/h) Polymerausstoß zu erreichen. Unter diesen Bedingungen betrug die geschätzte Schergeschwindigkeit ungefähr 500 s⁻¹. Die Extrusionssequenz war wie folgt: A1, Vergleichsbeispiel C2, Beispiel 2.

[0056] Die Eliminierung von Schmelzbruch wurde unter Verwendung desselben Verfahrens wie in Beispiel 1 gemessen. Zusätzlich wurden periodisch Kopfdruck, Düsendruck und Motorlast des Extruders gemessen.

[0057] Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass 0,06 Gew.-% BioTerge® AS-90B, das in Beispiel 2 verwendet wurde, Schmelzbruch in der m-LLDPE-Folie innerhalb einer Stunde auf ungefähr 1% verringerte und innerhalb von 1,5 Stunden vollständig eliminierte. Die Geschwindigkeit der Eliminierung des Schmelzbruchs war erwartungsgemäß langsamer, wenn eine niedrigere Konzentration BioTerge® AS-90B verwendet wurde. Im Unterschied dazu ergab das m-LLDPE-Harz, das kein BioTerge® AS-90B enthielt, Folie, die vollständigen Schmelzbruch

zeigte. Selbst bei dieser niedrigen Konzentration verringerte das BioTerge® AS-90B den Extruderkopfdruck, den Düsendruck und die Motorlast um 6 bis 7%. Am Ende des Versuchs wurden die UpM des Extruders erhöht, bis die maximale Motorlast erreicht war (96 UpM), und die Formulierung von Beispiel 2 zeigte weiterhin schmelzbruchfreie Folie (630 s^{-1}).

Tabelle 2

Beispiel	verstrichene Zeit	AS-90B Konz.	Kopfdruck	Düsendruck	Motorlast	Schmelzbruch
	(Min)	(Gew.-%)	MPa (psig)	MPa (psig)	(A)	(%)
C2	94	0	39,4 (5709)	31,2 (4520)	57,4	100
2	0	0,06	39,8 (5771)	31,7 (4592)	57,5	100
2	30	0,06	38,6 (5601)	30,3 (4392)	55,0	18
2	57	0,06	37,7 (5462)	29,9 (4338)	54,4	1
2	86	0,06	36,6 (5314)	29,1 (4220)	53,6	0

BEISPIEL 3

[0058] Das in diesem Beispiel verwendete Antioxidans-stabilisierte m-Plastomer war ein Exact™ 3128 (ein Ethylen/1-Buten-Copolymer mit einem Schmelzindex von 1,2, Dichte $0,900 \text{ g/cm}^3$, erhältlich von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA). Das pelletierte Metallocen-Plastomerharz wurde in zwei Portionen geteilt. Die erste Portion, die kein Verarbeitungshilfsmittel enthielt, wurde direkt getestet (Vergleichsbeispiel C3). Zu der zweiten Portion Metallocen-Plastomer wurden 0,06 Gew.-% BioTerge® AS-90B Perlen gegeben, gefolgt von Kompoundieren/Pelletieren auf einem 57 mm Doppelschneckenextruder von Werner Pfleiderer (Beispiel 3).

[0059] Die beiden Formulierungen wurden unter Verwendung desselben Extruders und derselben Testsequenz wie Beispiel 2 zu Folie extrudiert. Das verwendete Temperaturprofil lag im Bereich von 149 bis 202°C (300 bis 395°F). Die beobachteten Schmelztemperaturen lagen im Bereich von 212 bis 214°C (413 bis 417°F). Die UpM der Extruderschnecke wurde konstant auf 52 UpM gehalten, um einen Polymerausstoß von ungefähr $54,4 \text{ kg/h}$ (120 lb/h) zu erreichen. Unter diesen Bedingungen betrug die geschätzte Schergeschwindigkeit ungefähr 430 s^{-1} .

[0060] Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass 0,06 Gew.-% BioTerge® AS-90B, die in Beispiel 3 verwendet wurden, Schmelzbruch innerhalb von 33 Minuten vollständig eliminierten. Im Gegensatz dazu ergab das Metallocen-Plastomerharz, das kein BioTerge® AS-90B enthielt, Folien, die vollständigen Schmelzbruch aufwiesen. Die beobachteten Verringerungen von Extruderkopfdruck, Düsendruck und Motorlast lagen im Bereich von 10 bis 14%. Am Ende des Versuchs wurden die UpM des Extruders erhöht, bis die maximale Motorlast erreicht war (64 UpM), und die Formulierung von Beispiel 3 zeigten weiterhin schmelzbruchfreie Folien (520 s^{-1}).

Tabelle 3

Beispiel	verstrichene Zeit	AS-90B Konz.	Kopfdruck	Düsendruck	Motorlast	Schmelzbruch
	(Min)	(Gew.-%)	MPa (psig)	MPa (psig)	(A)	(%)
C3	30	0	41,7 (6047)	31,4 (4555)	62,3	100
C3	56	0	41,7 (6045)	31,3 (4543)	63,0	100
3	0	0,06	41,2 (5979)	31,2 (4521)	60,7	100
3	33	0,06	37,9 (5503)	28,5 (4131)	57,4	0
3	59	0,06	36,0 (5225)	27,0 (3920)	55,9	0

BEISPIEL 4

[0061] In diesem Beispiel wurde ein Antioxidans-stabilisiertes, Z-N-katalysiertes, lineares Polyethylenharz mit niedriger Dichte (LLDPE), Escorene® LL1001 (ein Ethylen/1-Buten-Copolymer mit einem Schmelzindex von 1, Dichte $0,918 \text{ g/cm}^3$, erhältlich von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA) verwendet. Das körnige LLDPE-Harz wurde in zwei Portionen geteilt. Die erste Portion, die kein Verarbeitungshilfsmittel enthielt, wurde auf einem 57 mm Doppelschneckenextruder von Werner Pfleiderer pelletiert und danach direkt getestet (Ver-

gleichsbeispiel C4). Zu der zweiten Portion LLDPE wurden 0,06 Gew.-% BioTerger® AS-90B Perlen gegeben, gefolgt von Compoundieren/Pelletieren auf einem 57 mm Doppelschneckenextruder von Werner Pfleiderer (Beispiel 4).

[0062] Die beiden Formulierungen wurden unter Verwendung desselben Extruders und derselben Testsequenz wie Beispiel 2 zu Folie extrudiert. Das verwendete Temperaturprofil lag im Bereich von 112 bis 211°C (233 bis 411°F). Die beobachteten Schmelztemperaturen lagen im Bereich von 223 bis 227°C (434 bis 440°F). Die UpM der Extruderschnecke wurde konstant auf 69 UpM gehalten um einen Polymerausstoß von ungefähr 66,8 kg/h (147 lb/h) zu erreichen. Unter diesen Bedingungen betrug die geschätzte Schergeschwindigkeit ungefähr 525 s^{-1} .

[0063] Die Daten in Tabelle 4 zeigen, dass 0,06 Gew.-% BioTerger® AS-90B, die in Beispiel 4 verwendet wurden, Schmelzbruch innerhalb von einer Stunde auf ungefähr 24% verringerten. Im Gegensatz dazu ergab das LLDPE-Harz, das kein BioTerger® AS-90B enthielt, Folien, die vollständigen Schmelzbruch aufwiesen. Die beobachteten Verringerungen von Extruderkopfdruck, Düsendruck und Motorlast lagen im Bereich von 8 bis 15%. Der Schmelzbruch wurde nach 155 Minuten vollständig eliminiert. Am Ende des Versuchs wurden die UpM des Extruders erhöht, bis die maximale Blasenstabilität erreicht war (105 UpM), und die Formulierung von Beispiel 4 zeigte weiterhin schmelzbruchfreie Folie (700 s^{-1}).

Tabelle 4

Beispiel	verstrichene Zeit (Min)	AS-90B Konz. (Gew.-%)	Kopfdruck MPa (psig)	Düsendruck MPa (psig)	Motorlast (A)	Schmelzbruch (%)
C4	39	0	33,6 (4877)	26,7 (3724)	48,9	100
4	0	0,06	32,6 (4733)	24,8 (3597)	45,3	100
4	41	0,06	30,7 (4451)	23,9 (3471)	41,8	45
4	56	0,06	30,5 (4419)	23,6 (3423)	41,7	24

BEISPIEL 5

[0064] In diesem Beispiel wurde Antioxidans-stabilisiertes, Metallocenkatalysator-produziertes Plastomer Exact™ 4049 (ein Ethylen/Buten-Copolymer mit einem Schmelzindex von 4,5, Dichte $0,873 \text{ g/cm}^3$, erhältlich von Exxon Chemical CO., Houston, TX, USA) verwendet. Eine pelletierte Form des Copolymers wurde in einen Brabender-Plasticorder-Schmelzmischer eingebracht, der auf 193°C erwärmt wurde. In der Regel wurden 50 bis 60 g Material mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 40 UpM eingebracht. Nach vollständigem Schmelzen blieb das Drehmoment im Wesentlichen zeitunabhängig und wurde als Basiswert verwendet. Anschließend wurde eine abgemessene Menge Natrium- α -Olefinsulfonat (BioTerger® AS-90B Perlen – Produkt von Stepan Co., Northfield, Illinois, USA) zugefügt. Das Drehmoment wurde wiederum mit 40 UpM gemessen und mit dem Basisdrehmomentwert verglichen. In diesem speziellen Beispiel wurde mit 0,5 Gew.-% der BioTerger® AS-90B Perlen eine Drehmomentverminderung (12%) beobachtet. Bei höheren Niveaus der BioTerger® AS-90B Perlen wurden weitere Verringerungen bemerkt. Bei einer Zugabe von 3,0 Gew.-% wurde das Drehmoment beispielsweise um > 35% vermindert. Um zu gewährleisten, dass vollständiges Mischen erfolgt war, wurde die Rotationsgeschwindigkeit fünf Minuten auf 100 UpM erhöht. Das Material wurde aus dem Brabender abgelassen, in kleine Stücke geschnitten und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

[0065] Das Material wurde durch konventionelle Formpresstechniken (PHI Co.) zu Matten geformt. Unter den folgenden Bedingungen wurden $2" \times 2" \times 0,025$ Kissen gebildet. 2 Minuten Vorheizen auf 193°C, gefolgt von einem dreiminütigen Presszyklus mit 29 Tonnen (193°C) und schließlich vierminütiges Abkühlen auf Raumtemperatur, wiederum mit 29 Tonnen Druck.

[0066] Die Zugeigenschaften aller Materialien wurden mit einem Computer-gesteuerten Instron-Zugprüfgerät (Modell 5565) gemessen. In den meisten Fällen wurde wenig bis mäßige Verbesserung der Zugeigenschaften gemessen.

[0067] Die BioTerger® AS-90B Perlen enthaltenden Folien waren optisch klar und homogen.

BEISPIEL 6

[0068] Gemäß dem Mischverfahren von Beispiel 5, wobei wieder das Exact 4049 Copolymer verwendet wurde, wurde ein 3,0 Gew.-% Calcium- α -Olefinsulfonatmaterial (Produkt von Stepan Co., Northfield, Illinois, USA) in die Copolymerschmelze eingebracht. In diesem speziellen Fall wurde das Drehmoment nicht herabgesetzt. Das Erhöhen des Bereichs des Materials auf Calciumbasis von 1,0 auf 5,0 Gew.-% zeigte wiederum keine Drehmomentverminderung.

[0069] Formgepresste Kissen wurden (wie in Beispiel 5) hergestellt. Eine Untersuchung der Folien zeigte, dass das Calcium- α -Olefinsulfonat nicht gemischt war und in der Tat eine große Zahl von Flecken, d. h. heterogene Bereiche, beobachtet wurde, was schlechte Dispersion und schlechtes Mischen zeigt.

BEISPIEL 7

[0070] Beispiel 5 wurde unter Verwendung eines Antioxidans-stabilisierten, mit Metallocenkatalysator synthetisierten Plastomers, Exact® 3033 (ein Ethylen/Buten/Hexen-Terpolymer mit einem Schmelzindex von 1,2, Dichte 0,900 g/cm³, hergestellt von Exxon Chemical Co., Houston, Texas, USA) wiederholt. Es wurden zwei Konzentrationen (0,5 und 3,0 Gew.-%) der BioTerge® AS-90B-Perlen bewertet. Die niedrigeren und höheren Konzentrationen ergaben eine Drehmomentverminderung von 28 beziehungsweise > 35%.

[0071] Die formgepressten Folien waren optisch klar und homogen, was hervorragende Dispersion und hervorragendes Mischen zeigt.

BEISPIEL 8

[0072] Beispiel 7 wurde wiederholt, wobei das Natrium- α -Olefinsulfonat durch 3,0 Gew.-% Calcium- α -Olefinsulfonat ersetzt wurde. Es wurde keine Drehmomentverminderung gemessen. Die formgepressten Folien waren heterogen mit einer großen Anzahl von Flecken, die statistisch über die gesamte Folie verteilt waren, wodurch schlechte Dispersion und schlechtes Mischen gezeigt wird.

BEISPIEL 9

[0073] Beispiel 5 wurde unter Verwendung eines Antioxidans-stabilisierten, mit Metallocenkatalysator produzierten Plastomers, Exact® 3028 (Ethylen/Buten-Copolymer mit einem Schmelzindex von 1,2, Dichte 0,900 g/cm³, hergestellt von Exxon Chemical Co., Houston, Texas, USA) wiederholt. Drei Konzentrationen (0,5, 1,0 und 3,0 Gew.-%) der BioTerge® AS-90B Perlen wurden bewertet. Die Daten in Tabelle 5 zeigen, dass das Drehmoment vermindert wurde, wenn die Konzentration erhöht wurde.

Tabelle 5

Natrium- α -Olefinsulfonat (Gew.-%)	Drehmomentverminderung (%)
0,5	21
1,0	27
3,0	35

BEISPIEL 10

[0074] Beispiel 5 wurde unter Verwendung eines Antioxidans-stabilisierten, mit Metallocenkatalysator produzierten Plastomers, Exact® 3025 (Ethylen/Buten-Copolymer mit einem Schmelzindex von 1,2, Dichte 0,910 g/cm³, hergestellt von Exxon Chemical Co., Houston, Texas, USA) wiederholt. Zwei Konzentrationen (0,5 und 3,0 Gew.-%) der BioTerge® AS-90B Perlen wurden bewertet. Die Daten in Tabelle 6 zeigen, dass das Drehmoment vermindert wurde, wenn die Konzentration erhöht wurde.

Tabelle 6

Natrium- α -Olefinsulfonat (Gew.-%)	Drehmomentverminderung (%)
0,5	25
3,0	35

BEISPIEL 11

[0075] Beispiel 5 wurde unter Verwendung einer physikalischen Mischung von Antioxidans-stabilisierten, mit Metallocenkatalysator produzierten Plastomeren wiederholt. In diesem Beispiel wurden das Exact® 4049 Copolymer und Exact® 3033 Terpolymer im Gewichtsverhältnis von 93 : 8 schmelzgemischt und nachfolgend 0,5 Gew.-% der BioTerge® AS-90B Perlen zugefügt. Es wurde eine 12% Drehmomentverminderung gemessen.

BEISPIEL 12

[0076] Das Verfahren von Beispiel 5 wurde unter Verwendung von Exact® 4049 und Exact® 3033 Materialien mit einem weiten Bereich von Materialien auf Fluorkohlenstoffbasis (Fluorad Fluorochemical Surfactants, produziert von 3M, St. Paul, MN, USA) wiederholt. Alle verwendeten Materialien waren frei von Lösungsmittel unter Verwendung konventioneller Trocknungsverfahren vor dem Schmelzmischen. Die Daten in Tabelle 7 beschreiben die in diesem Beispiel verwendeten Produkte sowie ihre chemischen Strukturen und die gemessenen Drehmomentverminderungen bei 193°C mit einer Konzentration von 0,5 Gew.-%. Die Daten zeigen, dass sowohl bei den Kalium- als auch bei den Ammoniumperfluoralkylsulfonaten keine Drehmomentverminderungen beobachtet wurden. Es wurde jedoch ein Bereich von Drehmomentverminderungen beobachtet, der von der spezifischen Fluorkohlenstoffstruktur abhängig war.

Tabelle 7
Materialien auf Fluorkohlenstoffbasis

3M Produkt-nummer	Typ	Beschreibung	Drehmomentverminderung Exact® 4049 (%)	Drehmomentverminderung Exact® 3033 (%)
FC-93	anionisch	Ammoniumperfluoralkylsulfonate	0	0
FC-95 und FC-98	anionisch	Kaliumperfluoralkylsulfonate	0 0	0 0
FC-99	anionisch	Aminperfluoralkylsulfonate	35	35
FC-100	amphoter	fluorinierte alkyl-amphotere Mischung	6	6
FC-120	anionisch	Ammoniumperfluoralkylsulfonate	0	25
FC-129	anionisch	Kalium-fluorinierte Alkylcarboxylate	7	7
FC-135	kationisch	Fluorinierte Alkyl-quaternäre Ammoniumiodide	17	58
FC-143	anionisch	Ammoniumperfluoralkylcarboxylate	17	34
FC-431	nicht-ionisch	Fluorinierte Alkylester	37	30
FC-740	nicht-ionisch	Fluorinierte Alkylester	12	8

BEISPIEL 13

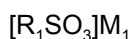
[0077] Das Verfahren von Beispiel 5 wurde unter Verwendung von Natrium- und Calciumdodecylbenzolsulfonatmaterialien wiederholt. Das erstere Material ist ein Produkt von Witco Corp., Houston, Texas, USA, und das letztere Material ist ein Produkt von Stepan Co., Northfield, Illinois, USA. Die Daten in Tabelle 8 zeigen, dass das Material auf Calciumbasis keine Drehmomentverminderung liefert, während das Material auf Natriumbasis nur eine relativ bescheidene Verminderung (oder keine Erhöhung) liefert.

Tabelle 8

Dodecylbenzolsulfonat	Produktbezeichnung	Konzentration (%)	Drehmoment- verminderung (%)
Natrium	Witconate 90	3,0	11
Natrium	Witconate LX	3,0	6
Natrium	Witconate SK	3,0	0
Calcium	experimentelles Produkt	1,0	0
Calcium	experimentelles Produkt	3,0	0
Calcium	experimentelles Produkt	5,0	0

Patentansprüche

- Verfahren zur Verarbeitung eines linearen Polyethylens während der Blasfolienextrusion, bei dem:
 - ein lineares Polyethylen aus der Gruppe bestehend aus LLDPE, m-LLDPE, HDPE, Plastomeren, MDPE, UHMW-HDPE und Kombinationen davon ausgewählt wird, wobei das lineare Polyethylen ein M_w/M_n nicht über 3 aufweist;
 - ein Tensid ausgewählt wird, wobei das Tensid ein Alkalimetallsulfonat ist, wobei ein Kation des Alkalimetallsulfonats ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na, K, Li, wobei die Alkylgruppe des Alkalimetallsulfonats eine C_6 - C_{30} -Alkylgruppe ist und ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus verzweigtem oder linear-kettigem Alkenyl, verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituierten-Alkyl und Kombinationen davon;
 - eine Menge von 0,005–5,0 Gew.-%, auf Basis des Gesamtgewichts des Polyethylens und Tensid, des Tensids in das Polyethylen gegeben wird, um Schmelzbruch zu vermindern, und
 - das Polyethylen und das Tensid schmelzverarbeitet werden, um einen Gegenstand zu formen.
- Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das lineare Polyethylen ausgewählt ist aus der Gruppe von Copolymeren von Ethylen und mindestens einem α -Olefin, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Buten, 1-Penten, 4-Methyl-1-Penten, 1-Hexen, 1-Okten, 1-Deken und Kombinationen davon.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei dem das lineare Polyethylen eine Dichte im Bereich von 0,86–0,94 g/cm³ aufweist.
- Verfahren nach Anspruch 3, bei dem das lineare Polyethylen eine Dichte im Bereich von 0,88–0,930 g/cm³ aufweist.
- Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem das Tensid in einer Menge von bis zu 1 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts des Polyethylens und des Tensids vorhanden ist, wobei der Gegenstand eine Folie ist, wobei ggf. mindestens ein weiteres Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LDPE, EVA, EEA, EnBA, EMAA, EMA, EAA und Ionomeren der Säuren und Kombinationen davon enthalten ist.
- Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem der Gegenstand eine Blasfolie ist, die im Wesentlichen frei von Schmelzbruch ist, wobei das lineare Polyethylen ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-1-Buten, Ethylen-4-Methyl-1-penten, Ethylen-1-Penten, Ethylen-1-Hexen und Ethylen-1-Okten und Kombinationen davon, wobei das Tensid ein Natriumalkylsulfonat ist, bei dem die Alkylgruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus verzweigten oder geradkettigem Alkenyl, verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituierten-Alkyl und Kombinationen davon, und wobei das Tensid in der Blasfolie in einer Menge von bis zu 0,5 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts des Polyethylens vorhanden ist, wobei vorzugsweise das Tensid ein Natrium- α -olefin-sulfonat ist, wobei das α -Olefin 12–18 Kohlenstoffatome hat und das Tensid in der Blasfolie in einer Menge von bis zu 0,35 Gew.-% vorhanden ist.
- Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem das Polyethylen ein M_w/M_n von nicht über 2,5 aufweist, die Alkylgruppe 8–24 Kohlenstoffatome aufweist und das Sulfonat im Polyethylen in einem Bereich von 0,01–0,5 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts des Polyethylens vorhanden ist.
- Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem das Tensid durch die allgemeine Formel:



dargestellt wird, wobei:

M_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus: Li, Na, K und anderen Alkalikationen;

R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus verzweigtem oder geradkettigem Mono- oder Di-ungesättigtem Alkenyl, verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituiertem Alkyl und Kombinationen davon; und wobei die Kohlenstoffzahl von R_1 im Bereich von 6–30 liegt,

wobei das Tensid in der Kombination in einem Bereich von 0,01–0,5 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts der Kombination vorhanden ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Tensid durch die Formel:



wiedergegeben wird, wobei:

M_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Li, Na, K und anderen Kationen;

R_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus verzweigtem oder geradkettigem Mono- oder Di-ungesättigtem Alkenyl, verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituiertem Alkyl und Kombinationen davon; und wobei die Kohlenstoffzahl von R_1 im Bereich von 6–30 liegt;

und wobei das Tensid in der Kombination in einer Menge im Bereich von 0,01–0,5 Gew.-% vorhanden ist.

10. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus α -Olefin-sulfonaten von Alkalimetallen, wobei die α -Olefingruppe eine Kohlenstoffzahl von größer als 6 hat.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem das Tensid Natriumalkenylsulfonat kombiniert mit einem Natriumhydroxylalkansulfonat ist.

12. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, bei dem die Tenside ein Schmelzpunkt unterhalb von 240°C, vorzugsweise unterhalb von 230°C, insbesondere unterhalb von 220°C aufweisen.

13. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1–12 zur Bildung einer Folie oder eines Blasformartikels.

14. Verfahren zur Verarbeitung eines linearen Polyethylens während der Blasfilmextrusion in der im Wesentlichen Abwesenheit von Polypropylenhomopolymeren oder -copolymeren, bei dem:

(a) lineares Polyethylen aus der Gruppe bestehend aus LLDPE, m-LLDPE, HDPE, Plastomeren, MDPE, UHMW-HDPE und Kombinationen davon ausgewählt wird, wobei das lineare Polyolefin ein M_w/M_n von weniger als 3 aufweist;

(b) ein Tensid ausgewählt wird, das einen Schmelzpunkt von nicht mehr als 30°C aufweist über der Verarbeitungstemperatur des linearen Polyethylens, wobei das Tensid ein Alkalimetallalkylsulfonatsalz ist, das Kation des Salzes ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na, K, Li, die aliphatische Gruppe eine C_6 – C_{30} -Alkylgruppe ist und die Alkylgruppe ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus verzweigtem oder geradkettigem Alkenyl, verzweigtem oder geradkettigem hydroxylsubstituiertem Alkyl und Kombinationen davon;

(c) eine Menge von 0,005–5,0 Gew.-% auf Basis des Gesamtgewichts des Polyethylens und des Tensids des Tensids in das Polyethylen gegeben wird, um Schmelzbruch zu vermindern, wobei das Tensid im Wesentlichen frei von Halogenen ist, und

(d) das Polyethylen und das Tensid schmelzverarbeitet werden, um einen Artikel zu bilden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen